



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005929A3

NUMERO DE DEPOT : 09300096

Classif. Internat. : C04B

Date de délivrance le : 15 Mars 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 29 Janvier 1993 à 15H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CEMENTS D'OBOURG S.A.
rue des Fabriques 2, B-7034 OBOURG(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 -
B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : POUZZOLANES ARTIFICIELLES ET PROCEDE POUR LEUR FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Degre Jean-Pierre, rue Paul Janson 19, B-7070 Le Roeulx (BE); Pera Jean, rue Gervais Bussière 16, F-69100 Villeurbanne (FR)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 15 Mars 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE COYPERE
Secrétaire d'administration

Pouzzolanes artificielles et procédé pour leur fabrication.

La présente invention concerne des pouzzolanes artificielles et un procédé pour leur fabrication.

Les matériaux pouzzolaniques sont, à l'état de poudre fine, capables, à la température ordinaire et en
5 présence d'eau, de se combiner à la chaux pour donner, assez rapidement, des composés hydratés stables, analogues à ceux formés par les constituants hydrauliques des ciments au cours de leur hydratation.

Les pouzzolanes naturelles sont utilisées telles
10 quelles ou parfois après cuisson. D'autres pouzzolanes sont d'origine artificielle.

Les pouzzolanes artificielles sont des matières formées de silice, d'alumine, d'oxyde de fer, lesquelles ont subi un traitement thermique pour leur assurer des
15 propriétés pouzzolaniques. On cite comme exemples de pouzzolanes artificielles : des laitiers acide et basique de hauts fourneaux, des résidus de la fabrication de l'alun, des argiles déshydratées et des briques et tuiles pulvérisées.

20 Les cendres volantes des centrales thermiques, sont également considérées comme pouzzolanes artificielles.

Le but de l'invention est de procurer un procédé simple qui permet d'obtenir des pouzzolanes artificielles, à partir d'une matière première abondante et largement
25 disponible.

Un autre but de l'invention est de se débarrasser des déchets d'industrie tels que des boues de papeterie grises (boues de stations d'épuration) et des boues noires (boues de désencrage). Dans la suite du texte on entend par
30 boues grises et noires, respectivement des boues des stations d'épuration d'eaux des usines de recyclage de papeterie et des boues de désencrage sortant de ces mêmes usines.

Le but de l'invention est également d'obtenir des

pouzzolanes artificielles avec de bonnes caractéristiques pouzzolaniques.

On a constaté que les matériaux obtenus par incinération de boues grises et/ou noires de papeterie ont
5 de façon surprenante des caractéristiques pouzzolaniques. On a également constaté que ces caractéristiques sont très avantageuses.

Le procédé de fabrication de pouzzolanes artificielles suivant l'invention, consiste en
10 l'incinération des boues noires et/ou grises de papeterie, comprenant de la kaolinite. Ce produit obtenu par cette incinération est broyée. Le procédé suivant l'invention comporte une incinération à des températures comprises de préférence entre environ 600°C et environ 900°C, de
15 préférence pendant plus de 30 minutes.

La température et la durée de l'incinération sont avantageusement telles que la kaolinite subit une déshydroxylation partielle.

Selon une forme d'exécution préférée de
20 l'invention, les boues grises de papeterie sont incinérées à environ 750°C pendant environ 5 heures.

Pour les boues noires, l'incinération est avantageusement conduite à environ 800°C pendant environ 24 heures.

25 Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, l'incinération s'effectue en four statique ou rotatif ou à lit fluidisé.

L'invention concerne également une pouzzolane artificielle susceptible d'être obtenue par le procédé
30 décrit ci-dessus.

Cette invention a plusieurs avantages. Elle permet d'éliminer des boues des usines de recyclage de papeterie, la mise en décharge de ces boues étant un problème écologique et économique non résolu jusqu'à
35 présent.

Actuellement, l'industrie papetière se débarrasse

des boues des usines de recyclage de papeterie de manière coûteuse en les déshydratant partiellement (en vue de réduire le coût du transport) et en les transportant jusqu'à des lieux de décharge de résidus divers.

5 En plus, la présente invention a pour conséquence que les métaux lourds présents dans les boues de désencrage, sont fixés dans la kaolinite incinérée et ne contribuent donc pas à la pollution de l'environnement.

10 Un autre avantage de l'invention est le changement de couleur des boues après traitement thermique :
- les boues grises deviennent blanc-crème, à beige, et
- les boues noires deviennent blanc-crème.

