

N° d'ordre :



THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue d'obtenir le grade de **DOCTEUR**

Spécialité : Génie Civil et Environnemental

Par

Maxime RENAUT

Titre de la thèse :

Calcination des déchets industriels : synthèse de ciment et stabilisation/solidification des résidus de combustion

Soutenue le 28/03/2017 devant le jury d'examen :

Présidente du jury : Agnès LABOUDIGUE, Professeur, Mines ParisTech

Rapporteur : Céline CAU DIT COUMES, HDR, CEA Marcoule

Rapporteur : Eric GARCIA DIAZ, Professeur, Mines Alès

Examineur : Nathalie GINEYS, Docteur, EQIOM

Encadrant : Georges AOUAD, MCF-HDR, Université de Balamand

Encadrant : Vincent DUBOIS, MCF, Université d'Artois

Directeur de thèse : Eric WIRQUIN, Professeur, Université D'Artois

Directeur de thèse : Nor Edine ABRIAK, Professeur, Mines Douai

Invité : Jean-Marc BALANDIER, Ingénieur, A.R.F.

Laboratoires d'accueil : Département Génie Civil et Environnemental Mines Douai,
L'université d'Artois

Ecole Doctorale SPI 072 (Lille I, Lille III, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille, Mines Douai)



Depuis la fin du 20ème siècle, notre société a pris conscience que la protection de l'environnement et le développement durable sont nécessaires à notre épanouissement futur. Des directives ont contraint les pouvoirs publics, les collectivités, ainsi que les industriels à réagir notamment en s'impliquant dans la recherche. Les cimentiers sont aussi concernés. La fabrication du ciment nécessite énormément de matières premières.

L'objectif principal de cette thèse est donc de valoriser les sous-produits industriels en matériaux cimentaires. Le contexte et la problématique des déchets sont abordés, ainsi que la possibilité de valorisation par les ciments. La méthodologie mise en place et son originalité sont expliqués. Dans un premier temps, le protocole de caractérisation des déchets minéraux a été développé et les résultats en laboratoire sont prometteurs pour le remplacement du calcaire et de l'argile dans le cru d'un ciment. Les cuissons en laboratoire ont permis d'obtenir un ciment comportant les 4 phases d'un Portland. La synthèse en plus grande quantité d'une formulation en laboratoire a mis en évidence de bonnes performances mécaniques sur mortiers au jeune âge. Dans un deuxième temps, les meilleures formulations ont été testées à l'échelle industrielle, dans le four de ARF. Le cru, malaxé par trémies agitatrices, a été une réussite. Enfin, l'immobilisation des polluants dans une matrice cimentaire des résidus de combustion, provenant des combustibles secondaires de ARF a permis de déclasser le déchet stabilisé/solidifié par réduction granulométrique du matériau avant stabilisation/solidification.

Mots-clés : sous-produits, cru, valorisation, clinker, ciment, stabilisation/solidification

Since 20th century's end, our society started to take conscience of environmental protection and sustainable development are required to our future blooming. Directives have obliged public authorities, communities, such as industry to be reacted particularly while being implied in research. The cement-manufacturers are also concerned. The process cement-manufacturer requires large quantities of raw materials.

The main objective of the thesis is to value industrial by-products by cementitious materials. Context and problem of wastes were discussed, as well as the possibility of valorization such as the cements. The methodology set up for the thesis and its originality are explained. First, the protocol of characterization of mineral wastes was developed. The results in laboratory are promising for the replacement of limestone and clay in the cement's raw meal and different formulations. The cookings in laboratory allowed obtaining a cement containing 4 phases of Portland. The synthesis in bigger quantity of a formulation in laboratory highlighted good mechanical performances on mortars at the young age. In a second stage, the best formulations were tested on an industrial scale in the ARF's kiln. The raw meal, mixed by hoppers agitators, was a success. Finally, immobilization of pollutants in a cement matrix of the residues after combustion, resulting from secondary fuels of ARF, was studied to be able to downgrade the waste stabilized/solidified by grading reduction of the material before stabilization/solidification.

Keywords: by-products, raw meal, valorization, clinker, cement, stabilization/solidification

Sommaire

Introduction générale	16
Chapitre 1 : Contexte et problématique.....	19
I. Les déchets.....	21
I.1. Définitions et contextes législatifs	21
I.2. Types de déchets.....	22
I.2.1. Déchets inertes.....	22
I.2.2. Déchets non dangereux non inertes	23
I.2.3. Déchets dangereux.....	23
I.3. Classes pour la mise en stockage des déchets.....	24
I.3.1. Installations de stockage des déchets inertes (ISDI)	24
I.3.2. Installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND)	24
I.3.3. Installations de stockage des déchets dangereux (ISDD)	25
I.3.4. Critères d'admission des déchets en installation de stockage	25
I.4. Traitements	27
I.5. Elimination des déchets	27
I.6. Voies de valorisation des déchets	28
I.6.1. Réemploi et la réutilisation	28
I.6.2. Epanchage et méthanisation	28
I.6.3. Valorisation énergétique	28
I.6.4. Valorisation comme matières premières dans le cru cimentier	29
II. Le Ciment	30
II.1. Procédé cimentier	30
II.1.1. Préparation des matières premières.....	31
II.1.2. Clinker et cuisson.....	35
II.1.3. Minéraux du clinker Portland.....	37
II.1.4. Minéraux du clinker bélitique	38
II.1.5. Synthèse du ciment	38
II.1.5.1. Broyage	39
II.1.5.2. Gypsage.....	39
II.2. Hydratation du ciment Portland	40
II.2.1. Réactivité et équations bilans	40
II.2.2. Hydratation des phases cimentaires	40

II.2.3. Produits d'hydratation	41
II.2.4. Chronologie d'hydratation	41
II.3. Valorisation des sous-produits et déchets dans le procédé cimentier.....	44
II.3.1. Contexte	44
II.3.2. Types de valorisation dans le ciment	45
II.3.2.1. Dilution dans le ciment	45
II.3.2.2. Valorisation dans le cru cimentier	49
II.4. Traitement au ciment pour la stabilisation/solidification	56
II.4.1. Stabilisation/solidification	56
II.4.1.1. Stabilisation	57
II.4.1.2. Solidification	57
II.4.2. Immobilisation des éléments traces dans un ciment Portland	57
III. Conclusion du chapitre.....	59
Chapitre 2 : Objectifs et méthodologies	61
I. Cadre et originalités de la thèse.....	63
II. Structuration du travail.....	64
III. Présentation du site industriel ARF - Modèle pour le travail de recherche.....	67
III.1. Mode de fonctionnement de la société Flamme.....	67
III.2. Le site ARF de Vendeuil, lieu des essais industriels	67
III.3. Fonctionnement du four	68
III.4. Limite de fonctionnement pour la fabrication du ciment.....	69
IV. Conclusion du chapitre	69
Chapitre 3 : Synthèse de ciment à l'échelle laboratoire vers une production industrielle	71
I. Protocole	73
I.1. Matériels et méthodes.....	73
I.2. Préparation des matières premières	73
I.2.1. Caractérisation des sous-produits.....	73
I.2.2. Choix des formulations.....	73
I.2.3. Préparation du cru.....	74
I.3. Clinker et ciment.....	75
I.3.1. Préparation du clinker	76
I.3.2. Caractérisation du clinker.....	76
I.3.3. Broyage et homogénéisation du clinker.....	76
I.3.4. Gypsage	76

I.3.5. Préparation de l'échantillon à la lixiviation	77
I.3.6. Etude de réactivité sur pâte de ciment	77
I.4. Déchets et formulations testés	77
I.4.2.1. Pertes au feu	78
I.4.2.2. Fluorescence X sur perle	78
I.4.2.3. Composition minéralogique par diffraction des rayons X	80
I.5. Pré-études de formulations	82
II. Formulations testées au laboratoire	83
II.1. Elaboration des formulations bi-produits	83
II.1.1. Composition chimique des clinkers bi-produits	84
II.1.2. Composition minéralogique du clinker MR4 « calcaire + sédiments fluviaux »	85
II.1.3. Composition minéralogique du clinker MR5 « calcaire + FAC »	86
II.1.4. Microstructures des clinkers bi-produits	87
II.2. Elaboration de la formulation tri-produits MR8 : « calcaire + FAC + sédiments fluviaux »	87
II.2.1. Composition chimique du clinker tri-produits	88
II.2.2. Composition minéralogique du clinker MR8 « calcaire + FAC + sédiments fluviaux »	88
II.2.3. Microstructure du clinker tri-produits	89
II.3. Réactivité des ciments de synthèse	90
II.3.1. Contexte	90
II.3.2. Confection des éprouvettes 1X1X1cm ³	90
II.3.3. Microcalorimétrie isotherme	92
II.3.4. Composition minéralogique des 4 pâtes ciments à 1, 7, 14 et 28 jours d'hydratation	94
II.3.5. Microstructure (MEB) sur pâtes de ciment à 28 jours	95
II.3.6. Analyse sur l'impact environnemental de MR4 sur pâte de ciment	96
II.4. Elaboration de la formulation MR_X tri-produits en grande quantité au laboratoire	96
II.4.1. Formulation MR_X	97
II.4.2. Cuisson et broyage de MR_X	97
II.4.3. Composition chimique du clinker MR_X et du ciment EQIOM	98
II.4.4. Composition minéralogique du clinker MR_X	99
II.4.5. Microstructure du clinker MR_X	101
II.4.6. Microcalorimétrie isotherme	101
II.4.7. Performances Mécaniques sur éprouvettes 4X4X16cm ³	104
II.4.8. Microstructure (MEB) sur mortier à 28 jours	107
II.4.9. Analyse sur l'impact environnemental de MR_X et EQIOM	107
II.5. Conclusion de l'étude sur la synthèse de ciments au laboratoire	108

III. Préparation des essais industriels.....	109
III.1. Teneur en eau et perte au feu.....	109
III.2. Rappel du contexte avec l'industriel.....	109
III.3. Caractérisation du produit de cuisson pour la formulation MR6 : 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux (+ ajout 5% résidus de combustion <7mm)	111
III.4. Caractérisation du produit de cuisson pour la formulation MR7 : 35% calcaire + 65% FAC (+ ajout 5% résidus de combustion <7mm).....	112
IV. Essais industriels	114
IV.1. Les premiers essais industriels.....	114
IV.1.1. Présentation.....	114
IV.1.2. Caractérisation des produits de cuisson	116
IV.1.2.1. Représentativité des échantillons.....	116
IV.1.2.2. Composition chimique en fluorescence X des deux formulations.....	117
IV.1.2.3. Caractérisation du produit de cuisson de la formulation MR6_bis 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux ; sans broyage + ajout de combustibles secondaires « conditions ARF »	119
IV.1.2.4. Caractérisation du produit de cuisson de la formulation MR7_bis 35% calcaire + 65% FAC ; sans broyage + ajout de combustibles secondaires « conditions ARF ».....	120
IV.1.3. Cuisson à haute température (1450°C) en condition de laboratoire.....	121
IV.2. Deuxième campagne d'essais industriels	122
IV.2.1. Présentation	122
IV.2.2. Caractérisations des formulations	123
IV.2.3. Plan d'actions	124
IV.2.3.1. Caractérisations de la formulation tri-matières « calcaire+sédiments+FAC ».....	125
IV.2.3.1.1. Granulométrie laser sur la formulation tri-matières	125
IV.2.3.1.2. Composition chimique en oxydes de la formulation tri-matières	126
IV.2.3.1.3. Composition minéralogique de la formulation tri-matières.....	127
IV.2.3.1.4. Conclusions sur les essais du liant tri-matières	129
IV.2.3.2. Caractérisations de la formulation bi-matières« calcaire+sédiments»	129
IV.2.3.2.1. Composition chimique du liant bi-matières.....	129
IV.2.3.2.2. Composition minéralogique de la formulation bi-matières.....	131
IV.2.3.2.3. Conclusion sur les essais du liant bi-matières.....	132
IV.2.4. Etude comparative entre la préparation du cru à l'échelle industrielle et celle à l'échelle laboratoire.....	133
IV.2.5. Cuisson à 1450°C des formulations tri-matières et bi-matières	133
IV.3. Conclusion sur les essais industriels.....	136
V. Conclusion du chapitre	137

Chapitre 4 : Stabilisation/solidification des résidus de combustion	139
I. Stabilisation/solidification des résidus de combustion.....	141
I.1. Caractérisations.....	142
I.1.1. Granulométrie par tamisage du lot de résidus de combustion <7mm	142
I.1.2. Granulométrie globale des résidus de combustion <7mm en trois fractions.....	143
I.1.3. Etude des éléments chimiques des trois fractions par ICP-OES.....	144
I.2. Traitement du lot complet et de ses fractions	145
I.2.1. Méthode suivie.....	146
I.2.2. Préparation des résidus de combustion <7mm	147
I.2.3. Confection des éprouvettes 4X4X16 cm ³ pour la stabilisation/solidification	148
I.2.4. Résistances mécaniques des éprouvettes confectionnées à 28 jours	149
I.2.5. Lixiviation des échantillons.....	149
I.2.6. Résultats des concentrations des polluants par ICP-OES	150
I.2.7. Conclusions sur les résultats des lixiviats	151
I.3. Amélioration du traitement.....	152
II. Pistes pour l'amélioration de la solidification/solidification du second lot de résidus de combustion <7mm.....	155
II.1. Géopolymères	155
II.2. Ciments phospho-magnésiens	155
II.3. Réduction granulométrique.....	155
III. Traitement optimisé de la fraction 0,5-7 mm	156
III.1. Confection d'éprouvettes 4X4X16cm ³ pour la solidification/stabilisation de la fraction broyée à 1mm	156
III.2. Résistances mécaniques à la flexion et compression.....	156
III.3. Taux d'humidité	157
III.4. Concassage de 0 à 4 mm	157
III.5. Lixiviation et analyses ICP-OES des polluants.....	158
IV. Confirmation du protocole de stabilisation/solidification sur un lot de résidus de combustion <2mm.....	159
IV.1. Granulométrie	159
IV.2. Analyse totale : concentration des éléments chimiques par ICP-OES sur les résidus de combustion <2mm.....	160
IV.3. Broyage à 1 mm et confection d'éprouvettes 4X4X16 cm ³	161
IV.4. Résistances mécaniques à 28 jours	162
IV.5. Lixiviation selon la norme EN NF 12457-2 et analyses ICP-OES des polluants.....	163
V. Conclusions du chapitre.....	166

Conclusion générale.....	167
Bibliographie.....	171
ANNEXES.....	179

Liste des figures

Figure 1 : Transformations chimiques au cours du processus de fabrication du ciment [Humboldt, 1992].....	35
Figure 2 : Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland par calorimétrie isotherme [Boivin, 1999]	43
Figure 3 : Diagramme ternaire CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland (pourcentage massique) [Bach, 2010]	45
Figure 4 : Types de valorisation en fonction des étapes de fabrication d'un ciment Portland.....	50
Figure 5 : Schéma des démarches de valorisation	56
Figure 6 : Présentation des deux axes d'étude.....	64
Figure 7 : Approche sur la synthèse de ciment à base de sous-produits.....	65
Figure 8 : Pastilles avant (à gauche) et après cuisson à 1450°C (à droite).....	74
Figure 9 : Presse pour le pastillage.....	75
Figure 10 : Four de type Carbolite avec chargement par le bas et cycle utilisé	75
Figure 11 : Diffractogramme des sciures de calcaire	80
Figure 12 : Diffractogramme des sédiments fluviaux de VNF	80
Figure 13 : Diffractogramme des Fines Argilo-Calcaires.....	81
Figure 14 : Diffractogramme des cendres de charbon de EDF.....	81
Figure 15 : Diffractogramme du clinker MR4 « calcaire + sédiments fluviaux ».....	85
Figure 16 : Diffractogramme du clinker MR5 « calcaire + FAC ».....	86
Figure 17 : Image MEB des deux clinkers bi-produits, à gauche la formulation MR4, à droite la formulation MR5 (grossissement X400).....	87
Figure 18 : Diffractogramme du clinker tri-produits MR8	89
Figure 19 : Image MEB du clinker MR8 (grossissement X400)	89
Figure 20 : Résistances moyennes à la compression sur éprouvettes 1X1X1cm ³ à 1, 7, 14 et 28 jours.....	91
Figure 21 : Diffractogrammes superposés des 3 ciments de synthèse et du ciment témoin	91
Figure 22 : Flux de chaleur mesuré par calorimétrie isotherme sur les 4 ciments	93
Figure 23 : Chaleur d'hydratation sur les 4 ciments.....	93
Figure 24 : Diffractogrammes des pâtes de ciments à différentes échéances	94
Figure 25 : Microstructure MEB à 28 jours sur pâtes de ciment : 1 ciment témoin, 2 MR4, 3 MR5, 4 MR8. A : grain anhydre, B : couronne d'hydratation, C : hydrates (C-S-H, C-H, ettringite).....	95
Figure 26 : Granulométrie laser effectuée sur MR_X après broyage en volume et volumes cumulés	98
Figure 27 : Diffractogramme de MR_X après cuisson à 1450°C.....	100
Figure 28 : Diffractogramme de comparaison entre MR_X et MR8.....	100
Figure 29 : Microstructure de MR_X au microscope électronique à balayage.....	101
Figure 30 : Flux de MR_X et de EQIOM en microcalorimétrie isotherme	102
Figure 31 : Quantité de chaleur dégagée par MR_X et EQIOM en microcalorimétrie isotherme	102
Figure 32 : Diffractogrammes comparant le clinker MR_X et la pâte de ciment hydratée à 1h15 avec son pic en 35 2θ dédoublé avec zoom.....	103
Figure 33: Différents polymorphes de C ₃ S [De Noirfontaine, 2000]	103
Figure 34: Résistances mécaniques à la flexion et compression sur les mortiers à 1, 7 et 28 jours d'hydratation	105
Figure 35: Diffractogramme comparant le clinker MR_X et le ciment EQIOM	106

Figure 36 : Images MEB des mortiers MR_X et EQIOM à 28 jours : A : grain anhydre, B : couronne d'hydratation, C : hydrates, D : sable.....	107
Figure 37 : Diffractogramme de la formulation «calcaire + sédiments fluviaux » à 1100°C.....	111
Figure 38 : Diffractogramme de la formulation « calcaire + sédiments » à 1450°C.....	112
Figure 39 : Diffractogramme de la formulation « calcaire + FAC » à 1100°C.....	113
Figure 40 : Diffractogramme de la formulation « calcaire + FAC » à 1300°C.....	113
Figure 41 : Photos des différents gisements : a) sciures de calcaire ; b) sédiments fluviaux ; c) Fines argilo-calcaires du Boulonnais	114
Figure 42 : Photos des différents gisements de formulations : a) MR6_bis ; b) MR7_bis.....	115
Figure 43 : Photos de la préparation des formulations : a) Formulation MR6_bis mélangé avec les combustibles secondaires ; b) Formulation MR6_bis acheminée vers l'entrée du four rotatif sur une trémie.....	115
Figure 44 : Photos du four : a) photo du four rotatif ; b) photo du four en fin de cuisson	116
Figure 45 : Diviseurs à couloirs pour le quartage.....	117
Figure 46 : Diffractogramme de la formulation MR6_bis	119
Figure 47 : Diffractogramme de la formulation MR7_bis	120
Figure 48 : Formulations MR6_bis « calcaire + sédiments fluviaux » à gauche et MR7_bis « calcaire + FAC » à droite pastillées a) avant cuisson ; b) après cuisson.....	121
Figure 49 : Photos des sédiments (à gauche) et des sciures de calcaire (à droite)	122
Figure 50 : Photos des trémies utilisées pour les essais industriels et du prélèvement du cru pour une caractérisation en laboratoire (à droite).....	122
Figure 51 : Photos récapitulatives de la cuisson dans le four chez ARF.....	123
Figure 52 : Caractérisations effectuées sur la formulation bi-matières et tri-matières	124
Figure 53 : Granulométrie en volume des produits de cuisson industriels de la formulation tri-matières	125
Figure 54 : Granulométrie en volumes cumulés des produits de cuisson industriels de la formulation tri-matières	125
Figure 55 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson industrielle"	128
Figure 56 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson laboratoire"	128
Figure 57 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson industrielle"	131
Figure 58 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson laboratoire"	132
Figure 59 : Diffractogramme comparant "mélange industriel et cuisson laboratoire" et "mélange laboratoire et cuisson laboratoire" de la formulation bi-matières à 1100°C.....	133
Figure 60 : Protocole de mise en place pour la cuisson des formulations tri-matières et bi-matières à 1450°C.....	134
Figure 61 : Photos avant et après la cuisson au laboratoire à 1450°C du produit de cuisson bi-matières "mélange industriel et cuisson industrielle"	134
Figure 62 : Diffractogramme comparant "mélange industriel et cuisson laboratoire" et "mélange laboratoire et cuisson laboratoire" de la formulation bi-matières à 1450°C.....	135
Figure 63 : Diffractogramme comparant "mélange industriel et cuisson laboratoire" et "mélange laboratoire et cuisson laboratoire" de la formulation tri-matières à 1450°C.....	135
Figure 64 : Granulométrie par tamisats cumulés des résidus de combustion <7mm.....	142
Figure 65 : Granulométrie en volumes et volumes cumulés des parties fines des résidus de combustion <7mm.....	143
Figure 66 : Nouvelle séparation par tamisage en 3 fractions des résidus de combustion pour le premier lot.....	144
Figure 67 : diagramme de Pourbaix avec les potentiels et pH du molybdène.....	146

Figure 68 : Photo du tamisage des résidus de combustion <7mm	147
Figure 69 : diagramme circulaire des résidus de combustion <7mm séparés en deux fractions granulométriques	147
Figure 70 : Photo prise lors du démoulage des éprouvettes RDC <0,5mm.....	148
Figure 71 : Photos lors de la casse des éprouvettes à la flexion et en compression	149
Figure 72 : Séparation granulométrique du nouveau lot de résidus de combustion <7mm	153
Figure 73 : Photos de l'étape de séparation entre 0 et 4mm	157
Figure 74 : Comparaison entre le 1er et 3ème lot de résidus de combustion	160
Figure 75 : Photos lors de la confection et du démoulage des éprouvettes.....	162

Liste des tableaux

Tableau 1 : Déchets produits par la France en 2012 [ADEME, 2015]	22
Tableau 2 : Valeurs limites d'acceptation des déchets en ISDI, ISDND et ISDD	26
Tableau 3 : Notations cimentaires	31
Tableau 4 : Composition chimique moyenne d'un cru de ciment industriel [Taylor, 1992]	32
Tableau 5 : Critères chimiques de composition de clinker [Taylor, 1992]	34
Tableau 6 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker [Taylor, 1992] [Gosh, 1983] [Regourd, 1974]	36
Tableau 7 : Propriétés des phases anhydres du ciment lors de l'hydratation [Mehta, 1986] [Codina, 2007]	42
Tableau 8 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires [Codina, 2007]	46
Tableau 9 : Composition minéralogique des cendres volantes [Malhotra, 2002]	47
Tableau 10 : Influences des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire [Codina, 2007]	48
Tableau 11 : Influence des laitiers sur les propriétés d'un matériau cimentaire [Codina, 2007] .	49
Tableau 12 : Exemples de substitutions matières dans le cru d'un ciment	52
Tableau 13 : Valeur de référence pour l'immersion en mer des sédiments marins ou estuariens [Dia, 2013]	54
Tableau 14 : Niveaux relatifs aux éléments et composés traces de l'arrêté du 09/08/2006	54
Tableau 15 : Types de déchets ou sous-produits étudiés	78
Tableau 16 : Pertes au feu des déchets à 1050°C	78
Tableau 17 : Composition chimique des sous-produits ou déchets en pourcentages massiques .	79
Tableau 18 : Formulations testées au laboratoire	82
Tableau 19 : Meilleures formulations retenues dans les conditions du laboratoire et de l'industriel	82
Tableau 20 : Composition chimique des clinkers MR4 et MR5 en pourcentages massiques	84
Tableau 21 : Composition de la formulation MR8 tri-produits « calcaire + FAC + sédiments »	87
Tableau 22 : Composition chimique du clinker tri-produits	88
Tableau 23 : Résultats de lixiviation sur la formulation « calcaire + sédiments fluviaux »	96
Tableau 24 : Composition de la formulation MRX	97
Tableau 25 : Tailles de particules en fonction du pourcentage en volumes cumulés pour MR_X à l'entrée et à la sortie du broyeur à cyclone	98
Tableau 26 : Composition chimique de la formulation MR_X et du ciment EQIOM	99
Tableau 27 : Paramètres de mailles sur les 2 C3S sur le diffractogramme de MR_X	104
Tableau 28 : Formulation des éprouvettes 4X4X16cm ³	104
Tableau 29 : Comparaison des résistances mécaniques de MR_X avec les classes de résistances selon la norme NF EN 197-1	106
Tableau 30 : Résultats des tests à la lixiviation pour le ciment EQIOM et MR_X	108
Tableau 31 : Teneurs en eau et pertes au feu des sous-produits	109
Tableau 32 : Composition de la formulation MR6	110
Tableau 33 : Composition de la formulation MR6	110
Tableau 34 : Composition en oxydes des 4 éléments majeurs des résidus de combustion	110
Tableau 35 : Composition chimique sous forme élémentaire des formulations MR6_bis et MR7_bis	118

Tableau 36 : Composition chimique en oxydes des formulations MR6_bis et MR7_bis	119
Tableau 37 : Tableaux avec compositions chimiques en oxydes et compositions de Bogue des trois méthodologies de la formulation tri-matières	127
Tableau 38 : Tableaux avec compositions chimiques en oxydes et compositions de Bogue des trois méthodologies de la formulation bi-matières	130
Tableau 39 : résultats ICP-OES des trois fractions des résidus après attaque acide assistée par micro-ondes	145
Tableau 40 : Formulations réalisées sur les résidus de combustion <7mm et les différentes fractions du déchet.....	148
Tableau 41 : Performances mécaniques sur les éprouvettes 4X4X16 cm ³	149
Tableau 42 : Concentrations en polluants pour chaque lixiviat par ICP-OES	151
Tableau 43 : Concentrations en polluants dans les solides par ICP-OES	154
Tableau 44 : Formulation pour la solidification/stabilisation de la fraction broyée à 1mm (RDC <1mm)	156
Tableau 45 : Résistances mécaniques sur les éprouvettes avec la fraction broyée <1mm	157
Tableau 46 : Concentrations après lixiviation de chaque élément.....	158
Tableau 47 : Concentrations totales pour les 3 lots de résidus de combustion.....	161
Tableau 48 : Tableau récapitulatif des formulations effectuées sur les différents lots	162
Tableau 49 : Performances mécaniques sur les différents lots stabilisés à 28 jours.....	163
Tableau 50 : Tableau récapitulatif des analyses ICP des polluants sur les différents lots de résidus de combustion.....	164

Introduction générale

En 2012, la production totale de déchets en France a été estimée à 345 millions de tonnes tous secteurs confondus dont 247 millions de tonnes provenant de la construction [ADEME, 2015]. Le budget consacré à la gestion des déchets a atteint 16,7 milliards d'euros et devient plus conséquent au fil des années en France. La loi, sur la Transition énergétique et le Plan de réduction et de valorisation des déchets du 22 juillet 2015, incite une politique de lutte contre le gaspillage et la promotion de l'économie circulaire. La valorisation vise à utiliser les matières premières issues de déchets en boucle fermée, c'est-à-dire pour usages dans les mêmes produits ou en boucle ouverte pour des utilisations dans d'autres types de biens. Un des objectifs pour le gouvernement français est la valorisation matière de 50% des déchets non-dangereux non-inertes d'ici 2020 et 60% d'ici 2025 afin d'éviter l'élimination de ceux-ci sans valorisation énergétique et leur mise en stockage.

Outre le problème de la gestion des déchets, avec plus de 10 milliards de tonnes de béton produites dans le monde par an, l'industrie du ciment a un très grand impact environnemental, qu'elle s'est engagée à réduire. En effet, la fabrication du ciment nécessite que les matières premières soient cuites à haute température (environ 1450°C) afin que le processus physico-chimique (clinkerisation) ait lieu. Cela représente 6% des émissions de CO₂ engendrées par l'homme et pourrait dépasser les 10% d'ici 2050. En plus de consommer énormément d'énergie, le procédé cimentier nécessite de grandes quantités de matières premières. Il faut 1,7 tonnes de matières premières, dont 4/5^{ème} de calcaire et 1/5^{ème} d'argile, pour confectionner 1 tonne de clinker [Gineys, 2011]. Ces matières proviennent de carrières qui suivent plusieurs réglementations destinées à limiter les gênes induites par l'extraction : respect des normes de protection environnementale, arrosage des pistes de circulation pour réduire les poussières, proximité de la carrière près du four de cimenterie pour le transport, plan de réhabilitation de la carrière à la fin de l'exploitation. Afin de limiter la consommation de ressources extraites non renouvelables, les cimentiers remplacent une partie du clinker après cuisson par des produits secondaires issus d'autres industries sans altérer la qualité du ciment tels que les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes et le gypse issu du recyclage du plâtre. Il convient cependant de s'assurer que la valorisation des déchets dans les cimenteries se fasse de façon rationnelle du point de vue écologique, tout en maintenant une qualité irréprochable pour les produits clinker et ciment. Chaque fois que cela est possible, ces derniers doivent être concentrés et recyclés par des moyens techniques appropriés.

Les cimentiers ont également une volonté de valoriser les déchets dans le cru cimentier, c'est-à-dire avant cuisson. Les matières premières comme les sources énergétiques fossiles peuvent en

partie être remplacées par des déchets de compositions adéquates, ce qui est souhaitable pour ménager les ressources. La valorisation matière dans le cru d'un ciment peut présenter une nouvelle source d'approvisionnement en matières premières en substitution du calcaire et de l'argile mais reste encore une voie à approfondir.

Ce travail rentre dans le cadre d'un projet européen avec ARF, société spécialisée dans la collecte et le regroupement mais aussi dans le traitement et la valorisation de déchets industriels. Elle possède un ancien four à chaux, agrémenté par l'Etat français, permettant d'incinérer les déchets organiques, notamment des plastiques et tissus souillés par des peintures ou des solvants. Ceux-ci peuvent servir de combustibles secondaires pour apporter un pouvoir calorifique lors de leurs éliminations. Les sous-produits résultant de ce processus sont les résidus de combustion en sortie du four. Le but d'ARF serait d'ajouter des matières minérales afin de réaliser une synthèse de ciment dans leur four en incorporant ces résidus de combustion.

L'étude réalisée au sein du laboratoire Génie Civil et environnemental de l'Ecole des Mines de Douai porte principalement sur la valorisation de sous-produits industriels ou de déchets. Les travaux réalisés et présentés dans ce manuscrit se déclinent en 4 chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur les déchets et leurs conditions d'acceptation en installation de stockage en France, ainsi que la bibliographie sur les ciments, leurs réactivités et les voies de valorisations possibles notamment dans le cru ou par la stabilisation/solidification. Le second chapitre décrit l'originalité de la thèse ainsi que les objectifs à atteindre. Une présentation de l'entreprise ARF permet de connaître son mode de fonctionnement et les attentes de l'industriel. Par la suite, dans le chapitre 3, le protocole mis en place à l'échelle laboratoire est présenté avec la caractérisation des sous-produits ou déchets avant une éventuelle valorisation. Ensuite l'étude a porté sur la synthèse d'un matériau cimentaire sans matière noble au laboratoire. Enfin, des formulations ont été testées à l'échelle industrielle dans le four de ARF. Celles-ci incluent des résidus de combustions issus des combustibles secondaires. Le second sujet et dernier chapitre est consacré à la stabilisation/solidification de résidus de combustion de ARF, sous-produit résultant de l'élimination de matières plastiques et organiques dans leur four lorsqu'il fonctionne sans matière minérale à l'intérieur. Ceux-ci ne pouvant être valorisé dans l'état, ils ont été incorporés dans une matrice cimentaire commerciale afin d'immobiliser et de diminuer les polluants lixiviés. Le but est de réduire la classe et le coût du déchet pour la mise en stockage.

L'objectif de la thèse est donc de démontrer qu'il est possible de faire un ciment à base de sous-produits et de voir l'impact des résidus de combustions ajoutés par les combustibles secondaires pendant la cuisson ou dans une stabilisation/solidification par un liant hydraulique.

Chapitre 1 : Contexte et problématique

I. Les déchets

A l'origine de toute mesure particulière visant les déchets, la notion même de déchet peut être définie mais il n'existe pour le moment aucune définition satisfaisante du déchet. En effet, suivant les acteurs impliqués et le contexte auquel il se réfère, la notion de déchet peut viser des objets de natures et de fonctions différentes.

I.1. Définitions et contextes législatifs

Il existe en réalité plusieurs définitions qui correspondent chacune à un objectif particulier. Chaque définition vise pour un groupe d'acteur à établir l'ensemble des objets qui devront donner matière à un comportement particulier ou à une attention particulière, mais c'est en dernier lieu la définition légale qui devra servir de référence.

La définition peut être établie selon 3 approches :

-Approche réglementaire

La loi française du 15 juillet 1975 définit le déchet comme : «Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ».

-Approche environnementale

Du point de vue de l'environnement, un déchet constitue une menace à partir du moment où l'on envisage un contact avec l'environnement. Historiquement, du fait de la prédominance de la filière enfouissement technique durant de nombreuses années, on considérait ce contact comme inéluctable. Plusieurs définitions mettent ainsi en avant la composition du déchet comme critère d'identification (comme l'indique la directive européenne du 18 mars 1991). La dangerosité d'un déchet est déterminée par des tests spécifiques en laboratoires sur la matière organique et sur la spéciation des substances minérales. Cette approche peut conduire à considérer des sous-produits de nature dangereuse ou contenant des polluants comme des déchets indépendamment de leur valeur ou de leur possible réutilisation.

-Approche économique

Sur le plan économique, un déchet est une matière ou un objet dont la valeur économique est nulle ou négative pour son détenteur à un moment et dans un lieu donné. Cette définition exclut une bonne part des déchets recyclables, qui possèdent une valeur économique, même faible.

Ainsi le recyclage permet de « détruire » les déchets, dont l'accumulation pose problème, et substituer des ressources déjà utilisées à des ressources nobles, dont certaines ne peuvent pas être renouvelables.

I.2. Types de déchets

En 2012, la France a produit 345 millions de tonnes de déchets hors déchets de l'agriculture ou sylviculture qui sont souvent réutilisés. La grande majorité de ces déchets sont générés par le milieu de la construction, soit 78% (Tableau 1). Le tonnage des déchets ménagés est inférieur à celui des activités économiques et de la construction.

Type de déchets	Déchets de construction	Déchets d'activités économiques	Déchets ménagés (collectes, déchetteries, encombrants)	Déchets des collectivités	Total
Millions de tonnes (Mt)	247	63	31	4	345

Tableau 1 : Déchets produits par la France en 2012 [ADEME, 2015]

Sur les 345 millions de tonnes de déchets produits en France en 2012, 11,3 millions sont des déchets dangereux dont 11,1 millions proviennent des entreprises, 333,4 millions de tonnes sont des déchets non-dangereux dont 241 millions de déchets minéraux non-dangereux dits inertes [ADEME, 2015].

Les déchets sont classés en quatre grandes classes.

I.2.1. Déchets inertes

L'article R541-8 du code de l'environnement définit les déchets inertes de la manière suivante : « tout déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante qui ne se décompose pas, ne brûle pas, ne produit aucune réaction physique ou chimique, n'est pas biodégradable et ne détériore pas les matières avec lesquelles il entre en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé ».

Les exemples pour ce type de déchets sont les bétons et gravats, les matériaux bitumeux de type goudron/enrobés, les vitrages, les terres, les céramiques, les carrelages et pierres ainsi que les ballasts de voie. Ils constituent plus de 90% des déchets produits par les travaux publics et plus de 70% de ceux du bâtiment. Du point de vue classification des déchets, les déchets inertes sont une sous-catégorie de déchets non-dangereux et sont principalement minéraux [ADEME, 2010]. Un déchet est considéré comme inerte après lixiviation sur celui-ci pour l'exemple des exploitations de carrières (Arrêté du 5 mai 2010 relatif aux exploitations de carrières et aux installations de premier traitement des matériaux de carrière).

I.2.2. Déchets non dangereux non inertes

Ils sont anciennement appelés déchets industriels banals (DIB). Les déchets non dangereux sont des déchets ni inertes, ni dangereux pour l'environnement ou la santé. Ils peuvent être qualifiés aussi d'assimilés aux déchets ménagers car ils peuvent avoir les mêmes traitements et moyens que les déchets ménagers.

Les exemples pour ce type de déchets sont les métaux ferreux et non-ferreux, les bois bruts, les papiers et cartons, les plastiques, les pneus usagés, les déchets végétaux, les déchets organiques ou encore des déchets du bâtiment comme les produits de revêtements (peintures et vernis) et les matériaux de construction comme les carreaux de plâtre ou enduits de plâtre [ADEME, 2010]

I.2.3. Déchets dangereux

Ils sont anciennement appelés déchets industriels spéciaux (DIS) et contiennent des substances dangereuses pour l'environnement ou la santé selon l'article R541-8 de la classification des déchets du code de l'environnement. La réglementation est rigoureuse surtout pour les entreprises qui ont la responsabilité de l'ensemble de la chaîne de traitement et de l'élimination des déchets qu'elles produisent. Elles doivent être en mesure de justifier de la destination finale des déchets et s'assurer que l'élimination est conforme à la réglementation en vigueur. La responsabilité de l'entreprise ne cesse pas au moment où elle remet ses déchets à un tiers.

Les exemples pour ce type de déchets sont les déchets de la construction comme les mélanges de bétons ou briques contenant des substances dangereuses, bois contenant des substances dangereuses, déchets métalliques contaminés, matériaux d'isolations contenant de l'amiante, boues provenant de peintures et vernis contenant des solvants organiques ou d'autres substances dangereuses, certaines colles, emballages contenant des substances dangereuses,

composés organiques non halogénés, composés organochlorés, huiles hydrauliques et déchets explosifs, etc [ADEME, 2010].

I.3. Classes pour la mise en stockage des déchets

Le stockage est un moyen d'élimination des déchets ultimes. Un déchet ultime est défini selon la loi française n°92-646 du 13 juillet 1992 comme « résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ». Les déchets sont généralement classés en fonction de leurs dangers pour le stockage. La filière stockage et enfouissement est considérée comme le maillon ultime au sein d'une chaîne de traitement des déchets [Staub, 2010].

I.3.1. Installations de stockage des déchets inertes (ISDI)

Ces installations, anciennement appelées de classe III, sont réservées aux déchets inertes qui ne subissent aucune réaction physique, chimique ou biologique avec l'environnement. Ces déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine. La production totale de lixiviats et la teneur des déchets en polluants ainsi que l'écotoxicité des lixiviats doivent être négligeables et, en particulier, ne doivent pas porter atteinte à la qualité des eaux de surface et/ou des eaux souterraines (Article 2 de l'arrêté du 28 octobre 2010). Les déchets inertes qui sont réemployés ou sont stockés de façon transitoires, ne font pas partis du stockage en ISDI. Le coût pour le stockage peut varier entre 1 et 8 euros la tonne en 2010 [Fédération Française du Bâtiment, 2013].

I.3.2. Installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND)

Ces installations, anciennement appelées de classe II, sont réservées pour les déchets non-dangereux et non-inertes. Le principe est l'enfouissement des déchets en supprimant le contact direct avec le sol à l'aide de géomembranes et d'argiles imperméables. Les fluides polluants drainés sont traités et le biogaz provenant de la fermentation de la matière organique est brûlé

par une torchère produisant de l'électricité pour la valorisation énergétique. Le coût pour le stockage peut varier entre 80 et 120 euros la tonne en 2010 [Fédération Française du Bâtiment, 2013].

I.3.3. Installations de stockage des déchets dangereux (ISDD)

Ces installations, anciennement appelées de classe I, sont réservées aux déchets dangereux. L'enfouissement se fait dans des alvéoles possédant des géomembranes qui constituent un niveau de sécurité active avec l'environnement extérieur à long terme. Certains déchets doivent être prétraités par stabilisation ce qui permet de piéger les micro-polluants contenus dans le déchet en y ajoutant des liants hydrauliques ou par vitrification. Le coût pour le stockage, extrêmement variable, se situe entre 230 et 1200 euros la tonne selon le déchet et les traitements en 2010 [Fédération Française du Bâtiment, 2013]. Tous les déchets ne sont pas acceptés en centre de stockage, tels que :

- Les déchets dépassant une teneur en PCB de 50ppm en masse
- Les déchets liquides ou ayant une siccité inférieure à 30% à l'exception des déchets de mercure métalliques faisant l'objet d'un stockage spécifique ainsi que les déchets non-pelletables
- Les déchets explosifs, corrosifs, comburants, facilement inflammables ou inflammables ou radioactifs ainsi que les déchets dont la température dépasse 60°C
- Les déchets pulvérulents non préalablement conditionnés ou traités en vue de prévenir la dispersion, les déchets à risque infectieux tels que les déchets d'activités de soins ou les déchets fermentescibles.

I.3.4. Critères d'admission des déchets en installation de stockage

La siccité de 30% au minimum est demandée pour permettre d'appliquer la norme de lixiviation NF EN 12457-2, vérifiant la conformité des déchets au niveau de la solubilité de ses polluants. La vérification en matière sèche est le premier paramètre à prendre en compte pour l'acceptation en installation de stockage. Des valeurs seuils, définies par la décision du conseil européen du 19 décembre 2002, établissent l'admissibilité en ISDI, ISDND ou ISDD selon des analyses faites sur lixiviats. L'ISDI est privilégiée comme la solution la moins coûteuse et si les critères ne sont pas vérifiés, la possibilité d'acceptation en ISDND est étudiée. Les déchets peuvent être en dernier

recours orientés vers les ISDD sous réserve de ne pas dépasser les seuils de cette dernière sur les critères fixés par la décision du conseil européen du 19 décembre 2002 (Tableau 2).