Cette couleur claire est un atout important pour l'utilisation des boues calcinées en architectonique où l'on
15 utilise du ciment blanc.

TABLEAU I

		Boues grises (boues de station d'épuration)	Boues noires (boues de désencrage)
5	PCS (1) (MJ/kg)	11,1	9,8
	Matières sèches 100°C (%) (2)	30	38
	Cendres à 500°C/brut (%)	12,7	22
10	Cendres à 1000°C/calciné à 500°C (%)	96	86
	Analyse des cendres à 1000°C (%)		
15	SiO ₂	42.3	43.6
	Al ₂ O ₃	40.9	18.4
	Fe ₂ O ₃	2.1	1.4
	CaO	6.8	23.6
	K ₂ O	1.4	0.4
	Na ₂ O	0.2	0.2
20	MgO	1.4	10.8
	SO ₃	0.6	0.3
	P ₂ O ₅	4	0.3
	Métaux lourds sur matières sèches à 100°C (ppm)		
25	Sb	0	18
	Cd	30	18
	Pb	78	78
	Zn	390	468
	Cu	170	520
30	Ni	50	152
	Mn	1156	194
	Cr	62	150
	V	38	58
	Ti	1352	4520
35	Cl	278	892

- (1) PCS : puissance calorifique spécifique
 (2) des pourcentages indiqués dans le tableau I sont
 des pourcentages en poids/poids.

Les boues sont incinérées dans un four électrique

à lit fixe dans le domaine de température allant de 700°C à 900°C.

Les conditions de traitement sont :

- montée de la température du four à la température de traitement en 3 heures;
- maintien de la température du four pendant un temps déterminé;
- refroidissement naturel du four.

Quatre essais d'incinération sont effectués comme suit :

- boues grises incinérées à 750°C pendant 5 heures;
- boues grises incinérées à 800°C pendant 5 heures;
- boues noires incinérées à 800°C pendant 24 heures;
- boues noires incinérées à 900°C pendant 5 heures.

Dans chaque cas, après refroidissement, les résidus de l'incinération sont broyés au broyeur à boulets pour obtenir une poudre passant au tamis de 100 µm.

Les surfaces spécifiques B.E.T. sont égales à :

- 7,8 m²/g pour les boues grises incinérées à 750°C pendant 5 heures;
- 5,7 m²/g pour les boues grises incinérées à 800°C pendant 5 heures;
- 5,1 m²/g pour les boues noires incinérées à 800°C pendant 24 heures;
- 3,3 m²/g pour les boues noires incinérées à 900°C pendant 5 heures.

L'analyse par spectrométrie infrarouge des boues grises et des boues noires (séchées mais non incinérées) et des résidus d'incinération de ces boues montre que la kaolinite (formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que contiennent ces boues sont, par incinération, transformées en substance en métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) avec perte de cristallisation.

Pour l'incinération des boues grises à 750°C pendant 5 heures et des boues noires à 800°C pendant 24 heures, la déshydroxylation de la kaolinite n'est cependant pas totale (maintien de liaisons OH comme on peut

le voir sur un spectre infrarouge détaillé (non représenté) à 3695 et 3620 cm^{-1}).

Sans vouloir être liée par cette hypothèse, la demanderesse pense que pour obtenir un produit ayant une
5 bonne activité pouzzolanique, il importe d'incinérer la boue grise ou la boue noire de manière telle que la structure cristalline de la kaolinite ne soit pas entièrement détruite (ce qui correspond à une déshydroxylation incomplète).

Toutes les matières organiques ont disparu après
10 l'incinération de la boue grise ou de la boue noire.

L'activité pouzzolanique d'une matière se caractérise par deux facteurs distincts :

- d'une part, la quantité totale de chaux qu'une pouzzolane est capable de fixer,
- 15 - d'autre part, la rapidité de fixation de la chaux par la pouzzolane.

Afin d'évaluer l'activité pouzzolanique des boues grises et noires incinérées on a suivi la fixation de la chaux pendant le durcissement de pâtes hydratées contenant
20 70% en poids de ciment Portland artificiel (HP ORIGNY) (noté ci-après CPA HP) et 30% en poids de boues calcinées.

Afin de pouvoir comparer la réactivité des boues calcinées à celle de matériaux réputés pour la pouzzolanicité (un métakaolin et une cendre volante de
25 centrale thermique), on a également suivi la fixation de la chaux pendant le durcissement de pâtes hydratées faites avec les mélanges suivants :

- 70 % CPA HP + 30% métakaolin, le métakaolin étant obtenu par calcination d'un kaolin contenant 90% de kaolinite à
30 800°C pendant 5 heures.
- 70% CPA HP + 30% cendre volante.

Avec chacun de ces mélanges et également avec du CPA HP pur, on a coulé dans un moule des microéprouvettes cylindriques de pâte pure, après mélange dans un malaxeur
35 RILEM type 32 normalisé, jusqu'à l'obtention de la consistance normale définie par la norme européenne EN 196-3.

Le tableau II ci-dessous donne la composition, le taux de gâchage (c.-à-d. le rapport pondéral de l'eau par rapport au liant dans le mélange) et le numéro de référence de chacun des produits testés.

5

TABLEAU II

	Produit	Taux de gâchage	Référence
10	CPA HP:100%	0,26	1
	CPA HP: 70% + Boue grise calcinée pendant 5 heures à 750°C : 30%	0,62	2
15	CPA HP: 70% + Boue grise calcinée pendant 5 heures à 800°C : 30%	0,35	3
	CPA HP: 70% + Boue noire calcinée pendant 24 heures à 800°C : 30 %	0,62	4
20	CPA HP: 70%+ Boue noire calcinée pendant 5 heures à 900°C : 30%	0,43	5
	CPA HP: 70%+ Métakaolin : 30%	0,49	6
	CPA HP: 70%+ Cendre volante : 30%	0,44	7

25

Après coulage, les éprouvettes de pâte sont conservées dans leur moule pendant 24 heures, puis placées dans une solution saturée de chaux à 20°C jusqu'aux échéances de 3, 7 et 14 jours.

30

A ces dates, elles sont cassées et broyées pour obtenir des poudres inférieures à 100 μ m. Ces poudres sont immédiatement analysées en spectrométrie infrarouge et en analyse thermique différentielle (ATD).

35

Les Figs. 1 à 5 mettent en évidence l'activité

pouzzolanique des ajouts (boues, métakaolin ou cendre) utilisés dans les mélanges 2 à 7. Dans toutes ces figures, les chiffres de référence se rapportent aux mélanges comme indiqués dans le tableau II ci-dessus.

5 La Fig. 1 représente l'évolution, suivie en ATD, de l'aire du pic de chaux résiduelle de la pâte durcie de ciment pur (CPA HP) rapportée à l'aire du pic de chaux résiduelle de la pâte durcie de chaque ciment composé (comportant 70% de CPA HP et 30% d'ajout). On met ainsi en
10 évidence la quantité de chaux consommée (qui est la différence entre la quantité de chaux produite et la quantité de chaux résiduelle) par chaque ajout (aux échéances de 3, 7 et 14 jours).

La Fig. 2 montre, pour la pâte durcie de ciment
15 pur (CPA HP) et pour la pâte durcie de chacun des mélanges 2 à 5 du tableau II ci-dessus, à l'échéance de 3 jours, le spectre infrarouge qui comprend en particulier la bande de 3640 cm^{-1} caractéristique du groupe OH de la chaux, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Aux figures 2 à 5, les courbes des spectres représentés sont
20 décalés verticalement les uns par rapport aux autres, de manière à montrer plusieurs spectres sur une même figure.

La Fig. 3 est analogue à la Fig. 2 mais donne pour la pâte durcie de ciment pur la pâte durcie de chacun des mélanges 2 à 5, le spectre infrarouge à l'échéance de
25 7 jours.

La Fig. 4 est également analogue à la Fig. 2 mais donne pour la pâte durcie de ciment pur et pour la pâte durcie de chacun des mélanges 2, 4 et 5, le spectre infrarouge à l'échéance de 14 jours.

30 La Fig. 5 montre de manière analogue à la Fig. 2 le spectre infrarouge pour la pâte durcie de ciment pur et pour la pâte durcie de chacun des mélanges 6 et 7 du tableau II ci-dessus, à l'échéance de 7 jours.

En ATD, (voir Fig. 1), on mesure l'aire du pic de
35 chaux résiduelle de la pâte durcie de ciment pur que l'on compare à l'aire du pic de chaux résiduelle de chaque ciment

composé. On met ainsi en évidence la quantité de chaux consommée (c.-à-d. la différence entre la quantité de chaux produite et la quantité de chaux résiduelle) par chaque ajout, aux échéances de 3, 7 et 14 jours.