Composant	ISDI			ISDND				ISDD		
	Valeurs limites en matière de lixiviation			Valeurs limites en matière de lixiviation				Valeurs limites en matière de lixiviation		
	L/S = 2L/kg	L/S = 10L/kg	CO Percolation	L/S = 2L/kg	L/S = 10L/kg	CO Percolation	Mâchefers L/S = 10L/kg	L/S = 2L/kg	L/S = 10L/kg	CO Percolation
en mg/kg	en mg/kg	mg/L	en mg/kg	en mg/kg	mg/L	en mg/kg	en mg/kg	en mg/kg	en mg/kg	mg/L
As	0,1	0,5	0,06	0,4	2	0,3	0,6	6	25	3
Ba	7	20	4	30	100	20	56	100	300	60
Cd	0,03	0,04	0,02	0,6	1	0,3	0,05	3	5	1,7
Cr total	0,2	0,5	0,1	4	10	2,5	2	25	70	15
Cu	0,9	2	0,6	25	50	30	50	50	100	60
Hg	0,003	0,01	0,002	0,05	0,2	0,03	0,01	0,5	2	0,3
Mo	0,3	0,5	0,2	5	10	3,5	5,6	20	30	10
Ni	0,2	0,4	0,12	5	10	3	0,5	20	40	12
Pb	0,2	0,5	0,15	5	10	3	1,6	25	50	15
Sb	0,02	0,06	0,1	0,2	0,7	0,15	0,7	2	5	1
Se	0,06	0,1	0,04	0,3	0,5	0,2	0,1	4	7	3
Zn	2	4	1,2	25	50	15	50	90	200	60
Chlorures	550	800	460	10000	15000	8500	10000	17000	25000	15000
Fluorures	4	10	2,5	60	150	40	60	200	500	120
Sulfates	560	1000	1500	10000	20000	7000	10000	25000	50000	17000
phénols	0,5	1	0,3	/	/	/	/	/	/	/
COT sur éluats	240	500	160	380	800	250	800	480	1000	320
Fraction soluble	2500	4000	/	40000	60000	/	60000	70000	100000	/

Tableau 2 : Valeurs limites d'acceptation des déchets en ISDI, ISDND et ISDD

I.4. Traitements

Le déchet industriel doit être traité pour extraire la matière valorisable de la fraction ultime. Le traitement est de la responsabilité de l'industriel qui doit, soit le faire de manière interne, soit faire appel à une entreprise externe qui s'occupe du traitement. La mise en installation de stockage est le dernier recours après le traitement ou la valorisation d'une partie ou de la globalité de celui-ci [Debray, 1997]. Par ordre de préférence décroissant, il existe 4 niveaux d'études sur la gestion des déchets classés :

- La gestion à la source par diminution des volumes et de la nocivité
- La valorisation
- L'élimination par traitement

I.5. Elimination des déchets

Cette voie est choisie en dernier recours et passe après la valorisation d'un déchet. Il existe plusieurs types d'éliminations de déchets :

- L'incinération qui reste une technique réalisée à hautes températures dans des unités spécialisées avec traitement des fumées et captation des poussières. Les déchets organiques sont concernés par cette méthode (solvants, hydrocarbures, vernis, etc). Elle permet de réduire le volume des déchets et génère des résidus qui seront envoyés en installation de stockage. Cette méthode n'apporte aucune valorisation ni récupération de l'énergie.
- La mise en installation de stockage ISDI, ISDND ou ISDD qui est la dernière étape envisagée. Elle est considérée comme une technique d'élimination sans valorisation.
- Les traitements physico-chimiques qui sont de plusieurs types comme la neutralisation par les acides ou bases, la décyanuration par oxydation des cyanures en cyanates moins toxiques, la déchromatation par réduction du chrome en chrome trivalent moins toxique, la précipitation des métaux lourds en hydroxydes métalliques insolubles, l'échange d'ions pour fixer les éléments indésirables du déchet, le cassage d'émulsion pour séparer la phase aqueuse et la phase liquide incinérable à haute température.
- La stabilisation qui permet aux déchets de respecter un certain nombre de critères d'acceptation pour la mise en stockage et regroupe plusieurs techniques : la

solidification, la fixation chimique, la fixation physique et la vitrification. La stabilisation par un liant hydraulique reste une solution peu onéreuse pour la stabilisation/solidification de déchets. Cette étape est parfois obligatoire pour respecter les seuils d'acceptation permettant la mise en installation de stockage.

I.6. Voies de valorisation des déchets

Il existe également plusieurs filières de valorisation pour les déchets industriels.

I.6.1. Réemploi et la réutilisation

Le réemploi permet à un déchet de trouver un usage analogue à sa première utilisation comme pour les bouteilles consignées par exemple. La réutilisation permet d'avoir un usage différent de son premier emploi comme par exemple les gravats qui sont réutilisés comme aménagement de sous-couches routières en remplacement des granulats sous réserves des critères environnementaux [Statistiques du gouvernement français, 2007].

I.6.2. Epannage et méthanisation

La méthanisation est une décomposition de la matière organique en absence d'air. Elle produit donc du biogaz riche en méthane et utilisable comme combustible et est souvent réalisée en enceinte fermée à température constante. L'épandage est une valorisation de matières non toxiques ni pathogènes et présente un intérêt en agriculture pour son aspect nutritionnel [Statistiques du gouvernement français, 2007].

I.6.3. Valorisation énergétique

Hors méthanisation, elle concerne surtout l'incinération avec récupération de l'énergie. Elle permet de réduire la masse et le volume du déchet. La valorisation énergétique est un procédé permettant de récupérer la chaleur produite par la combustion sous forme d'électricité ou sous forme de chaleur directement pour une réutilisation. L'incinération avec récupération est la plus répandue en France, mais il existe aussi d'autres procédés comme la pyrolyse à titre d'exemple. L'incinération en cimenterie permet à certains déchets à haut pouvoir calorifique se substituent aux énergies nobles des combustibles [Statistiques du gouvernement français, 2007].

I.6.4. Valorisation comme matières premières dans le cru cimentier

Les cimentiers s'intéressent de plus en plus à la valorisation matière. Ils ajoutent déjà certains déchets dans le clinker après cuisson. La valorisation comme matière première a un grand intérêt pour remplacer les matières nobles dans les cimenteries. A l'heure actuelle, la valorisation matière est le plus souvent utilisée sur le produit fini plutôt qu'un remplacement des matières premières comme le calcaire ou l'argile. L'utilisation des déchets ultimes calcinés en tant que matières premières pour obtenir un ciment reste encore une piste à explorer et pourrait être une voie de valorisation future pour certains déchets en installations de stockage. Le paragraphe suivant portera sur le matériau cimentaire comme possibilité de valorisation de déchets [INFOCUMENTS, 2016].

II. Le Ciment

L'industrie cimentière a vu le jour au début du 19^{ème} siècle. Depuis, les techniques de fabrication et les performances n'ont cessé de s'améliorer. Si de grandes entreprises sont à l'origine de la production industrielle du ciment, c'est l'écossais Monsieur Aspdin qui, en 1824, a donné le nom de Portland au ciment cuit à 1200°C. Monsieur Johnson découvrit en 1835 que le procédé Aspdin obtenu avec une calcination plus importante à 1450°C donnait un meilleur ciment par mouture qui correspond au ciment Portland actuel.

La norme européenne EN 197-1 (Avril 2012) donne la définition d'un ciment :

« Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau minéral finement moulu qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau ».

« Le béton est le produit le plus consommé après l'eau potable avec plus de cinq milliards de mètres cubes produits annuellement dans le monde » [Clavaud, 1998].

Le sujet du ciment est divisé en 4 parties. La première est consacrée au procédé cimentier, en particulier la préparation des matières premières à la synthèse du clinker et ses processus physico-chimiques, aux minéraux du clinker et aux étapes menant du clinker au ciment. La seconde partie présente l'hydratation d'un ciment avec notamment les réactions et les équations chimiques, les hydrates ainsi formés et la cinétique d'hydratation. La troisième partie fait référence à la valorisation des différents produits et déchets en cimenterie en substitution du clinker après cuisson et dans le cru. La quatrième et dernière partie présente le procédé de stabilisation/solidification dans un liant hydraulique en particulier le ciment Portland.

II.1. Procédé cimentier

Le clinker Portland est obtenu par calcination, à haute température ($\approx 1450^\circ\text{C}$) dans un four rotatif, d'un mélange fixé avec précision de matières premières finement broyées (80% roches calcaires et 20% d'argiles appelé le « cru »). Le mélange, une fois cuit, subit un refroidissement brutal à l'air (trempe) [Gineys, 2011].

Le ciment Portland de type I (CEM I) est constitué au minimum de 95% de clinker et peut contenir jusqu'à 5% d'ajouts.

Le clinker est constitué de 4 phases minérales majoritaires :

-L'alite C_3S : $(CaO)_3(SiO_2)$

-La bélite C_2S : $(CaO)_2(SiO_2)$

-L'aluminate de calcium C_3A : $(CaO)_3(Al_2O_3)$

-Le ferro-aluminate de calcium C_4AF : $(CaO)_3(Al_2O_3)(Fe_2O_3)$.

Pour désigner les phases cimentaires, on utilise habituellement les notations abrégées dites « notation shorthand » (Tableau 3) :

C	Ĉ	A	F	S	Š	T	M	H
CaO	CO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	SiO₂	SO₃	TiO₃	MgO	H₂O

Tableau 3 : Notations cimentaires

On distingue 3 étapes principales dans la constitution du processus de synthèse du ciment :

- 1.La préparation des matières premières qui constituent le cru
- 2.La cuisson aboutissant à la synthèse de clinker
- 3.Le broyage et conditionnement du clinker

II.1.1. Préparation des matières premières

Les matières premières, les roches calcaires et les argiles, sont extraites des carrières naturelles, contenant des éléments couramment exprimés en oxydes CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Le cru est finement broyé et homogénéisé afin de favoriser les réactions chimiques entre les différents constituants. Il existe 4 voies de synthèse d'un clinker à ce jour [Seidel, 1980] :

- La voie humide est le procédé le plus simple et le plus ancien mais nécessite une consommation en énergie considérable afin d'éliminer l'eau en excès. Le calcaire et l'argile sont mélangés et broyés finement avec de l'eau, jusqu'à l'obtention d'une pâte humide dont la teneur en eau varie entre 25 et 40%. Cette pâte est ensuite directement injectée dans le four.
- La voie semi-humide suit la même préparation que le procédé par voie humide, à la seule différence que le cru est débarrassé d'une partie de son eau à travers un filtre-presse. Le

cru subit une mise en œuvre sous forme de boudins cylindriques avec un taux d’humidité avoisinant les 15% avant son entrée dans le four.

-La voie sèche permet une homogénéisation des matières premières séchées et broyées afin d’obtenir une poudre pulvérulente. Celle-ci est transportée dans une tour de préchauffage à cyclone où des gaz circulant en sens inverse chauffent à une température de 800°C. La poudre est ensuite injectée dans le four, préalablement débarrassée d’une partie du CO₂ et de son eau.

-La voie semi-sèche nécessite l’humidification (≈12% d’humidité) des matières premières préalablement broyées en poudre afin de modeler des granules plus ou moins sphériques de 10 à 20 mm. Cette forme en granule permet un meilleur écoulement du cru dans le four. Les granules sont ensuite envoyés vers une chambre de préchauffage munie de « grilles de Lepol » puis vers le four.

A ce jour, les voies sèches sont les plus utilisées car elles demandent une consommation en énergie moins importante que les voies humides ou semi-humides [Gineys, 2011].

La composition chimique moyenne d’un cru de ciment Portland industriel est donnée dans le tableau suivant (Tableau 4) :

composés	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Alcalins
% massique	60-70	17-25	3-8	1-6	0,1-4	1-3,5	0,5-1,3

Tableau 4 : Composition chimique moyenne d’un cru de ciment industriel [Taylor, 1992]

La présence de SO₃ dans le tableau 4 correspond à l’ajout de gypse au clinker afin d’obtenir le ciment. La préparation du cru s’effectue selon plusieurs paramètres [Taylor, 1992].

-**LSF (lime saturation factor)** : paramètre permettant de déterminer la teneur optimale en chaux d’un cru pour obtenir la quantité souhaitée en silicates, et plus particulièrement en C₃S. Le clinker devra au final, contenir un taux de chaux libre faible inférieur à 1% massique. De manière générale, le facteur de saturation en chaux n’est jamais égal à 1 mais plutôt compris entre 0,95 et 0,97.

$$LSF = \frac{CaO}{(2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3)}$$

En présence de MgO, l'expression du facteur LSF change. En effet, MgO peut se substituer, dans ces conditions, à une partie du CaO pouvant atteindre jusqu'à 2% massique. Le facteur de saturation en chaux s'écrit alors de la manière suivante :

$$LSF = \frac{(CaO + 0,75 MgO)}{(2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3)}$$

-MS (Module silicique) : rapport entre la teneur en SiO₂ et les teneurs en Al₂O₃ et Fe₂O₃ qui prend en compte la réactivité des constituants lors de la clinkerisation. Le module silicique est compris entre 2 et 2,5 pour un ciment Portland.

$$MS = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

-MAF (Module alumino-ferrique) : paramètre contrôlant essentiellement la viscosité de la phase liquide ainsi que la vitesse de formation des C₃A jusqu'à la température de 1338°C. Le module alumino-ferrique est compris entre 1,8 et 2,8 pour un ciment Portland.

$$MAF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

-HM (module hydraulique) : rapport entre la chaux et les teneurs en silicates, aluminates et les oxydes de fer. Le module hydraulique varie entre 1,7 et 2,3 pour un ciment Portland.

$$HM = \frac{CaO}{(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)}$$

Les influences sur le clinker selon la variation des indices sont présentées dans le tableau (Tableau 5).

Inférieur ou égal	Domaine acceptable					Supérieur ou égal
-Résistances initiales faibles	1,5	<	HM	<	2,5	-Stabilité de volume, gonflement
-Diminution de la température de clinkérisation						-Cuisson difficile par manque de fondant
-Prise et durcissement rapide -Favorise le croûtage	1,5	<	MS	<	3,5	-Prise rapide -Diminution du croûtage dans le four
-Faible chaleur d'hydratation -Ciment sans C ₃ A	1,5	<	MAF	<	2,5	-Prise rapide -Ciment alumineux
-Faible dégagement de chaleur	0,85	<	LSF	<	0,95	-Résistances initiales élevées -Hautes résistances finales

Tableau 5 : Critères chimiques de composition de clinker [Taylor, 1992]

-Formules de Bogue (1952) : Calculs permettant de fixer la composition chimique finale d'un ciment. Les calculs font l'hypothèse que la cuisson du clinker est complète et ne tiennent pas compte des éléments mineurs qui peuvent être piégés dans le réseau cristallin conduisant ainsi à des modifications des quantités des minéraux [Bogue, 1952].

$$C_3S = 4,071C - 7,6S - 6,718A - 1,43F$$

$$C_2S = -3,071C + 8,6S + 5,068A + 1,079F$$

$$C_3A = 2,65A - 1,692F$$

$$C_4AF = 3,043F$$

II.1.2. Clinker et cuisson

Après avoir été finement broyé et homogénéisé, le cru est préchauffé à 800°C à l'aide d'un échangeur thermique qui récupère en amont les gaz issus du four, et ainsi évite le choc thermique lors de son entrée dans le four.

Le cru est envoyé dans un four cylindrique de type rotatif et légèrement incliné dans lequel il va le traverser par gravité. La matière subit une montée en température progressive, par des gaz chauds circulant à contre courant, jusqu'à atteindre 1450°C puis cuit à cette température pendant 10 minutes. Cette chaleur est apportée par une flamme alimentée soit au charbon, au fuel, au gaz ou encore par des combustibles de substitution. A la sortie du four, le matériau, sous forme de nodules incandescents, est refroidi à travers un refroidisseur jusqu'à atteindre une centaine de degrés Celsius. Ce processus de refroidissement rapide, dit « trempe », est très important car ceci permet une stabilisation des phases à température ambiante alors qu'elles sont plus stables à hautes températures. Le clinker est le résultat de l'ensemble des réactions physico-chimiques progressives, appelé clinkérisation, permettant :

1. La décarbonatation du CaCO_3 donnant du CaO
2. La scission de l'argile en SiO_2 et Al_2O_3
3. La formation des silicates et des aluminates par combinaison de la silice et de l'alumine avec la chaux

Les trois processus majeurs ont été mis en évidence selon la température à laquelle ils se produisent [Humboldt, 1992] (Figure 1).

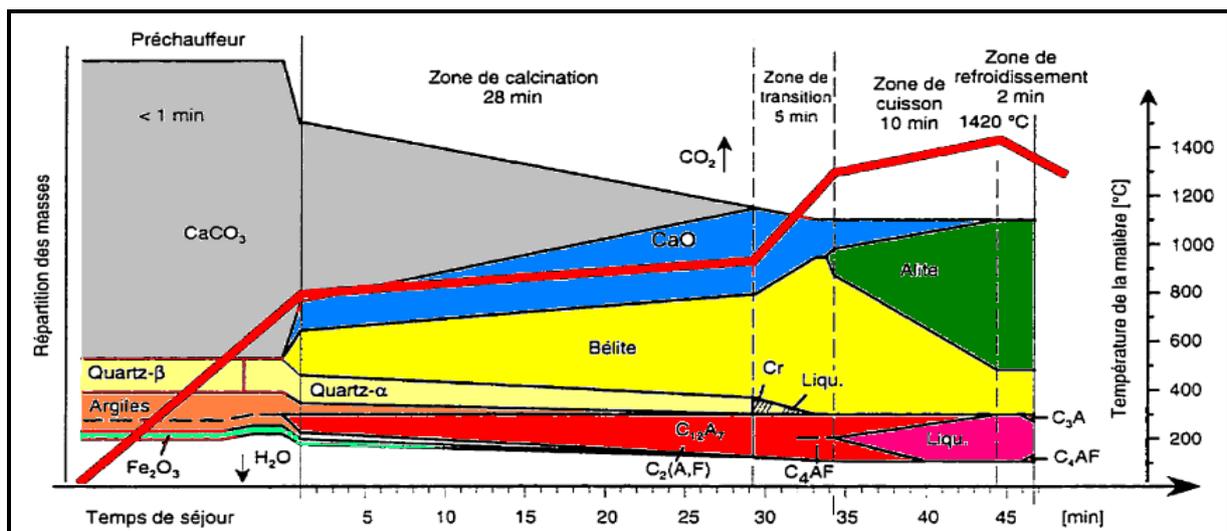


Figure 1 : Transformations chimiques au cours du processus de fabrication du ciment [Humboldt, 1992]

-En dessous de 1300°C :

A partir de 600°C, la décomposition des matières commence. Le carbonate de calcium (CaCO_3) se décarbonate pour obtenir de la chaux (CaO) et du dioxyde de carbone (CO_2). En parallèle, les argiles se décomposent en oxydes libres (SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) et les bélites (phase solide), les aluminates et les ferrites de calcium commencent à se former. A partir de 1300°C, les bélites et la chaux sont partiellement dissoutes. On assiste aussi à cette température à la fusion des aluminates et des ferrites de calcium, obtenant une phase liquide appelée aussi phase interstitielle.

-Entre 1300-1450°C :

A cette température, les bélites et la chaux libre se combinent à haute température ($\approx 1450^\circ\text{C}$) pour former les alites au cours de la clinkérisation. La quantité d'alite et de bélite continuent de croître durant la cuisson et un phénomène de « cannibalisme » des bélites par les alites a lieu.

-Le refroidissement rapide :

La matière est amenée de 1450°C à environ 100°C à la sortie du four, ce phénomène est appelé « trempe ». Le choc thermique permet de stabiliser à température ambiante des phases plus stables à hautes températures. On évite ainsi la décomposition du C_3S en C_2S et CaO [Bogue, 1952]. La phase interstitielle précipite [Gosh, 1983][Taylor, 1992] également autour des grains d'alite et de bélite. Le C_2S cristallise sous sa forme β , seule phase réactive avec l'eau contrairement à la phase γ qui est inactive.

La composition minéralogique moyenne d'un clinker de ciment Portland est présentée dans le tableau ci-dessous (Tableau 6).

Nature du constituant	Alite	Bélite	Aluminate de calcium	Alumino-ferrite
% dans le clinker	50-70	15-35	5-12	5-15
Autres constituants mineurs (moins de 5% du clinker)	SO_3 , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , MnO , TiO_2 , CaCO_3			
Les impuretés	CaO libre, CO_2 , H_2O			

Tableau 6 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker [Taylor, 1992] [Gosh, 1983]

[Regourd, 1974]

La cuisson d'un clinker chez un industriel est considérée comme complète si la quantité maximale en CaO libre ne dépasse pas 2%. Au-delà, elle est jugée insuffisante.

II.1.3. Minéraux du clinker Portland

Il existe une étude détaillée sur les minéraux du clinker [Gineys, 2011]. Le cru contient des éléments mineurs et les minéraux à la sortie du four ne sont pas purs. L'alite, la bélite, les aluminates de calcium et les alumino-ferrites de calcium sont les solutions solides des phases pures suivantes : le silicate tricalcique (C_3S), le silicate bicalcique (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'alumino-ferrite (C_4AF).

➤L'alite :

Le silicate tricalcique (C_3S) est le principal constituant anhydre du clinker qui lui confère ses propriétés hydrauliques. Cette phase se cristallise en de nombreuses formes allotropiques différentes en fonction de la température [Maki, 1986]. Ce phénomène est appelé polymorphisme. L'alite pure est formée de 75% de CaO et 25% de SiO_2 . Au niveau du clinker, l'alite contient 3 à 4% d'éléments mineurs tels que le magnésium, l'aluminium, le fer ou des alcalins. Les alcalins ont un rôle important sur les réactions d'hydratations. Ces éléments s'introduisent au niveau du réseau cristallin soit par substitution soit par insertion et jouent un rôle considérable dans la stabilisation de cette phase [Taylor, 1992] d'où des conséquences en termes de réactivité lors de l'hydratation. L'alite est la phase responsable du réglage et du développement des résistances à court terme.

➤La bélite :

Le silicate bicalcique (C_2S) possède 5 formes polymorphiques, qui sont elles aussi fonction de la température [Taylor, 1992]. A température ambiante, la forme γ est la plus stable mais par contre est peu réactive. Au niveau du clinker, la bélite est essentiellement sous la forme β . La bélite pure est formée de 67% de CaO et de 33% de SiO_2 . Mais elle peut contenir d'autres traces d'oxydes allant jusque 4 à 6% tels que l'aluminium, le fer, le potassium. Cette phase contribue au développement des résistances mécaniques à long terme.

La phase interstitielle :

Les aluminates tricalciques et les alumino-ferrites proviennent de la cristallisation rapide de la phase liquide. Ainsi ces phases entourent les grains d'alite et de bélite lors du refroidissement. Ces phases sont couramment dénommées par le terme de phase interstitielle.

➤ Les aluminates tricalciques :

Les tricalciques purs (C_3A) ne possèdent pas de polymorphe et ne sont présents que sous leur forme cubique. Les aluminates purs sont composés de 75% de CaO et de 25% d'aluminate (Al_2O_3). Dans le clinker, les C_3A peuvent contenir jusqu'à 13% d'éléments mineurs. Cependant pour des teneurs plus élevées en Na_2O_3 et Fe_2O_3 , les C_3A cubiques passent à la forme orthorhombique [Takeushi, 1980][Regourd, 1973].

➤ Les alumino-ferrites :

Le terme d'alumino-ferrites (composition proche de C_4AF) ne définit pas un seul type de composé mais une famille de composés allant de C_2A à C_2F dont la forme cristallographique est $2CaO(Al_xFe_{1-x})_2O_3$ avec $x < 0,7$. La littérature ne dénombre qu'une seule variété d'alumino-ferrite : la forme orthorhombique. Les alumino-ferrites purs, appelés aussi Brown-millerite, sont formés de 68% de chaux (CaO), de 16% d'aluminate (Al_2O_3) et de 16% de ferrite (Fe_2O_3). Le fer peut cependant être partiellement substitué par le magnésium, le silicium ou le titane. Cette phase peut contenir jusqu'à 10% d'éléments mineurs [Taylor, 1992].

II.1.4. Minéraux du clinker bélitique

Les clinkers bélitiques sont cuits à une température de 1100°C. La composition chimique du cru et du produit de cuisson est identique à celle d'un clinker Portland classique. Le clinker ainsi produit contient du C_2S , C_3A , C_4AF . L'alite normalement formé à plus haute température est remplacée par les β - C_2S et plus de chaux [Lawrence, 1998].

II.1.5. Synthèse du ciment

La fabrication du ciment nécessite un broyage et un gypsage du clinker. En effet, ces deux processus ont des conséquences d'une part sur la réactivité et d'autre part sur l'ouvrabilité du ciment. A l'échelle industrielle, le broyage et le gypsage sont réalisés simultanément au cours d'une seule et même étape. On utilise pour cela un ensemble d'équipements dont les plus importants sont les broyeurs et les séparateurs [Calcia, 2016].

II.1.5.1. Broyage

Plus le ciment sera fin et plus ce dernier sera réactif du fait qu'on augmente la surface de contact entre ses particules et l'eau. Une particule de ciment possède une réactivité optimale lorsque sa granulométrie est inférieure à 30 μm [Lea, 1988]. De plus, la distribution granulaire des grains doit être suffisamment grande pour permettre une compacité maximale et obtenir ainsi une rhéologie correcte lors de la mise en œuvre. On peut trouver trois principaux types de broyeurs : le broyeur à boulets, les presses à rouleaux couplées à un séparateur et le broyeur vertical.

II.1.5.2. Gypsage

Le gypsage a un rôle important dans la régulation de la réactivité du C_3A qui évite le raidissement de la pâte de ciment. Le gypse se dissout rapidement et libère des ions sulfates en solution qui vont réagir avec les aluminates de calcium pour former une couche d'étringite servant de barrière diffusive et ralentissant l'hydratation des C_3A et des C_4AF . Sans l'ajout de gypse, la formation rapide de C_4AH_{13} crée une barrière imperméable autour des grains anhydres et conduit à une prise très rapide. La quantité de gypse dépend de la quantité de C_3A et influe sur le temps de prise et les résistances mécaniques à la compression. Diverses études ont été réalisées pour tenter de déterminer les origines de l'optimum de sulfatage. Deux théories ressortent : l'optimum de sulfatage dû à un effet cinétique [Lerch, 1946] et/ou à un effet microstructural. Le taux de gypse optimal est défini comme la quantité de gypse permettant d'obtenir les résistances mécaniques maximales [Lea, 1988][Older, 1987]. Cependant, ce taux de gypse optimal varie selon que l'on souhaite obtenir des résistances mécaniques élevées à court (2 jours) ou plus long terme (28 jours) [Barnes, 1980]. De manière générale, la littérature s'accorde sur le fait que le taux de gypse optimal permet d'obtenir la meilleure réactivité au jeune âge [Taylor, 1992][Lea, 1988]. Une faible quantité en gypse conduirait à une baisse des résistances mécaniques au jeune âge. A l'inverse, une trop grande quantité permettrait l'apparition d'étringites secondaires après la prise du liant.

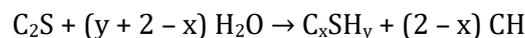
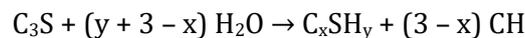
II.2. Hydratation du ciment Portland

II.2.1. Réactivité et équations bilans

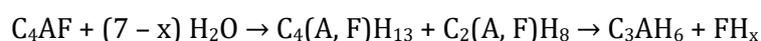
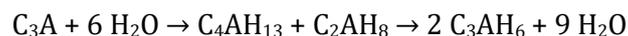
Le ciment Portland est hydraulique, il réagit avec l'eau. La réaction par laquelle une pâte de ciment Portland (un mélange d'eau et de ciment anhydre) fait prise et durcit à long terme est une réaction d'hydratation. Il s'agit d'un phénomène très complexe, impliquant plus qu'un simple attachement de molécules d'eau. Lors de l'hydratation, une réorganisation complète des composés du ciment a lieu. Il se forme des composés nouveaux, hydrates, qui sont insolubles dans l'eau et qui, avec le temps, forment une masse rigide. Du fait de la complexité du système à étudier, les travaux sur la chimie de l'hydratation du ciment Portland se sont focalisés sur les phases les plus importantes. Cependant, le mécanisme le plus pertinent et toujours confirmé par les constatations expérimentales est celui décrit par Le Chatelier [Le Chatelier, 1904]. C'est un mécanisme de dissolution-précipitation : lorsque l'on ajoute de l'eau au ciment, les réactifs anhydres vont progressivement passer en solution. Or, ils sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation d'hydrates. Des équations bilans résultant de l'hydratation du ciment Portland ont été établies notamment par Skalny [Skalny, 1980] puis par Taylor [Taylor, 1992].

II.2.2. Hydratation des phases cimentaires

Les mécanismes d'hydratation du C_3S et C_2S sont relativement similaires. L'hydratation du C_3S et du C_2S conduit à la formation de deux produits distincts : la phase C-S-H (silicates de calcium hydratés) et la phase CH (Portlandite) suivant les réactions :

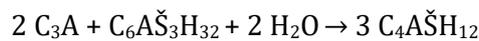
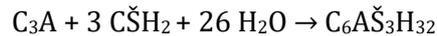


Les C_3A et C_4AF s'hydratent de manière différente selon que l'on ajoute du gypse ou non. En absence de gypse, l'hydratation de la phase interstitielle conduit à la formation d'hydrates cubiques de formule chimique C_3AH_6 selon les équations suivantes :



La formation de C_3AH_6 est connue pour être l'un des principaux responsables de la prise rapide du ciment Portland. Afin d'éviter ce phénomène, une quantité suffisante de gypse doit être

ajoutée au ciment. Le gypse, qui se dissout très rapidement conduisant à une solution saturée, réagit ainsi très vite avec les ions calcium et aluminium (Ca^{2+} et Al^{3+}) libérés lors de la dissolution de la phase interstitielle pour former un trisulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) appelé étringite. Bien souvent la quantité de gypse n'est pas suffisante pour que la totalité des C_3A réagisse. Ainsi, l'étringite est ultérieurement partiellement transformée en ($\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$) ou monosulfoaluminate de calcium hydraté [Gineys, 2011]. Les réactions d'hydratation sont alors les suivantes :



II.2.3. Produits d'hydratation

L'hydratation du ciment Portland conduit à la formation de différents produits constituant un assemblage de diverses phases plus ou moins cristallisées à température et pression ambiante. Parmi ces hydrates : la Portlandite, l'étringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté sont les mieux cristallisés. Les C-S-H ont une structure faiblement cristallisée voir amorphe. Après plusieurs mois de conservation en présence d'eau, une pâte de ciment est composée massivement à 40-60% de C-S-H, 15-20% de Portlandite, 10-20% d'étringite et/ou monosulfoaluminate de calcium hydraté, 0-5% de composés mineurs (anhydres par exemple) et 10-20% en volume de pores dépendant du E/C. Ceci a été observé par Taylor [Taylor, 1992].

II.2.4. Chronologie d'hydratation

L'hydratation du ciment Portland se fait selon plusieurs étapes (Tableau 7). De plus, chaque phase anhydre du ciment possède des propriétés spécifiques lors de l'hydratation et de nombreuses études ont été faites sur l'hydratation individuelle de chacune de ces phases dont celle de Metha présentée dans le tableau 5 [Mehta, 1986]. L'aluminate de calcium présente une réactivité importante dans l'eau et forme de l'étringite en présence de gypse, phase perméable se déposant autour des grains anhydres et laissant le temps aux silicates tricalciques de former le gel silicaté de composition C_xSH_y (noté de façon simplifié C-S-H) responsable de la cohésion du matériau et la portlandite. Pour un ciment bélitique, la réactivité sera plus lente avec l'absence de la phase C_3S donnant les résistances au jeune âge [Mazouzi, 2014].

Composés	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Chaleur d'hydratation	Moyenne 500 J/g	Basse 250 J/g	Très élevée 850 J/g	Moyenne 420 J/g
Contribution aux résistances	Rapide (quelques jours)	Lent (semaine)	Très rapide (un jour)	Rapide (quelques jours)
Phases formées	C-S-H, CH	C-S-H, CH	C ₃ AH ₆ , C ₄ AH ₁₃	C ₃ (A,F)H ₆ , C ₄ (A,F)H ₁₃
En présence de gypse	C-S-H, CH	C-S-H, CH	C ₆ AŠ ₃ H ₃₂ , C ₄ AŠH ₁₂	C ₆ (A,F)Š ₃ H ₃₂ , C ₄ (A,F)ŠH ₁₂
En présence de CaCO₃	C-S-H, CH	C-S-H, CH	C ₄ AČH ₁₁	C ₄ (A,F)ČH ₁₁

Tableau 7 : Propriétés des phases anhydres du ciment lors de l'hydratation [Mehta, 1986]
[Codina, 2007]

D'après Boivin [Boivin 1999], ces périodes peuvent être décrites de la manière suivante :

-Période 1 : réactions initiales

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment, et dure quelques minutes seulement après le malaxage. A ce moment, il y a dans la pâte une activité chimique intense et un grand dégagement de chaleur. Le C₃S et le C₃A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, formant de l'étringite et des C-S-H. Cela correspond donc à une phase de dissolution : les ions entrent en solution.

-Période 2 : période dormante

Durant cette période, des ions Ca²⁺ et OH⁻ sont libérés. Ceci augmente alors le pH de la solution, ralentissant la dissolution des constituants. L'activité chimique et le dégagement de chaleur sont faibles. Graduellement, le revêtement des produits d'hydratation autour des particules de ciment grossit. Durant cette période, le ciment est plastique et maniable, et le ressuage se fait, causé par la tendance au rapprochement des particules de ciment.

-Période 3 : période d'accélération

Cette période débute lorsque la concentration en ions Ca²⁺ et OH⁻ de la solution devient critique par rapport à la Portlandite ([Ca(OH)₂] ≈ 36 mmol/L à 25°C)[Begarín, 2012], la conductivité électrique de la solution étant alors à son maximum. Cette sursaturation induit la précipitation

de la Portlandite. Il s'ensuit alors les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases, permettant la formation des hydrates (étringite, Portlandite, C-S-H). Cette grande activité chimique dégage beaucoup de chaleur, augmentant alors la création d'un solide rigide. La prise du ciment se situe donc dans cette période. Elle correspond au moment où le ciment passe de sa phase liquide à sa phase solide, c'est-à-dire qu'un chemin continu de particules liées mécaniquement traverse le solide.

-Période 4 : période de ralentissement

Les grains anhydres se retrouvent recouverts d'une couche d'hydrates qui s'épaissit de plus en plus. Pour que l'hydratation se poursuive, l'eau doit se diffuser à travers les pores de gel. Ainsi, cette période se traduit sur la courbe par une diminution de la chaleur dégagée. Si le réseau poreux est fermé, une partie du ciment n'est jamais atteinte et donc ne sera jamais hydratée. De plus la quantité d'eau au départ doit être suffisante pour hydrater tout le ciment. C'est aussi durant cette période que l'étringite de type AFt se dissout afin de se transformer en monosulfoaluminate de calcium hydraté de type AFm. Cette réaction correspond à la partie bosselée de la courbe de calorimétrie présentée à la Figure 2.

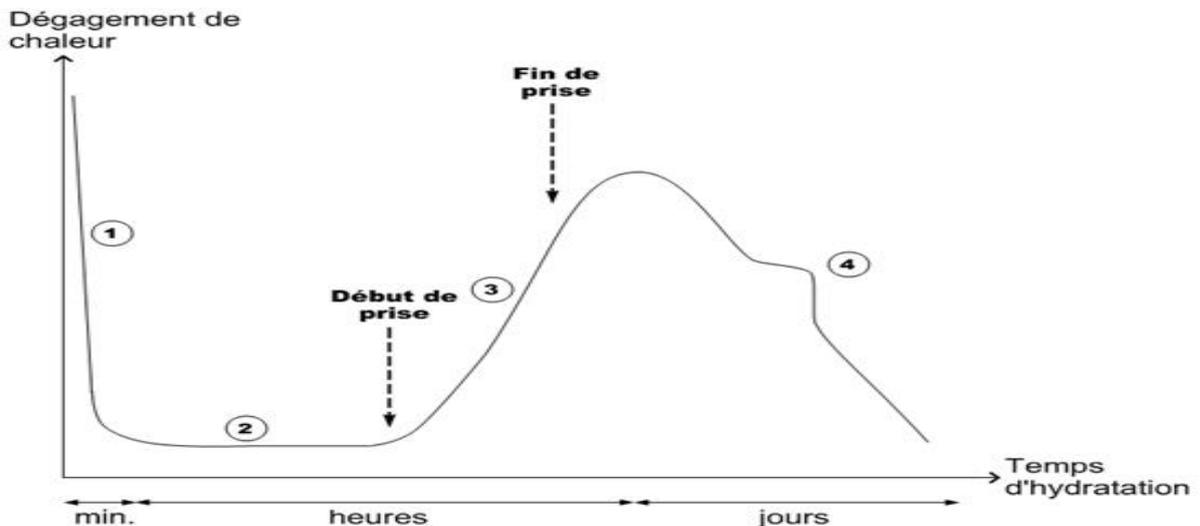


Figure 2 : Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland par calorimétrie isotherme

[Boivin, 1999]

Le C_3S est presque totalement consommé à 28 jours et permet au ciment d'avoir une résistance élevée. Le C_2S s'hydrate par contre plus lentement et confère des résistances élevées à moyen et long terme. Il n'est hydraté qu'à 72% à 17 mois et jusqu'à 87% au terme de 4 ans et demi [Brunauer, 1960].

II.3. Valorisation des sous-produits et déchets dans le procédé cimentier

II.3.1. Contexte

Dans notre société, la gestion et la valorisation des déchets sont des problèmes assez importants. Le but est d'éliminer en évitant au maximum une mise en décharge. La valorisation en cimenterie ou l'incinération entrent en jeu.

La pratique des additions dans les liants minéraux est très ancienne. Les grecs, puis les romains ajoutaient des cendres volcaniques ou, à défaut, des tuileaux de terre cuite à leurs mortiers de chaux pour les rendre résistants à l'eau. Dans la seconde moitié du 19^{ème} siècle, l'essor de la production industrielle, contemporaine de la généralisation de l'usage des ciments hydrauliques, procure à l'addition minérale des ressources nouvelles et abondantes. Le laitier de haut fourneau était la première de ces additions minérales. L'accroissement de la production de déchets, de coproduits industriels et la multiplication des contraintes environnementales, tout au long du 20^{ème} siècle, vont conduire à des séries de recherches sur la valorisation des coproduits de l'industrie dans les ciments et les bétons.

La filière ciment permet deux types de valorisation très largement pratiquée. D'une part la valorisation énergétique qui utilise des combustibles de substitution pour la production du ciment, et d'autre part la valorisation matière première opérée au niveau du cru ou des constituants. La valorisation de déchets en cimenterie devient de plus en plus courante. Les déchets, en quantité plus ou moins importante, peuvent être brûlés dans un four de cimenterie. Ceux-ci peuvent remplacer, par valorisation de leur énergie, une partie des combustibles nécessaires, ainsi que par leur composition, une partie des matières premières pour la fabrication du clinker. Les cimentiers sont payés pour utiliser ces déchets dans un intérêt de combustible et devenant des constituants du cru. Ils sont dès lors fortement intéressés car cette valorisation va permettre de diminuer leur coût de revient par la réduction de leur consommation en termes de combustibles fossiles et de matières premières. L'utilisation des déchets a également comme conséquence l'application d'un permis d'exploitation plus strict. Les cimentiers doivent alors prendre des mesures pour rester dans les normes autorisées en termes d'émission.

II.3.2. Types de valorisation dans le ciment

La valorisation dans la fabrication du ciment intervient à deux stades :

- En permutation du clinker dans le produit fini (dilution dans le ciment).
- En remplacement de la matière première (substitution dans le cru);

Au-delà de l'économie de ressources réalisée, cette valorisation a une incidence directe sur le niveau de performance en CO₂ et constitue un levier essentiel de réduction de pollution.

La pratique de la valorisation des déchets en provenance d'autres secteurs industriels et domestiques a tracé la voie pour l'optimisation de la gestion des déchets.

II.3.2.1. Dilution dans le ciment

Plus de 60% du CO₂ émis par l'industrie cimentière provient de la décarbonatation du calcaire. La réduction de la part du clinker par l'ajout d'autres constituants dans le ciment (Figure 3) au sens de la norme NF EN 197-1 permet de réduire ce volume d'émission.

Les différents produits concernés sont les laitiers de haut fourneau [Boháč, 2014], les cendres volantes siliceuses ou calciques [Qian, 2008], la fumée de silice [Oudjit, 2006], les fillers calcaires [Diederich, 2010] et les schistes calcinés. Il s'agit probablement de la plus ancienne voie de valorisation dans la fabrication du ciment et la mieux encadrée d'un point de vue normatif. Ces anciens déchets ont désormais indiscutablement acquis le statut de produits.

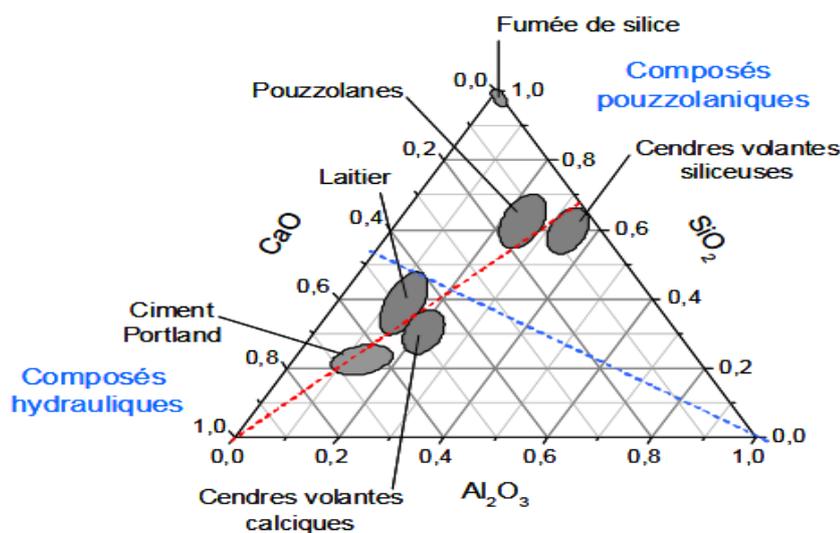


Figure 3 : Diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃, des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland (pourcentage massique) [Bach, 2010]

-Ajouts pouzzolaniques

La pouzzolane est une matière siliceuse ou silico-alumineuse d'origine naturelle ou artificielle qui, broyée finement et mise en présence d'eau à température ambiante, devient soluble en milieu basique, et entraîne la formation de C-S-H en présence de calcium. Elle est plus réactive lorsqu'elle est mal cristallisée. Les pouzzolanes naturelles peuvent être des cendres volcaniques, de la pierre ponce, des argiles schisteuses ou des argiles cuites, les terres diatomées, les opalines et les cherts. Les deux composés majeurs pour ce matériau sont la silice et l'alumine. Les cendres volantes et la fumée de silice ont des propriétés pouzzolaniques et peuvent être utilisées en génie civil pour la formulation de bétons résistants aux environnements agressifs (cendres volantes) ou de bétons hautes performances (fumée de silice).