5 En spectrométrie infrarouge, on suit, aux mêmes échéances, l'évolution de l'intensité à 3640 cm^{-1} de la bande OH liée à la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (voir Figs. 2 à 4). On retrouve les résultats donnés par ATD : la bande OH diminue au cours du temps dans chacun des ciments contenant des
10 boues calcinées.

Des résultats des analyses de spectrométrie infrarouge et d'ATD, on peut conclure que toutes ces boues calcinées sont pouzzolaniques puisqu'elles consomment de la chaux libérée lors de l'hydratation du CPA HP. Parmi les
15 quatre boues calcinées dont les essais sont rapportés ci-dessus, la meilleure activation est obtenue :
- pour la boue grise, par une calcination à 750°C pendant 5 heures (courbe du produit 2), et
- pour la boue noire, par une calcination à 800°C pendant
20 24 heures (courbe du produit 4).

Il faut noter que dans ces produits, la structure cristalline de la kaolinite n'a pas été entièrement détruite lors de la calcination (la présence des groupements hydroxyles à 3695 et 3620 cm^{-1} du spectre infrarouge (non
25 représenté) en est une preuve). La préservation d'une partie du réseau cristallin semble être une condition nécessaire pour obtenir des pouzzolanes artificielles très réactives à partir des boues résiduaires de papeterie.

Par ailleurs, les résultats mettent en évidence
30 une activité pouzzolanique des boues grises calcinées à 750°C nettement supérieure à celle du métakaolin de référence, surtout aux faibles échéances, ce qui en fait un matériau de choix pour la prévention des efflorescences. (Ces efflorescences sont des dépôts blancs de sels
35 cristallisés qui apparaissent sur les matériaux de construction, provoqués par l'humidité de l'air ou les

remontées capillaires). Les boues noires calcinées à 800°C pendant 24 heures (courbe du produit 4) ont une réactivité semblable à celle du métakaolin de référence (courbe du produit 6).

- 5 Aux avantages cités ci-dessus s'ajoute donc un avantage important, notamment la possibilité d'éviter la formation d'efflorescences.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de fabrication de pouzzolanes artificielles, caractérisé en ce qu'on incinère des boues
5 noires et/ou grises de papeterie comprenant de la kaolinite, et qu'on broie ensuite le résidu de ladite incinération.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'incinération se fait à des températures comprises entre environ 600°C et environ 900°C.

10 3.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la durée d'incinération est supérieure à 30 minutes.

4.- Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température et la durée de
15 l'incinération sont telles que la kaolinite subit une déshydroxylation partielle.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les boues grises sont incinérées à environ 750°C pendant environ
20 5 heures.