➤ La fumée de silice

Sous-produit de la fabrication de silicium, obtenu dans un four à arc à partir de quartz de grande pureté et de charbon [Taylor, 97]. Ses particules de silice sont amorphes et de diamètre compris entre 0,03 et 0,3 µm. La silice amorphe (94 à 98%) est très réactive et son broyage fin accélère la réaction avec la portlandite si elle est homogénéisée correctement avec le liant [Sanchez, 1999] [Mitchell, 1998]. Une des particularités de la fumée de silice est son potentiel à diminuer le pH et la teneur en alcalins de la solution porale d'un ciment (Tableau 8).

Avantages	Inconvénients
-Accroissement des résistances mécaniques [Sellevold, 1983] -Affinement de la structure poreuse [Durekovic, 1995][Hoo, 1992] -Fort indice pouzzolanique (= masse de chaux consommée par gramme de pouzzolane) -Diminution des coefficients de diffusion [Bentz, 2000][Oh, 2002] -Diminution du pH et des concentrations en alcalins de la solution interstitielle [Andersson, 1989]	-Allongement du temps de malaxage afin d'assurer une dispersion homogène de la fumée de silice -Accroissement de la demande en eau [Khayat, 1992] -Accroissement du retrait endogène [De Larrard, 1992]

Tableau 8 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires [Codina, 2007]

Un taux d'incorporation supérieur à 25% peut consommer la totalité de la portlandite par réaction pouzzolanique [Traetteberg, 1978], mais le taux de substitution dans les ciments commerciaux reste faible selon la limite de 10% imposée dans la norme NF EN 197-1.

➤ Les cendres volantes

Les cendres volantes viennent des installations de dépoussiérage mécanique ou électrostatique des fumées des centrales thermiques à charbon. Leurs diamètres sont compris entre moins de 1 µm et 100 µm avec une surface spécifique de Blaine de l'ordre de 6000 cm²/g. La composition chimique des cendres volantes est très variable. En effet, une faible teneur en oxyde de calcium et de fortes teneurs en silice et alumine proviennent de la combustion des charbons bitumeux. Les cendres issus de la combustion de la lignite possèdent une teneur en oxyde de calcium supérieure à 10% et de faibles teneurs en silice et alumine et de fortes teneurs en alcalins et sulfates. La constitution des cendres volantes se compose d'une phase vitreuse alumino-silicatée (60 à 90% massique) à l'origine de la réactivité pouzzolanique et de minéraux cristallins dont la composition dépend de l'origine des cendres (Tableau 9).

Origine des cendres	Phase vitreuse	Phases cristallisées
Charbon bitumeux	Alumino-silicatée	Quartz, Mullite, Sillimanite, Hématite, Magnétite
Lignite	Alumino-silicatée	Quartz, 3CaO.Al ₂ O ₃ , 4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃ , CaSO ₄ , CaO, MgO, sulfates alcalins

Tableau 9 : Composition minéralogique des cendres volantes [Malhotra, 2002]

Les cendres volantes sont classées selon leur nature en deux catégories : type V pour les cendres contenant moins de 10% (silico-alumineuses) de CaO et type W (silico-calcaires). Les deux types de cendres sont définis dans la norme NF EN 450. Comme les cendres volantes ne sont pas des produits manufacturés, il est impossible de définir une cendre étalon qui servirait de référence et subissant de strictes spécifications dans une norme. En revanche, comme les fumées de silice, les avantages et inconvénients ont été répertoriés sur les propriétés d'un matériau hydraté (Tableau 10). L'ajout de cendres volantes en dilution dans le clinker permet des teneurs en portlandite plus faibles en raison de la réaction pouzzolanique. Les concentrations diminuent en

ions Na^+ , OH^- et K^+ [Diamond, 1981] [Canham, 1987] dans la solution interstitielle du matériau durci ainsi que son pH lorsque le taux d'incorporation des cendres volantes augmente [Shehata, 1999]. Cependant, le pH reste supérieur à 12,5 à l'échéance de deux ans avec 70% d'incorporation de cendres à faibles teneurs en CaO . De plus, la réactivité des cendres volantes augmentent en présence d'une grande alcalinité, la réaction pouzzolanique démarre plus tôt avec un ciment Portland à durcissement rapide qui conduit à une alcalinité plus rapide du liquide interstitiel que le ciment Portland ordinaire.

Avantages	Inconvénients
-Réduction de la demande en eau [Malhotra, 2002]	-Variabilité de composition chimique des cendres volantes → réactivité variable [Malhotra, 2002][Ravina, 1981]
-Affinement de la structure poreuse [Fu, 2002]	
-Réduction de la chaleur d'hydratation [Tokyay, 1988] et de la température maximale atteinte [Malhotra, 2002]	-Retard de prise [Malhotra, 2002]
-Résistances accrue à long terme [Odler, 1991]	-Affaiblissement des résistances mécaniques au jeune âge [Odler, 1991]
-Diminution des coefficients de diffusion [Bouzoubâa, 2002][Belie, 1997][Gutierrez, 2000]	

Tableau 10 : Influences des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire [Codina, 2007]

- Laitier

Le laitier de haut fourneau est défini comme un sous-produit de fabrication de la fonte refroidie brusquement par aspersion d'eau. Cette trempe a pour effet de provoquer la vitrification du matériau [Taylor, 1997]. Les 4 oxydes majeurs d'un laitier sont : CaO (30% à 50% massiques), SiO_2 (27 à 42%), Al_2O_3 (5 à 33%), MgO (0 à 21%) et d'autres oxydes en plus faibles quantités [Demoulian, 1980]. Avec une granulométrie appropriée, il peut être utilisé comme liant par ajout d'une faible quantité d'hydroxyde de potassium ou sodium, de chaux ou de sulfate de calcium. Avec son pourcentage en chaux, il permet la formation de silicates et aluminates de calcium hydratés sans aucun ajout mais la réaction est extrêmement lente. Les hydrates se forment grâce aux sulfates et à la chaux alors que les bases fortes telles que NaOH et KOH tiennent un rôle d'activateur. Ce sont les ions Ca^{2+} et OH^- provenant de l'hydratation du clinker qui activent la dissolution du laitier et permettent de former des silicates de calcium hydratés. Le plus souvent le laitier est mélangé avec du ciment Portland, la portlandite formée par le clinker hydraté active

l'hydratation du laitier. La fabrication du ciment au laitier se fait par broyage du clinker, du laitier et du gypse sec ou en mélangeant la poudre du ciment Portland au laitier de haut fourneau. Le laitier a une activité hydraulique qui dépend de sa surface spécifique, la finesse du laitier doit être supérieure à celle du ciment Portland. Les avantages et inconvénients sur les matériaux cimentaires sont répertoriés dans le tableau 11. Les teneurs en portlandite sont inférieures dans les ciments au laitier en comparaison d'un ciment Portland [Taylor, 1985]. De plus, à des taux d'incorporation équivalents dans le liant, le laitier est moins efficace que les cendres volantes pour consommer la portlandite. La raison est que le laitier est plus riche en oxyde de calcium et conduit également à la formation de C-S-H de rapport C/S supérieur.

Avantages	Inconvénients
-Affinement de la structure poreuse [Rasheeduzzafar, 1991][Xi, 1997][Glasser, 1991] -Réduction de la chaleur d'hydratation -Diminution de la perméabilité [Glasser, 1991]	-Retard de prise [Javelle, 1968] -Augmentation du retrait endogène [Lee, 2006]

Tableau 11 : Influence des laitiers sur les propriétés d'un matériau cimentaire [Codina, 2007]

II.3.2.2. Valorisation dans le cru cimentier

L'évolution récente du coût des matières premières et le négoce plus tendu des additions largement reconnues et prisées ont largement contribué au lancement de nombreuses recherches concernant la valorisation de déchets ou sous-produits dans les filières coulis, mortiers et bétons.

Les cimentiers s'intéressent de plus en plus à la valorisation dans le cru d'un ciment (Figure 4), c'est-à-dire avant cuisson des matières premières dans le four, ce qui peut présenter plusieurs avantages :

- Préserver les combustibles fossiles comme les produits pétroliers ou charbons
- Valoriser la consommation d'énergie provenant de la combustion des déchets
- Sauvegarder les matières premières nobles minérales en les substituant par des déchets

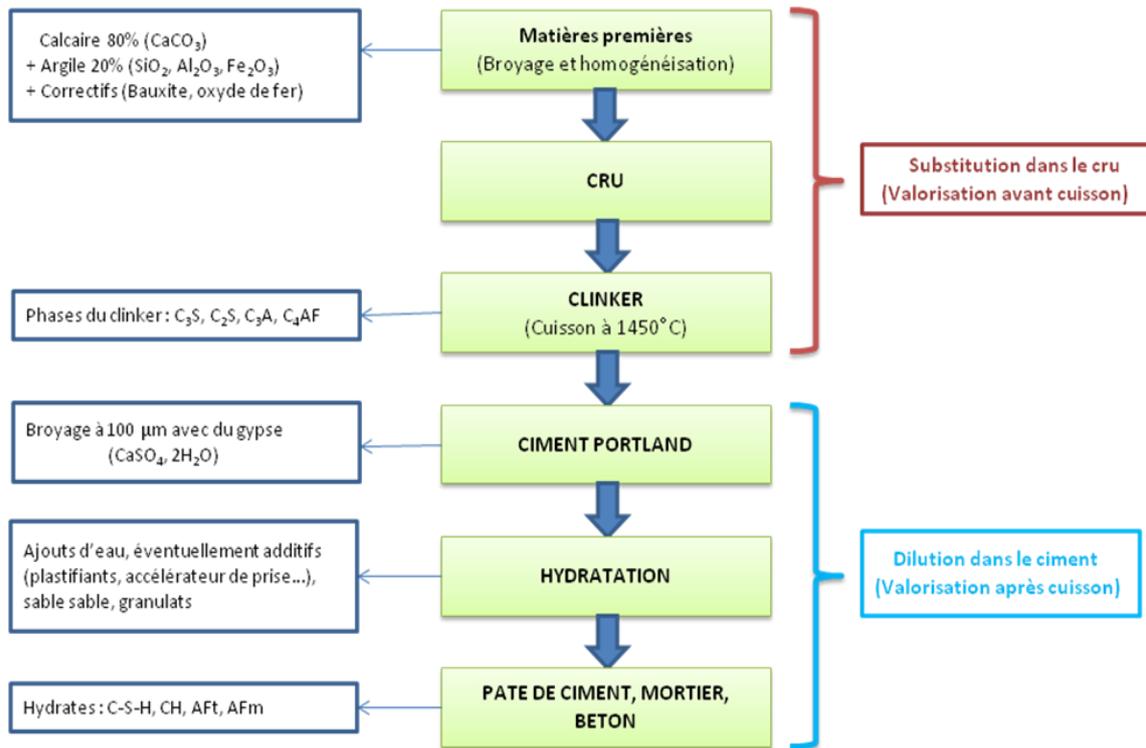


Figure 4 : Types de valorisation en fonction des étapes de fabrication d'un ciment Portland

-Valorisation énergétique dans le cru

Cette valorisation reste la plus répandue dans le milieu cimentier pour une valorisation dans le cru. Ce sont des déchets organiques à haut pouvoir calorifique pouvant être valorisés en cimenterie (huiles usagées, pneumatiques non réutilisables, résidus de solvants et de peintures, farines animales). Ceci permet d'éviter la mise en décharge de ces déchets ultimes ou l'incinération par la voie traditionnelle. En outre, la combustion de ceux-ci permet de préserver les combustibles couramment utilisés comme les combustibles fossiles et de détruire 99,9% des matières organiques du déchet [Ottoboni, 1998]. Cette valorisation permet de contribuer à la réduction de l'émission de CO_2 . Valderrama [Valderrama, 2013] a montré dans son analyse de cycle de vie que l'utilisation de 5 à 15% de boues de station d'épuration en substitution des combustibles secondaires et des matières premières a permis la diminution des émissions de CO_2 par rapport à la production d'un clinker sans substitution. De plus, brûler ces déchets ailleurs qu'en cimenterie reviendrait à cumuler les émissions de gaz : celles dues à la fabrication du ciment avec des combustibles fossiles et celles provenant de l'incinération des déchets ailleurs qu'en cimenterie. Cependant tous les déchets ne sont pas conformes pour une utilisation comme combustible en cimenterie, ils sont soumis à autorisation administrative pour éviter les risques sur les employés, les riverains et les utilisateurs de ciments.

- Valorisation matière dans le cru

La composition des ciments et leurs caractéristiques sont encadrés selon la norme NF EN 197-1. Or elle ne fournit aucune exigence sur les caractéristiques des matières premières qui rentrent dans la composition du cru, elle n'apporte des contraintes que sur le produit final. Le cahier des charges sur la composition du cru et des matières premières reste différent selon les cimenteries.

Cette valorisation consiste à remplacer une partie des matières premières nobles par des déchets ou sous-produits industriels dans le cru en apportant les mêmes éléments chimiques majeurs lors de la cuisson (Ca, Si, Al, Fe). De nombreuses cimenteries ont la possibilité d'introduire directement ceux-ci lors de la préparation du cru. Les types de déchets valorisés et leurs proportions dépendent d'une part de leur composition et d'autre part du contexte local (disponibilité de ces nouvelles ressources/coût de transport). Cette pratique en développement permet d'utiliser des déchets ou sous-produits généralement mis en centres d'enfouissements technique ou de stockage, comme certaines cendres volantes [Saikia, 2007][Pan, 2008], les cendres d'incinération d'ordures ménagères [Shih, 2003], des boues rouges issues de la production d'aluminium [Singh, 1996] [Tsakiridis, 2004] [Vangelatos, 2009], les boues de stations d'épuration [Chen, 2010], des scories de haut-fourneau ou scories de convertisseur [Monshi, 1999], les sédiments fluviaux [Aouad, 2012] [Anger, 2014], céramiques [Puertas, 2008] (Tableau 12). La valorisation comme nouvelles matières premières permet de donner une nouvelle vie au matériau alors synthétisé sous la forme d'un produit fini potentiellement commercialisable. Cette possibilité est aussi intéressante pour certaines industries dans la gestion de leurs déchets ou sous-produits en favorisant cette voie de recyclage qui peut-être une solution à long terme.

Référence/type de ciment synthétisé	% massique de substitution en matières premières dans le cru	Procédé de clinkerisation
[Singh, 1996] Type de ciment visé : Sulfoalumineux	0-50% boues rouges et/ou 0-35% cendres volantes	Cuisson 1150°C-1350°C avec un palier variant de 30 minutes à 2h.
[Monshi, 1999] Type de ciment visé : Portland	36-40% scories de fer 0-20% scories d'acier	1350°C pendant 1h
[Shih, 2003] Type de ciment visé : Portland	0-15% de cendres d'incinération d'ordures ménagères	900°C pendant 1h puis cuisson à 1400°C pendant 3h
[Tsakiridis, 2004] Type de ciment visé : Portland	3,5% boues rouges	Différentes températures : 1200, 1350, 1400 et 1450°C pendant 20 minutes
[Shih, 2005] Type de ciment visé : Portland	6,3-93,8% de boues rouges contenant des métaux lourds	900°C pendant 1h puis cuisson à 1400°C pendant 3h puis trempe à air ambiant
[Saikia, 2007] Type de ciment visé : Portland	44-50% de cendres volantes	Température de départ à 850°C puis cuisson à 1300 ou 1400°C avec des temps de paliers différents
[Pan, 2008] Type de ciment visé : Portland	1,75% de cendres volantes ou 3,50% de mâchefers	Montée en température de 10°C/min puis 5°C/min jusque 1450°C avec un palier de 30 minutes. Trempe de 1000°C à température ambiante
[Puertas, 2008] Type de ciment visé : Portland	10,70%-14,39% mélange de deux compositions de céramiques différentes	Différentes températures de cuisson : 1270, 1350, 1400, 1450 ou 1500°C avec un palier de 30 minutes
[Vangelatos, 2009] Type de ciment obtenu : Portland	1,3 et 5% de boues rouges	Cuisson à 1450, 1500 ou 1550°C avec un palier de 40 minutes
[Chen, 2010] Type de ciment visé : Portland	0-10% boue de station d'épuration	10°C/min jusqu'à 1400°C puis palier de 40 minutes
[Aouad, 2012] Type de ciment visé : Portland	39,1% de sédiments fluviaux	20°C/min jusque 1450°C avec un palier de 45 minutes, descente à 1350°C avec 15°C/min puis trempe à température ambiante
[Anger, 2014] Type de ciment visé : Portland	20,60-31,14% avec trois sédiments fluviaux différents	1300°C/h jusque 1450°C avec un palier de 15 minutes ; défournement à 1175°C puis refroidissement à l'air libre

Tableau 12 : Exemples de substitutions matières dans le cru d'un ciment

-Valorisation des sédiments fluviaux à la place des matières premières

Plusieurs déchets ou sous-produits ont une composition similaire aux matières premières utilisées pour la formulation de ciment. En particulier, les sédiments ont des compositions chimiques qui peuvent rentrer dans une substitution dans le cru.

Les sédiments proviennent en majeure partie « d'un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant séparément subi un certain transport ». Ces particules proviennent de l'érosion des roches et de l'activité humaine du fait des rejets industriels et urbains. Les sédiments en centres de stockage proviennent des opérations de dragages qui sont nécessaires pour une bonne exploitation des ports, des voies navigables, des retenues d'eau et pour la production d'énergie avec les barrages. En France, 50 millions de mètres cubes de sédiments marins [Alzieu, 1999] ainsi que 6 millions de mètres cubes de sédiments fluviaux sont dragués chaque année.

Le sédiment est constitué d'une matrice très variable en fonction du milieu où il se trouve, il est constitué d'une fraction minérale (sable, calcaire), une fraction organique (acide humique, acide fulvique, humines) et une phase contenant de l'eau [Dubois, 2006]. De plus, les sédiments contiennent une quantité variable de polluants et sont donc soumis à un cadre législatif plus ou moins sévère qui permet de statuer le devenir de ceux-ci (stockage à terre, rejet en mer, traitement). Ces polluants peuvent être de nature inorganique (Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Ni, Pb, As) ou organique (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Poly-Chloro-Biphényles, Tri-Butyl-Etain) et leurs chimies peuvent évoluer en fonction du temps à cause de réactions biochimiques.

➤ Les sédiments marins :

En France, la gestion des sédiments marins dragués est encadrée par le groupe GEODE (Groupe d'Etudes et d'Observation sur les dragages et l'Environnement) qui a établi un guide entrant dans le cadre OSPAR de 1992 qui lutte pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est. Le guide GEODE a défini des seuils N1 et N2 de référence pour 8 éléments chimiques et 7 polluants Poly-Chloro-Biphényles (Tableau 13). La destination des sédiments après leurs dragages dépend fortement de leurs niveaux de contamination essentiellement apportées par l'activité humaine. En dessous du niveau N1, l'immersion est susceptible d'être autorisée alors qu'au-dessus de ce seuil une étude plus approfondie est nécessaire. Si le seuil N2 est dépassé, l'immersion est interdite sauf si elle présente la solution la moins dommageable pour l'environnement [Dia, 2013].

Concentration totale des sédiments marins en mg/kg de matière sèche sur fraction < à 2mm					
Métaux	N1	N2	PCB	N1	N2
As	25	50	PCB 28	0,025	0,05
Cd	1,2	2,4	PCB 52	0,025	0,05
Cr	90	180	PCB 101	0,05	0,1
Cu	45	90	PCB 118	0,025	0,05
Hg	0,4	0,8	PCB 138	0,05	0,1
Ni	37	74	PCB 153	0,05	0,1
Pb	100	200	PCB 180	0,025	0,5
Zn	276	552	PCB Totaux	0,5	1

Tableau 13 : Valeur de référence pour l'immersion en mer des sédiments marins ou estuariens [Dia, 2013]

➤ Les sédiments fluviaux :

En France, les sédiments dragués dans les fleuves ou les cours d'eau sont principalement à la charge de l'Etat (Compagnie Nationale du Rhône, Voies Navigables de France, Electricité De France, collectivités). La réintroduction des sédiments dans le milieu aquatique est soumise à des contrôles, car ceux-ci ont des risques d'entraîner des nuisances si on les rejette en aval, comme des atteintes pour la faune, la flore et les nappes phréatiques. La remise en suspension dans les cours d'eau ou non est soumise à l'arrêté du 09/08/2006 (Tableau 14). Il est à noter que les concentrations des éléments sont exprimées en mg/kg sur des sédiments secs analysés sur la fraction inférieure à 2mm. Si le seuil S1 pour un polluant est dépassé, le maître d'œuvre doit justifier à l'administration la non-dangerosité des sédiments pour le milieu aquatique pour sa demande d'immersion. Dans le cas contraire, la gestion des sédiments doit se faire à terre.

Paramètres	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	PCB Totaux(7)	HAP Totaux(6)
Niveau S1										
Concentration Totale (mg/kg)	30	2	150	100	1	50	100	300	0,680	22,800

Tableau 14 : Niveaux relatifs aux éléments et composés traces de l'arrêté du 09/08/2006

➤ Gestion des sédiments à terre

Une fois les sédiments à terre et ne pouvant être remis à l'eau, ils sont considérés comme des déchets par la nomenclature. La norme NF EN 12457-2 impose des tests de lixiviation à l'eau déminéralisée afin de définir sa catégorie (I : dangereux, II : non-dangereux, III : inertes) pour la mise en stockage dans des sites d'enfouissement technique. Pour les sédiments de catégorie II, c'est-à-dire non-dangereux, plusieurs voies de valorisation sont possibles en génie civil, notamment dans le milieu routier comme sous-couches routières [Achour, 2013].

➤ Caractéristiques des sédiments

Les caractérisations chimiques et physiques effectuées selon les normes, ne se consacrent qu'aux éléments traces ainsi appelés mineurs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn), éléments présents en faibles quantités, sans prendre en compte les autres éléments chimiques représentant la majorité du matériau sédimentaire (Ca, Si, Al, Fe). Dans une démarche de développement durable, il serait intéressant de caractériser les éléments majeurs de ces matériaux hétérogènes pour trouver de nouvelles filières de valorisation pour ces déchets. Les sédiments peuvent intégrer des formulations comme constituants dans le cru d'un ciment à la place du calcaire et de l'argile, et ont plusieurs avantages :

- La composition minéralogique se rapproche des matières premières du ciment : Les sédiments possèdent une partie argileuse (contenant de la silice, de l'aluminium et du fer) qui se trouve être une matière première du ciment, ainsi que du calcaire (CaCO_3) et du sable (SiO_2)
- La matière organique ne pose aucun souci sur le matériau fini puisqu'elle est directement calcinée dans le four cimentier [Anger, 2014]
- Le phénomène de clinkerisation peut piéger les métaux lourds plus facilement que sous forme d'ajout dilué dans un ciment après cuisson [Gineys, 2011]. Ainsi les cimenteries peuvent valoriser des déchets contenant de grandes quantités d'éléments métalliques au sein du clinker et permettre un meilleur impact environnemental.

Aouad (2012) a montré qu'un cru intégrant 39,1% massique de sédiments fluviaux secs (Figure 5) provenant de la Scarpe dans le Pas-de-Calais a permis d'obtenir un ciment avec des résistances mécaniques sur cylindres de petites tailles ($12 \times 6 \text{ mm}^3$) similaires à un ciment CEMI Portland témoin voire même meilleures [Aouad, 2012].

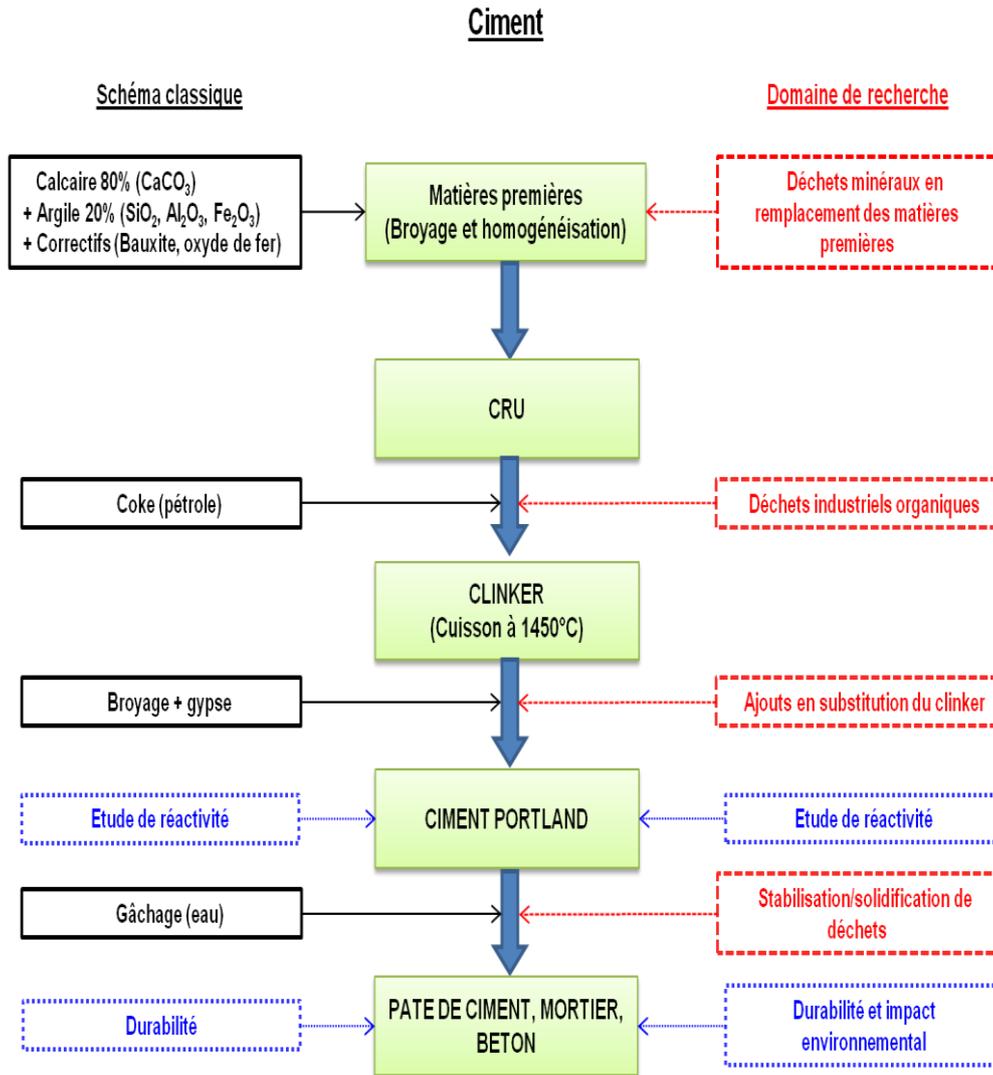


Figure 5 : Schéma des démarches de valorisation

II.4. Traitement au ciment pour la stabilisation/solidification

La seconde partie de la thèse traite de la stabilisation/solidification de sous-produits utilisés lors d'essais chez l'industriel. Une partie bibliographique est consacrée à la stabilisation/solidification d'éléments traces, éléments chimiques présents en faibles quantités mais pouvant présenter un risque de pollution pour l'environnement lors de lixiviations.

II.4.1. Stabilisation/solidification

La stabilisation et la solidification sont des applications à la fois chimiques et physiques dans le but de réduire les impacts potentiels sur l'environnement d'un déchet. La stabilisation/solidification par un liant hydraulique permet de fabriquer un matériau similaire à

un béton, où les granulats sont substitués par les déchets. La matrice formée est résistante et poreuse avec une forte concentration en alcalins et un pH élevé. La caractérisation du déchet traité consiste à évaluer la résistance du matériau sous l'action de l'eau dont notamment la solubilisation des polluants selon la norme NF EN 12457-2. Il s'agit d'un contrôle réglementaire sur les critères d'admission en installation de stockage inerte, non-dangereux ou dangereux. Les autres avantages sont la transformation des déchets en un solide plus facilement transportable et stockable ainsi que la diminution de la surface d'exposition à l'environnement pour les éléments traces.

II.4.1.1. Stabilisation

La stabilisation fait référence aux techniques qui permettent de réduire bio-chimiquement le potentiel dangereux d'un déchet en convertissant les contaminants sous une forme moins soluble, mobile ou toxique. La nature physique du déchet n'est pas nécessairement modifiée par la stabilisation [Peysson, 2005].

II.4.1.2. Solidification

La solidification concerne les techniques d'encapsulation du déchet, en formant un matériau solide, et n'implique pas nécessairement une interaction chimique entre les contaminants et les éléments solides. Le produit obtenu peut avoir une forme de monolithe, d'un matériau de type argileux, de particules granulaires ou sous d'autres formes physiques considérées comme solides [Peysson, 2005]. Elle peut être effectuée par des réactions chimiques entre le déchet et les agents de solidification ou par des procédés mécaniques. La migration des polluants est alors réduite par la réduction de la surface exposée à la lixiviation et/ou en imperméabilisant le déchet avec des matériaux de faible perméabilité.

II.4.2. Immobilisation des éléments traces dans un ciment Portland

Le ciment Portland est le matériau le plus utilisé pour la solidification/stabilisation de déchets. Ce liant possède une capacité à immobiliser un grand nombre d'éléments traces [Chateau, 2007]. Le traitement consiste à réaliser un matériau analogue à un béton dans lequel les déchets se substituent aux granulats. Les déchets à stabiliser/solidifier par un liant hydraulique sont nombreux : les cendres volantes [Freeman, 1995], les résidus d'incinération d'ordures ménagères [Cases, 1997], les boues de stations d'épurations, les déchets solides ou boues contenant les métaux lourds [Cheng, 1992], les sols contaminés. Les études de

stabilisation/solidification concernent essentiellement le piégeage des métaux lourds [Bishop, 1984] [Poon, 1986].

La précipitation de métaux lourds sous les conditions de stabilisation/solidification s'effectue en deux étapes. Premièrement, le métal précipite sous forme oxyde ou hydroxyde avec les conditions de pH élevé, puis dans un second temps il réagit chimiquement avec d'autres composés du ciment tels que le calcium, l'alumine, la silice, et les ions OH^- pour aboutir à une précipitation complète. Les réactions avec les composés prennent du temps pour se mettre en place, le potentiel d'immobilisation augmente avec le temps de cure [Glasser, 1994].

- Immobilisation dans les C-S-H

Cet hydrate est intéressant pour la stabilisation des éléments traces et fournit une grande surface de chimisorption. Le sujet du piégeage du chrome III, par exemple, n'est pas bien défini. Le chrome serait incorporé dans les hydrates et particulièrement dans les C-S-H pour Park [Park, 2000], et au contraire pour Kindness, le chrome n'aurait pas d'interaction avec les C-S-H [Kindness, 1994]. Quelques ions des éléments métalliques peuvent avoir une interaction avec les C-S-H par une simple substitution de surface avec les Ca^{2+} . Ils peuvent être remplacés par d'autres ions plus tard.

- Immobilisation dans la Portlandite

Les ions calcium de la Portlandite peuvent agir comme catalyseur pour la réaction de piégeage. Par exemple, le cadmium peut se combiner avec le calcium pour faciliter la substitution au sein de la Portlandite pour créer un composé double $\text{CdCa}(\text{OH})_4$. En présence des cations du ciment, il est possible de former des hydroxydes faiblement solubles comme $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ou $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [Glasser, 1992].

- Immobilisation dans l'Ettringite

L'Ettringite permet un important piégeage des éléments traces. Sa structure donne l'opportunité d'avoir de nombreuses substitutions anioniques sans perturber la stabilité de la phase à la place des sulfates de l'Ettringite. Des substitutions cationiques peuvent aussi intervenir remplaçant soit Al^{3+} ou Ca^{2+} dans la phase par d'autres cations comme Cr^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} [Peysson, 2005].

III. Conclusion du chapitre

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence les étapes de synthèse d'un ciment Portland ainsi que l'intérêt que la communauté scientifique et industrielle porte à la valorisation dans le milieu cimentier. Les liants hydrauliques ont fait l'objet de nombreuses études, allant de la substitution des matières premières minérales par des déchets minéraux dans le cru jusqu'à la fabrication de clinker valorisé.

La valorisation d'un déchet dans les filières ciment et béton peut être profitable tant sur le plan environnemental qu'économique. Seule une étude spécifique, impliquant la connaissance des déchets, notamment d'un point de vue environnemental, de ses opportunités d'utilisation, de la faisabilité industrielle de la transformation, du marché et de sa rentabilité, peut permettre d'aboutir à une solution durable. Le champ d'activité ouvert à ces pratiques dans le domaine des liants hydrauliques reste très vaste.

La valorisation dans le cru est une solution à mettre en place du moment que l'on connaît les caractéristiques chimiques et minéralogiques du matériau qui pourrait servir comme matière première. En effet, cela permet de confirmer son intégration ou non dans une formulation de ciment Portland ainsi que la proportion nécessaire à ajouter pour sa fabrication. Le procédé à haute température permet un meilleur piégeage des métaux lourds au sein même du réseau cristallin des anhydres selon des mécanismes de substitutions [Gineys, 2011] et peut être une meilleure alternative, dans certains cas, à l'immobilisation/stabilisation des éléments traces en tant qu'ajout du déchet dilué dans un ciment. Les éléments majeurs du déchet (Ca, Si, Al, Fe) deviennent un apport en matière pour la création des anhydres C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF .

D'un point de vue normatif, les spécifications données ne concernent que les produits finis pour un ciment mais rien n'est pris en compte pour les matières premières. Il n'existe aucune contrainte à utiliser un déchet ou un sous-produit dans un four cimentier, les restrictions sont justes propres à chaque cimenterie dans leurs cahiers des charges et dans la réglementation de l'entreprise. Actuellement, la norme EN NF 197-1 ne prend en compte que peu de déchets à valoriser dans un ciment et seulement en dilution dans un ciment après cuisson.

Il serait intéressant de caractériser des déchets ou sous-produits et de les référencer dans une base de données que les cimentiers pourraient utiliser pour leurs formulations. En effet, le but est de pouvoir valoriser des gisements proches d'une cimenterie en tant que ressource minérale et permettre une économie pour l'exploitation des carrières. De nouvelles formulations de cru de ciment avec des matériaux alternatifs pourraient voir le jour. Mais de nombreux essais

physiques, mécaniques, chimiques et géotechniques au laboratoire, sont encore à réaliser sur ces nouveaux matériaux et les différents liants de synthèse obtenus à partir de ceux-ci.

Ainsi l'objectif de cette thèse et pour ARF, est de démontrer la possibilité d'une synthèse de clinker à partir de sous-produits industriels (sciures calcaires, sédiments fluviaux, fines argilo-calcaires). Avant de pouvoir concevoir une formulation, la caractérisation de ceux-ci est indispensable. Le protocole mis en place au laboratoire est décrit dans les pages suivantes. Ensuite à partir de ces caractérisations, des formulations ont été réalisées à l'échelle laboratoire. Les meilleures formulations ont été cuites avec 5% de résidus de combustions en plus dans le four de ARF à l'échelle industrielle.

La stabilisation/solidification dans un ciment permet un traitement à bas coût pour les déchets industriels contenant des éléments traces dépassant les critères d'acceptation en ISDD. Elle permet également d'avoir des matériaux stabilisés durablement pour l'environnement.

Une étude de stabilisation/solidification dans un liant hydraulique a donc été menée sur les résidus de combustions afin de passer d'un déchet ne pouvant être stocké dans l'état à une éventualité de faire des blocs pouvant être acceptés au minimum en ISDD et au mieux en ISDI.

Le chapitre suivant décrira l'originalité de la thèse ainsi qu'une présentation de l'entreprise ARF et de son four où ont eu lieu des essais industriels pour la thèse.

Chapitre 2 : Objectifs et méthodologies

I. Cadre et originalités de la thèse

La thèse a pour objectif d'améliorer la gestion de déchets industriels ultimes soit par leurs valorisations ou par leur inertage. La solution choisie de valorisation est le développement de ciment à partir de ces déchets ultimes. Les déchets industriels ultimes sont souvent entreposés dans les centres de stockage sans aucune voie de valorisation avec les moyens techniques et économiques actuels. Les cimentiers ont l'habitude de valoriser des produits organiques comme les pneumatiques en remplacement des combustibles fossiles comme apports calorifiques lors de la cuisson apportant aussi un faible apport matière dans le cru avec les résidus de ces combustibles de substitution qui ne modifie pas les phases créées et les performances mécaniques du ciment. Pour les déchets inorganiques, quelques uns sont autorisés à être valorisés dans le ciment sur le produit fini en le diluant avec les déchets.

Une des originalités de la thèse est d'identifier et de caractériser de nouveaux sous-produits industriels, comme les sciures calcaires, les sédiments fluviaux et les fines argilo-calcaires [Beauvent, 2000], pouvant remplacer les matières premières principales nobles du ciment, c'est-à-dire le calcaire et l'argile. Des déchets inorganiques non utilisés pourraient devenir une bonne alternative aux carrières d'extraction de calcaire ou d'argile. De plus, les industriels pourraient fournir les sous-produits directement au cimentier. Ceci pourrait être un bénéfice dans les deux sens pour le cimentier et l'industriel.

Très peu de recherches ont porté sur la valorisation des sous-produits dans le cru cimentier avant cuisson. La voie de la stabilisation/solidification a été la plus favorisée pour l'élimination en stockage. Pourtant, la synthèse de ciment à base de sous-produits minéraux introduits directement comme matières premières pourraient être une voie d'avenir privilégiant la valorisation à l'élimination.

Ainsi la thèse se porte sur la possibilité de faire une synthèse de ciment à base de sous-produits dans le cru. Le clinker devra comporter les 4 phases principales d'un ciment Portland classique.

Un autre objectif pour ARF est de valoriser les résidus de combustion provenant de l'élimination dans leur four des plastiques et tissus souillés. Ces résidus apportent une valorisation matières et les éléments traces qu'ils contiennent peuvent être piégés lors d'une synthèse de ciment. La société ARF calcine des déchets organiques souillés dans leur four agréé par l'Etat récupérant les fumées et fines à l'aide de filtres. Les résidus de combustion sont ce qu'il reste du processus. Le four permet comme dans le cas des ciments une calcination mais sans valorisation des déchets, activité principale d'élimination des déchets pour ARF. L'intérêt de la thèse est de permettre de valoriser ses résidus de combustion avec les crus à base de sous-produits industriels et les tester à l'échelle pilote dans le four de ARF. Avec ces déchets organiques souillés, il sera intégré des

sous-produits inorganiques pour permettre une valorisation en un produit fini, un ciment, au lieu d'une élimination.

En parallèle, les résidus de combustion, que produit habituellement ARF, dépassent les seuils des éléments traces lors de la lixiviation suivant la norme européenne NF EN 12457-2 pour la mise en installation de déchets dangereux. L'intérêt économique est de trouver une méthode de stabilisation/solidification par liants hydrauliques afin de déclasser le déchet traité. Cela permet d'étudier l'impact des résidus de combustion lors de la calcination dans le cru et son impact comme substitution de granulat dans un mortier lors d'une phase de stabilisation/solidification par un ciment commercial.

II. Structuration du travail

Les résultats de la thèse seront présentés dans deux chapitres différents (Figure 6).

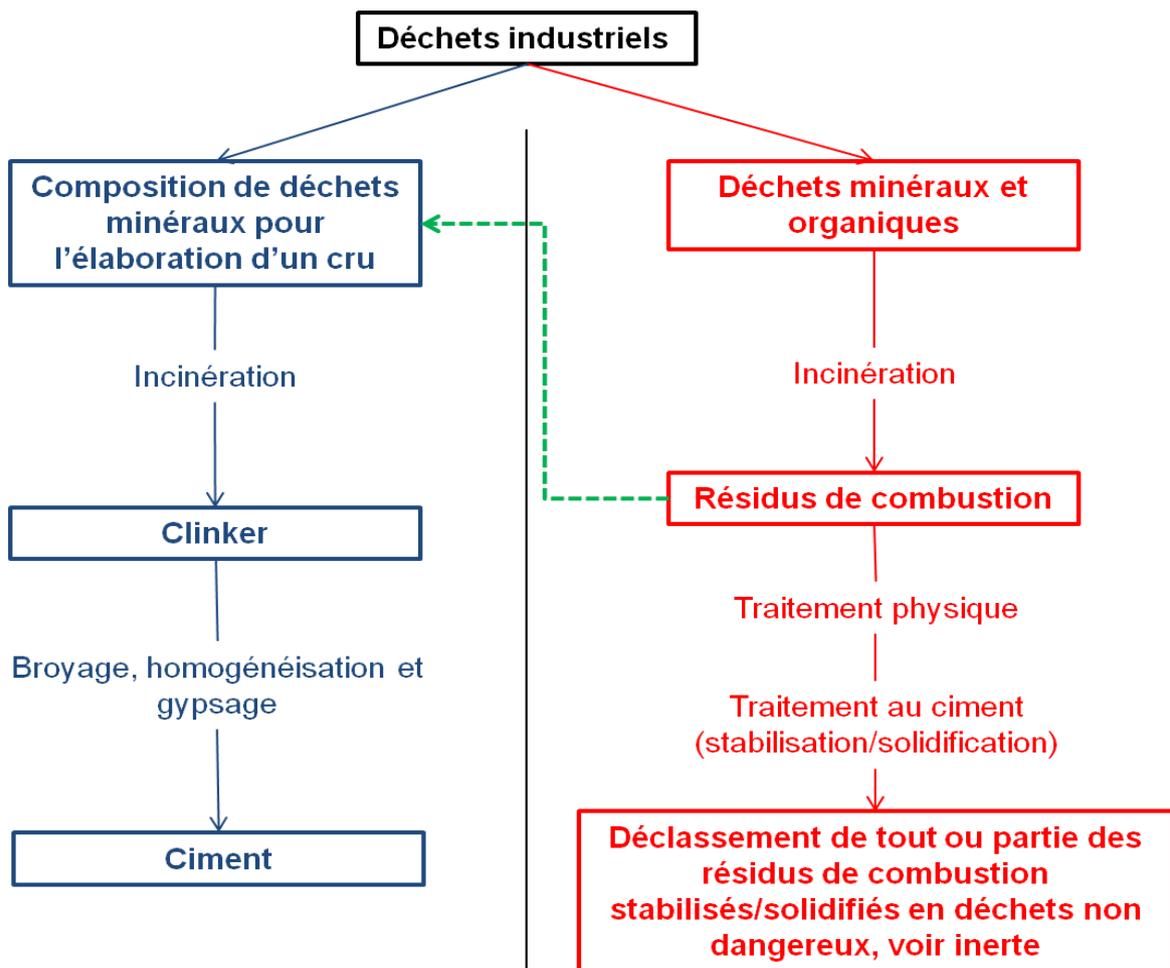


Figure 6 : Présentation des deux axes d'étude

La première partie du chapitre suivant, portera sur la valorisation de déchets minéraux en substitution des matières premières pour la fabrication d'un ciment Portland. Les résidus de combustion provenant des combustibles souillés incinérés habituellement à blanc sans autre matière minérale ont été ajoutés au cru lors des essais industriels chez ARF pour une double valorisation.

Le dernier chapitre est la stabilisation/solidification par un liant commercial des résidus de combustion issus de la calcination de matières organiques souillés dans le four de ARF pour permettre de déclasser le déchet pour sa mise en stockage en installation non-dangereuse ou inerte.

Le premier axe portera sur la caractérisation de sous-produits rentrant dans la composition d'un cru cimentier. Le protocole de caractérisation des déchets et des clinkers à l'échelle laboratoire de synthèse est présenté dans le chapitre suivant. L'objectif de cet axe est de n'utiliser que les sous-produits sans ajout de matières nobles pour l'élaboration des formulations. Les phases minérales des différents sous-produits rentrant dans le cru d'un ciment se décomposent en oxydes élémentaires pour se recombinaient en phases cimentaires à haute température. La composition chimique des formulations est directement ciblée pour obtenir un cru de ciment Portland. Les déchets deviennent alors des produits finis pouvant avoir une plus-value. Après chaque synthèse de clinker, celui-ci est analysé pour voir si les 4 phases d'un ciment Portland sont bien présentes et l'analyse chimique permet de vérifier si la composition chimique ciblée en théorie est la même après cuisson. Le produit de cuisson est broyé pour devenir un clinker Portland et testé au niveau mécanique (Figure 7).

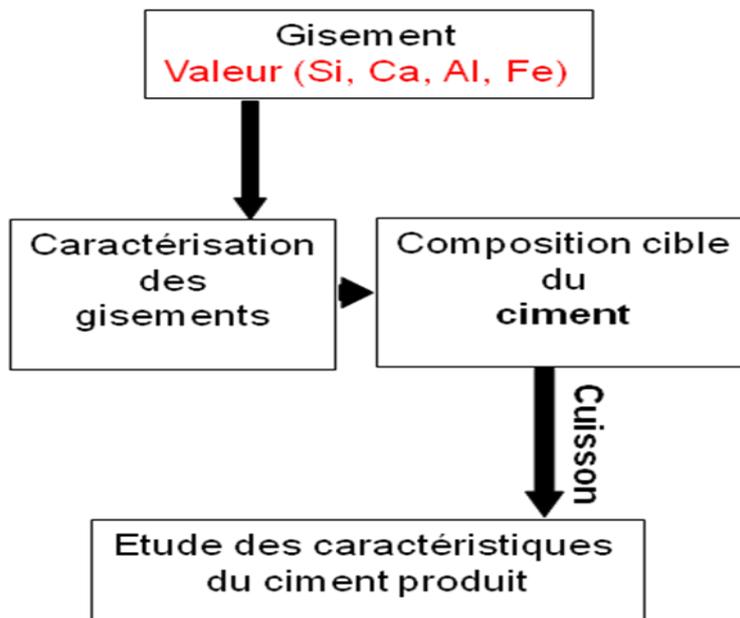


Figure 7 : Approche sur la synthèse de ciment à base de sous-produits

La meilleure formulation à l'échelle laboratoire a été synthétisée en plus grande quantité. Elle a été comparée à un ciment commercial EQIOM en mesurant les résistances mécaniques à différentes échéances, ainsi qu'en réalisant une lixiviation sur mortier 4X4X16cm³ à 28 jours pour vérifier l'impact environnemental vis-à-vis des seuils d'acceptation en installations de déchets ultimes.

Le deuxième axe étudie également les résidus de combustion préalablement incinérés seuls dans le four de ARF sans ajout d'autres sous-produits. Ils sont issus de l'activité d'élimination de l'entreprise ARF. Actuellement, ils représentent un coût énorme pour la mise en stockage. Un traitement de stabilisation/solidification par liant hydraulique a été choisi pour déclasser ces déchets. La stabilisation/solidification par le ciment Portland est le procédé à moindre coût pour ce traitement. Les résidus ont été caractérisés puis un fractionnement granulométrique a été choisi pour séparer des fractions moins concentrées en polluants afin de réduire l'impact environnemental du déchet entier et de le déclasser en déchet non-dangereux ou en déchet inerte. Des essais de résistances et de lixiviations sont réalisés pour valider le protocole.

Les deux axes ont dans leurs études les résidus de combustion, un sous-produit que ARF voudrait soit éliminer soit valoriser. La valorisation dans le cru cimentier de certains sous-produits et de résidus provenant des combustibles de substitution pourrait devenir une alternative importante pour faire de la place en installation de stockage et réduire l'extraction des matières nobles.

III. Présentation du site industriel ARF - Modèle pour le travail de recherche

III.1. Mode de fonctionnement de la société Flamme

ARF est une société du groupe Flamme créée en 1984 pour assurer la collecte de déchets industriels dangereux [ARF, 2016]. Elle s'est dotée progressivement d'unités de traitement en région des Hauts-de-France. Le groupe Flamme est présent dans les principaux domaines liés aux déchets et à l'environnement, de la production à la valorisation finale des déchets. L'entreprise et ses filiales sont situées sur 6 sites en France :

- PICALET transport (Gondécourt 59147) spécialisé pour le transport public de marchandises et de déchets industriels - SHL qui est également un centre de régénération des huiles usagées, traitement des eaux polluées et d'épuration des fluides caloporteurs et d'huiles minérales, valorisation thermique et la reformulation aux spécifications techniques
- ARF (Saint Remy du Nord 59330) est un centre de transit, regroupement et prétraitement de déchets industriels avec la certification ISO 9001
- D.E.M. (Chauny 02300) est un centre de traitement de déchets industriels et des aérosols avec valorisation énergétique et matière
- DUBOURGET services (Balagny-sur-Therain 60250) est une société de nettoyage industriel, d'assainissement et de collecte de déchets industriels
- ARFP (Passel, 60400) est un centre de recyclage des matières et déchets plastiques
- ARF (Vendeuil 02800) est le centre de prétraitement et de traitement de déchets industriels par incinération avec valorisation énergétique. Le site de Vendeuil a été le lieu pour les campagnes industrielles à l'échelle pilote permettant les tests de cuisson des crus à base de sous-produits.

L'objectif de la société est la valorisation des déchets industriels en assurant la collecte et le traitement par valorisation énergétique et matières. L'ensemble des unités de traitement ont une capacité de 340000 tonnes/an [ARF, 2016].

III.2. Le site ARF de Vendeuil, lieu des essais industriels

La société ARF à Vendeuil possède un four régi par un arrêté préfectoral du 19/12/2013 qui autorise une activité de prétraitement, regroupement, transit et traitement par incinération de déchets dangereux.

Les déchets réceptionnés sont de natures différentes [ARF, 2016] :

- Déchets liquides : il s'agit de résidus d'hydrocarbures, de goudrons, de solvants aromatiques et aliphatiques (xylène, toluène, alcool) et eaux souillées.
- Déchets solides : Il s'agit des Résidus Solides Combustibles (RSC) et minéraux de substitution. Les RSC sont préparés à Saint Rémy du Nord à partir de déchets de peintures, résines, solides imprégnés, emballages souillés qui subissent des opérations de cisailage, broyage, déferrailage, criblage et d'apport de sciures. Ces Résidus Solides Combustibles, une fois calcinés, donneront des résidus de combustion à la sortie du four.

ARF a une procédure de prise en charge des déchets, avec des contrôles à la réception et des critères d'acceptation, qui permettent de vérifier les critères de l'arrêté préfectoral du site de Vendeuil.

La quantité de déchets réceptionnés sur le site en 2014 était de 77 460, 09 tonnes dont la proportion était de 17% pour les déchets non-dangereux et de 83% pour les déchets dangereux. ARF a produit comme déchets issus de son four 6005,78 tonnes de déchets en 2014 dont des mâchefers et résidus de combustion, des résidus d'épuration des fumées dit REF ainsi que des co-produits de cuisson (cuisson des minéraux de substitution provenant d'un essai industriel sur les formulations testés avant au laboratoire à base de sous-produits industriels), et des cendres sous-chaudières provenant de la chaudière et de la chambre de post-combustion du four permettant la valorisation énergétique de la chaleur récupérée par échangeur air-eau.

Les déchets du four sont stockés dans des silos et sont ensuite traités en centre d'enfouissement technique de classe I ou dangereux avec stabilisation par liant hydraulique et enfouissement. Certains déchets produits par le four ont un coût pour l'entreprise pour son stockage en installation.

III.3. Fonctionnement du four

Certains déchets liquides et solides vont alimenter la flamme du four. Certains déchets possèdent un haut-pouvoir calorifique permettant d'alimenter le four. Les résidus solides combustibles peuvent alimenter également la flamme et vont produire des résidus de combustion en sortie du four ainsi que des cendres issues de la récupération des fumées. Lors des essais industriels, des résidus solides combustibles ont été ajoutés avec le cru à base de sous-produits à l'entrée du four comme combustibles secondaires. Les produits de cuissons ou résidus sont stockés en silo après la calcination.

III.4. Limite de fonctionnement pour la fabrication du ciment

La température du four chez ARF est une limite à la synthèse d'un clinker à l'échelle pilote. La flamme du four atteignant au maximum 1100°C, la formation des 4 phases du clinker n'a pas lieu. En dessous de 1300°C, le C₂S formé et la chaux restante ne peuvent réagir pour former le C₃S, la phase la plus réactive au jeune âge pour le ciment. Un ciment avec 3 phases C₂S en grande majorité, C₃A et C₄AF peut être cuit à cette température. Le ciment est appelé bélitique et sa réactivité est lente par rapport à un ciment Portland. Le C₂S, avec sa réactivité lente donne des résistances sur le plus long terme, ce qui induit une prise plus tardive du liant. Cependant cette réactivité tardive peut trouver son utilité dans certaines applications pour la fabrication de sous-couches routières par exemple.

Une utilité de cette synthèse de ciment bélitique est qu'il possède la même composition qu'un ciment Portland classique et pourrait être cuit à 1450°C chez un cimentier. ARF n'a pas de limitation de rejet en CO₂ dans leur four agrémenté par l'Etat et peut décarbonater les matières premières minérales pour les cimentiers.

IV. Conclusion du chapitre

Les objectifs et la méthodologie des deux axes permettent de mieux définir l'approche et les travaux effectués dans les deux chapitres suivants. Le prochain chapitre étudie la possibilité d'utiliser des sous-produits industriels dans le cru d'un cimentier en substitution des matières premières pour la fabrication d'un ciment. Les formulations ont été testées au laboratoire et à l'échelle industrielle.

Chapitre 3 : Synthèse de ciment à l'échelle laboratoire vers une production industrielle

I. Protocole

La première partie du chapitre présente les appareils et la méthodologie mise en place au laboratoire pour la caractérisation des matériaux et la synthèse de ciment.

I.1. Matériels et méthodes

La transposition de synthèse de ciment utilisée au niveau industriel vers le laboratoire n'est pas chose aisée du fait notamment des effets d'échelle. La méthode de caractérisation et de synthèse d'un ciment Portland a été mise en place par les enseignants-chercheurs, les techniciens, doctorants, stagiaires et moi-même. Cette partie décrit le protocole mis en place au sein du laboratoire Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai.

I.2. Préparation des matières premières

La réception par l'entreprise ARF des déchets se fait dans des bidons hermétiquement fermés. Ils sont stockés au sein du laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai.

I.2.1. Caractérisation des sous-produits

La première étape pour caractériser le matériau est de le sécher. Le matériau est donc mis à l'étuve à 105°C pendant 24h puis calciné à 1050°C pendant une heure, température permettant de décarbonater les sous-produits, pour connaître sa perte au feu à haute température. La caractérisation de la composition chimique se fait par essai de Fluorescence X qui nécessite que l'échantillon soit chauffé à 950°C pour la mise sous forme de perle. La méthodologie de la perle permet de rendre homogène un matériau hétérogène. La DRX (analyse des phases cristallines) nécessite que l'échantillon soit sous forme de pastille. Pour ce faire, le broyage des matériaux s'effectue à l'aide du cyclobroyeur à 700 rpm.

I.2.2. Choix des formulations

Les caractérisations obtenues sur les déchets sont transmises à ARF, qui possède une banque de données sur l'ensemble déchets analysés. Si le gisement est viable d'un point de vue quantité et économique, ARF donne la permission de faire des formulations avec le sous-produit. A partir de

la caractérisation des déchets, une formulation est proposée. Celle-ci est obtenue grâce aux formules de Bogue. Les équations de Bogue permettent, à partir de la composition chimique des sous-produits, de fournir des pourcentages théoriques si on réalise une synthèse à 1450°C d'un ciment Portland [Bogue, 1952]. Dans le cas de la synthèse d'un ciment bélitique dans les conditions du laboratoire, la composition chimique est identique au ciment Portland. Une cuisson à 1450°C du produit de cuisson à 1100°C donnerait les 4 phases minéralogiques calculées par les formules de Bogue.

I.2.3. Préparation du cru

Le mélange fut broyé au cyclobroyeur pour garantir l'homogénéité. Une barbotine a ensuite été préparée en ajoutant suffisamment d'eau et en malaxant à l'aide du malaxeur à pâle pendant 10 minutes puis en le passant aux ultrasons pendant une minute avant de le malaxer une dernière fois à l'aide du malaxeur à pâle pendant 10 minutes. Cette technique a été choisie pour que l'eau ajoutée en quantité suffisante permette de faciliter le mélange des composés solides. Le mélange a été séché à 250°C dans le four pour enlever l'eau.

Un dernier broyage grossier est effectué dans un mortier en agate, afin de décolmater la formulation préalablement séchée au four. Pour avoir une meilleure réaction lors de la cuisson, les dimensions des pastilles utilisées dans ce cas sont de 40 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur (Figure 8). On pastille à 30 kN à la presse manuelle (Figure 9).



Figure 8 : Pastilles avant (à gauche) et après cuisson à 1450°C (à droite)

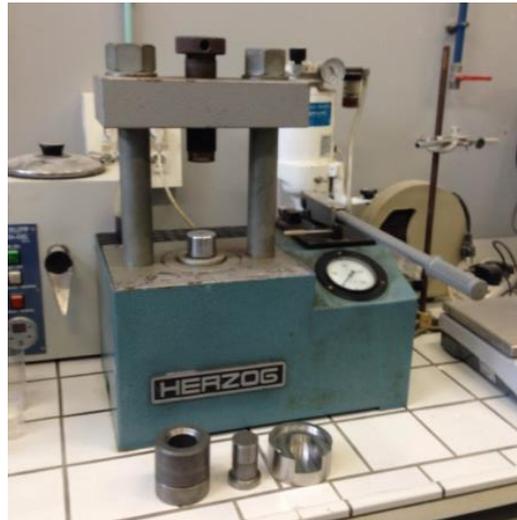


Figure 9 : Presse pour le pastillage

I.3. Clinker et ciment

I.3.1. Préparation du clinker

Les pastilles sont ensuite insérées dans des creusets en alumine dans un four de type Carbolite avec chargement par le bas pouvant atteindre une température maximale de 1800°C. Le cycle utilisé est décrit dans la figure (Figure 10). Les paliers de températures correspondent à la cuisson d'un ciment Portland à 1450°C ou d'un ciment bélitique à 1100°C comme dans les conditions chez l'industriel ARF.

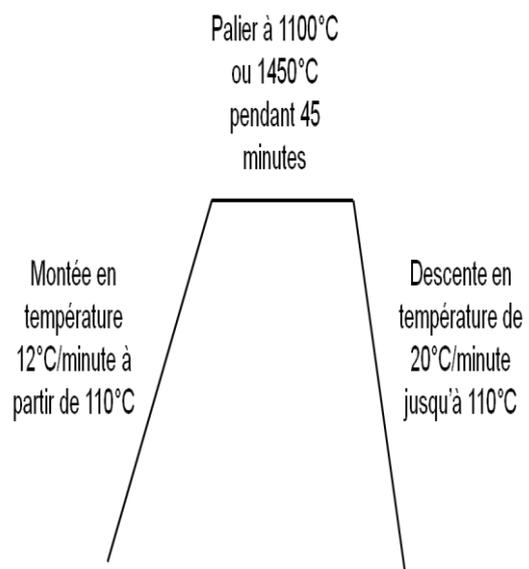


Figure 10 : Four de type Carbolite avec chargement par le bas et cycle utilisé

I.3.2. Caractérisation du clinker

La qualité du clinker sorti du four peut être évaluée par l'observation de ses phases minéralogiques et de sa composition chimique.

Ainsi, la diffraction par rayons X (DRX) permet de connaître la nature des phases formées (Annexe 1).

La Fluorescence des rayons X (FX) est utilisée pour analyser la composition chimique des matériaux. Le principe est de venir exciter un échantillon avec un rayonnement X standard. Lorsque les éléments chimiques passent de l'état excité à l'état de repos, des rayonnements sont émis par ceux-ci avec des longueurs d'ondes caractéristiques pour chaque élément. Ceci permet d'identifier les différents éléments grâce aux niveaux d'énergies qui leurs sont propres.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'analyse des phases à l'échelle nanométrique pour évaluer la nature et la taille des grains, l'homogénéité dans le clinker et la qualité de la cuisson. Le principe consiste à envoyer un faisceau très fin d'électrons qui balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur.

I.3.3. Broyage et homogénéisation du clinker

A la sortie du four, les pastilles sont broyées jusqu'à avoir la bonne surface spécifique (4000 cm²/g) pour avoir une réactivité optimale du clinker lors du gâchage et pour respecter la norme européenne NF EN 196-6. La finesse a été vérifiée en mesurant la surface spécifique de Blaine (Annexe 2).

I.3.4. Gypsage

La dernière étape de fabrication du ciment 100% déchet en laboratoire a consisté à déterminer la teneur optimale en gypse à ajouter au clinker afin de contrôler efficacement la réactivité du C₃A et de favoriser ainsi l'hydratation du C₃S. La quantité de gypse à ajouter correspond à un rapport SO₃/Al₂O₃=0,8 pour les conditions du laboratoire. Pour avoir un ciment homogène, le clinker et le gypse sont mélangés dans le cyclobroyeur pendant 5 secondes.

I.3.5. Préparation de l'échantillon à la lixiviation

Les éprouvettes de mortier doivent avoir une hydratation de 28 jours avant essai de lixiviation. Les éprouvettes ont été concassées et tamisées à l'aide d'un tamis 4 mm pour respecter la norme européenne NF EN 12457-2. L'échantillon sous eau a été mis sous agitation pendant 24h à température ambiante avant filtration conformément à la norme. La teneur en eau du ciment a été calculée pour prendre en compte la quantité d'eau déjà existante et respecter le rapport L/S = 10.

La filtration s'effectue via un montage de filtre sous vide à l'aide d'une pompe permettant de recueillir le liquide qui sera analysé par ICP/AES (Annexe 3).

I.3.6. Etude de réactivité sur pâte de ciment

La calorimétrie permet de mesurer le flux de chaleur libéré par la réaction. L'eau est rajoutée au clinker avec un rapport E/C de 0,5 pour la calorimétrie.

La pâte de ciment est un matériau viscoélastique qui évolue rapidement d'un comportement de type liquide vers un comportement de type solide. Pour déterminer ce comportement au cours du temps après la prise de ce ciment, la confection de micro-éprouvettes de type 1x1x1cm³ [NF EN ISO 9917-1, 2008] est nécessaire avec un E/C de 0,45. La quantité de ciment de synthèse étant d'une centaine de grammes par formulation, les micro-éprouvettes ont été le premier moyen de vérifier les résistances sur des petites tailles. Les résistances mécaniques sont mesurées à différentes échéances à l'aide d'une presse. En parallèle, un arrêt d'hydratation à l'isopropanol [Collier, 2008] sur ces éprouvettes cassées peut apporter un renseignement en DRX et MEB sur l'évolution des phases cristallisées au cours du temps.

I.4. Déchets et formulations testés

I.4.1. Déchets ou sous-produits testés

Sur l'ensemble des déchets proposés par ARF, quatre ont été testés en laboratoire (Tableau 15). Les caractérisations ont été ajoutées à la banque de données que possède ARF sur ses gisements. Certains déchets avaient déjà été caractérisés avant la thèse, mais des nouvelles caractérisations ont été faites par fluorescence X sur perle sur les nouveaux lots reçus au laboratoire pour éviter des écarts au niveau des pourcentages massiques des divers éléments majeurs (Ca, Si, Al, Fe).

Type de déchet ou sous-produit
Sciures de calcaire
Sédiments fluviaux du Nord de VNF
Fines Argilo-calcaires, carrières du Boulonnais
Cendres de charbon de EDF

Tableau 15 : Types de déchets ou sous-produits étudiés

I.4.2. Caractérisations des sous-produits

Les quatre sous-produits ont été caractérisés au laboratoire de l'école des Mines de Douai et ajoutés à la base de données des déchets d'ARF.

I.4.2.1. Pertes au feu

Les échantillons ont été calcinés à 1050°C pendant une heure. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous (Tableau 16). Au début des premières caractérisations, la calcination se faisait à 550°C selon la norme NF EN 12879, mais celle-ci ne se concentre que sur la calcination de la matière organique et non sur la décarbonatation totale du matériau (dégagement de CO₂) intervenant à partir de 700°C pour le calcaire. Par exemple, la perte au feu des fines argilo-calcaires est de 2,68% à 550°C contre 35,12% à 1050°C. Cela pouvait engendrer de gros soucis lors des formulations de ciment à 1450°C.

Echantillons	Sciures de calcaire	Sédiments fluviaux	Fines argilo-calcaires	Cendre de Charbon
PAF (%)	42,02	12,00	35,12	11,34

Tableau 16 : Pertes au feu des déchets à 1050°C

I.4.2.2. Fluorescence X sur perle

La FX a été réalisée sur des perles fabriquées par fusion alcaline. La composition chimique est alors présentée sous forme oxydes. Les résultats d'analyse par fluorescence X sur échantillons calcinés sont répertoriés dans le tableau ci-dessous. A noter que la mention « Traces » est équivalente à une concentration comprise entre 0,1 et 0,01% détectés par la FX (différent

d'éléments traces) et la mention « ND » est équivalente à une concentration inférieure à 0,01% (Tableau 17). Les sciures de calcaires ont une grande concentration en CaO (89,7%). Il est un excellent candidat pour remplacer une partie du calcaire des matières nobles. Les fines argilo-calcaires des carrières du boulonnais peuvent remplacer une partie du calcaire et de la silice et possèdent un bon apport en aluminium et fer. Les sédiments fluviaux de VNF sont composés en grande partie de silice mais avec peu d'aluminium et fer. Le sous-produit «cendres de charbon de EDF» présente une concentration élevée en aluminium et en fer. Ces compositions chimiques ont servi pour les formulations de synthèse de ciments à base de sous-produits.

	Sciures calcaires	Sédiments Fluviaux	Fines Argilo-	Cendres de charbon
CaO	89,7	10,5	56,5	2,9
SiO₂	6,3	75,3	25,5	56,0
Al₂O₃	0,8	6,6	9,5	25,0
Fe₂O₃	0,6	3,0	3,9	9,3
MgO	1,06	0,5	1,8	1,0
K₂O	0,2	1,7	1,3	2,4
SO₃	0,2	0,05	Traces	ND
TiO₂	ND	0,7	0,6	1,0
MnO	ND	Traces	Traces	0,2
CuO	Traces	Traces	Traces	Traces
ZnO	ND	Traces	Traces	Traces
SrO	0,1	Traces	Traces	0,1
ZrO₂	Traces	0,1	Traces	ND
Na₂O	ND	0,76	ND	0,6
P₂O₅	ND	0,3	ND	1,0
Cr₂O₃	ND	Traces	ND	Traces
NiO	ND	ND	ND	Traces
BaO	Nd	ND	ND	0,2
Total	98,9	99,5	99,1	99,7

Tableau 17 : Composition chimique des sous-produits ou déchets en pourcentages massiques

I.4.2.3. Composition minéralogique par diffraction des rayons X

La composition des phases minéralogiques des sous-produits a été déterminée sur des matériaux séchés et broyés (Figure 11, 12, 13 et 14). Le calcium et le silicium dans les quatre échantillons sont majoritairement et respectivement présents sous la forme de calcite CaCO_3 et quartz SiO_2 .

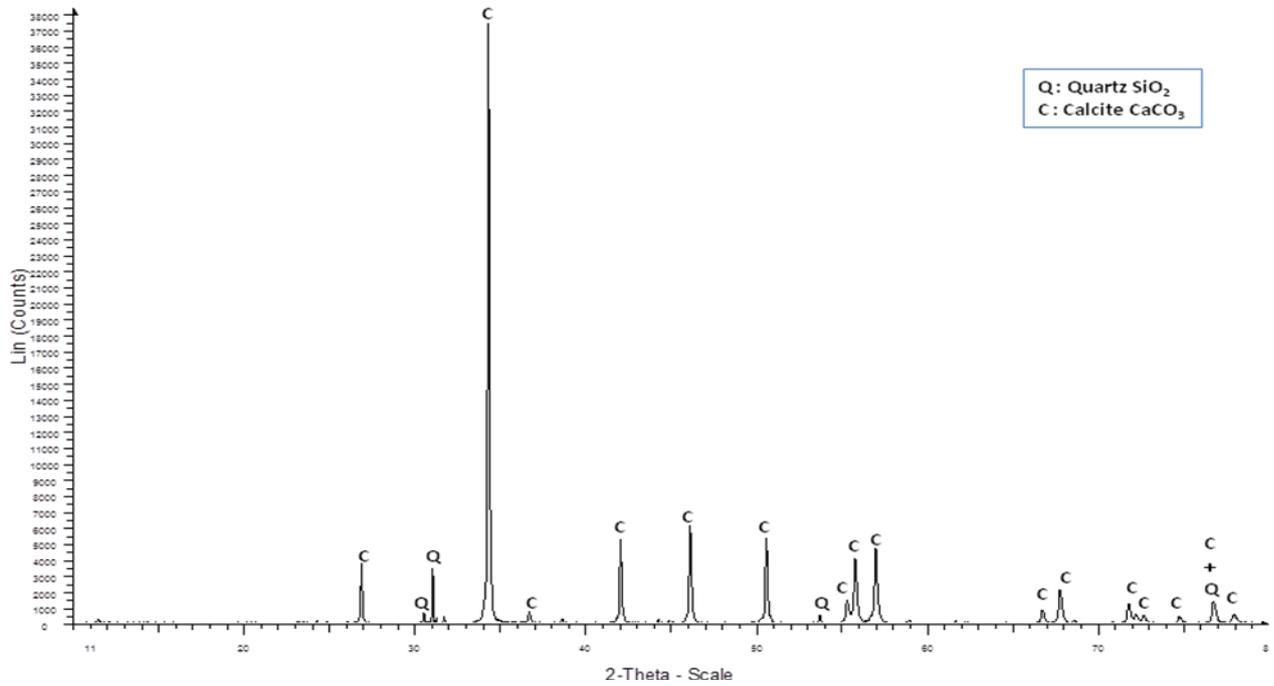


Figure 11 : Diffractogramme des sciures de calcaire

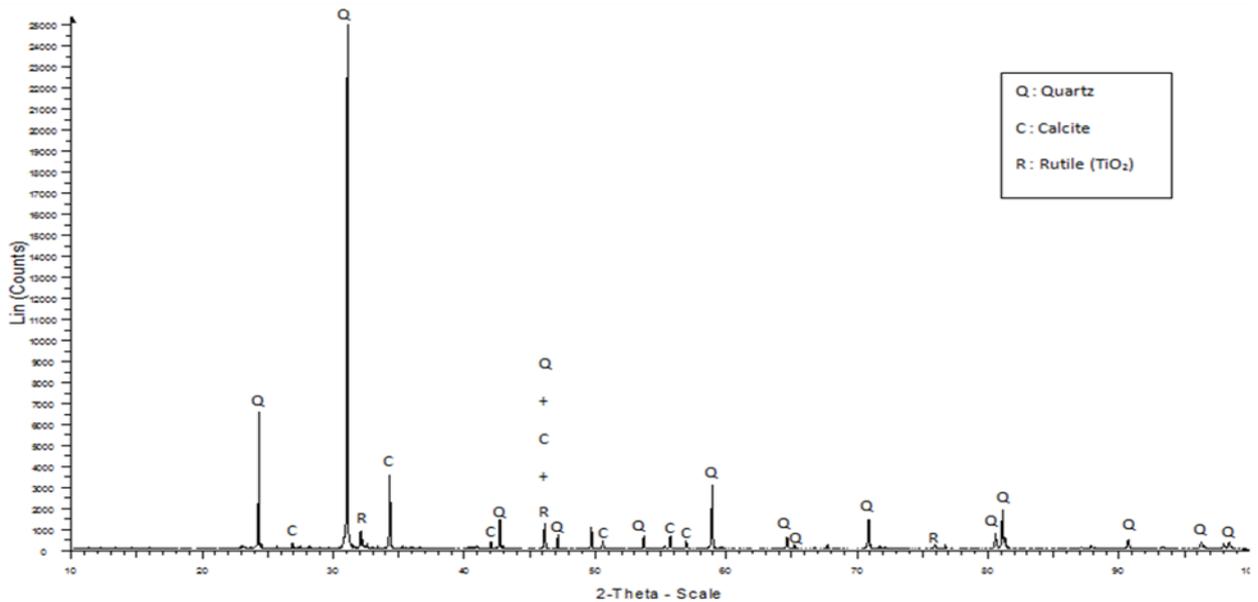


Figure 12 : Diffractogramme des sédiments fluviaux de VNF

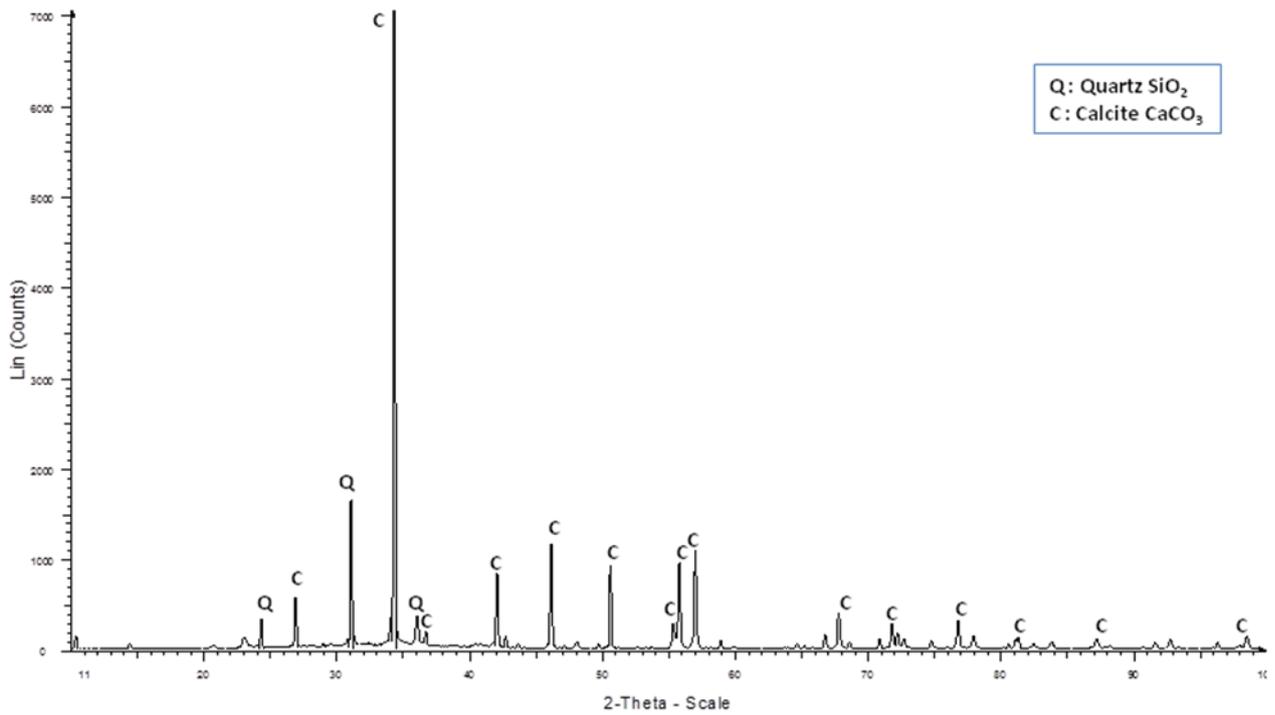


Figure 13 : Diffractogramme des Fines Argilo-Calcaires

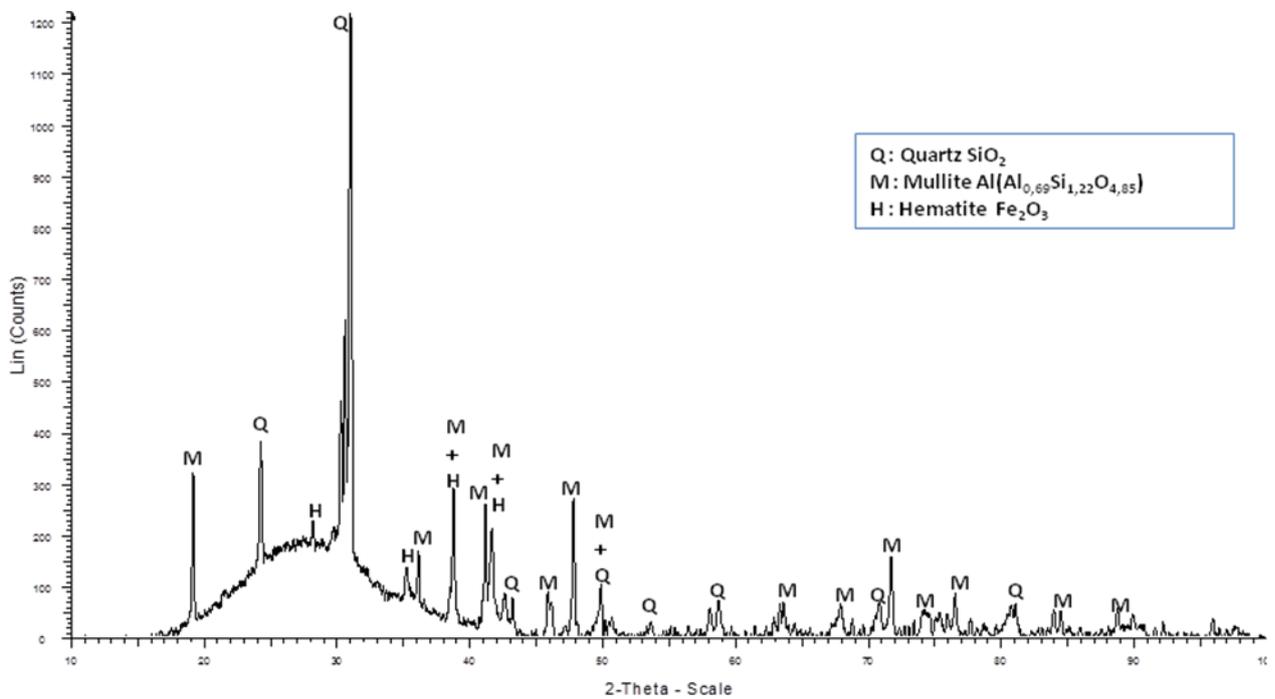


Figure 14 : Diffractogramme des cendres de charbon de EDF

I.5. Pré-études de formulations

Sept formulations ont été testées au sein du laboratoire lors d'une pré-étude pour sélectionner les formulations prometteuses. Les sous-produits ont été formulés de manière à obtenir la composition en calcaire et silice d'un ciment Portland à partir des formules de Bogue (Tableau 18). La dénomination MR correspond au nom de l'essai effectué en laboratoire et le chiffre désigne le numéro de l'essai. L'ajout des résidus de combustion en plus dans les formulations MR6 et MR7 a été testé au laboratoire dans le cadre des conditions de l'industriel.

	Sciures calcaires	Fines argilo-calcaires	Sédiments Fluviaux	Cendres de charbon	Ajout de 5 % massique de résidus de combustion
MR1	25%	75%	/	/	Non
MR2	70%	/	/	30%	Non
MR3	30%	70%	/	/	Non
MR4	80%	/	20%	/	Non
MR5	35%	65%	/	/	Non
MR6	80%	/	20%	/	Oui
MR7	35%	65%	/	/	Oui

Tableau 18 : Formulations testées au laboratoire

Les formulations ont été retenues au niveau de la réactivité et synthèse des 4 phases majeures d'un clinker en DRX et selon les calculs de Bogues, comme les meilleures dans les conditions du laboratoire et dans les conditions de l'industriel (Tableau 19).

Meilleures formulations dans les conditions du laboratoire	MR4 80% Sciures Calcaires + 20% Sédiments fluviaux de VNF
	MR5 35% Sciures Calcaires + 65% Fines Argilo-Calcaires du boulonnais
Meilleures formulations dans les conditions de l'industriel (ajout de 5% massique de résidus de combustion venant des combustibles secondaires en plus de la formulation)	MR6 80% Sciures Calcaires + 20% Sédiments fluviaux de VNF sans broyer ni sécher les déchets + ajout de résidus de combustion
	MR7 35% Sciures Calcaires + 65% Fines Argilo-Calcaires du boulonnais sans broyer ni sécher les déchets + ajout de résidus de combustion

Tableau 19 : Meilleures formulations retenues dans les conditions du laboratoire et de l'industriel

II. Formulations testées au laboratoire

Cette partie présente les formulations bi-produits MR4 et MR5 testées au sein du laboratoire de l'école des Mines de Douai.

II.1. Elaboration des formulations bi-produits

Les formulations prennent en compte les pourcentages sur des matériaux secs, ayant subi une perte de leurs teneurs en eau après passage à l'étuve à 105°C durant 24h.

Deux formulations ont été retenues :

- **MR4 : 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux**
- **MR5 : 35% calcaire + 65% FAC**

La préparation a été effectuée avec des matériaux secs et broyés.

Les étapes de préparation des échantillons dans le laboratoire ont été les suivantes :

- Pesées des échantillons secs
- Mélange au malaxeur à pâles avec de l'eau déminéralisée pour plus d'homogénéité
- Séchage au four à 250°C pendant une heure
- Cuisson dans le four à 1450°C durant 45 minutes

II.1.1. Composition chimique des clinkers bi-produits

Les analyses FX ont été réalisées sur perle. Les résultats d'analyse par fluorescence X sur échantillons calcinés sont répertoriés dans le tableau (Tableau 20).

	MR4 : Calcaire + sédiments fluviaux	MR5 : Calcaire + FAC
CaO	67,2	66,1
SiO₂	26,6	20,8
Al₂O₃	2,8	7,4
Fe₂O₃	1,2	2,5
MgO	1,0	1,7
K₂O	0,2	0,5
SO₃	Traces	Traces
TiO₂	0,2	0,4
ZnO	Traces	ND
SrO	0,1	Traces
ZrO₂	Traces	Traces
Cr₂O₃	ND	Traces
Total	99,2	99,3

Tableau 20 : Composition chimique des clinkers MR4 et MR5 en pourcentages massiques

II.1.2. Composition minéralogique du clinker MR4 « calcaire + sédiments fluviaux »

Le diffractogramme montre la minéralogie du produit de cuisson MR4 à 1450°C (Figure 15).