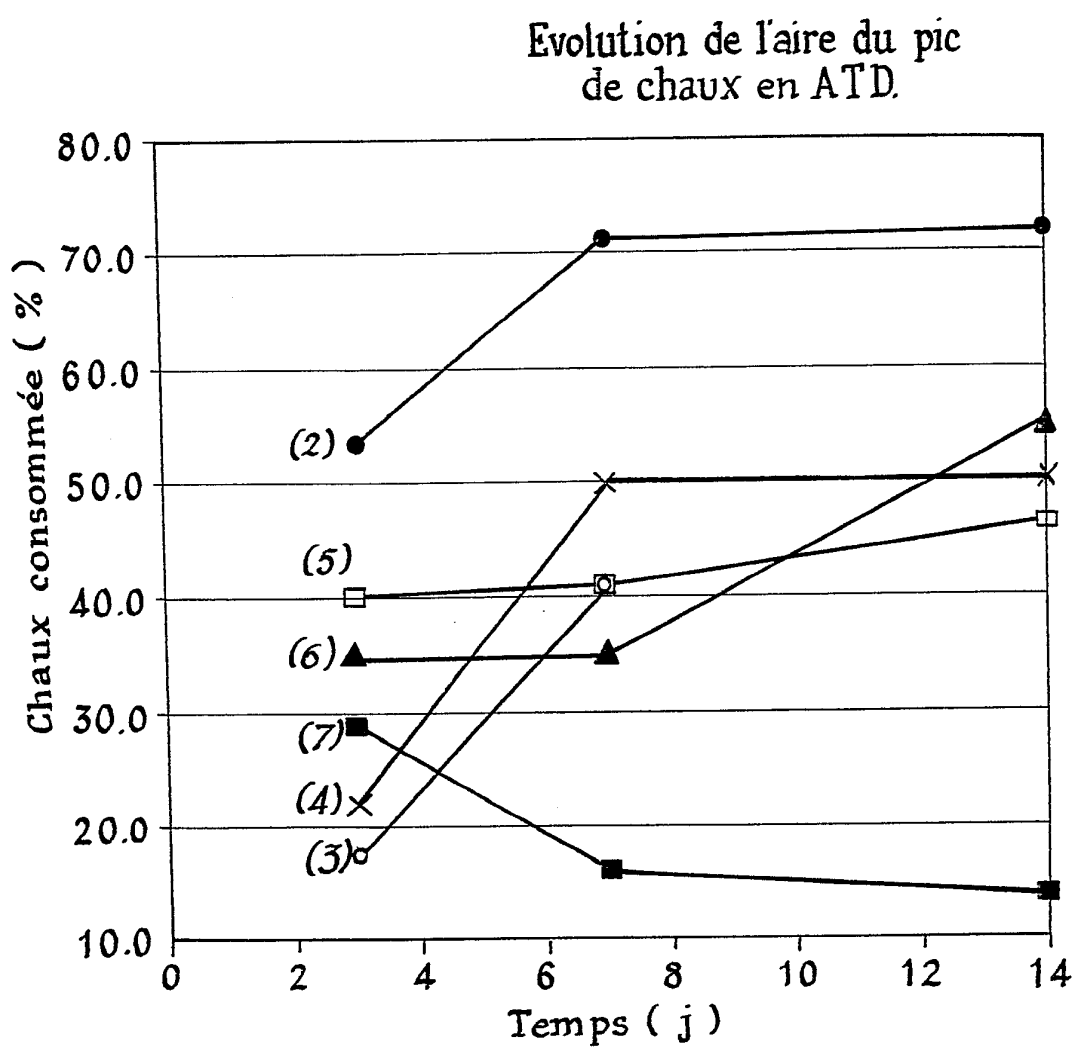
6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les boues noires sont incinérées à environ 800°C pendant environ 24 heures.

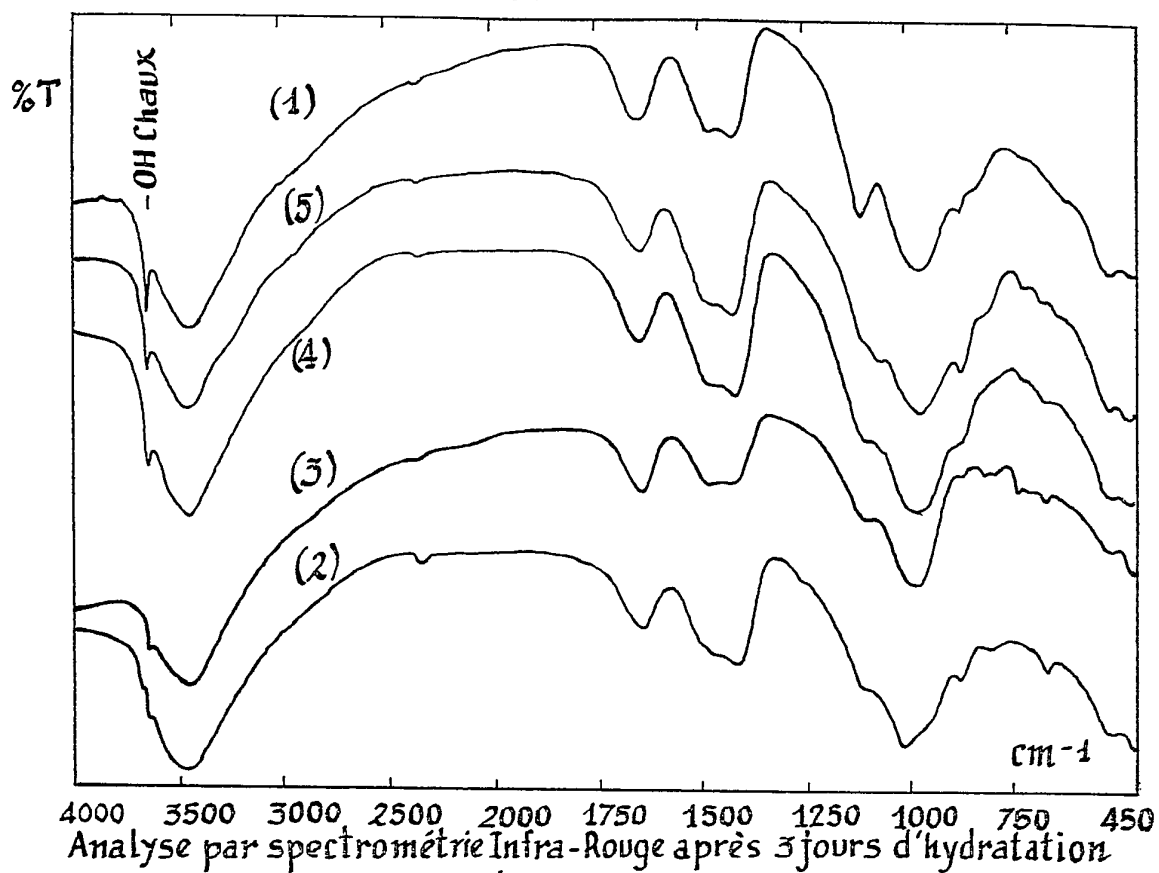
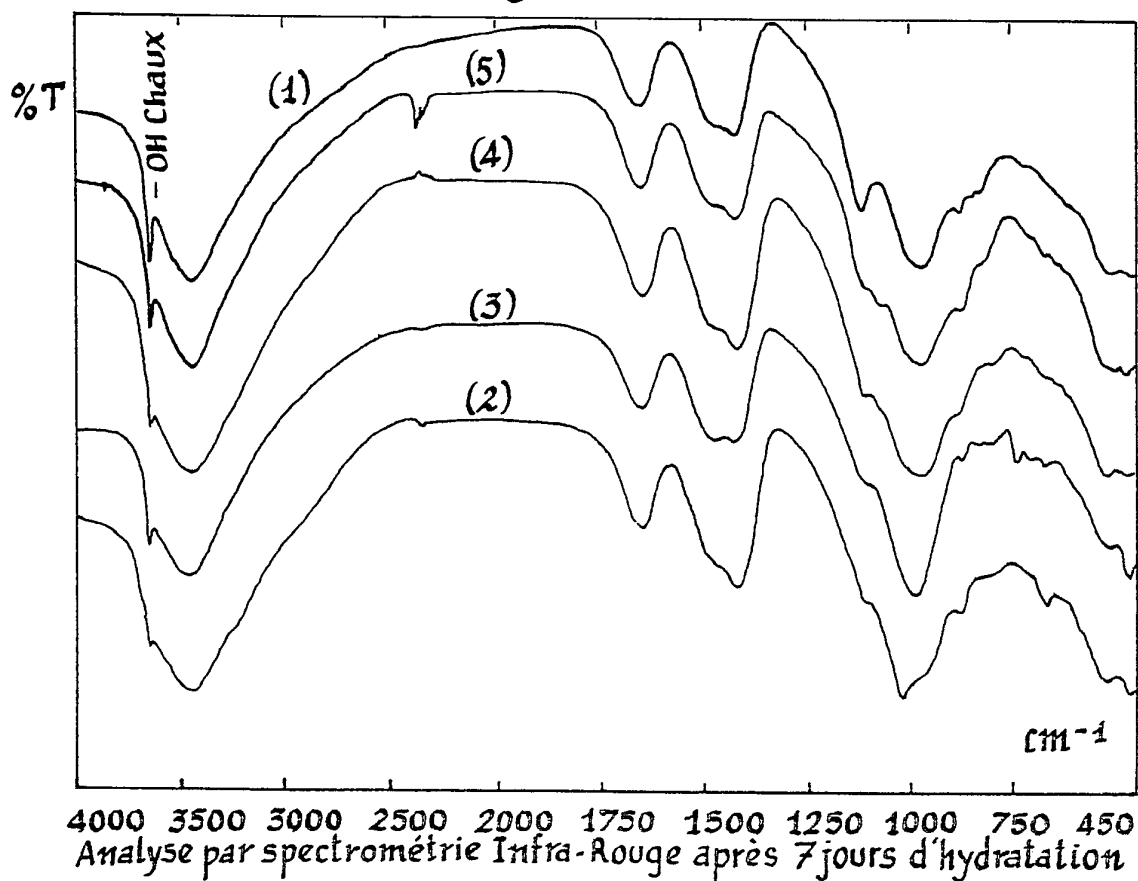
7.- Procédé suivant l'une quelconque des
25 revendications précédentes, caractérisé en ce que l'incinération s'effectue en four statique.