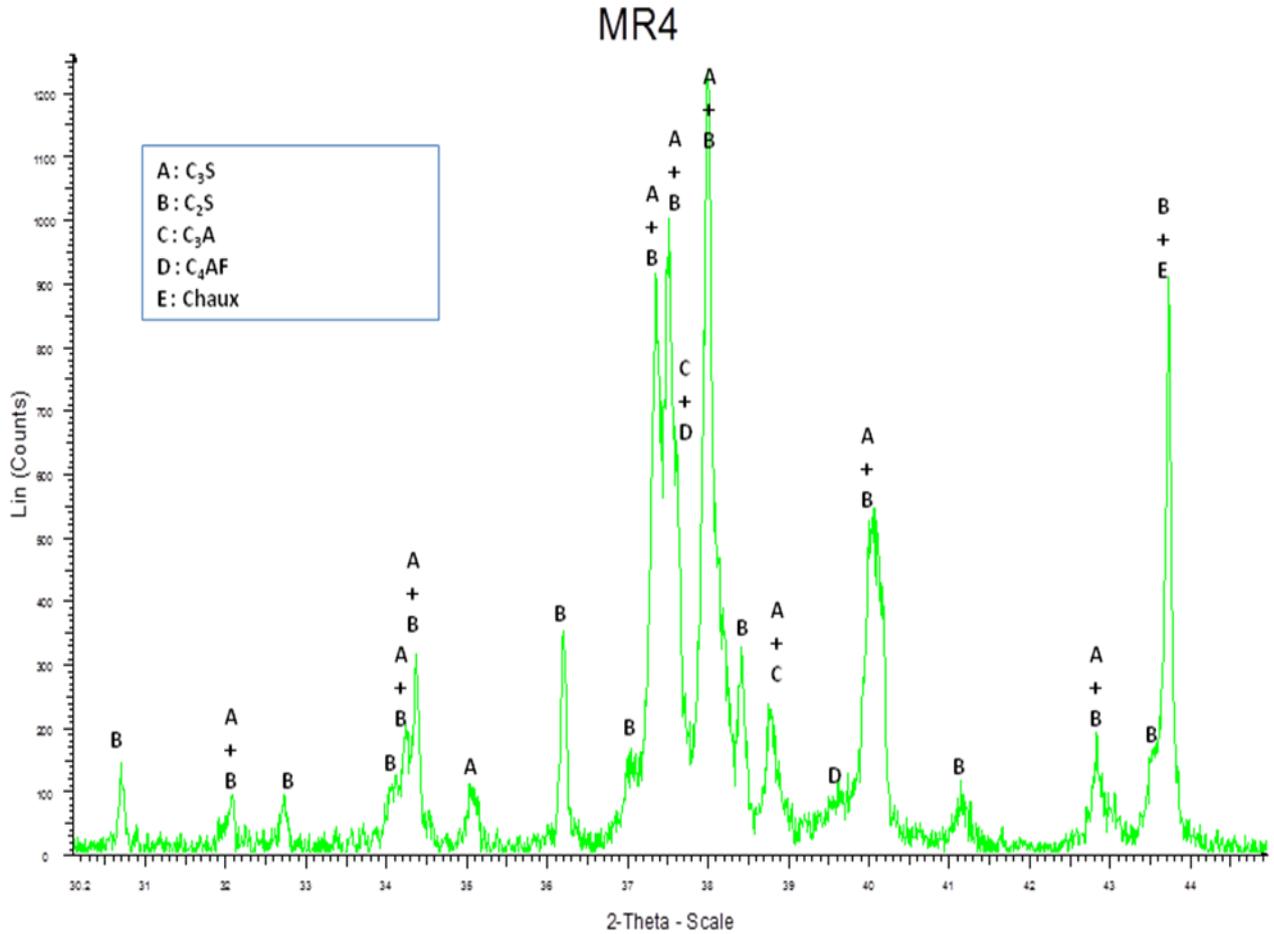


Figure 15 : Diffractogramme du clinker MR4 « calcaire + sédiments fluviaux »

MR4 possèdent les 4 phases majeures d'un clinker après synthèse, cependant la présence de chaux est due au manque de fondant dans la formulation (aluminium + fer).

Les résultats en DRX ont été très concluants dans les conditions de synthèse en laboratoire. Les 4 phases majeures sont présentes à une cuisson de 1450°C (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF). De plus la composition chimique en oxydes réalisée sur perle est identique à celle attendue grâce aux calculs théoriques de Bogue. La présence de chaux est due à l'excès de calcium et au manque de fer et d'aluminium dans la formulation. Cependant, le manque de phase fondante, permettant la diffusion des éléments chimiques lors de la cuisson, ne produit pas une réaction optimale entre les C_2S et la chaux pour obtenir du C_3S .

II.1.3. Composition minéralogique du clinker MR5 « calcaire + FAC »

Le diffractogramme montre la minéralogie du produit de cuisson MR5 à 1450°C (Figure 16).

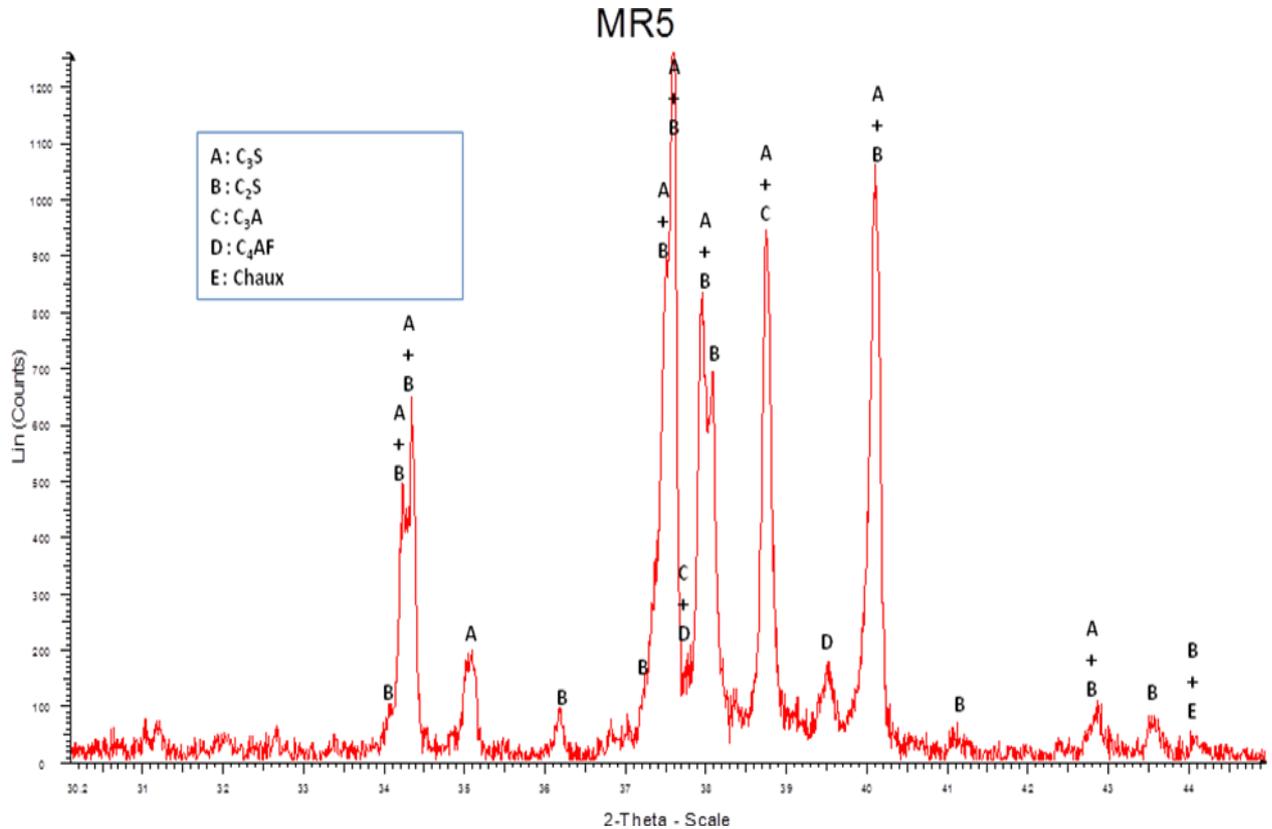


Figure 16 : Diffractogramme du clinker MR5 « calcaire + FAC »

MR5 possèdent les 4 phases majeures d'un clinker après synthèse et le pic de chaux n'est pas présent sur la DRX.

Les résultats en DRX ont été très concluants dans les conditions de synthèse en laboratoire. Comme pour MR4, les 4 phases majeures sont présentes à une cuisson de 1450°C (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF). De plus la composition chimique en oxydes réalisée sur perle est identique à celle attendue grâce aux calculs théoriques de Bogue. L'échantillon ne possède pas de chaux, contrairement à MR4. L'aluminium est présent en grande quantité pour la synthèse en laboratoire et a consommé plus de chaux, d'où un excès de la phase C_3A en 38,8 2 θ . Les C_2S restants n'ont pas réagi pour donner du C_3S , dû au manque de chaux qui s'est combiné à l'aluminium.

II.1.4. Microstructures des clinkers bi-produits

Des images prises au microscope électronique à balayage (Figure 17) montrent que la formulation MR4 contient beaucoup de C_2S et est très poreuse.

La formulation MR5 présente beaucoup plus de gros cristaux de C_3S ainsi que moins de porosité comblée par les phases C_3A et C_4AF . Ces images appuient les résultats obtenus sur les diffractogrammes. Les formulations MR4 et MR5 ayant montré leurs limites avec Bogue et sur les caractérisations, en formulations bi-produits, avec l'excès ou le trop peu d'aluminium. La solution a été de faire un compromis entre les deux formulations avec un mélange tri-déchet.

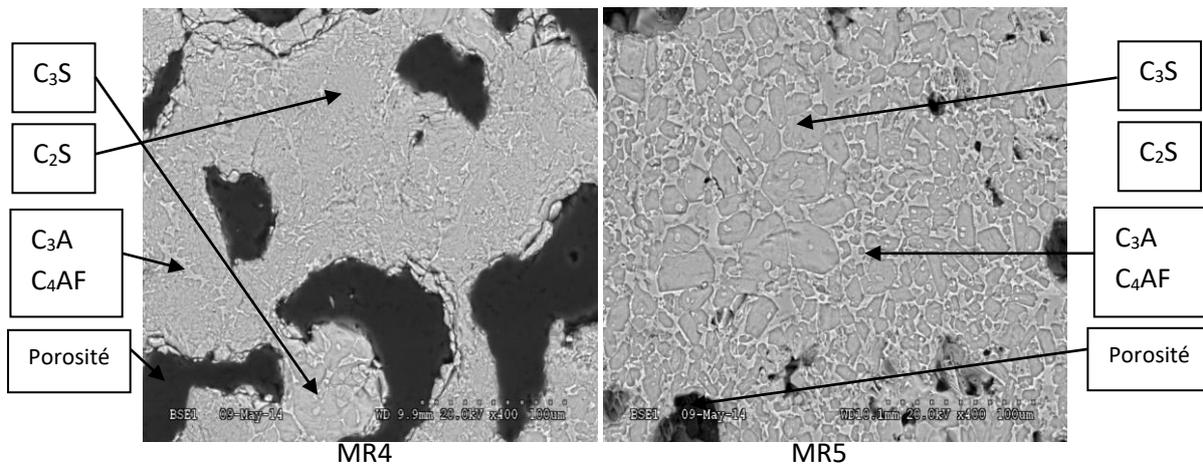


Figure 17 : Image MEB des deux clinkers bi-produits, à gauche la formulation MR4, à droite la formulation MR5 (grossissement X400)

II.2. Elaboration de la formulation tri-produits MR8 : « calcaire + FAC + sédiments fluviaux »

Il a été décidé d'élaborer la formulation de MR8 selon la composition présente dans le Tableau 21. Les pourcentages ont été obtenus grâce aux calculs de Bogue réalisés sur les compositions massiques en oxydes des trois sous-produits caractérisés.

Formulation MR8 : « calcaire + FAC + sédiments fluviaux »			
Echantillons	Sciures calcaires	Sédiments fluviaux	Fines argilo-calcaires
Matériau sec (% massique)	66	13	21

Tableau 21 : Composition de la formulation MR8 tri-produits « calcaire + FAC + sédiments »

II.2.1. Composition chimique du clinker tri-produits

Les analyses FX ont été réalisées sur perle. Les résultats d'analyse par fluorescence X sur échantillons calcinés sont répertoriés dans le tableau ci-dessous (Tableau 22).

MR8 « calcaire + FAC + sédiments fluviaux »	
CaO	67,3
SiO₂	24,4
Al₂O₃	4,3
Fe₂O₃	1,5
MgO	1,2
K₂O	0,2
SO₃	Traces
TiO₂	0,3
SrO	Traces
P₂O₅	0,1
Total	99,3

Tableau 22 : Composition chimique du clinker tri-produits

II.2.2. Composition minéralogique du clinker MR8 «calcaire + FAC + sédiments fluviaux »

Le diffractogramme montre la minéralogie du produit de cuisson MR8 à 1450°C (Figure 18). Les quatre phases du clinker sont bien présentes comme pour les deux formulations bi-produits. Les résultats montrent une bonne synthèse de clinker avec MR8. Les 4 phases majeures du clinker sont présentes. L'échantillon ne présente pas de chaux en 43,7 2θ et l'intensité du pic de C₃A est moins intense que pour MR5 en 38,8 2θ. L'avantage de la formulation est d'avoir réussi à valoriser 3 sous-produits en même temps et d'obtenir un bon taux en C₃A pour la cuisson dans les conditions du laboratoire.

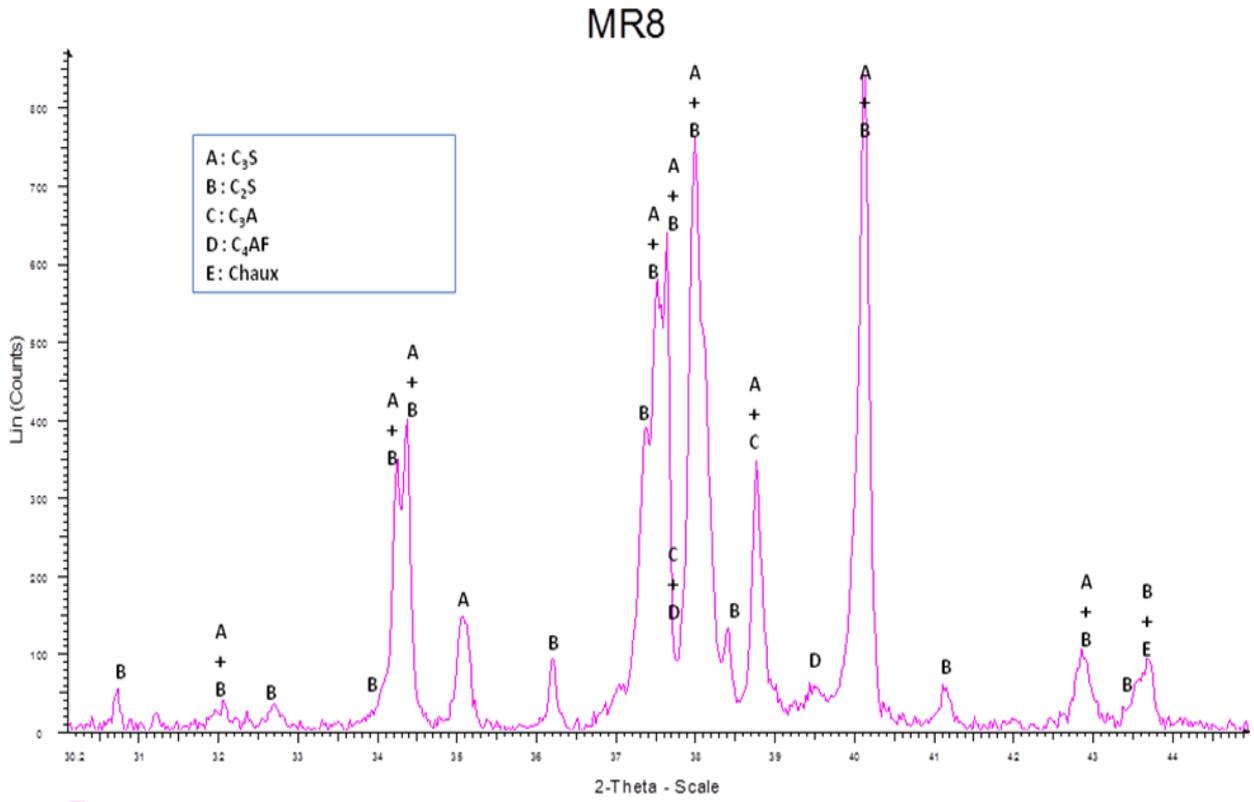


Figure 18 : Diffractogramme du clinker tri-produits MR8

II.2.3. Microstructure du clinker tri-produits

Des images prises au microscope électronique à balayage (Figure 19) montrent que la formulation MR8 contient plus de C_2S et est moins poreuse que la formulation MR4. Elle contient en revanche moins de phases fondantes (C_3A et C_4AF) que la formulation MR5. Les inconvénients sur la formation de la phase C_3A pour les formulations en condition laboratoire ne sont pas retrouvés dans le clinker tri-produit.

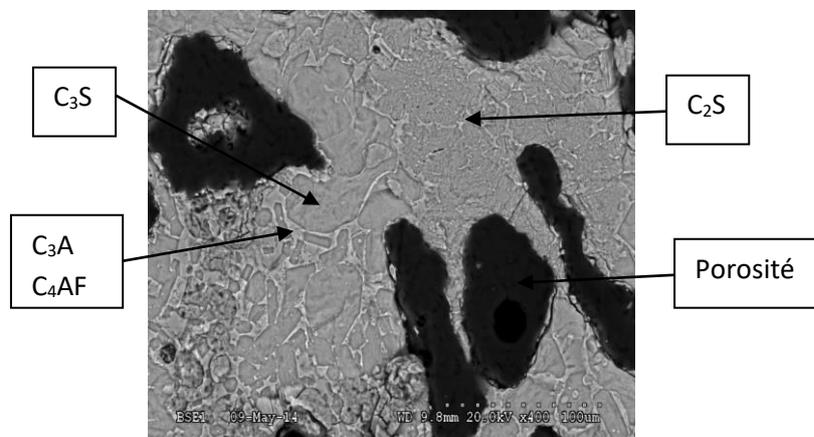


Figure 19 : Image MEB du clinker MR8 (grossissement X400)

II.3. Réactivité des ciments de synthèse

II.3.1. Contexte

Les caractérisations des formulations laboratoire ont été effectuées sur pâtes de ciment par essais de calorimétrie et essais mécaniques sur éprouvettes $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ [NF EN ISO 9917-1, 2008] avec suivi de l'évolution des résistances à la compression du liant hydraulique au cours du temps ainsi que par DRX pour l'évolution des phases cimentaires.

II.3.2. Confection des éprouvettes $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$

Les quantités de ciments de synthèse au laboratoire sont peu conséquentes, et la confection d'éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ reste délicate. Des éprouvettes $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ de pâtes de ciment avec un E/C de 0,45 ont été confectionnées pour suivre la norme sur les ciments dentaires à base d'eau [NF EN ISO 9917-1, 2008] qui est une norme applicable à la fois aux ciments mélangés manuellement et aux ciments en capsules destinés au mélange mécanique. Les éprouvettes ont été cassées sur une presse tri-axiale pour des résistances inférieures à 20MPa pour une meilleure mesure et pour des résistances supérieures sur une presse INSTRON 5500R (max : 150kN) avec un déplacement de 0,75mm/min [NF EN ISO 9917-1, 2008] (Figure 20). Les résultats permettent de voir que les ciments de synthèse ont une résistance à la compression moins importante que le ciment témoin Portland Lafarge-La Couronne CEM I 52,5N (CaO = 62,3% ; SiO₂ = 20,8% ; Al₂O₃ = 4,5 ; Fe₂O₃ = 2,7). Le ciment de synthèse MR5 possède les meilleures résistances. La formulation MR4 donne les résistances les plus faibles. Ceci était prévisible grâce aux DRX des 4 ciments (Figure 21). L'intensité du pic en 35 2 θ caractéristique du C₃S et responsable des résistances mécaniques au jeune âge, montre que le ciment témoin en contient le plus. On observe que les résultats des résistances mécaniques sont proportionnels à l'intensité du pic se trouvant en 35 2 θ . La formulation MR4 contient le plus de C₂S lorsque l'on regarde le pic caractéristique du C₂S en 36,2 2 θ .

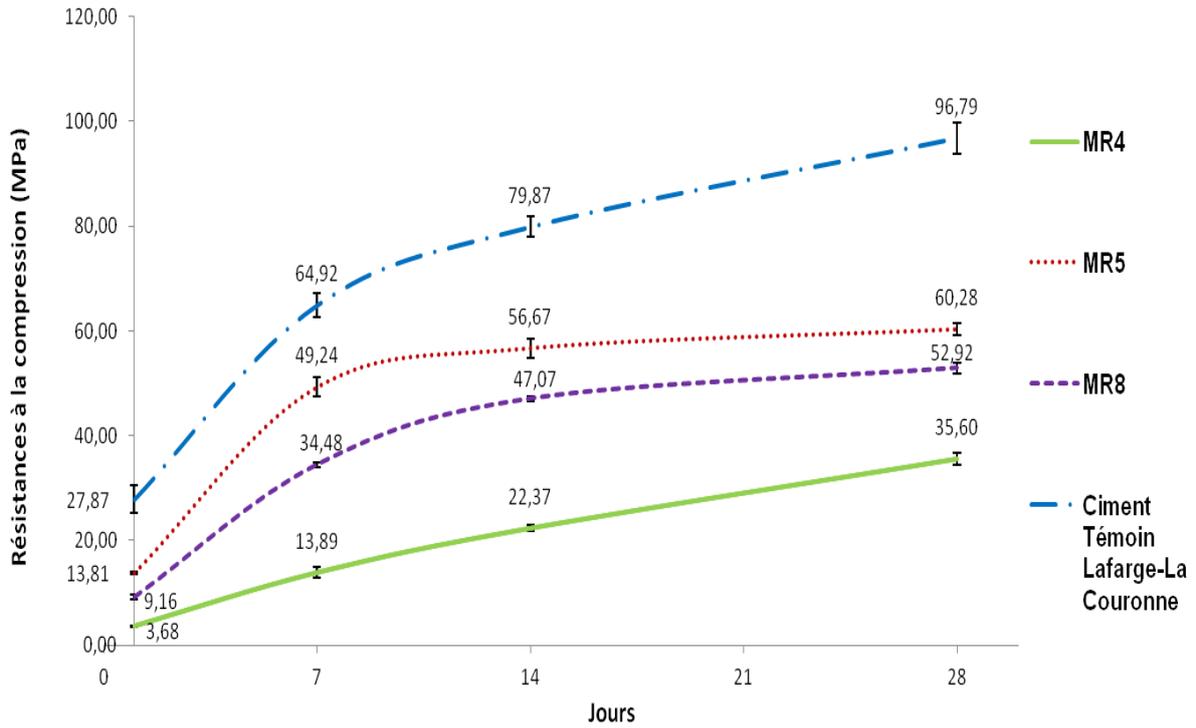


Figure 20 : Résistances moyennes à la compression sur éprouvettes 1X1X1cm³ à 1, 7, 14 et 28 jours

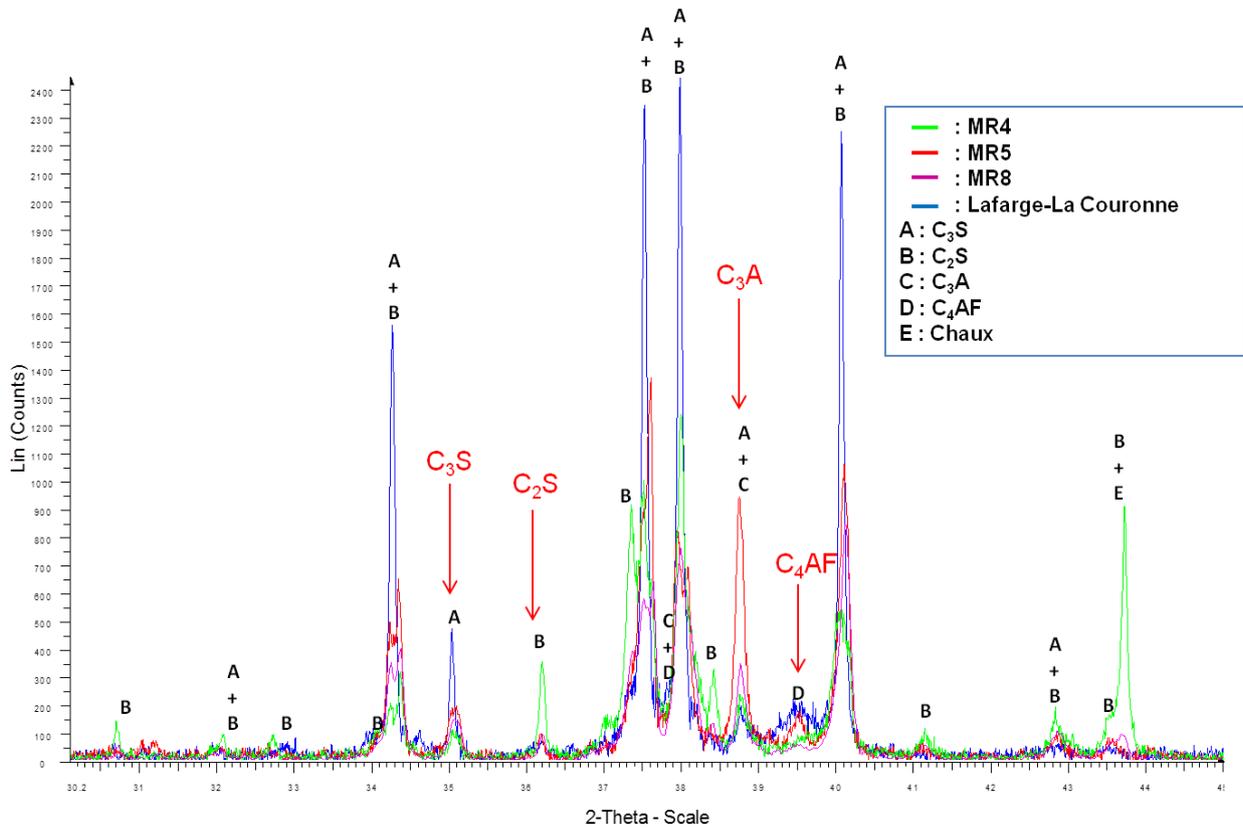


Figure 21 : Diffractogrammes superposés des 3 ciments de synthèse et du ciment témoin

II.3.3. Microcalorimétrie isotherme

La microcalorimétrie isotherme a pour principe de suivre la quantité de chaleur dégagée par l'hydratation d'un ciment. Cette méthode a été utilisée sur les 3 ciments de synthèse ainsi que sur le ciment témoin avec un $E/C=0,5$ (Figure 22). L'analyse indique que les 3 ciments de synthèse ont un début et une fin de prise plus rapide, dues à un broyage plus fin que le ciment témoin. Le premier pic, qui intervient dans les premières minutes de l'expérience, correspond à la dissolution des grains anhydres générant une réaction exothermique. La période dormante se situe entre 1h15 et 3h00 pour les 4 ciments. L'intensité est à son maximum pour les pics situés entre 6h et 11h. L'intensité du pic croît avec l'augmentation avec la quantité de C_3S réagit. Le troisième pic correspond à l'épuisement du gypse dans les pâtes de ciment, l'étringite formée réagit avec les C_3A restants pour se transformer en monosulfoaluminates de calcium hydratés, cette réaction est exothermique. Le troisième pic est important pour les formulations MR8 et MR5, cela appuie les résultats de DRX où les deux ciments de synthèse contiennent plus de C_3A que le ciment témoin et la formulation MR4. La chaleur d'hydratation est obtenue par intégration du flux de chaleur dans le temps (Figure 23). Entre 10h et 17h, le ciment tri-produits MR8 dégage plus de chaleur, ceci étant dû au fait que son début de prise intervient avant les autres ciments. Entre 17h00 et 27h00, le ciment témoin a une quantité de chaleur plus importante du fait qu'il possède le plus de C_3S . Après 27h00, la chaleur dégagée de la formulation MR5 rattrape celle du ciment témoin car lorsque le gypse est épuisé, la réaction avec le C_3A intervient. Les C_3A sont en grandes quantités dans cette formulation comme observés par l'intensité des pics en DRX.

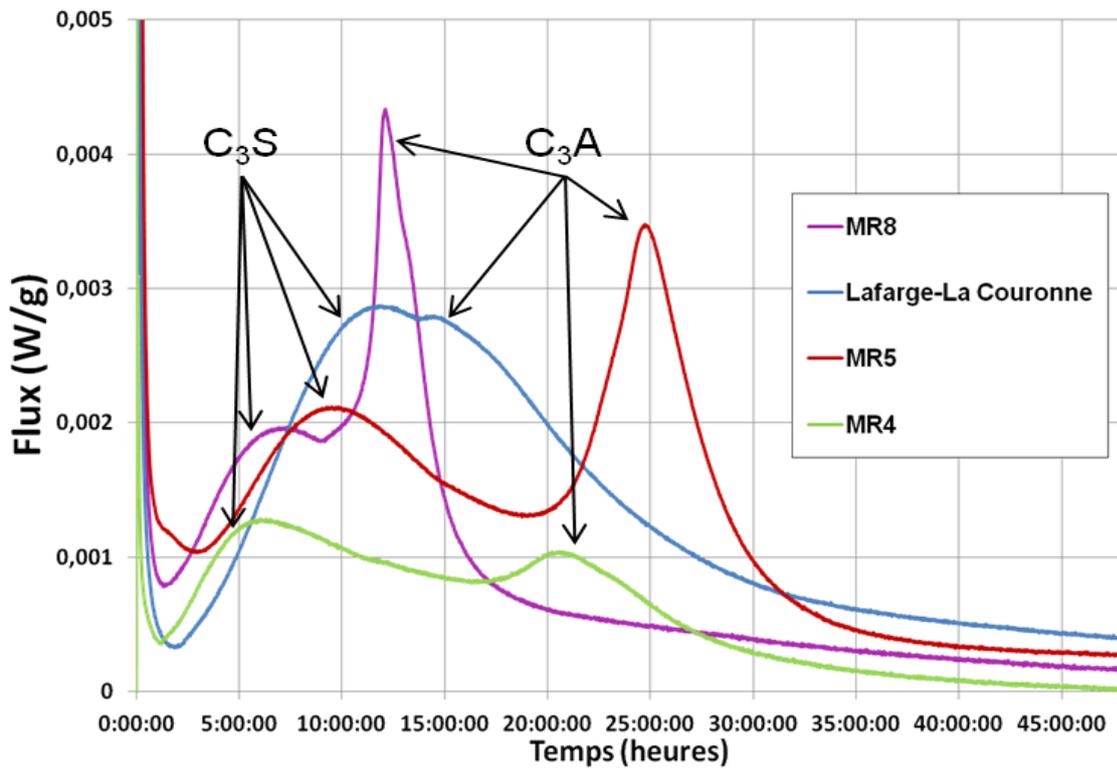


Figure 22 : Flux de chaleur mesuré par calorimétrie isotherme sur les 4 ciments

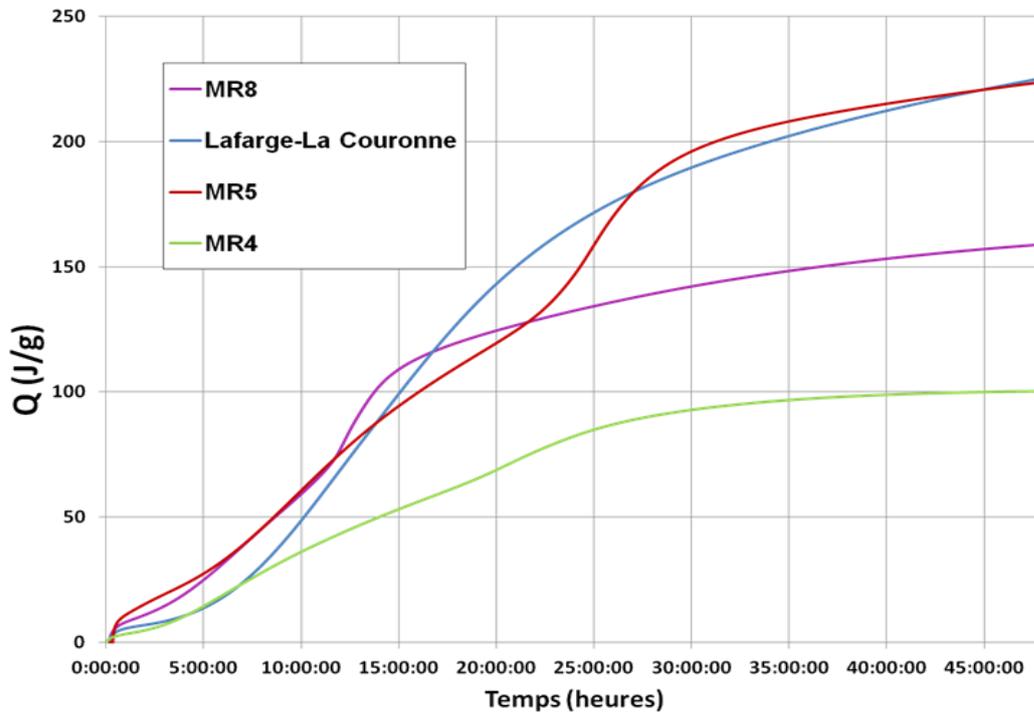


Figure 23 : Chaleur d'hydratation sur les 4 ciments

II.3.4. Composition minéralogique des 4 pâtes ciments à 1, 7, 14 et 28 jours d'hydratation

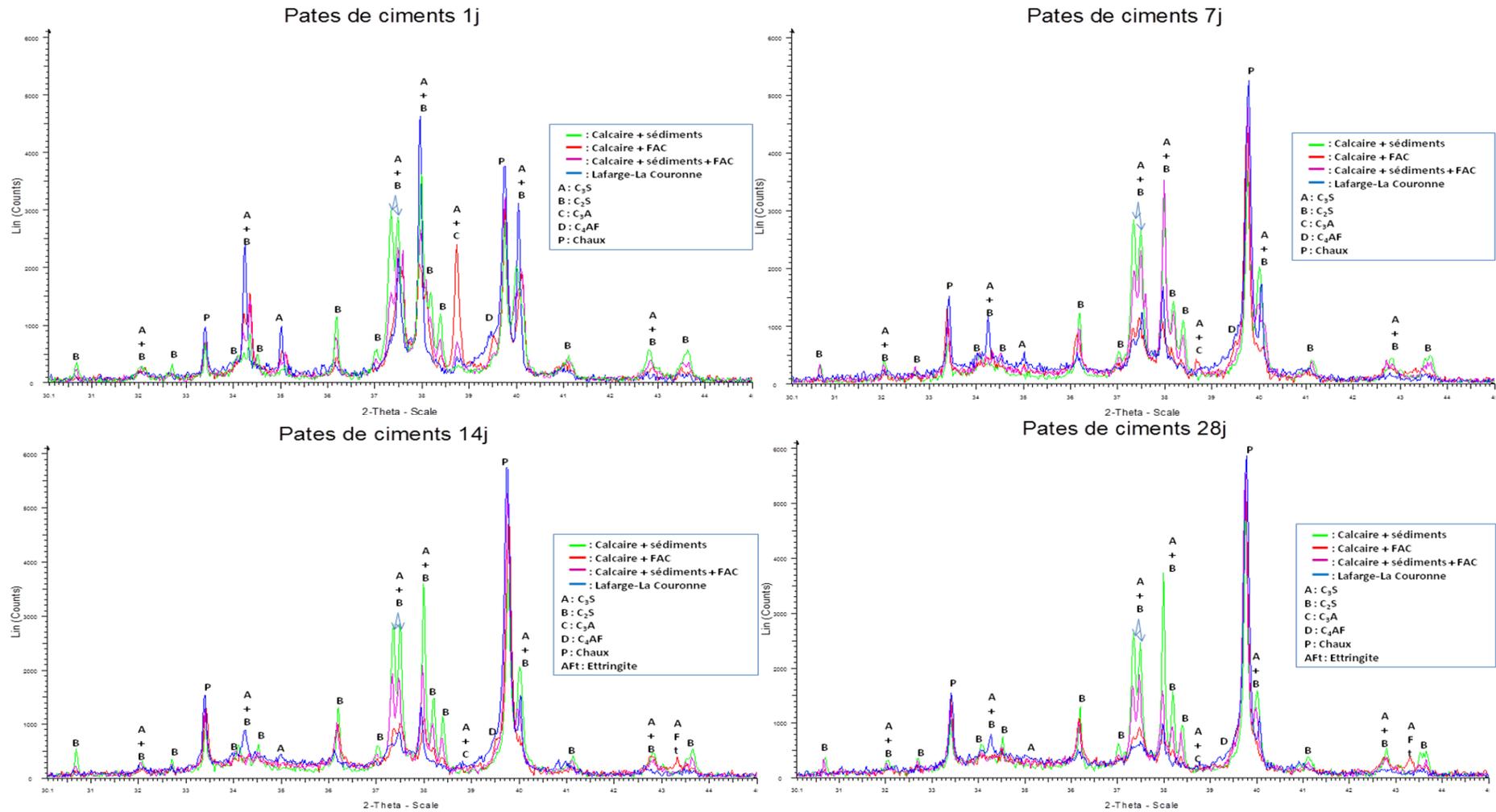


Figure 24 : Diffractogrammes des pâtes de ciments à différentes échéances

L'hydratation des 4 ciments à différentes échéances montre que les ciments MR5 et MR8 ont une intensité identique pour la portlandite (Figure 24). Le ciment témoin possède l'intensité la plus élevée au niveau de la portlandite comme il contient énormément de C_3S , favorisant les résistances mécaniques au jeune âge. Le pic en $36\ 2\theta$, significatif des C_2S , montre que la formulation MR4 a l'intensité la plus importante. Ce résultat montre bien que la formulation contenait beaucoup de C_2S au départ comme le montrait les DRX du clinker, et cette phase a une réaction lente, de ce fait le matériau en contient même après 28 jours.

II.3.5. Microstructure (MEB) sur pâtes de ciment à 28 jours

Une analyse MEB a été effectuée sur les 4 échantillons à 28 jours (Figure 25).

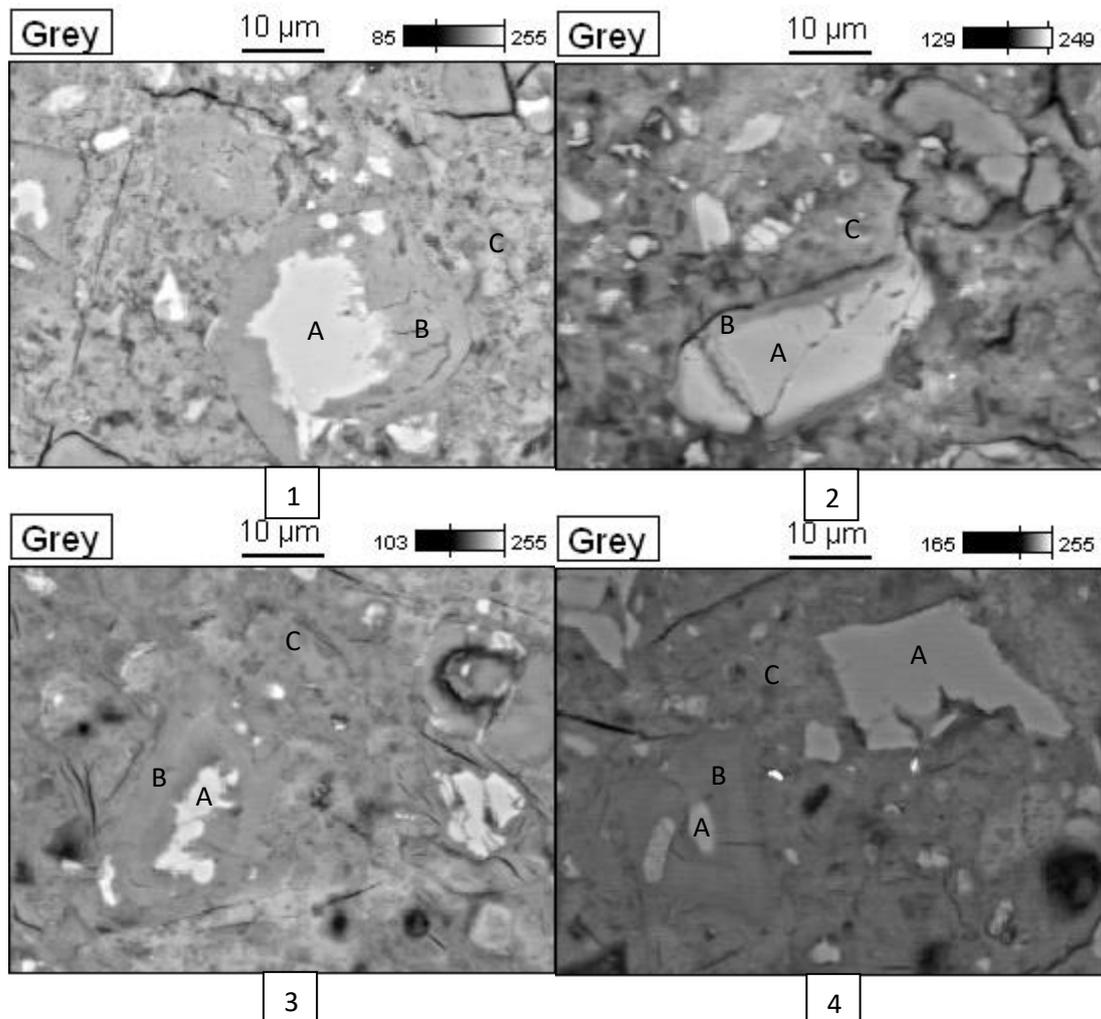


Figure 25 : Microstructure MEB à 28 jours sur pâtes de ciment : 1 ciment témoin, 2 MR4, 3 MR5, 4 MR8. A : grain anhydre, B : couronne d'hydratation, C : hydrates (C-S-H, C-H, ettringite)

L'analyse MEB montre que les 4 échantillons ont une hydratation normale. Plus le grain est hydraté et plus la formation d'une couronne d'hydrates se forme autour des grains. Le ciment témoin et le bi-produit MR5 sont les moins poreux. La formulation MR4 possède beaucoup de grains anhydres sans couronne d'hydratation autour, ceci est significatif des anhydres C₂S qui ont une réactivité plus lente.

II.3.6. Analyse sur l'impact environnemental de MR4 sur pâte de ciment

Une quantité de 100g de clinker a été séparée en 4 éprouvettes de 25g pour ensuite rajouter de l'eau pour former la pâte de ciment en respectant un rapport E/C de 0,45. Les éprouvettes de pâtes de ciment ont subi une hydratation de 28 jours avant essai de lixiviation. Après 24 heures de lixiviation, le mélange subit une filtration « pâte de ciment + eau ».

Les résultats de lixiviation ont donné de bons résultats, tous les éléments passent les seuils d'acceptation d'un déchet inerte en centre de stockage en France sauf pour le baryum (Tableau 23). L'élément peut provenir de l'incorporation des sédiments dans le cru. Les éléments suivant Pb, Se, Cd, Sb, As et Zn n'ont pas été détectés.

Composants	Pb	Ni	Ba	Mo	Se	Cd	Cr	Sb	As	Cu	Zn	Cl	SO ₄
Valeurs limites d'acceptation des déchets inertes « ISDI » (mg/Kg)	0,5	0,4	20	0,5	0,1	0,04	0,5	0,06	0,5	2	4	800	1000
MR4 (calcaire+sédiments) (mg/Kg)	ND	0,04	41,87	0,02	ND	ND	0,12	ND	ND	0,03	ND	59,36	115,8

Tableau 23 : Résultats de lixiviation sur la formulation « calcaire + sédiments fluviaux »

II.4. Elaboration de la formulation MR_X tri-produits en grande quantité au laboratoire

Les résultats étant concluants sur de petites quantités de clinkers et pâtes de ciment. Une formulation a été synthétisée en plus grande quantité. Le but a été de fabriquer 2 kilos de clinker afin de réaliser des éprouvettes 4X4X16cm³ pour mesurer les essais mécaniques selon la norme

197-1 et des essais d'impact environnemental à 28 jours. MR_X a été comparé à un ciment témoin CEM I EQIOM 52,5N CE CP2 NF.

II.4.1. Formulation MR_X

Le choix de la formulation s'est porté sur MR8, celle-ci ayant de bonnes résistances mécaniques et sans trop d'aluminium pour les conditions de synthèse en laboratoire. Elle permet aussi de valoriser 3 sous-produits. Le nom a été changé en MR_X du fait que la composition a été améliorée. Le pourcentage en sciures calcaires a été augmenté de 2% tandis que les deux autres sous-produits ont diminué de 1% chacun (Tableau 24) pour améliorer la synthèse selon les formules de Bogue. Cet ajout de calcaire a permis la synthèse d'une plus grande quantité de C_3S par rapport à MR8.

Formulation MR_X : « calcaire + FAC + sédiments fluviaux »

Echantillons	Sciures calcaires	Sédiments fluviaux	Fines argilo-calcaires
Matériau sec (% massique)	68	12	20

Tableau 24 : Composition de la formulation MRX

II.4.2. Cuisson et broyage de MR_X

La formulation est passée au four à 1450°C pendant une heure comme pour les formulations MR4, MR5 et MR8. Les pastilles ont été concassées et tamisées avant d'être passées dans un broyeur LabCompactPlant à cyclone où la granulométrie maximum à l'entrée ne doit pas dépasser 500 μm . Après broyage, le clinker MR_X obtient une finesse Blaine de 2500 cm^2/g et sa granulométrie ne dépasse pas 58 μm pour l'ensemble de ses particules (Figure 26). Le Tableau 25 compare la granulométrie en volumes cumulés de MR_X à l'entrée et à la sortie du broyeur. L'objectif était d'avoir un ciment avec une taille de particules inférieures à 80 μm . La surface Blaine du clinker est faible avec 2500 cm^2/g mais ceci s'explique par le fait que le sélecteur du broyeur était programmé pour avoir des particules de 50 μm , d'où un clinker avec très peu de fines.

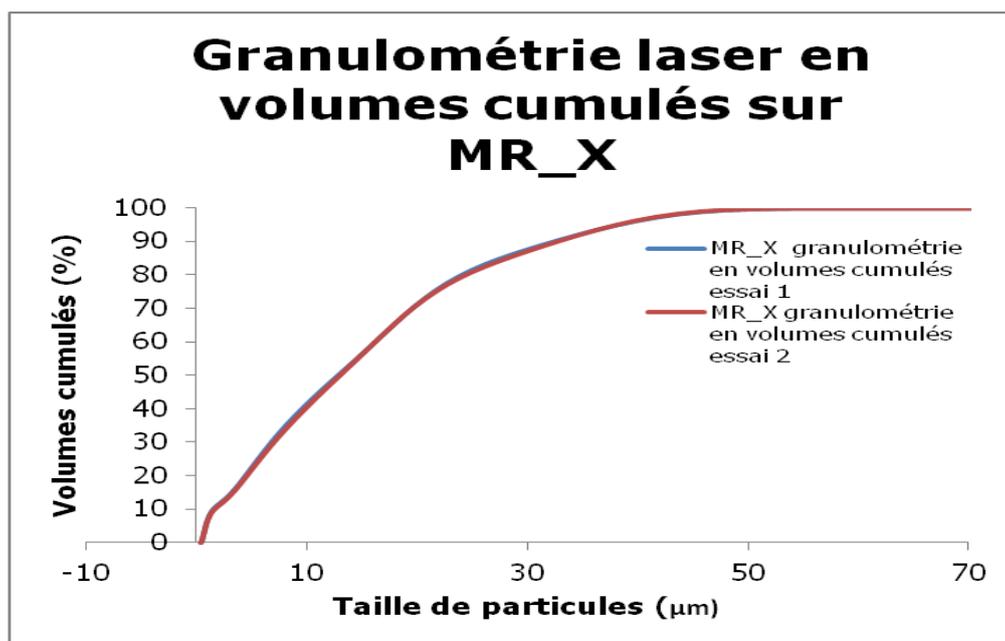


Figure 26 : Granulométrie laser effectuée sur MR_X après broyage en volume et volumes cumulés

Tailles de particules en fonction du pourcentage en Volumes cumulés

	<10%	<50%	<90%	<100%
MR_X à l'entrée du broyeur	12,45 µm	117,30 µm	327,10 µm	716,90µm
MR_X à la sortie du broyeur	1,66 µm	12,98 µm	33,04 µm	57,77 µm

Tableau 25 : Tailles de particules en fonction du pourcentage en volumes cumulés pour MR_X à l'entrée et à la sortie du broyeur à cyclone

II.4.3. Composition chimique du clinker MR_X et du ciment EQIOM

La composition du clinker MR_X et du ciment commercial EQIOM ont été déterminées par fluorescence X sur perle (Tableau 26). Le résultat obtenu de MR_X sur perle a été comparé à la composition théorique calculée à partir des pourcentages en oxydes de chaque sous-produit. Les résultats sont quasi-identiques avec ce qui était attendu après cuisson.

	MR_X théorique	MR_X sur perle	EQIOM sur perle
CaO	69,6	68,9	64,6
SiO₂	21,8	23,0	20,4
Al₂O₃	3,6	3,9	5,1
Fe₂O₃	1,7	1,5	3,1
MgO	/	1,3	0,9
K₂O	/	0,1	1,0
SO₃	/	Traces	3,1
TiO₂	/	0,2	0,3
Na₂O	/	ND	0,4
P₂O₅	/	ND	0,3
ZnO	/	Traces	0,1
SrO	/	Traces	0,1
ZrO₂	/	Traces	Traces
Br	/	0,3	0,2
MnO	/	Traces	Traces
Total	/	99,2	99,6

Tableau 26 : Composition chimique de la formulation MR_X et du ciment EQIOM

II.4.4. Composition minéralogique du clinker MR_X

Une DRX a été effectuée sur le clinker MR_X après broyage. Les 4 phases du clinker sont présentes (Figure 27). La DRX a été comparée à MR8 pour montrer que l'intensité du pic en 35 2 θ est plus importante pour MR_X, car avec plus de C₃S les résistances au jeune âge sont meilleures (Figure 28). On remarque la présence de chaux dans MR_X dû à l'ajout de plus de calcaire.

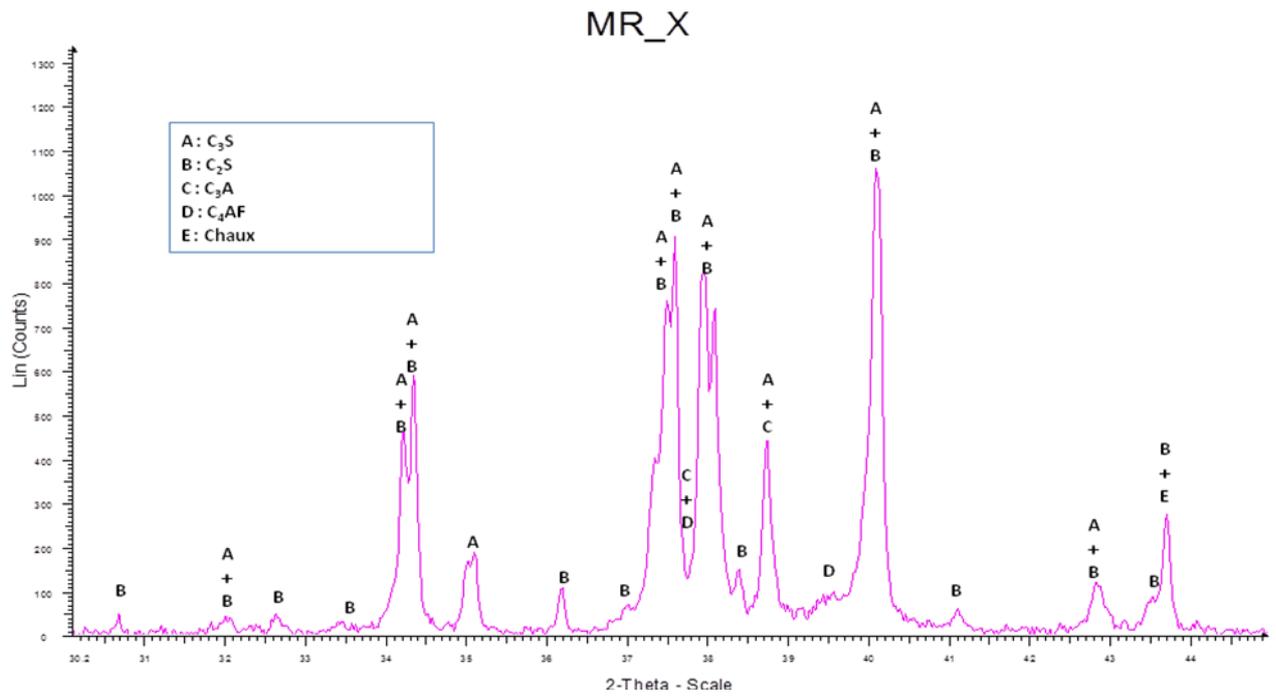


Figure 27 : Diffractogramme de MR_X après cuisson à 1450°C

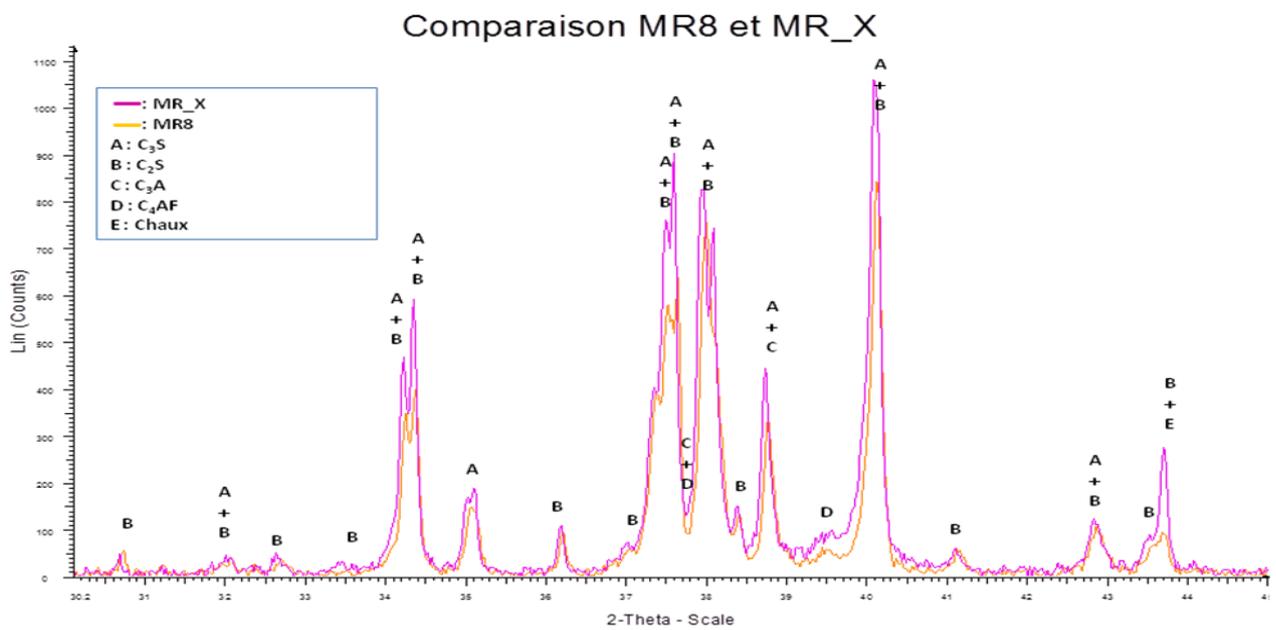


Figure 28 : Diffractogramme de comparaison entre MR_X et MR8

II.4.5. Microstructure du clinker MR_X

Des images prises au microscope électronique à balayage sur un morceau de pastille mis de côté avant broyage (Figure 29) montrent que le clinker MR_X possède bien les cristaux de silicates de calcium ainsi que la phase fondante comme dans un ciment Portland.

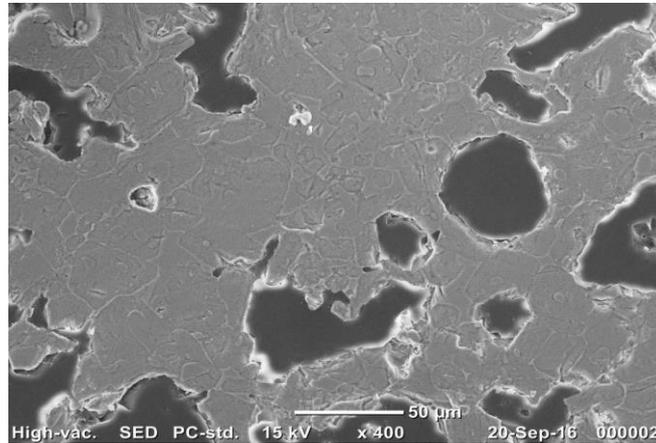


Figure 29 : Microstructure de MR_X au microscope électronique à balayage

II.4.6. Microcalorimétrie isotherme

Pour la suite des essais, la quantité de clinker a été gypsée avec un ratio molaire de 0,8 SO_3/Al_2O_3 .

L'essai a été réalisé sur pâtes de ciment avec un $E/C=0,5$ (Figure 30 et 31). Différents pics apparaissent sur la courbe de flux. Le pic 1 correspond au mouillage des grains anhydres au contact de l'eau. Le pic 2 n'apparaît que sur la courbe de MR_X, il serait dû à une phase C_3S synthétisée dans MR_X plus réactive au jeune âge et ne se retrouve pas dans le ciment témoin ou par la réaction de la chaux présente dans la formulation. Le pic 3 montre la réaction des C_3S , l'intensité est plus importante dans le ciment témoin. Le pic 4 dans MR_X correspond à l'épuisement et à la réaction des dernières phases de C_3S . Le pic 5 correspond à l'appauvrissement du gypse dans MR_X et le pic 6 est la réaction de dissolution de l'ettringite formée pour donner des monosulfoaluminates de calcium hydratés due au manque de gypse. Sur la figure 34, la quantité de chaleur dégagée est plus importante dans MR_X que celle du ciment témoin, ceci est dû à la présence de chaux du pic 1 sur MR_X. Les réactions d'un ciment classique sont donc observables sur l'échantillon de synthèse.

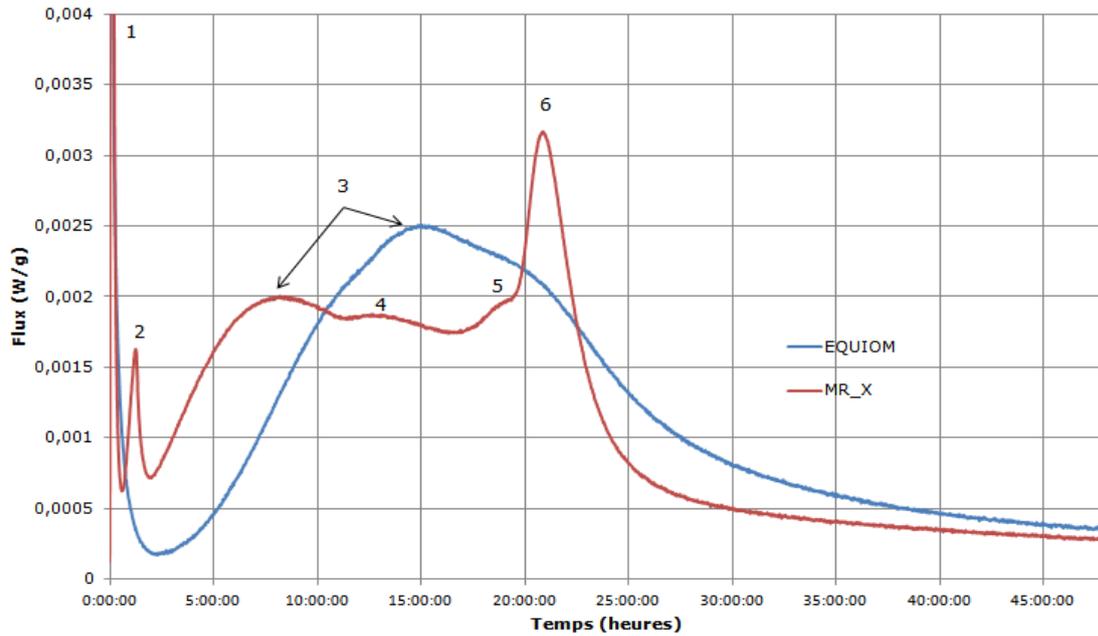


Figure 30 : Flux de MR_X et de EQIOM en microcalorimétrie isotherme

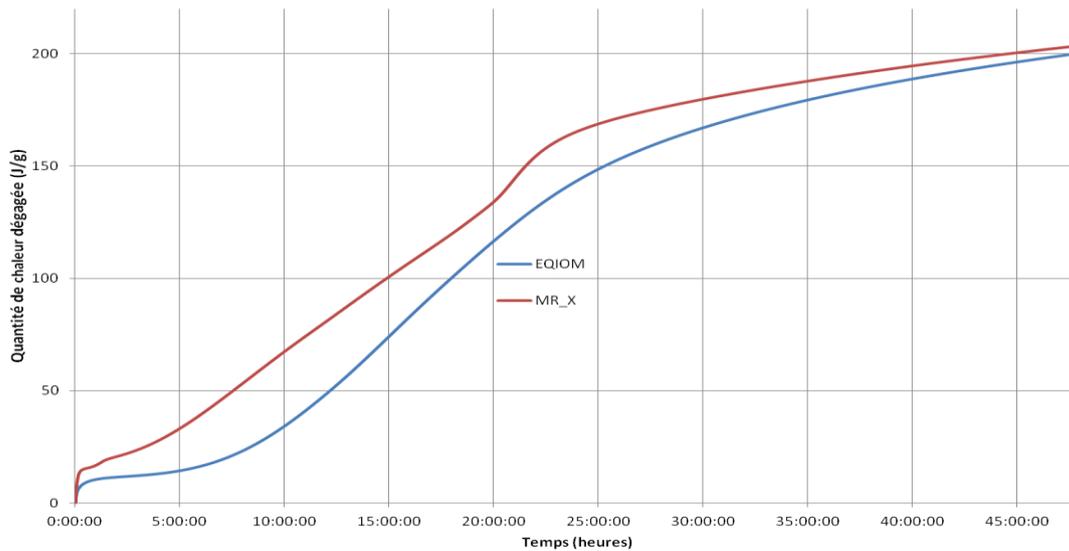


Figure 31 : Quantité de chaleur dégagée par MR_X et EQIOM en microcalorimétrie isotherme

La présence du pic 2 peut s'expliquer notamment par la DRX. Un arrêt de l'hydratation a été effectué sur l'échantillon MR_X après 1h15, moment où le pic est observable (Figure 32). La DRX a été comparée au clinker avant son hydratation. Le pic en $35\ 2\theta$ pour MR_X est dédoublé, et correspond à deux types de C_3S , dont la structure est monoclinique. Après 1h15, aucune portlandite ou phase n'apparaît, mais le pic de gauche en $35\ 2\theta$ a vu son intensité diminuer. Le paramètre de maille est cependant différent pour les deux C_3S (Figure 33).

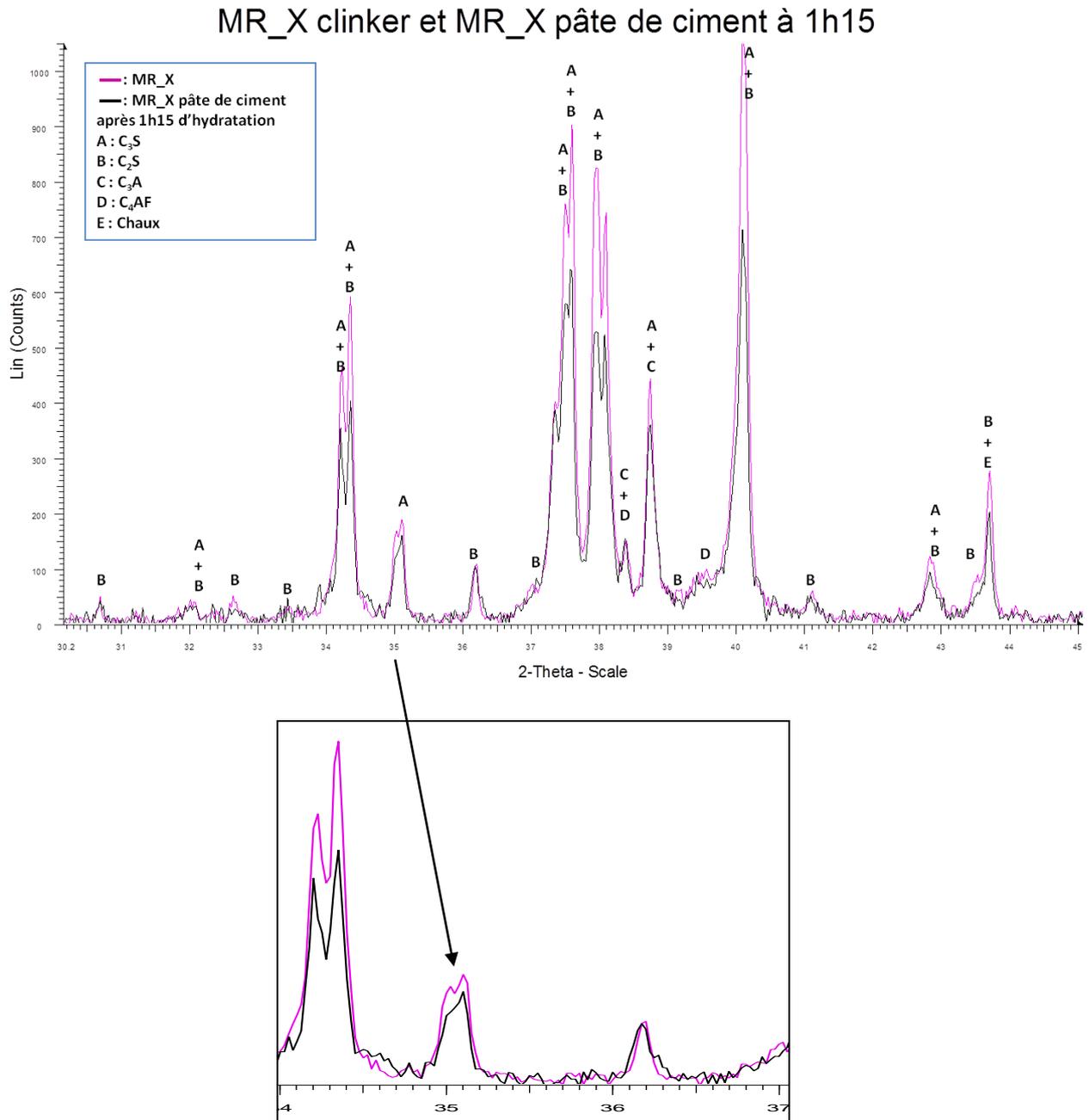


Figure 32 : Diffactogrammes comparant le clinker MR_X et la pâte de ciment hydratée à 1h15 avec son pic en 35 2θ dédoublé avec zoom

Dans la littérature, il existe plusieurs types de C_3S en fonction de la température de formation. Ce phénomène est appelé polymorphisme, il existe 7 variétés de structures rhomboédriques, monocliniques ou tricliniques. [De NoirFontaine, 2000]. (Figure 36).

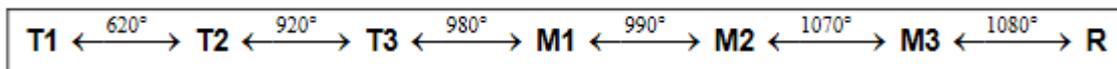


Figure 33: Différents polymorphes de C_3S [De Noirfontaine, 2000]

Dans le diffractogramme de MR_X, les deux pics en 35 2 θ sont des polymorphes M3 dont la différence se situe au niveau de leurs paramètres de maille et pourrait se répercuter sur la réactivité mais rien dans la bibliographie ne rassemble réactivité et structure [Mumme, 1995] (Tableau 27). Les polymorphes de type M3 se rencontrent la plupart du temps dans les clinkers industriels et sous forme impure, favorisés par une teneur en MgO et SO₃ qui se placent en insertion dans le réseau cristallin. Celui de droite en 35,1 2 θ que l'on retrouvait dans MR8, MR5 et MR4 est un monoclinique à base centrée. En confrontant la DRX et la littérature, le C₃S à gauche pourrait réagir à 1h15, avec la diminution de son intensité.

Pic en DRX sur MR_X	Structure	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume(Å ³)
Gauche en 35 2 θ	M3 : C ₃ S Béta Monoclinique	9,2963	7,0823	12,2023	721,38
Droite en 35,1 2 θ	M3 : C ₃ S Béta Monoclinique à base centrée	12,2085	7,0943	9,3071	723,54

Tableau 27 : Paramètres de mailles sur les 2 C₃S sur le diffractogramme de MR_X

II.4.7. Performances Mécaniques sur éprouvettes 4X4X16cm³

Des séries d'éprouvettes de mortiers 4X4X16cm³ ont été confectionnées suivant la norme EN NF 197-1 (Tableau 28).

Formulation	Ciment (g)	Sable (g)	Eau (g)	E/C
Mortier MR_X	450	1350	225	0,5
Mortier EQIOM CEMI 52,5 N CE CP2 NF	450	1350	225	0,5

Tableau 28 : Formulation des éprouvettes 4X4X16cm³

Le mortier témoin EQIOM, avec une Blaine de 3600 cm²/g, est au-dessus des résistances mécaniques de MR_X (Figure 34) mais ceci peut s'expliquer par le fait que le ciment possède plus

de C_3S , avec une intensité de pic plus grande en 35,1 2 θ que MR_X, et donc de meilleures résistances au jeune âge (Figure 35). Toutefois l'écart relatif en pourcentage de résistances diminue avec le temps, les C_2S présents en plus grandes quantités en 36 2 θ dans MR_X, donnent des résistances à plus long terme. La réactivité du C_2S est lente, de quelques semaines à quelques mois après le gâchage.

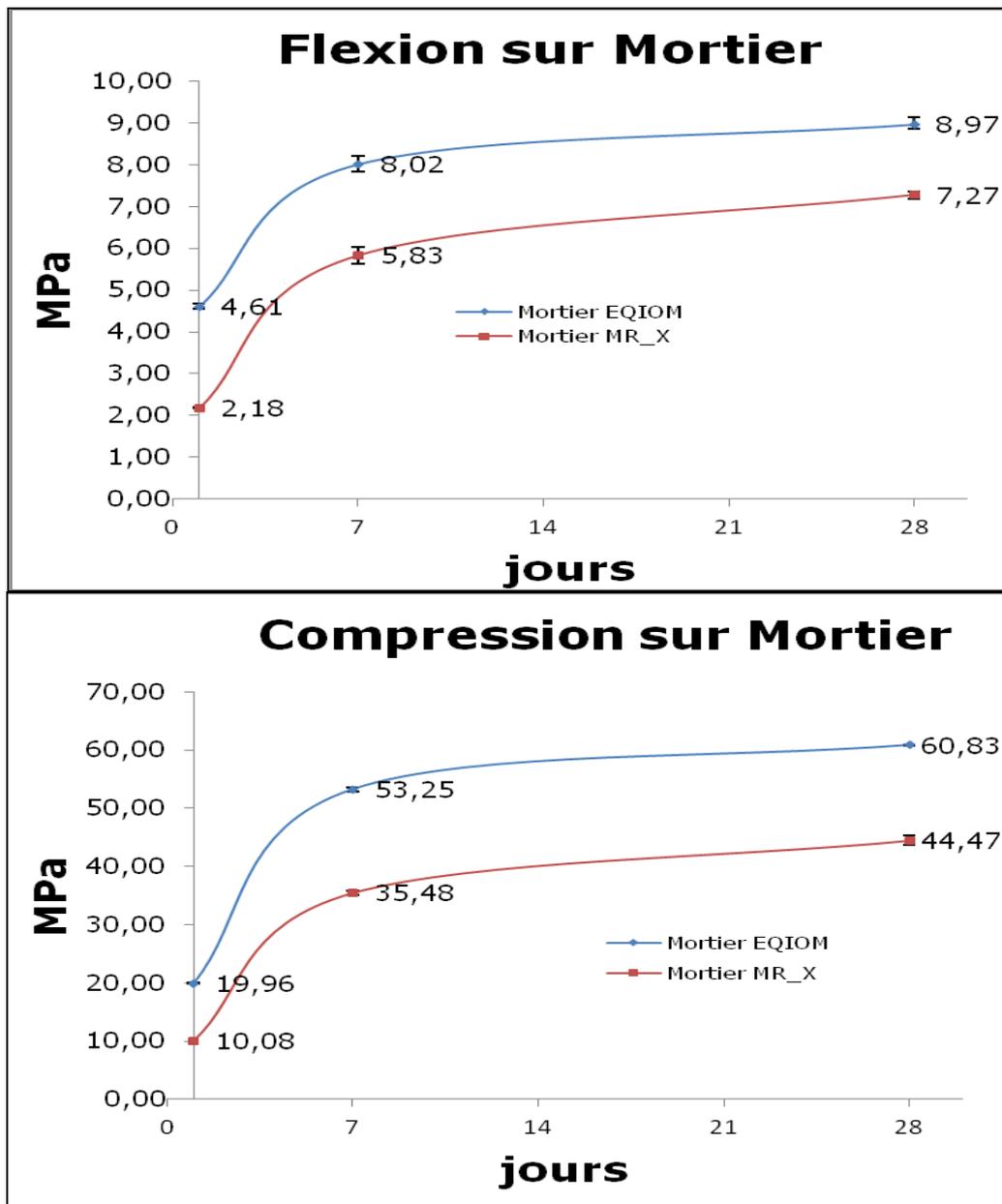


Figure 34: Résistances mécaniques à la flexion et en compression sur les mortiers à 1, 7 et 28 jours d'hydratation

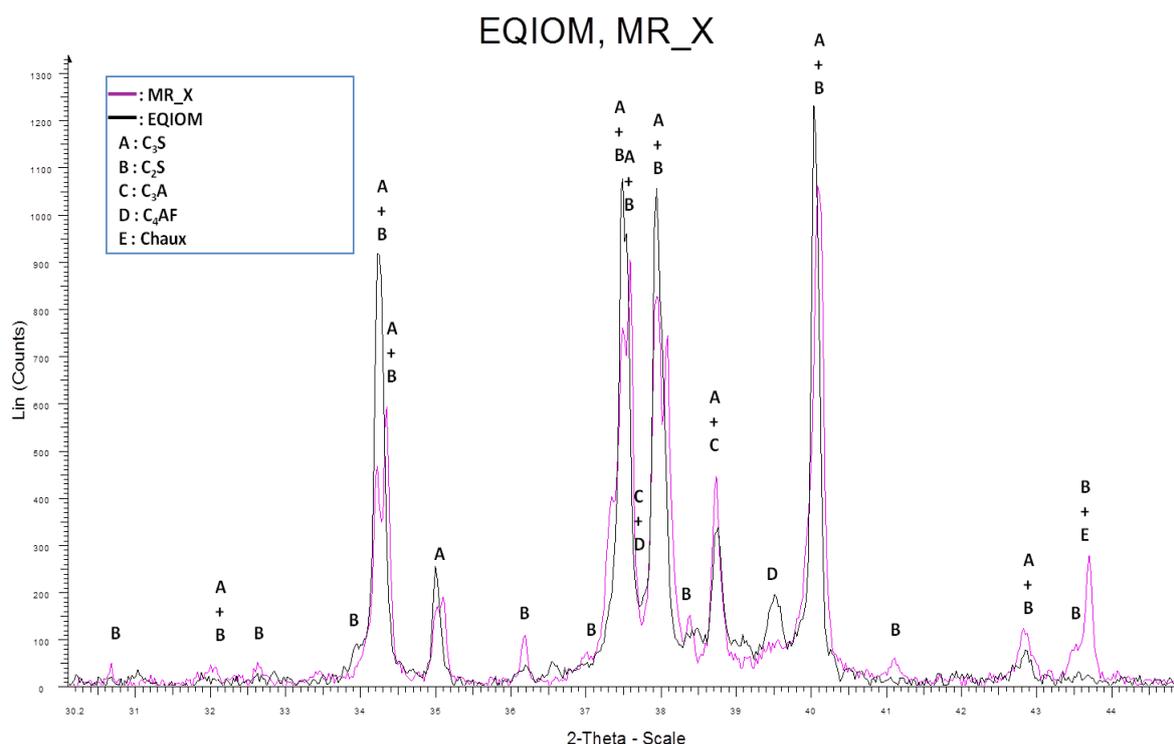


Figure 35: Diffractogramme comparant le clinker MR_X et le ciment EQIOM

Le ciment donne de bonnes résistances. Si on prend la norme EN NF 197-1 pour la classification d'un ciment en fonction de ses résistances mécaniques, MR_X pourrait être considéré comme un ciment CEM I 42,5N (Tableau 29). Le ciment passe donc les classes 32,5N, 32,5R et 42,5N au niveau des résistances mécaniques à la compression.

Résistances à la compression MPa					
Classe de résistance selon la Norme EN NF197-1	1 jour	2 jours	7 jours	28 jours	
32,5 N	/	/	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 R	/	≥ 10,0	/	≥ 32,5	≤ 52,5
42,5 N	/	≥ 10,0	/	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 R	/	≥ 20,0	/	≥ 42,5	≤ 62,5
52,5 N	/	≥ 20,0	/	≥ 52,5	/
52,5 R	/	≥ 20,0	/	≥ 52,5	/
MR_X	10,08	/	35,48	44,47	

Tableau 29 : Comparaison des résistances mécaniques de MR_X avec les classes de résistances selon la norme NF EN 197-1

II.4.8. Microstructure (MEB) sur mortier à 28 jours

Des morceaux d'éprouvettes des mortiers de MR_X et de EQIOM ont fait l'objet d'une section polie et ont été passés au MEB. Les clichés montrent bien les couronnes d'hydratation dans les deux échantillons (Figure 36). Ceci correspond à une bonne hydratation des mortiers.

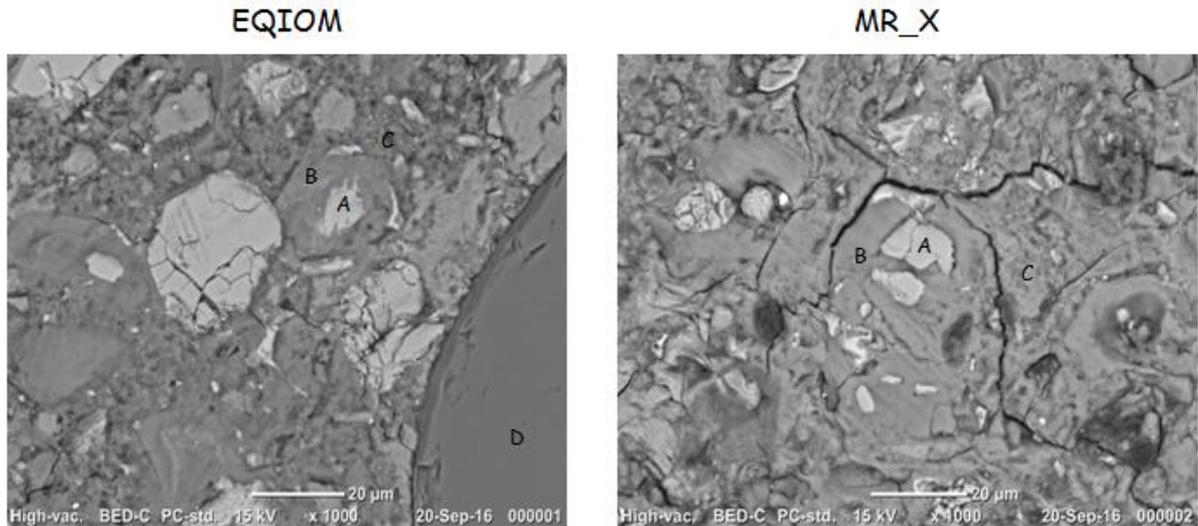


Figure 36 : Images MEB des mortiers MR_X et EQIOM à 28 jours : A : grain anhydre, B : couronne d'hydratation, C : hydrates, D : sable

II.4.9. Analyse sur l'impact environnemental de MR_X et EQIOM

Les éprouvettes cassées à 28 jours suite aux essais mécaniques ont été récupérées et concassées entre 0-4mm puis tamisées selon la norme NF EN 12457-2. Un litre d'eau déminéralisée a été ajouté avec 100g de matériau sec. Les résultats ICP des lixiviats agités pendant 24h puis filtrés sont montrés dans le Tableau 30. L'intérêt est de classer les produits selon les limites mises en place par les installations de stockage des déchets inertes (ISDI), non-dangereux (ISDND) et dangereux (ISDD). Le mortier MR_X ne dépasse pas les seuils ISDI et ne pose aucun problème pour l'impact environnemental malgré les 3 sous-produits qu'il contient. Le ciment témoin EQIOM dépasse le seuil ISDI pour la concentration de baryum relargué en solution. Ceci peut s'expliquer par la cuisson propre sur MR_X dans un four de laboratoire contenant des résistances chauffantes. Aucun combustible secondaire pour la cuisson n'a été ajouté pouvant amener des éléments traces dans l'échantillon, ce qui n'est pas le cas pour EQIOM provenant d'une cimenterie qui ajoute des combustibles afin d'avoir un pouvoir calorifique suffisant pour la cuisson d'un clinker à 1450°C.

	mg/Kg sec													
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn	Chlorures	Sulfates	Fluorures
Moyenne EQIOM (mg/kg)	<0,1	50,5	<0,01	<0,01	<0,03	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1	<0,06	<0,01	35,0	<10,0	8,3
Moyenne MR_X (mg/kg)	<0,1	10,3	<0,01	0,01	<0,03	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1	<0,06	<0,01	<10,0	<10,0	4,0
Blanc (mg/kg)	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,03	<0,02	<0,01	<0,1	<0,1	<0,06	<0,01	<10,0	<10,0	<2,5
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD) (mg/kg)	25	300	5	70	100	30	40	50	5	7	200	25000	50000	500
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND) (mg/kg)	2	100	1	10	50	10	10	10	0,7	0,5	50	15000	20000	150
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI) (mg/kg)	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	0,06	0,1	4	800	1000	10

Tableau 30 : Résultats des tests à la lixiviation pour le ciment EQIOM et MR_X

II.5. Conclusion de l'étude sur la synthèse de ciments au laboratoire

La synthèse de liants hydrauliques à base de sous-produits a donné de bons résultats. La cuisson à 1450°C montre la présence des 4 phases minéralogiques du clinker pour les trois formulations : MR4, MR5 et MR8. Les essais de réactivité sur les 3 pâtes de ciment ont montré une hydratation des anhydres pour former les hydrates (C-S-H permettant de donner les résistances mécaniques au matériau). Les résistances mécaniques des pâtes de ciment sont proportionnelles à l'intensité des pics de C₃S sur les diffractogrammes des clinkers. La formulation tri-produits a permis de compenser la faible concentration en fondant que l'on peut retrouver dans la formulation MR4 et au contraire de minimiser la présence des C₃A en trop grande quantité dans la formulation MR5. Le mortier MR_X, provenant d'un ciment produit à plus grande échelle, a donné de bons résultats au niveau de ses résistances mécaniques et de son impact environnemental. Ainsi, ARF a testé dans son four les formulations MR4, MR5 et MR8 fonctionnant très bien en laboratoire, lors de campagnes industrielles.

III. Préparation des essais industriels

Cette partie présente les formulations bi-produits MR6 et MR7 testées d'abord au laboratoire avant les essais industriels. Ce sont les mêmes formulations que MR4 « calcaire + sédiments fluviaux » et MR5 « calcaire + FAC » mais avec ajout de 5% de résidus de combustion provenant de combustibles secondaires.

III.1. Teneur en eau et perte au feu

Les échantillons bruts ont été placés dans une étuve à 105°C durant 24h.

Les teneurs en eau sont présentées dans le tableau 31, comme les pertes au feu déjà présentées en I.4.2.1 de ce chapitre.

Echantillons	Sciures calcaires	Sédiments fluviaux de VNF	Fines argilo-calcaires du boulonnais
Teneur en eau (%)	9,2	28,0	3,7
Perte au feu ou PAF (%)	42,0	12,0	35,1

Tableau 31 : Teneurs en eau et pertes au feu des sous-produits

III.2. Rappel du contexte avec l'industriel

Deux formulations bi-déchets ont été testées au laboratoire et des essais complémentaires ont été effectués pour le passage à l'échelle pilote. Les deux formulations ont été à nouveau testées avec un ajout de 5% en plus de résidus de combustion. Ces résidus proviennent de la calcination de déchets plastiques ou textiles apportant un apport calorifique lors des cuissons chez l'industriel.