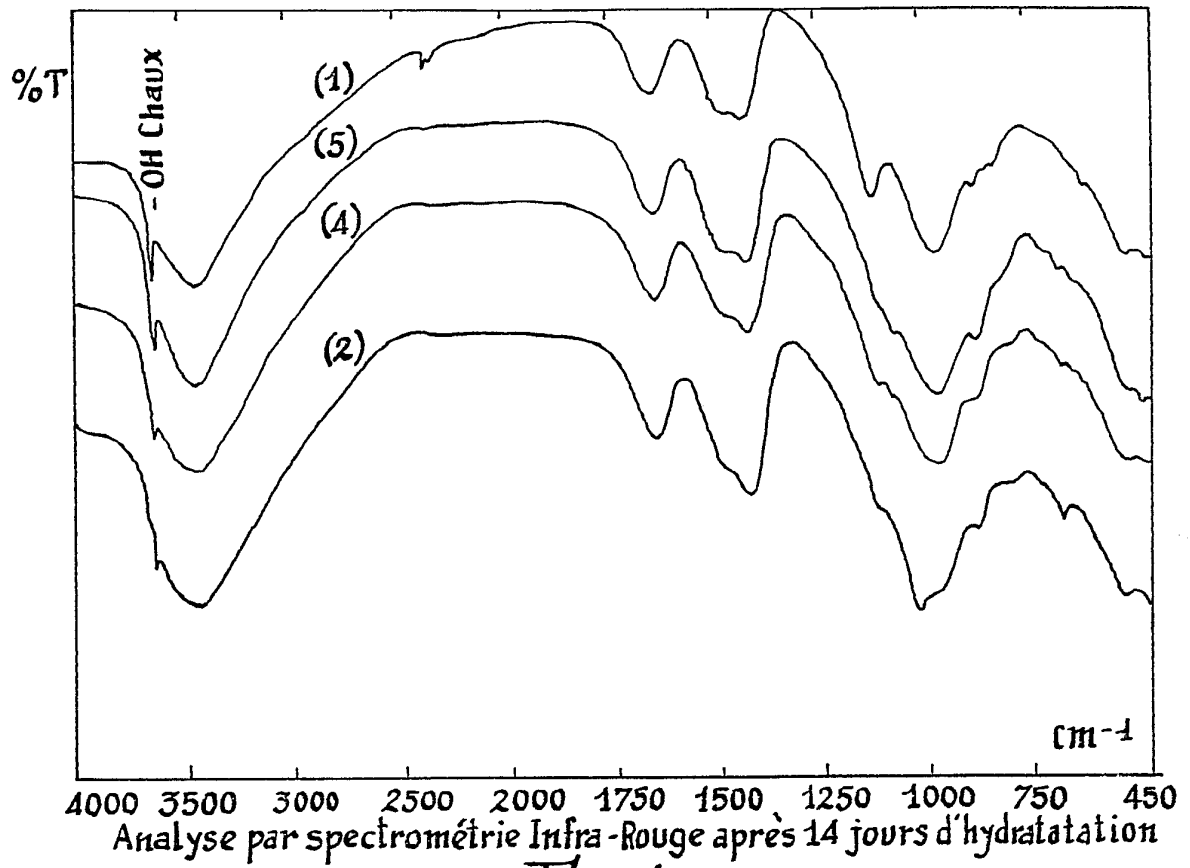
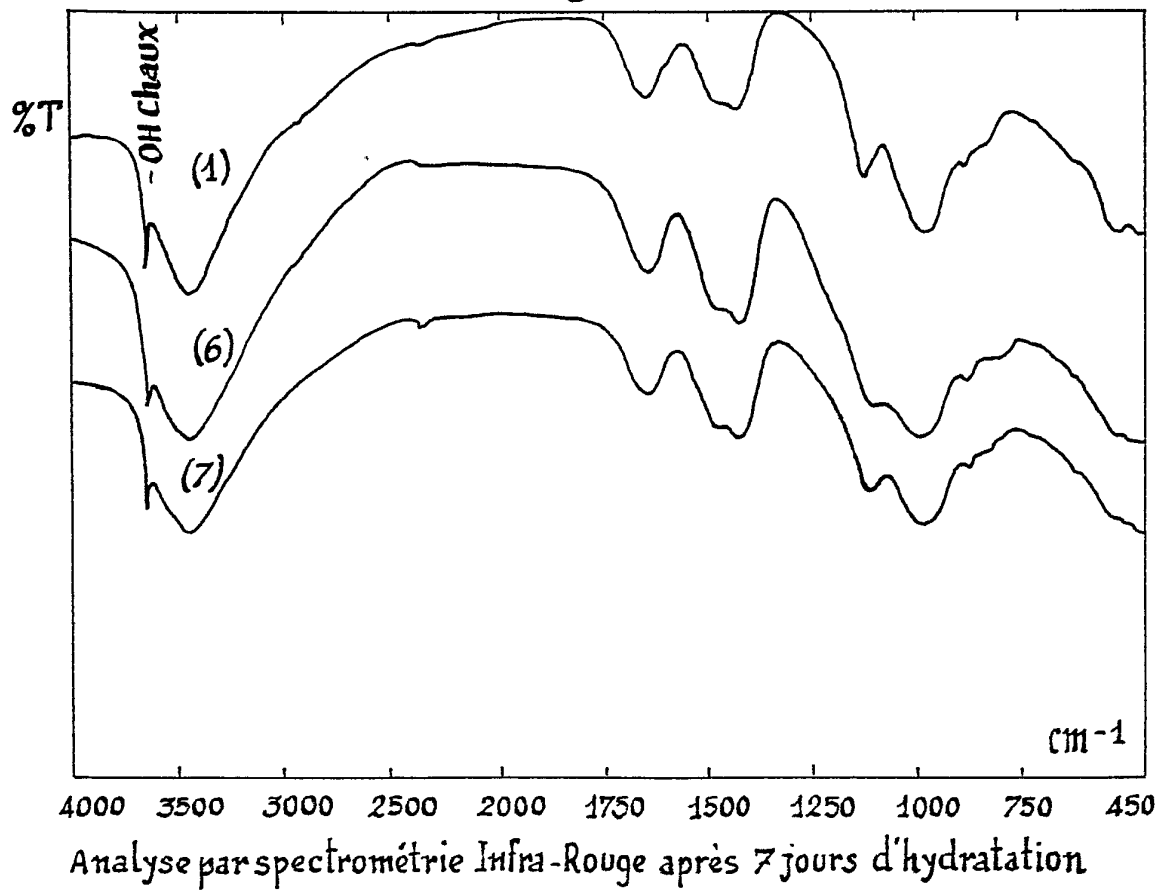
8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'incinération s'effectue en four rotatif.