Un résumé des formulations calculées à partir de matériaux séchés figure dans les tableaux (Tableaux 32 et 33).

Formulation MR6 : « calcaire + sédiments fluviaux »

Echantillons	Sciures calcaires	Sédiments fluviaux	Résidus de combustion
Matériau sec (% massique)	80,0	20,0	+ ajout 5,0

Tableau 32 : Composition de la formulation MR6

Formulation MR7 : « calcaire + FAC »

Echantillons	Sciures calcaires	Fines argilo-calcaires	Résidus de combustion
Matériau sec (% massique)	35,0	65,0	+ ajout 5,0

Tableau 33 : Composition de la formulation MR6

La caractérisation des résidus a été difficile, les analyses FX sur perle et pastille étant impossibles sur le matériau. Une dissolution à l'eau régale assistée par micro-onde a été réalisée et les résultats ont été convertis en oxydes sur les 4 éléments majeurs (Tableau 34).

	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃
Résidus de combustions (%massique)	16,18	36,15	4,98	12,41

Tableau 34 : Composition en oxydes des 4 éléments majeurs des résidus de combustion

La préparation a été effectuée avec des matériaux bruts. La prise en compte de la teneur en eau est nécessaire lors des pesées.

Les étapes de préparation des échantillons dans le laboratoire ont été les suivantes :

- Pesées des échantillons bruts
- Ajout de 5% de résidus de combustion <7mm fournis par ARF
- Mélange au malaxeur (sans broyage) avec de l'eau déminéralisée pour plus d'homogénéité
- Séchage à l'étuve à 105°C durant 24h00
- Cuissons dans le four :
 - à 1100°C durant 45 minutes

- 1200, 1300 et 1450°C pendant 45 minutes pour déterminer le seuil de température de fusion du mélange

III.3. Caractérisation du produit de cuisson pour la formulation MR6 : 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux (+ ajout 5% résidus de combustion <7mm)

Les analyses par DRX ont été effectuées sur les échantillons après cuisson dans le four.

La composition minéralogique a été réalisée sur 2 températures de cuisson (Figure 37 et 38). Comme pour MR6, le nombre à droite (1100 ou 1450) à côté de MR6 désigne la température de cuisson lors du passage dans le four. La cuisson à 1100°C permet la synthèse d'un liant bélitique, sans la phase C_3S , la température de cuisson étant insuffisante pour la former. Cela permettrait d'être dans les mêmes conditions que chez ARF où le four ne peut atteindre plus de 1100°C.

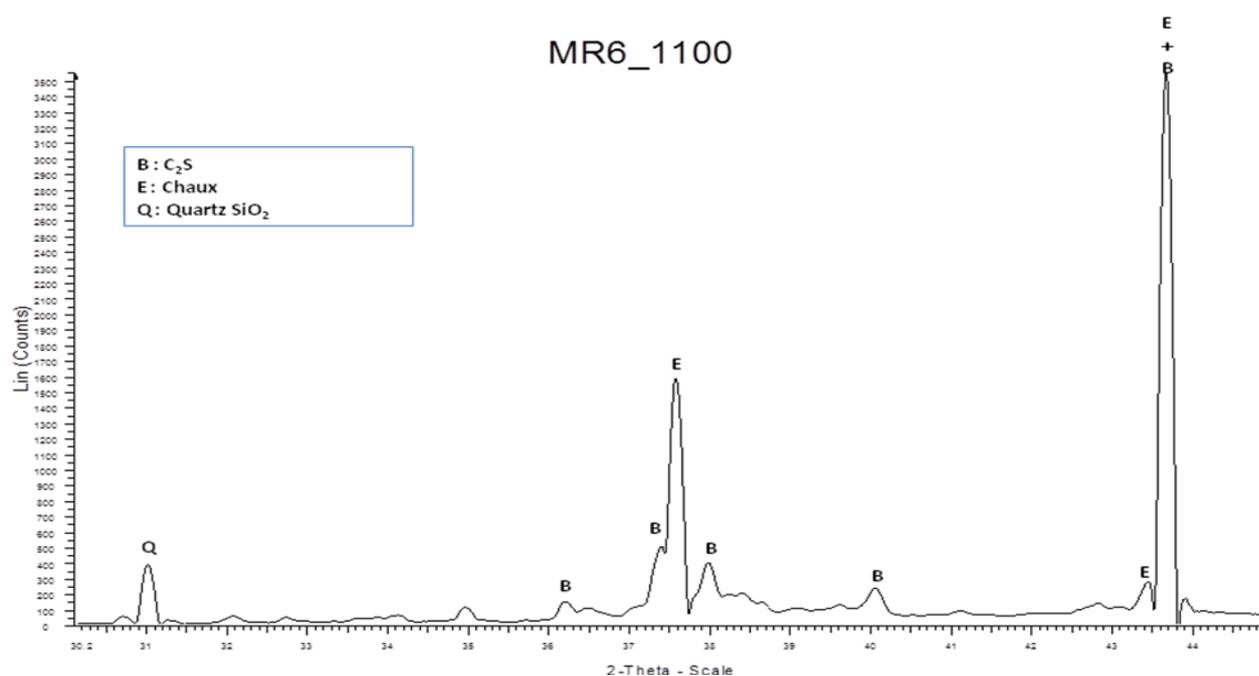


Figure 37 : Diffractogramme de la formulation «calcaire + sédiments fluviaux » à 1100°C

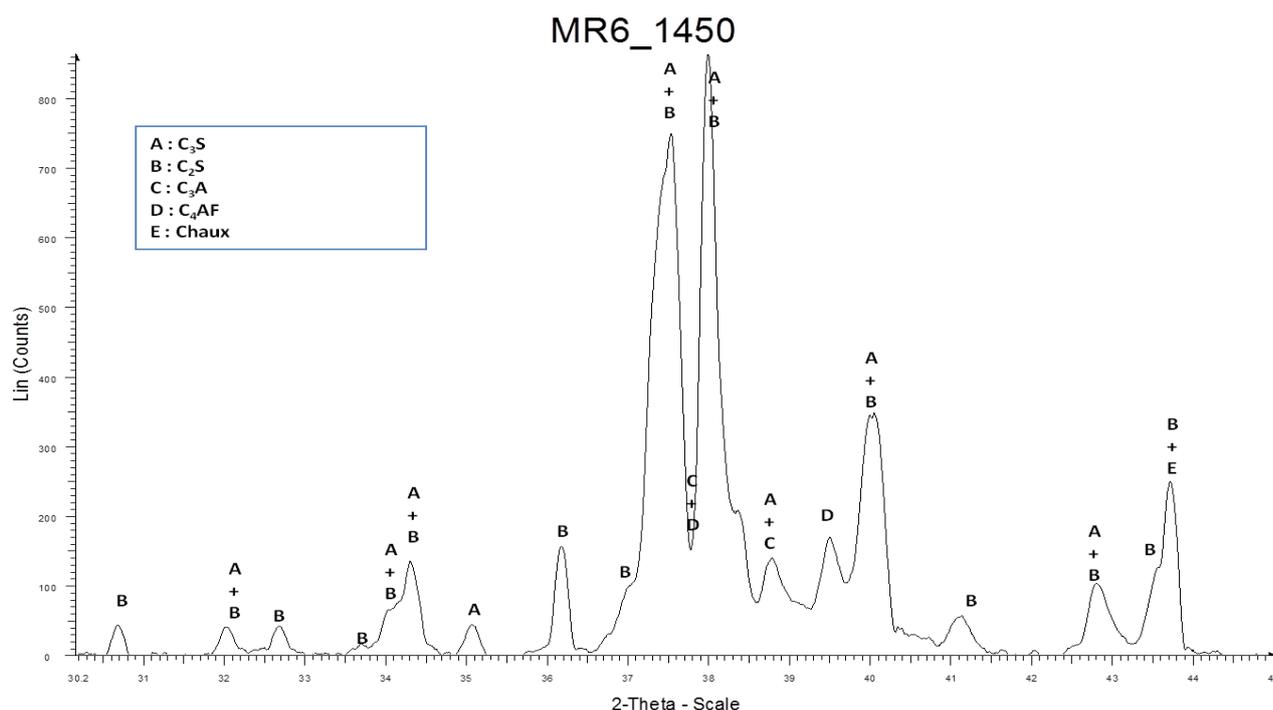


Figure 38 : Diffractogramme de la formulation « calcaire + sédiments » à 1450°C

Les résultats ont été très concluants et identiques à ce que l'on avait avec la formulation MR4 au laboratoire. La présence de C₂S et de chaux sur l'échantillon à 1100°C montre qu'il n'y aurait pas de souci de synthèse à cette température. A 1450°C, les 4 phases du clinker sont visibles en DRX et l'échantillon ne pose aucun dommage ou d'inconvénient pour le four. La formulation MR6 « calcaire + sédiments fluviaux » peut être testée à l'échelle industrielle.

III.4. Caractérisation du produit de cuisson pour la formulation MR7 : 35% calcaire + 65% FAC (+ ajout 5% résidus de combustion <7mm)

Les analyses par DRX ont été effectuées sur les échantillons après cuisson dans le four.

La composition minéralogique a été donnée pour deux températures de cuisson (Figure 39 et 40). Comme pour MR6, le nombre à droite (1100 ou 1300) à côté de MR7 désigne la température de cuisson lors du passage dans le four. La cuisson a été effectuée à 1300°C au lieu de 1450°C pour éviter la fusion de la formulation lors de la cuisson due à l'excès de fondant (aluminium et fer).

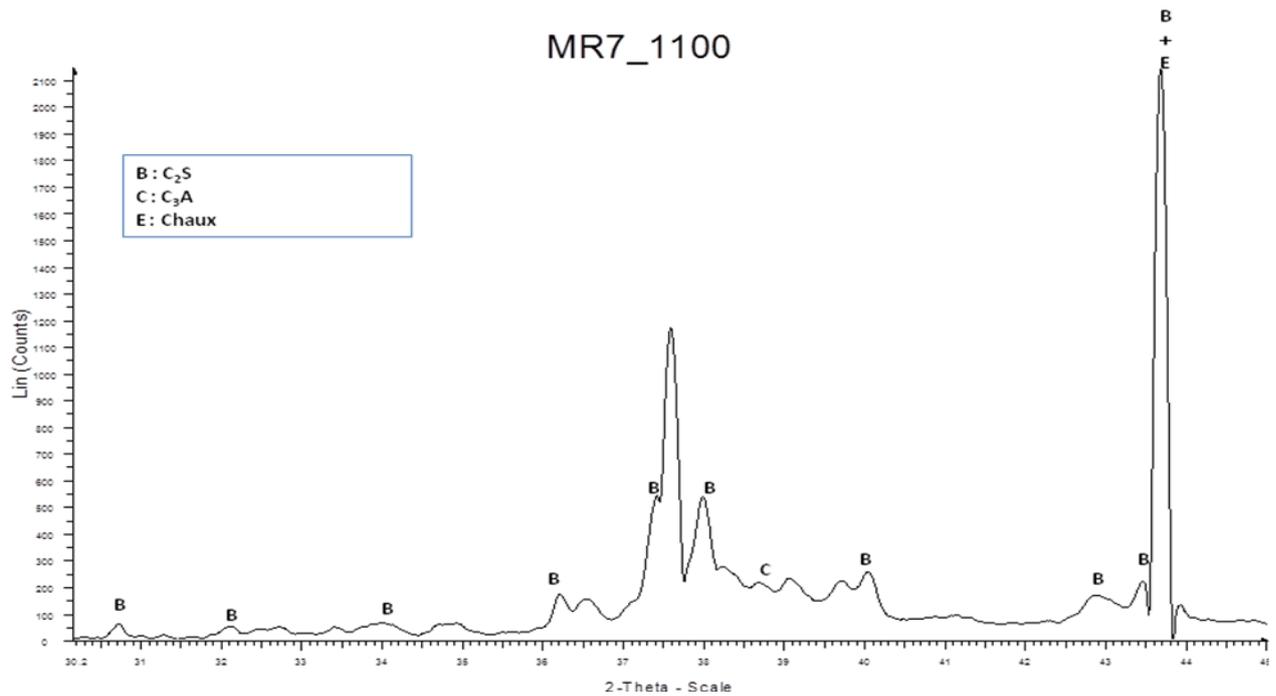


Figure 39 : Diffractogramme de la formulation « calcaire + FAC » à 1100°C

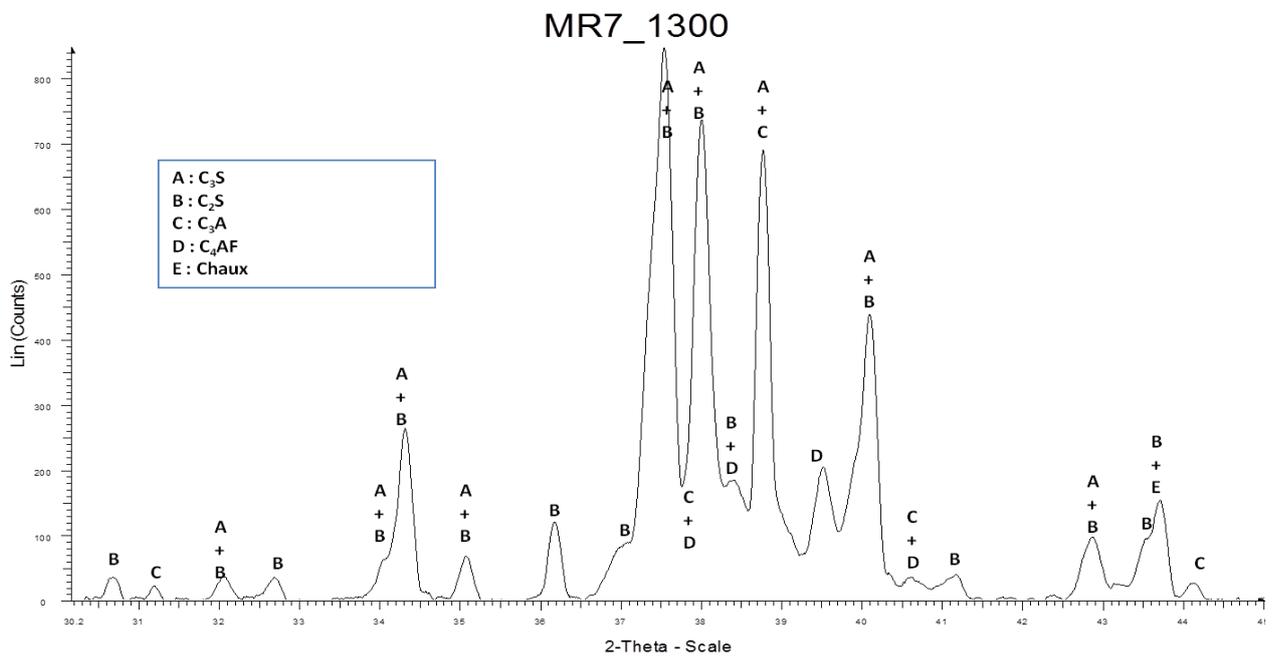


Figure 40 : Diffractogramme de la formulation « calcaire + FAC » à 1300°C

Les résultats ont été très concluants et identiques à ce que l'on avait avec la formulation MR5 au laboratoire. La présence de C₂S et de chaux sur l'échantillon à 1100°C montre qu'il n'y aurait pas de souci de synthèse à cette température.

IV. Essais industriels

IV.1. Les premiers essais industriels

Les premiers résultats au laboratoire ont permis d'identifier deux formulations pour une synthèse de liant hydraulique à base de sous-produits industriels.

Une première à base de sédiment fluvial :

- MR6 « 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux » sans broyer les déchets + ajout de 5% de résidus de combustion < 7mm

Et une deuxième à base de FAC :

- MR7 « 35% calcaire + 65% FAC » sans broyer les déchets + ajout de 5% de résidus de combustion < 7mm

IV.1.1. Présentation

Lors des premiers essais industriels, il était prévu de cuire 48 tonnes de produits. Toutes les étapes ont été suivies notamment la préparation du cru, le mélange avec les combustibles secondaires, l'alimentation du four et la récolte des produits de cuisson à différentes échéances. Les 3 gisements utilisés sur le site de Vendeuil, « sciures calcaires », « sédiments fluviaux » et « fines argilo-calcaires » sont présentés en figure 41.

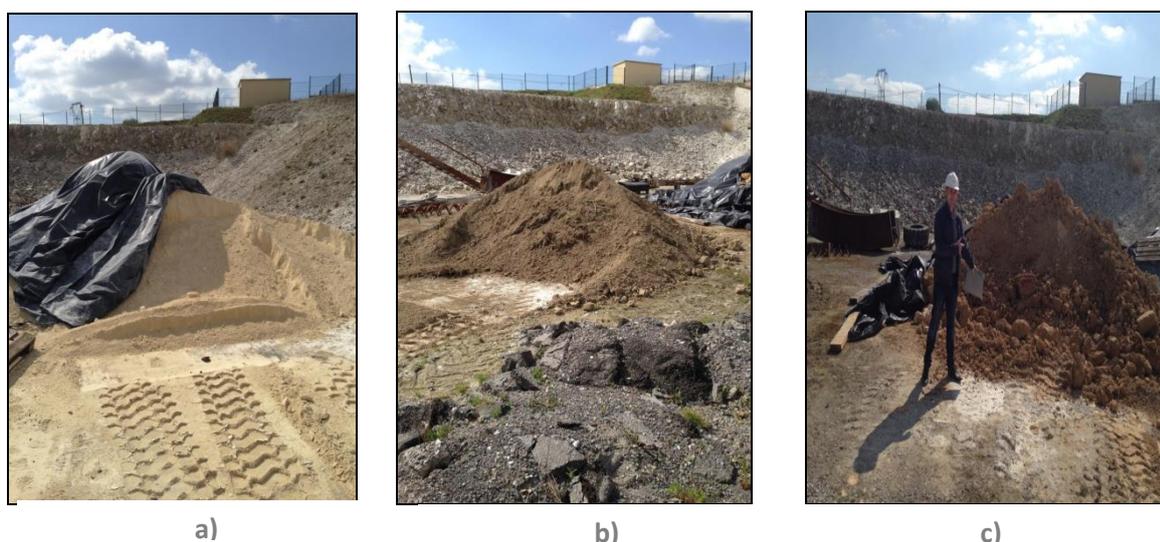


Figure 41 : Photos des différents gisements : a) sciures de calcaire ; b) sédiments fluviaux ; c) Fines argilo-calcaires du Boulonnais

Les formulations à l'échelle industrielle (figure 42, 43 et 44) sont :

MR6_bis « 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux » sans broyer les déchets + combustibles secondaires

MR7_bis « 35% calcaire + 65% FAC » sans broyer les déchets + combustibles secondaires

La dénomination « _bis » est ajoutée pour permettre de différencier les essais laboratoires des essais industriels.



Figure 42 : Photos des différents gisements de formulations : a) MR6_bis ; b) MR7_bis



Figure 43 : Photos de la préparation des formulations : a) Formulation MR6_bis mélangé avec les combustibles secondaires ; b) Formulation MR6_bis acheminée vers l'entrée du four rotatif sur une trémie

Les caractéristiques du four pour les essais industriels sont les suivants :

- Longueur 65m
- Diamètre intérieur : 2,8m
- 1000-1100°C au niveau de la tuyère
- Rotation : 0,5t/min



a)



b)

Figure 44 : Photos du four : a) photo du four rotatif ; b) photo du four en fin de cuisson

IV.1.2. Caractérisation des produits de cuisson

Les produits de cuisson de chaque formulation ont été isolés dans un silo puis broyés au broyeur à boulets. Nous avons reçu des lots de 25 Kg pour chaque formulation. Après leurs réceptions, il était prévu de Réaliser une caractérisation des produits de cuisson (FX + DRX)

IV.1.2.1. Représentativité des échantillons

Un quartage a été effectué suivant la norme EN 932-1, permettant de diviser les lots des produits de cuisson en quartiers afin de sélectionner un échantillon représentatif du matériau (Figure 45). Les échantillons ont été quartés 3 fois en deux sous-échantillons de masses égales. Après avoir obtenu un échantillon de 1/8 de la masse initiale, celui-ci a été quarté en 6 échantillons à l'aide d'un diviseur à couloir plus petit.



Figure 45 : Diviseurs à couloirs pour le quartage

IV.1.2.2. Composition chimique en fluorescence X des deux formulations

La FX est habituellement réalisée sur des perles fabriquées par fusion alcaline. La composition chimique est alors présentée sous forme d'oxydes. Celles-ci ayant eu des problèmes de mises en œuvre, nous avons réalisé l'analyse sur pastille. La composition est présentée sous forme non oxyde (Tableau 35). Les résultats montrent une importante présence en fer pour les deux formulations ainsi qu'une faible concentration en calcaire et silice par rapport à ce qui est attendu si on compare la fluorescence X des formulations réalisées au laboratoire avec ajout de résidus de combustion. Dans le tableau 36, les produits de cuissons industriels ont été comparés aux résultats des produits de cuisson du III de ce chapitre. Il en résulte une composition différente par rapport à ce qui était attendu. Un manque de calcaire est mis en évidence pour les produits de cuisson industriels. De plus, la concentration en fer a énormément augmenté avec l'ajout des résidus de combustion lorsque l'on regarde la composition chimique des éléments majeurs.

	MR6_bis « calcaire + sédiments fluviaux »	MR7_bis « calcaire + FAC »
CaO	32,71	32,74
SiO ₂	13,17	17,75
Al ₂ O ₃	4,38	7,62
Fe ₂ O ₃	8,77	7,55
TiO ₂	7,84	6,17

Na₂O	7,28	7,14
P₂O₅	2,29	2,52
MgO	2,16	1,48
K₂O	1,45	1,57
ZnO	1,00	1,00
MnO	0,90	0,90
BaO	0,89	0,67
Cl	0,70	1,4
CrO₂	0,48	0,24
CuO	Traces	0,50
V₂O₅	Traces	Traces
NiO	Traces	Traces
BrO	Traces	Traces
SrO	Traces	Traces
SnO	Traces	Traces
PbO	Traces	traces
C	Traces	Traces
MoO₃	ND	traces
Total	84,02	89,25

Tableau 35 : Composition chimique sous forme élémentaire des formulations MR6_bis et MR7_bis

La composition chimique est présentée sous forme oxydes pour MR6_bis et MR7_bis (Tableau 36) dans le tableau ci-dessous et comparée avec les formulations du paragraphe III de ce chapitre.

	MR6_bis	MR7_bis	MR6 (III du chapitre)	MR7 (III du chapitre)
CaO	32,71	32,74	63,95	62,01
SiO ₂	13,17	17,75	26,21	21,6
Al ₂ O ₃	4,38	7,62	2,84	7,27
Fe ₂ O ₃	8,77	7,55	1,95	3,20
MgO	2,21	1,48	1,11	1,70

Tableau 36 : Composition chimique en oxydes des formulations MR6_bis et MR7_bis

IV.1.2.3. Caractérisation du produit de cuisson de la formulation MR6_bis 80% calcaire + 20% sédiments fluviaux ; sans broyage + ajout de combustibles secondaires « conditions ARF »

Les analyses par DRX ont été effectuées sur les échantillons broyés après cuisson dans le four rotatif chez ARF. La composition minéralogique ne montre pas la présence de phase d'un clinker ni de chaux (Figure 46).

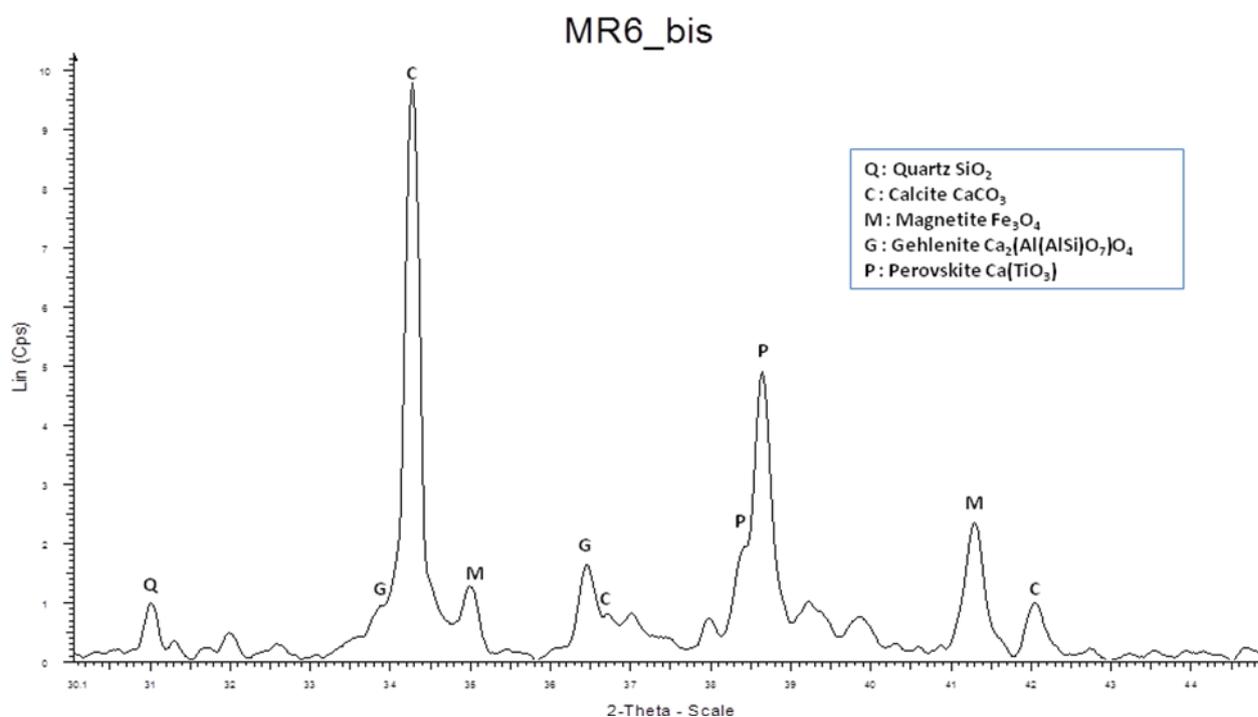


Figure 46 : Diffractogramme de la formulation MR6_bis

Les résultats ont été peu concluants avec les essais industriels chez ARF. L'absence de chaux et de C_2S est mise en avant sur le diffractogramme du produit de cuisson MR6_bis. La présence de perovskite provient des résidus de combustion et augmente aussi considérablement la teneur en titane dans le mélange. De plus, l'échantillon ne peut pas être recuit à 1450°C. Ceci indique que la cuisson est incomplète chez ARF et que la méthodologie de préparation du cru n'est pas adaptée et ne correspondait pas à celle pratiquée au laboratoire. La granulométrie des gisements est trop importante pour une bonne homogénéisation lors du mélange des matières premières.

**IV.1.2.4. Caractérisation du produit de cuisson de la formulation MR7_bis
35% calcaire + 65% FAC ; sans broyage + ajout de combustibles secondaires
« conditions ARF »**

Les analyses par DRX ont été effectuées sur les échantillons broyés après cuisson dans le four rotatif chez ARF. La composition minéralogique est exprimée sur le produit de cuisson (Figure 47).

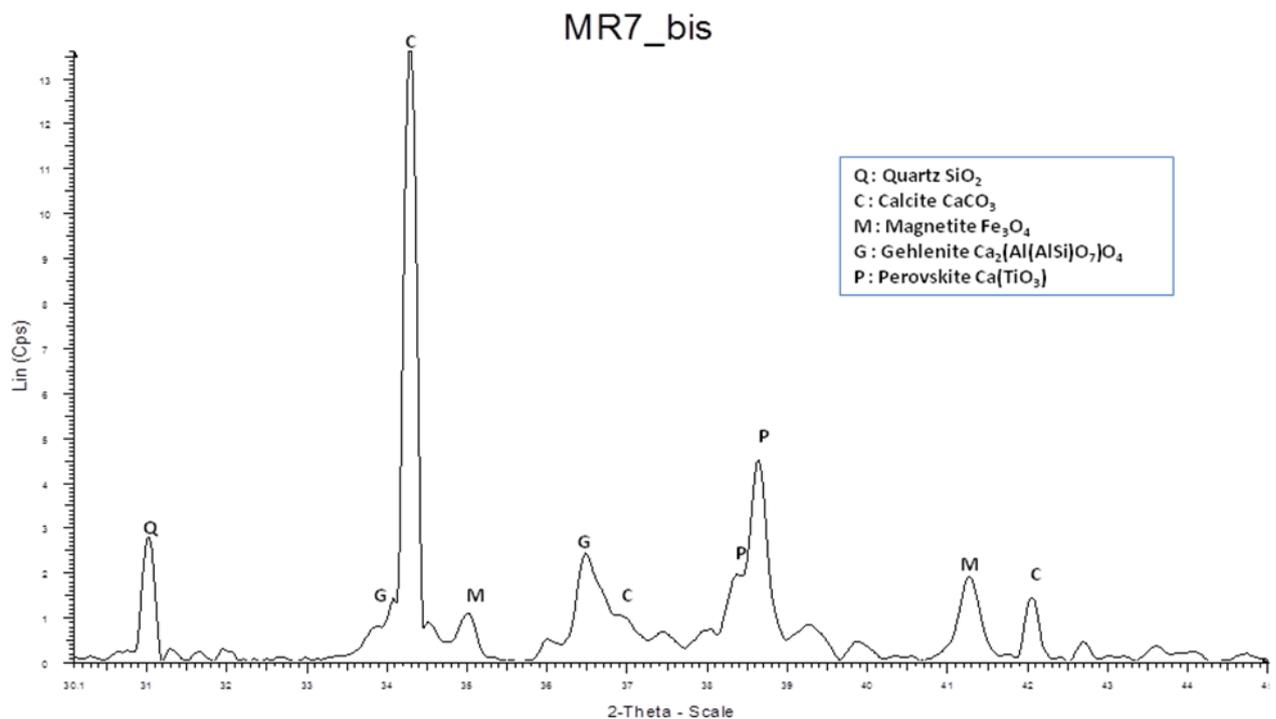


Figure 47 : Diffractogramme de la formulation MR7_bis

Les résultats sur MR7_bis sont identiques à MR6_bis, c'est-à-dire peu concluants. L'absence de chaux et de C_2S démontre une cuisson incomplète dans le four de l'industriel. Le perovskite est la

conséquence de l'ajout des résidus de combustions riches en titane. La méthodologie du mélange des matières premières est aussi un souci pour une bonne homogénéité des matières premières avant passage dans le four et ARF a décidé de mettre en place une insertion par tuyère du mélange sous forme de boue pour les prochains essais industriels.

IV.1.3. Cuisson à haute température (1450°C) en condition de laboratoire

Le but de cette cuisson est de reproduire les conditions de température voisines de 1450°C chez un cimentier. Dès lors, les minéraux contenus réagissent pour donner de nouvelles combinaisons chimiques (clinkerisation), principalement des cristaux de silicate de calcium tricalciques et bi-calciques (C_3S et C_2S), des aluminates tricalciques (C_3A) et des alumino-ferrites (C_4AF). Les produits de cuisson MR6_bis « calcaire + sédiments fluviaux » et MR7_bis « calcaire + FAC » ont été pastillés. Les 2 pastilles ont été calcinées à 1450°C pendant 45 minutes (Figure 48). La synthèse du ciment a rencontré des difficultés au niveau de la cuisson. Un effondrement par fusion de la pastille s'est produit à cause d'une composition de départ riche en aluminium et fer. L'échantillon ne peut pas être recuit à 1450°C due à son importante concentration en aluminium et fer. Ceci peut détériorer un four industriel à une température de 1450°C, attaquant les réfractaires et pouvant se colmater en formant une matière vitreuse lors du refroidissement comme le montre la photo à droite sur la Figure 48.



Figure 48 : Formulations MR6_bis « calcaire + sédiments fluviaux » à gauche et MR7_bis « calcaire + FAC » à droite pastillées a) avant cuisson ; b) après cuisson

IV.2. Deuxième campagne d'essais industriels

IV.2.1. Présentation

La deuxième campagne d'essais industriels sur le site de Vendeuil a été réalisée sur deux formulations : mélange bi-matières « sédiments fluviaux et sciures de calcaire » et mélange tri-matières « sciures calcaire, fines-argilo calcaires et de sédiments fluviaux ». Les déchets utilisés étaient présents sur le site de Vendeuil (Figure 49).



Figure 49 : Photos des sédiments (à gauche) et des sciures de calcaire (à droite)

Le procédé d'homogénéisation du cru des formulations a été amélioré par rapport aux premiers essais. Les mélanges bruts ont été introduits dans une trémie agitatrice de chantier par lot de 5 à 6m³ puis un apport d'eau a été réalisé afin d'obtenir une pâte fluide. L'ajout d'eau a pour objectif la mise en suspension des minéraux et la constitution d'un mélange homogène et intime des constituants sous forme de boue. Chaque lot de boue fabriqué, a été ensuite transvasé dans une seconde trémie (également agitée) qui alimente le four (introduction en amont) (Figure 50).



Figure 50 : Photos des trémies utilisées pour les essais industriels et du prélèvement du cru pour une caractérisation en laboratoire (à droite)

Le cru de la formulation et les combustibles secondaires, permettant d'apporter un pouvoir calorifique, sont acheminés séparément jusqu'à l'entrée du four rotatif. La température de la flamme à l'intérieur du four est de 1100°C. Le temps de séjour de la formulation est de 5 à 6h avec une vitesse de rotation de 0,5 à 0,6 tour/minute. Les produits de cuisson sont récupérés à la sortie et stockés dans un silo pour être broyés plus tard. Le schéma (Figure 51) récapitule les étapes de cuisson d'une formulation.

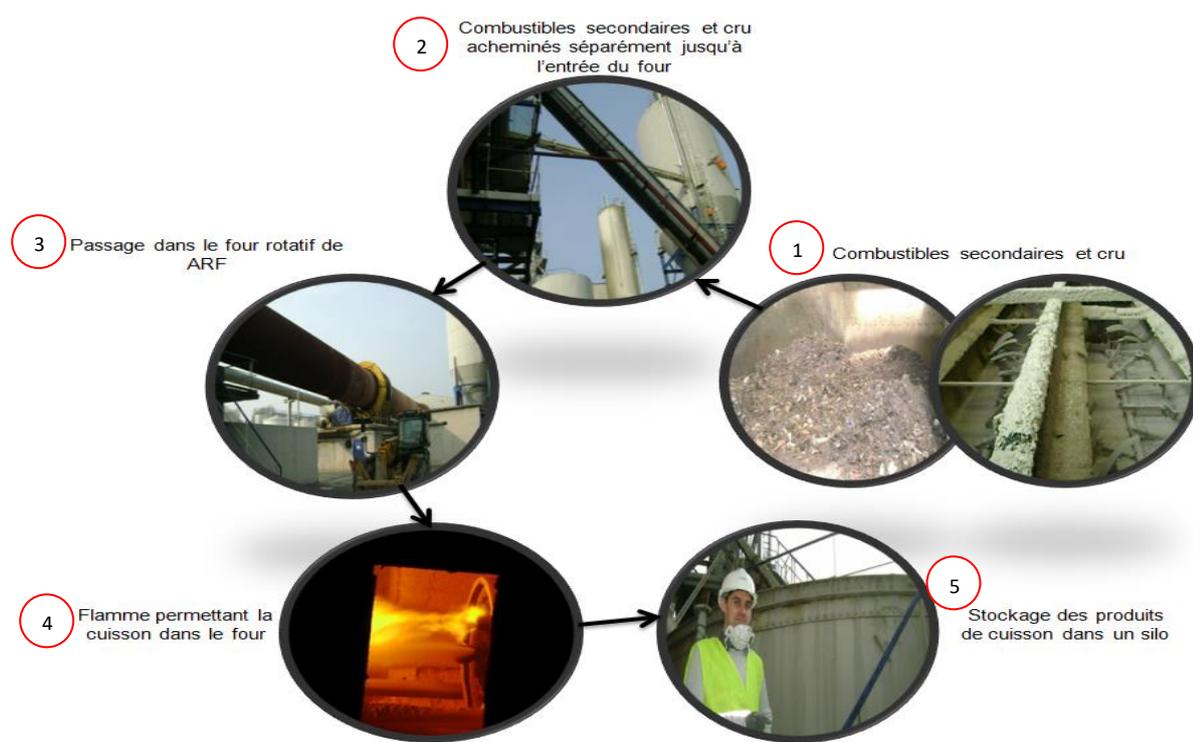


Figure 51 : Photos récapitulatives de la cuisson dans le four chez ARF

IV.2.2. Caractérisations des formulations

Des échantillons du cru sans combustibles secondaires de chaque formulation ont été envoyés au laboratoire des mines de Douai pour s'assurer de la bonne composition chimique avant introduction dans le four chez ARF. De plus, les produits de cuisson de la formulation tri-matières « calcaire + sédiments + Fines Argilo-calcaires » broyés chez ARF et issus des essais industriels ont été également réceptionnés.

A noter qu'un accident de procédé industriel a induit un mélange de la formulation bi-déchet « calcaire+ sédiments » avec des mâchefers dans le silo lors de la récupération en sortie du four de ARF. Une partie des produits de cuisson de cette formulation a été récupérée à l'intérieur du four afin de pouvoir caractériser le matériau. La température du four de ARF (1100°C) ne permet pas la formation de C_3S . Par conséquent, on s'attend à avoir un ciment bélitique

(présence de la phase C_2S : $(CaO)_2SiO_2$ qui présente une prise lente adaptée à une utilisation en liant routier. On peut s'attendre à ce que les résistances mécaniques ne soient pas importantes pour des échéances inférieures à 28 jours.

IV.2.3. Plan d'actions

Un plan d'action a été défini pour la caractérisation des deux formulations issues des essais industriels. Pour suivre le changement d'échelle, une comparaison a été effectuée entre les méthodologies pour chaque formulation :

- Mélange laboratoire et cuisson laboratoire
- Mélange industriel et cuisson laboratoire
- Mélange industriel et cuisson industrielle

Des organigrammes récapitulatifs des caractérisations effectuées sur chaque matériau et selon les différents protocoles sont présentés ci-après. Un code couleur a été appliqué sur l'organigramme pour la caractérisation DRX et FX que l'on retrouve dans la suite du mémoire dans les tableaux (Figure 52).

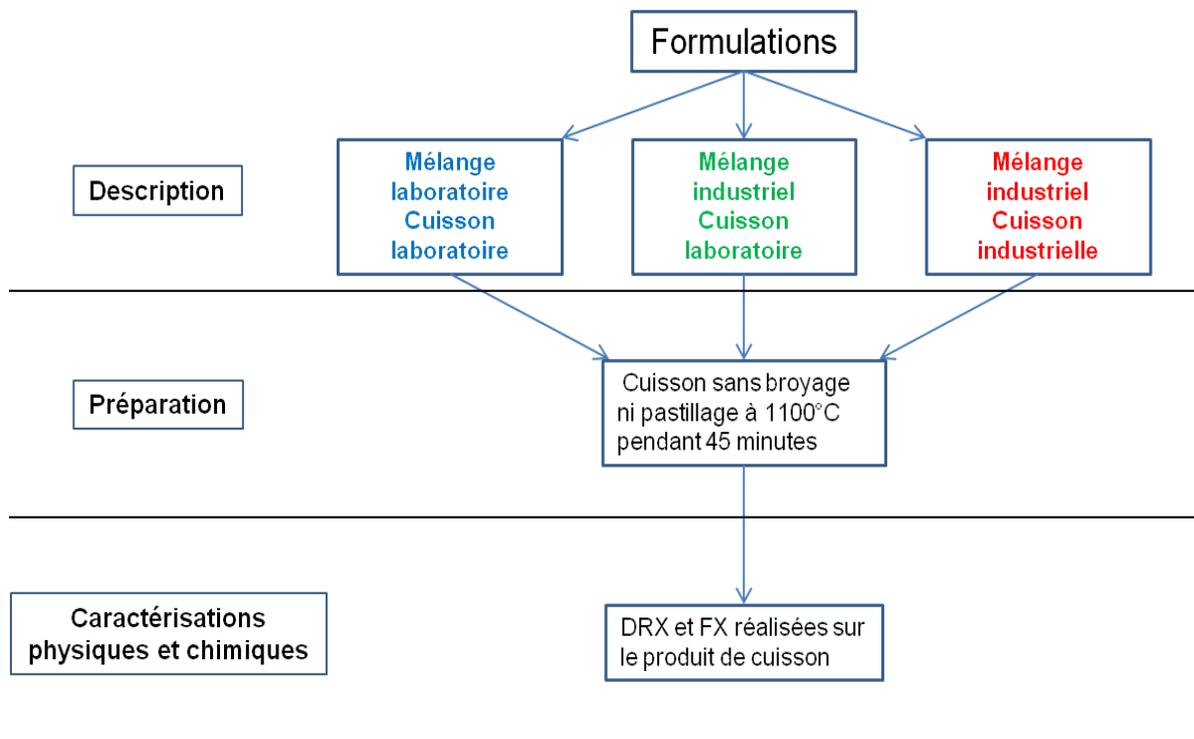


Figure 52 : Caractérisations effectuées sur la formulation bi-matières et tri-matières

IV.2.3.1. Caractérisations de la formulation tri-matières « calcaire+sédiments+FAC »

IV.2.3.1.1. Granulométrie laser sur la formulation tri-matières

Le lot de produits de cuisson à la sortie du four chez ARF de la formulation tri-matières a été envoyé déjà broyé. Celui-ci a donc été caractérisé pour connaître la granulométrie du lot (Figure 53 et 54).