30 9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'incinération s'effectue en four à lit fluidisé.

10.- Pouzzolane artificielle, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par le procédé
35 suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

*Fig.1.*

*Fig. 2.**Fig. 3.*

*Fig 4**Fig. 5.*



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9300096
BO 4208

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	DE-A-3 838 379 (ONTWIKKELINGSMAATSCHAPPIJ RESTSTOFFEN B.V.) * colonne 1, ligne 30 - ligne 41 * * colonne 2, ligne 27 - ligne 32; revendications 4,5 * ---	1,2,9,10	C04B28/18 C04B18/10
A	SILIKATTECHNIK vol. 36, no. 5, 1985, BERLIN page 135 S. LEWOWICKI 'Untersuchungen ueber die Eignung von Abfallstoffen der Papierherstellung als Sekundaerrohstoff' ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 18, 6 Mai 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 153900t, NODA PLYWOOD MFG. page 289 ; * abrégé * & JP-A-59 223 264 (ID.) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 4, Janvier 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 30999z, NODA PLYWOOD MFG. page 400 ; * abrégé * & JP-A-59 156 956 (ID.) ---		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	DATABASE WPI Week 9133, Derwent Publications Ltd., London, GB; & JP-A-3 159 913 (WAKO ENTERPRISE KK) * abrégé * -----		C04B

Date d'achèvement de la recherche

10 SEPTEMBRE 1993

Examineur

DAELEMAN P.C.A.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

BE 9300096
BO 4208

Lesdits membres sont cotisés au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

10/09/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-3838379	08-06-89	NL-A- 8702870	16-06-89
		CH-A- 678178	15-08-91
		NL-A- 8802726	16-06-89