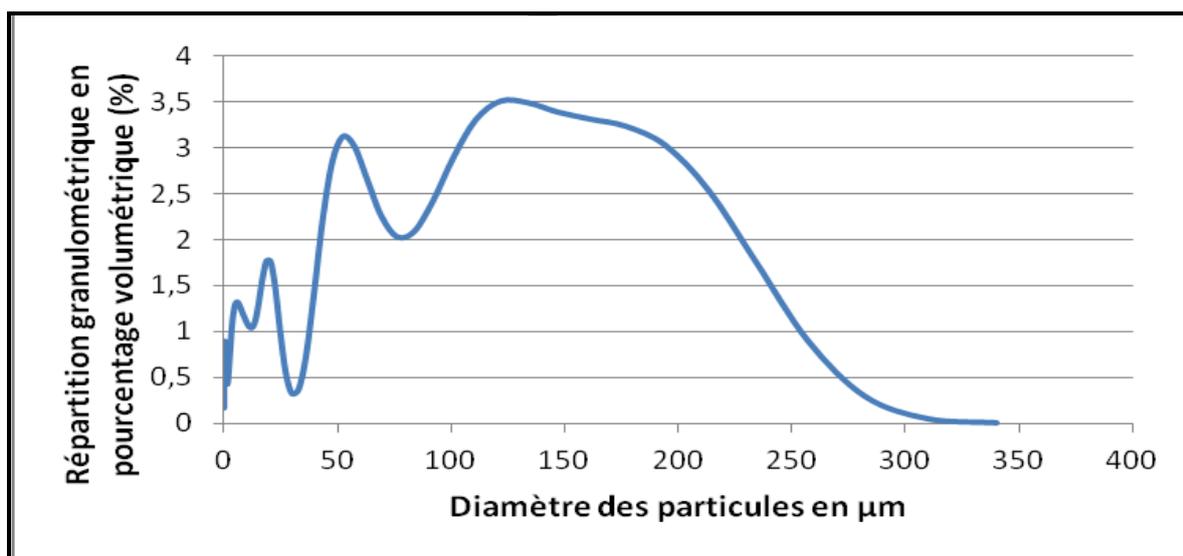


Figure 53 : Granulométrie en volume des produits de cuisson industriels de la formulation tri-matières

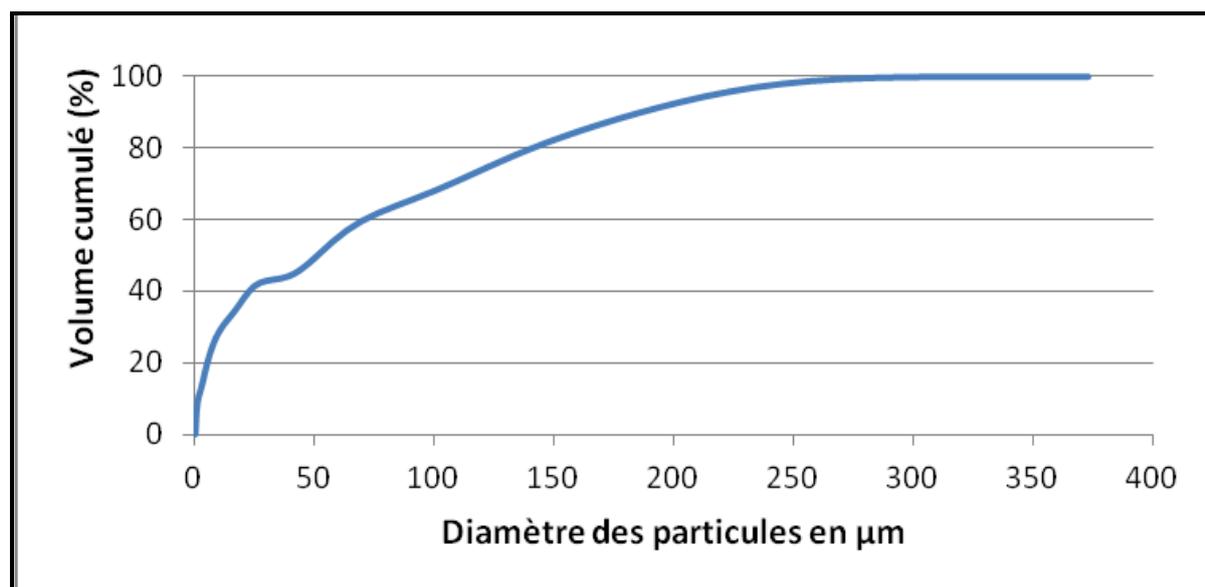


Figure 54 : Granulométrie en volumes cumulés des produits de cuisson industriels de la formulation tri-matières

Les résultats montrent que 68% des particules ont une granulométrie inférieure à 100 μ m. Ces résultats montrent que le broyage à l'échelle industrielle n'a pas permis d'avoir la même finesse qu'un ciment commercial. Il est admis dans la littérature que les grains d'une granulométrie supérieure à 100 μ m sont très peu réactifs [Codina, 2007].

IV.2.3.1.2. Composition chimique en oxydes de la formulation tri-matières

La FX est habituellement réalisée sur des perles fabriquées par fusion alcaline. La composition chimique est alors présentée sous forme oxydes.

Celles-ci ayant eu des problèmes de mise en œuvre, nous avons réalisé l'analyse sur pastille.

La composition est présentée sous forme « oxydes ». Les échantillons ont été caractérisés après cuisson à 1100°C au laboratoire ou chez l'industriel et selon la méthodologie du mélange (Tableau 37).

On constate que le produit de cuisson à l'échelle industrielle « mélange industriel et cuisson industrielle » n'a pas la même composition que le produit de cuisson à l'échelle laboratoire (3 fois moins de calcium et plus d'aluminium, fer, titane et de sodium que pour la formulation « mélange industriel + cuisson laboratoire » ; 3 fois moins de calcium et plus d'aluminium, fer, titane et 2 fois plus de silice que dans la formulation « mélange laboratoire et cuisson laboratoire »). Cette différence de composition peut être partiellement due à l'apport d'éléments provenant des combustibles secondaires mais ces derniers n'expliquent pas le manque en calcium.

La composition « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » et « mélange industriel et cuisson laboratoire » est identique hormis une diminution de la silice de 10,6% massique pour le mélange industriel.

MR8			
	Mélange laboratoire Cuisson laboratoire	Mélange industriel Cuisson laboratoire	Mélange industriel Cuisson Industrielle
CaO	67,3	66,2	22,1
SiO₂	24,4	13,8	25,8
Al₂O₃	4,3	4,5	7,4
Fe₂O₃	1,5	1,7	11,8
TiO₂	0,3	0,4	10,3
Na₂O	ND	Traces	6,1
BaO	ND	ND	1,5
ZnO	ND	Traces	1,6
P₂O₅	0,1	0,6	2,3
MgO	1,2	1,5	1,9

Formules de Bogues			
C₃S	57,4	131,9	-172,8
C₂S	26,6	-59,94	204,3
C₃A	8,9	9,1	-0,4
C₄AF	4,5	5,2	35,9

Tableau 37 : Tableaux avec compositions chimiques en oxydes et compositions de Bogue des trois méthodologies de la formulation tri-matières

IV.2.3.1.3. Composition minéralogique de la formulation tri-matières

Les analyses DRX ont été effectuées sur les échantillons calcinés à 1100°C. Dans le cas d'une cuisson réussie, on s'attend à avoir la présence de bélite (C₂S) et de la chaux. Les diffractogrammes montrent les différentes phases minéralogiques après passage dans le four (Figure 55 et 56). Le diffractogramme pour la formulation « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » a été présenté dans la partie des formulations testées au laboratoire. La présence de bélite et de chaux avait été identifiée (Cf III.3).

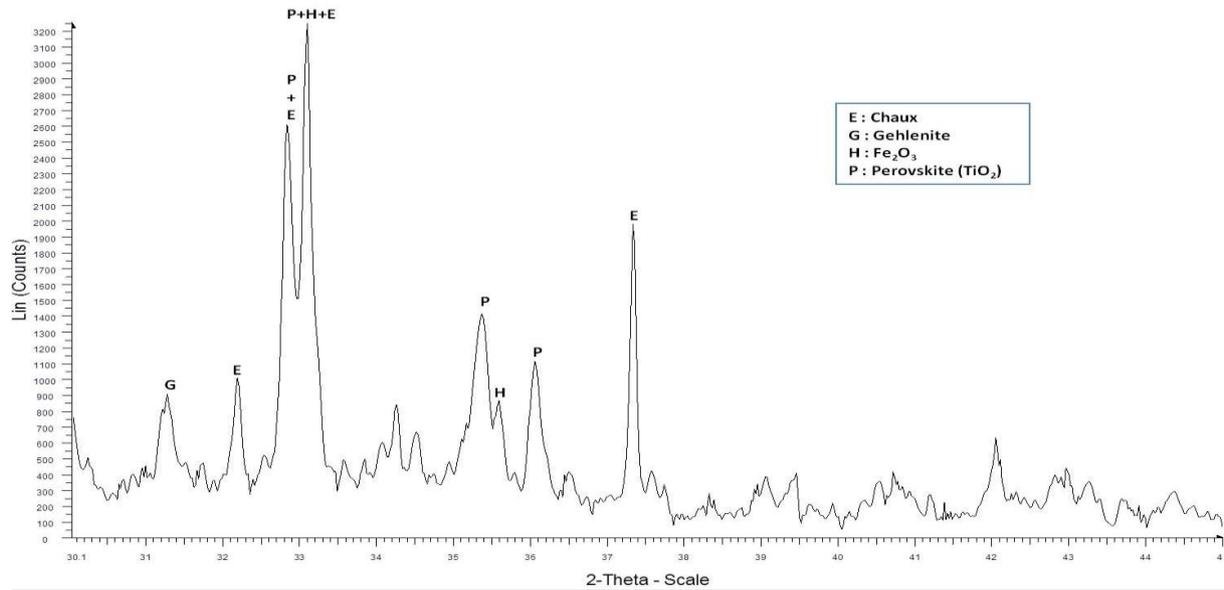


Figure 55 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson industrielle"

On constate que pour le liant « mélange industriel et cuisson industrielle » :

- 1 La cuisson à l'échelle industrielle n'a pas permis d'obtenir de la bélite
- 2 La formation de la chaux est présente dans le cas des essais industriels. La chaux était absente lors du premier essai industriel. Ceci confirmerait l'amélioration des conditions industrielles entre les deux essais. Mais l'absence de bélite laisse penser que la température n'a pas atteint le niveau de formation de cette dernière.

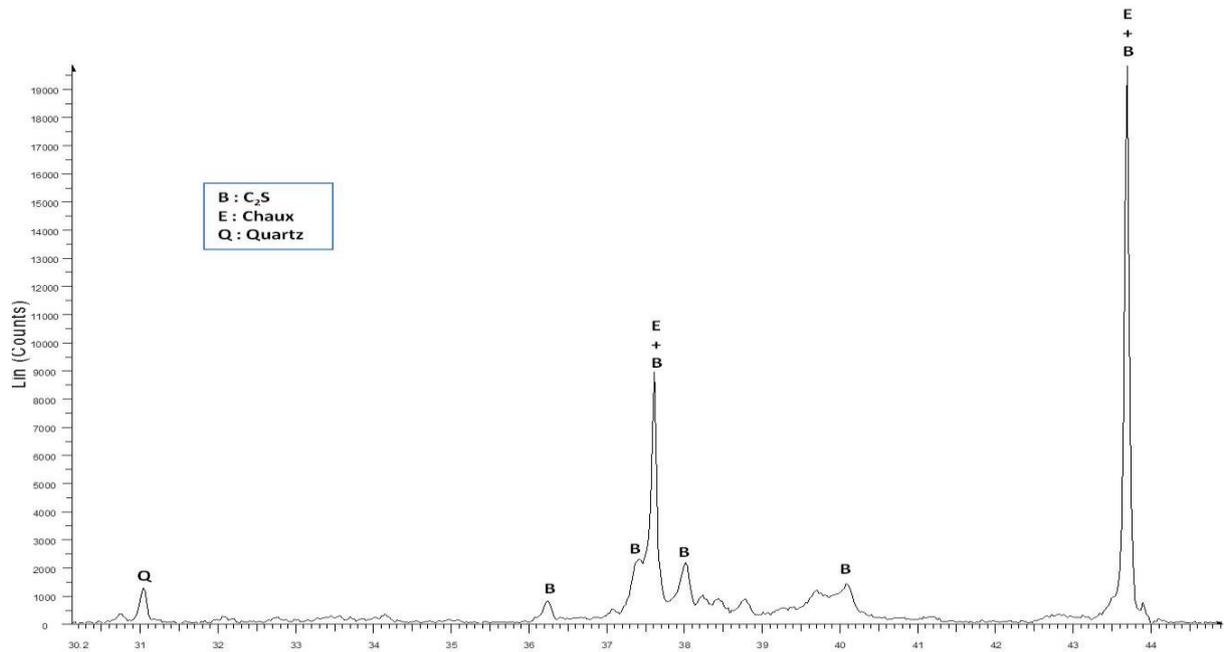


Figure 56 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson laboratoire"

On constate que pour le liant « mélange industriel et cuisson laboratoire » à 1100°C :

- 1 La cuisson à l'échelle laboratoire du cru provenant des essais industriels a permis d'obtenir de la bélite
- 2 La formation de la chaux est présente dans le cas des essais effectués en laboratoire
- 3 La formation de la bélite à partir du cru industriel cuit au laboratoire (sans broyage ni pastillage) confirme que lors des essais industriels, la cuisson n'a pas été complète.

IV.2.3.1.4. Conclusions sur les essais du liant tri-matières

Le liant tri-matières « mélange industriel et cuisson industrielle » ne montre pas de réactivité après 28 jours. Malgré le broyage et gypsage sur le matériau, celui-ci ne possède aucune amélioration à 28 jours et 56 jours. Le liant dans l'état ne satisfait pas la norme sur les liants routiers. Ceci n'est pas surprenant car la composition minéralogique ne révèle pas la présence de C₂S.

La composition chimique montre une variation importante de calcium avant (mélange industriel et cuisson laboratoire) et après entrée (mélange industriel et cuisson industrielle) dans le four de chez ARF.

IV.2.3.2. Caractérisations de la formulation bi-matières« calcaire+sédiments»

IV.2.3.2.1. Composition chimique du liant bi-matières

Le lot de produit de cuisson « mélange industriel et cuisson industrielle » n'étant pas broyé chez l'industriel, aucune granulométrie n'a été effectuée dessus. La composition chimique de la formulation a été mesurée sur les échantillons calcinés à 1100°C (Tableau 38).

MR4

	Mélange laboratoire Cuisson laboratoire	Mélange industriel Cuisson laboratoire	Mélange industriel Cuisson Industrielle
CaO	67,2	72,0	46,3
SiO₂	26,6	11,7	16,4
Al₂O₃	2,8	2,7	5,3
Fe₂O₃	1,2	1,4	6,8
TiO₂	0,2	0,4	8,6
Na₂O	ND	0,1	2,5
BaO	ND	Traces	1,0
ZnO	Traces	Traces	1,0
P₂O₅	ND	0,1	1,4
MgO	1,0	1,3	1,6

Formules de Bogues

C₃S	50,8	184,0	18,5
C₂S	37,9	-105,3	33,1
C₃A	5,4	4,8	2,5
C₄AF	3,7	4,3	20,7

Tableau 38 : Tableaux avec compositions chimiques en oxydes et compositions de Bogue des trois méthodologies de la formulation bi-matières

Comme pour la formulation tri-produit, on constate que le produit de cuisson à l'échelle industrielle « mélange industriel et cuisson industrielle » n'a pas la même composition que le produit de cuisson à l'échelle laboratoire (moins de calcium, silice et plus d'aluminium, fer, titane et de sodium que pour la formulation « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » ; moins de calcium et plus d'aluminium, fer, titane et silice que « mélange industriel et cuisson laboratoire »). Cette différence de composition peut être partiellement due à l'apport d'éléments provenant des combustibles secondaires mais ces derniers n'expliquent pas le manque en calcium.

La composition « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » et « mélange industriel et cuisson laboratoire » est identique hormis une diminution de la silice pour le mélange industriel.

IV.2.3.2.2. Composition minéralogique de la formulation bi-matières

Les analyses DRX ont été effectuées sur les échantillons calcinés à 1100°C. Dans le cas d'une cuisson réussie, on s'attend à avoir la présence de bélite (C_2S) et de chaux. Les diffractogrammes montrent les différentes phases minéralogiques après passage dans le four (Figure 57 et 58). Le diffractogramme pour la formulation « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » a identifié la présence de bélite et de chaux (Cf III.4).

La formulation bi-déchets a donné des résultats similaires avec la formulation tri-produits. Aucune phase cimentaire n'a été identifiée et l'apparition de perovskite est due à l'ajout des résidus de combustion lors du passage dans le four. Le groupe spinel correspond à des oxydes de minéraux notamment de métaux. Toutefois par rapport aux premiers essais industriels la présence de chaux est détectée indiquant l'amélioration de la préparation industrielle. L'absence de phase cimentaire signale toutefois une température insuffisante de cuisson pour obtenir de la bélite.

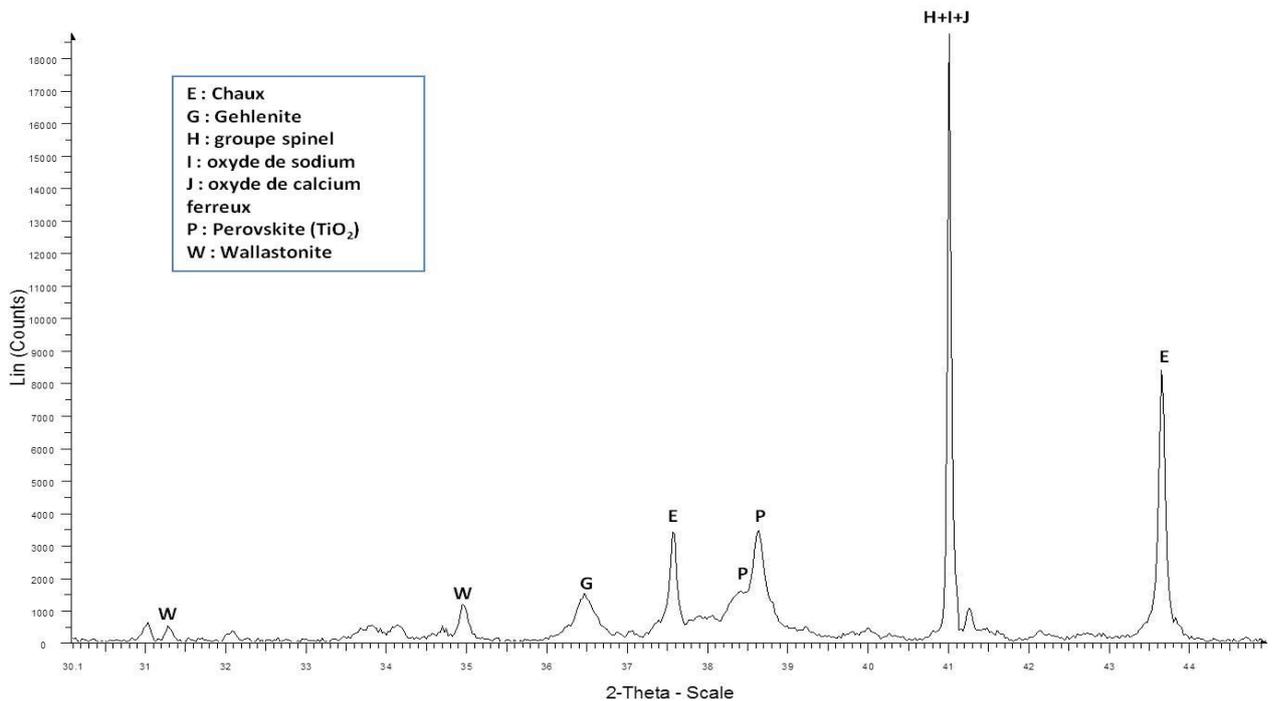


Figure 57 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson industrielle"

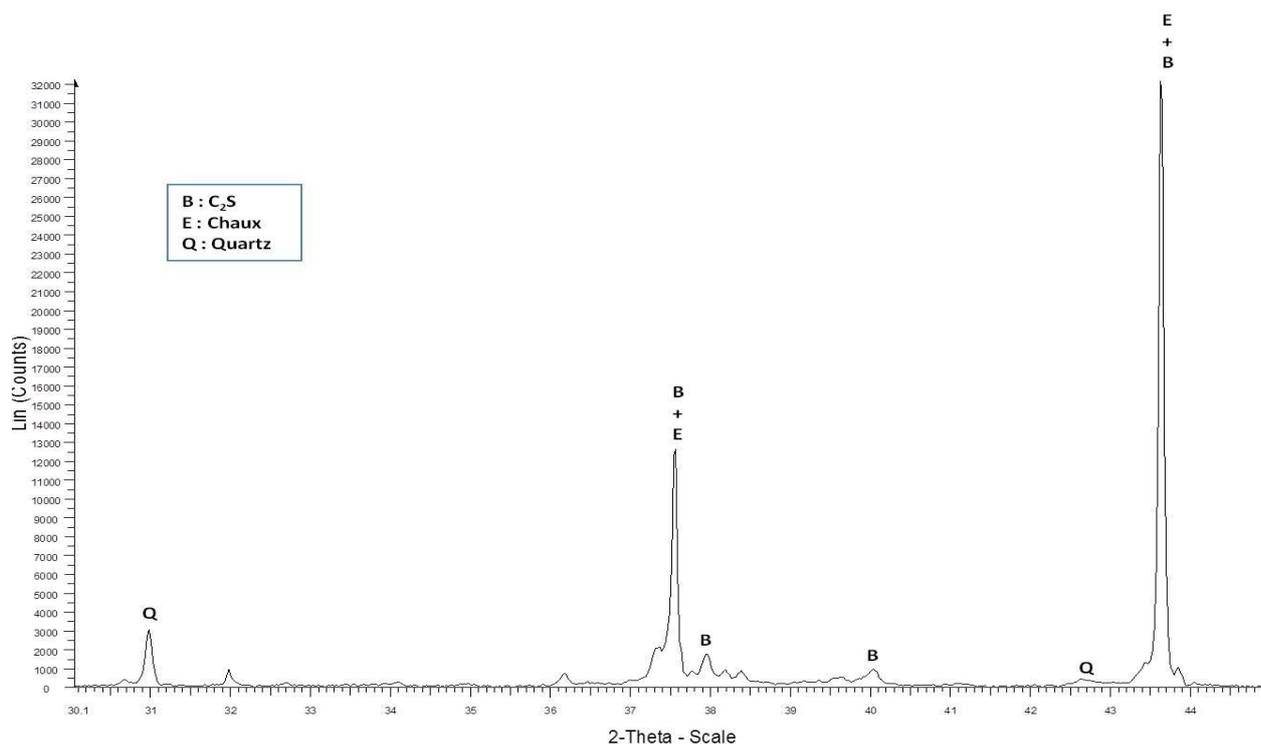


Figure 58 : Diffractogramme de la formulation "mélange industriel et cuisson laboratoire"

Comme pour le produit de cuisson tri-produits dont la cuisson a été effectuée en laboratoire, la présence de bélite est détectée. La bonne préparation du cru à l'échelle industrielle a été un succès. Toutefois la cuisson à l'échelle industrielle reste à améliorer en présence des résidus de combustion. Ici, aucune présence de pérovskite n'a été identifiée comme il n'y avait pas de résidus pendant la cuisson en laboratoire.

Au vu des analyses DRX, la phase bélite n'est pas présente pour la formulation bi-matières « mélange industriel et cuisson industrielle ». Sans cette phase, il a été décidé de ne pas faire d'éprouvettes dessus. Les résultats seraient similaires aux éprouvettes du liant tri-matières, c'est-à-dire aucune résistance ni réactivité.

IV.2.3.2.3. Conclusion sur les essais du liant bi-matières

La composition chimique montre une variation importante de calcium avant et après entrée dans le four de chez ARF. La formulation « mélange industriel et cuisson industrielle » ne montre pas la présence de C_2S en DRX et donc ne posséderait également aucune réactivité.

IV.2.4. Etude comparative entre la préparation du cru à l'échelle industrielle et celle à l'échelle laboratoire

Les compositions chimique et minéralogiques montre de grandes similitudes entre les formulations « mélange industriel et cuisson laboratoire » et « mélange laboratoire et cuisson laboratoire ». Il a été intéressant de comparer les diffractogrammes des cuissons à 1100°C de la formulation bi-produits (Figure 59).

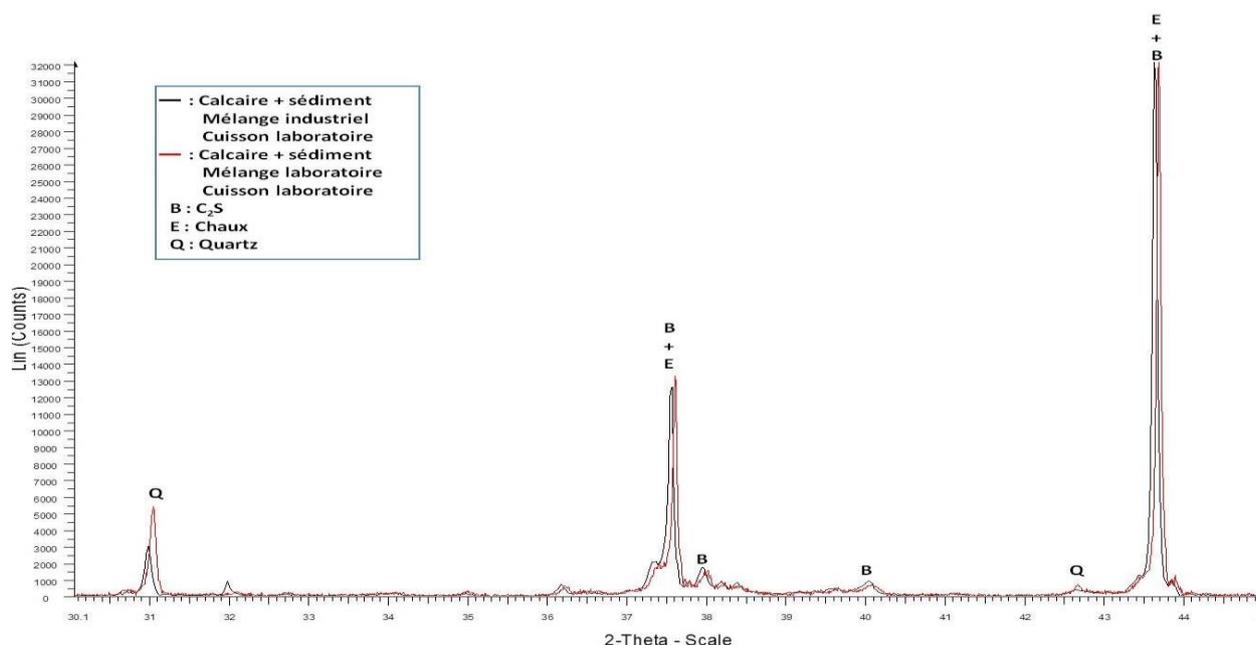


Figure 59 : Diffractogramme comparant "mélange industriel et cuisson laboratoire" et "mélange laboratoire et cuisson laboratoire" de la formulation bi-matières à 1100°C

Les diffractogrammes sont identiques pour une cuisson similaire à 1100°C au laboratoire mais une préparation du cru différente.

IV.2.5. Cuisson à 1450°C des formulations tri-matières et bi-matières

Un des objectifs de la synthèse de liants à base de déchets minéraux est d'obtenir après cuisson à 1450°C un ciment de type Portland possédant les 4 phases minéralogiques suivantes : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF .

Il a donc été proposé de faire la cuisson à 1450°C selon la méthodologie de préparation pour les formulations bi-déchets et tri-déchets. Un schéma résume la mise en place du protocole appliqué (Figure 60).

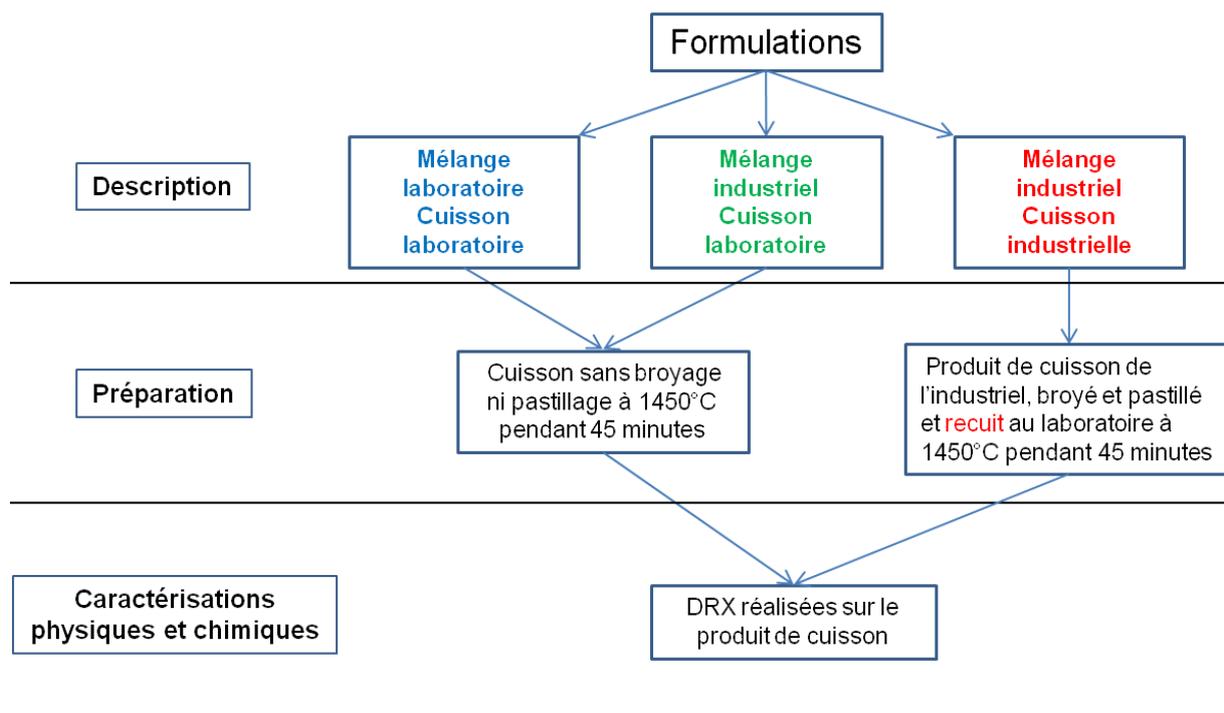


Figure 60 : Protocole de mise en place pour la cuisson des formulations tri-matières et bi-matières à 1450°C

La cuisson pour « mélange industriel et cuisson industrielle » a posé problème, le matériau est rentré en fusion dans le creuset (Figure 61). Ce résultat n'est pas étonnant, car la composition chimique est très riche en aluminium et fer. Les formulations de Bogue prédisaient une grande quantité de la phase C_4AF . Lorsque le matériau possède trop d'aluminium et de fer, celui-ci fond pour former une phase vitreuse à de grandes températures. Le matériau sous cette forme détériore le matériel et ne peut-être caractérisé.



Figure 61 : Photos avant et après la cuisson au laboratoire à 1450°C du produit de cuisson bi-matières "mélange industriel et cuisson industrielle"

Les diffractogrammes à 1450°C pour « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » et « mélange industriel et cuisson laboratoire » ont été rassemblés pour les formulations bi-matières et tri-matières (Figure 62 et 63).

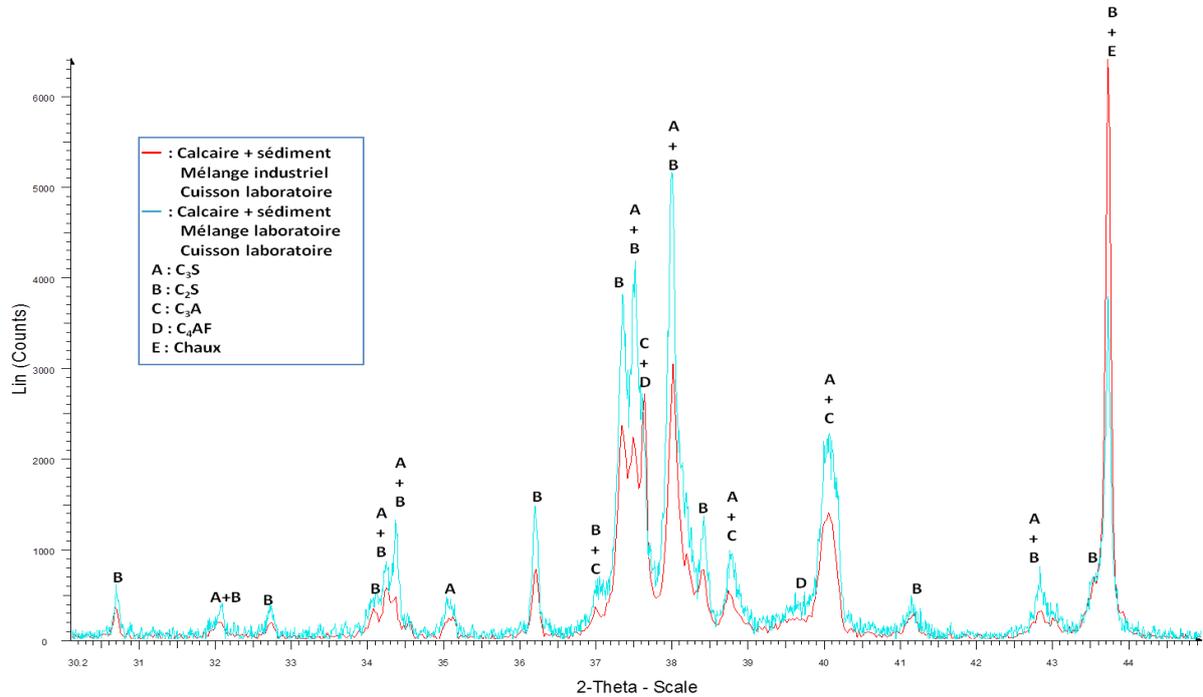


Figure 62 : Diffractogramme comparant "mélange industriel et cuisson laboratoire" et "mélange laboratoire et cuisson laboratoire" de la formulation bi-matières à 1450°C

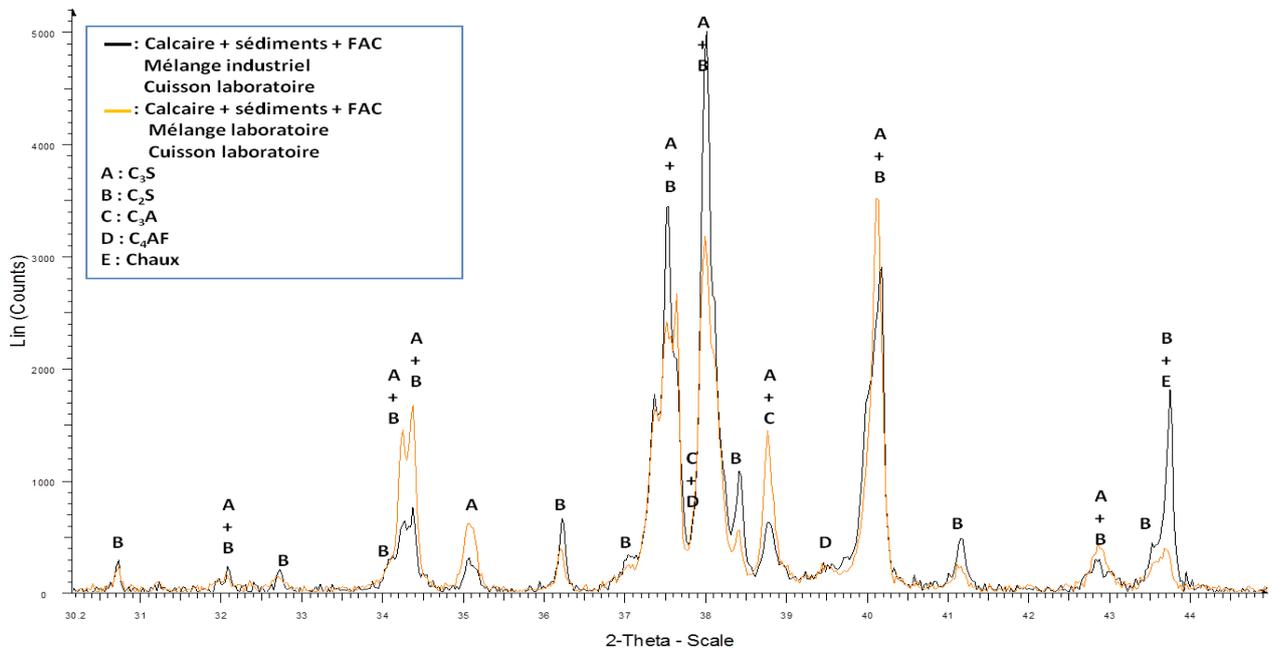


Figure 63 : Diffractogramme comparant "mélange industriel et cuisson laboratoire" et "mélange laboratoire et cuisson laboratoire" de la formulation tri-matières à 1450°C

Pour les deux formulations bi-matières et tri-matières, les diffractogrammes « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » et « mélange industriel et cuisson laboratoire » montrent des diffractogrammes identiques à 1450°C lorsqu'on les compare. De plus on retrouve bien les 4 phases minéralogiques d'un clinker de type Portland.

IV.3. Conclusion sur les essais industriels

L'absence de bélite dans les produits de cuisson cuits à l'échelle industrielle soulevait deux hypothèses : un problème de préparation du cru ou un problème d'injection/cuisson dans le four. Or, les deux types de protocoles « mélange industriel et cuisson laboratoire » et « mélange laboratoire et cuisson laboratoire » donnent des diffractogrammes équivalents à un ciment Portland après cuisson à 1450°C que ce soit pour la formulation bi-matières ou tri-matières.

Cela montre que la préparation du cru à l'échelle industrielle a donné d'excellents résultats. Il a été discuté que la température du four chez ARF serait insuffisante. La température de 1100°C est mesurée dans la flamme et non dans la matière minérale. Par exemple chez un cimentier, la température de la flamme peut atteindre jusqu'à 1900°C pour obtenir une cuisson à 1450°C.

La modification de la composition chimique après passage dans le four a été observée. Un manque de calcium et une augmentation en aluminium, fer, sodium et titane ont été analysés en fluorescence X : cela serait lié à l'influence des combustibles secondaires, le nettoyage des réfractaires du four de ARF lors du passage de la matière minérale ou la courte durée des essais industriels ne permettant pas de stabiliser le système.

V. Conclusion du chapitre

La synthèse de clinker à base de déchets ou sous-produits industriels a donné de bons résultats en laboratoire, notamment la formulation MR_X tri-produits qui a donné de bonnes résistances sur éprouvettes 4X4X16cm³ et ne dépasse pas les seuils fixés par les centres de stockage des déchets lors sa mise en lixiviation. Trois formulations ont été testées lors de deux campagnes d'essais industriels. La faisabilité d'un ciment Portland à partir de gisement a donc été démontrée.

Les premiers essais industriels n'ont pas donné de bons résultats, du fait d'une mauvaise homogénéisation du cru. La deuxième campagne d'essais a été l'occasion d'améliorer le procédé d'homogénéisation du cru sous forme de boue à l'aide de trémies agitatrices. Afin de suivre l'évolution du changement d'échelle, des essais ont été réalisés selon différentes méthodologies de mélange du cru ou de cuisson au laboratoire et industrielle.

Les résultats ont montré que la cuisson dans le four de ARF de deux formulations bi-déchets et tri-déchets ne donnaient aucune réactivité et ne présentaient aucune phase du clinker. La modification de la composition chimique (baisse du calcium et augmentation de la silice, de l'aluminium et du fer) après passage dans le four industriel serait liée à l'influence des combustibles secondaires, le nettoyage des réfractaires du four de ARF lors du passage de la matière minérale ou la courte durée des essais industriels ne permettant pas de stabiliser le système. Mais les crus préparés à l'échelle industrielle et cuit à l'échelle laboratoire à 1450°C donnent des résultats similaires à un clinker de synthèse réalisé entièrement en laboratoire et présentent les 4 phases : C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF. Cela souligne la bonne préparation du cru à l'échelle industrielle lors des seconds essais, et la réussite du changement d'échelle pour le mélange des matières premières secondaires.

Pour compléter la démarche, il serait intéressant de tester les essais industriels dans un four adapté comme chez un cimentier ou un sous-traitant. Ceci permettrait d'avoir une température de cuisson de 1450°C pour la cuisson d'un liant Portland à base de sous-produits.

La suite de la thèse concerne les résidus de combustions que produit ARF même lorsque leur four tourne sans matières minérales à l'intérieur, provenant des plastiques et tissus souillés que ARF élimine en les calcinant. Ceux-ci présentent un problème pour leurs stockages car ils sont considérés comme déchets ultimes, et ne peuvent être valorisés en l'état. Une étude a été réalisée en parallèle pour la stabilisation/solidification dans un liant hydraulique commercial afin de réduire le relargage des polluants de ces résidus de combustion.

Chapitre 4 : Stabilisation/solidification des résidus de combustion

I. Stabilisation/solidification des résidus de combustion

Les résidus de combustions <7mm sont les sous-produits d'incinération des combustibles secondaires dans le four de ARF. Ce déchet contient une importante concentration de molybdène, qui pose problème lors de la lixiviation après traitement au ciment. Pour le moment, les résidus sont mis en centre de stockage et reconnus comme déchets ultimes, ceux-ci sous leurs états actuels ne peuvent être valorisés. Les déchets ultimes sont ceux situés en bout de chaîne de traitement, c'est-à-dire que leurs caractères polluants ou dangereux ne sont plus à même d'être réduits davantage. De la même manière, leurs parts valorisables ne sont plus économiquement et/ou techniquement extractibles. ARF souhaite déclasser le déchet afin d'éventuellement le valoriser et avoir un gain économique par rapport au stockage. En effet, les classes de déchets sont déterminées par des seuils de concentrations en polluants à ne pas dépasser et soumises à des cadres législatifs très stricts. Dans l'ordre de classement croissant de dangerosité de stockage d'un déchet, les dénominations sont les suivantes : inerte, non-dangereux, dangereux et ultime. Plus le déchet se rapprochera de la classe ultime et plus son stockage aura un coût important, car ce stockage devra être conçu pour être étanche et éviter une contamination du milieu naturel.

Une étude de stabilisation/solidification dans une matrice cimentaire des résidus de combustion <7mm a été lancée dans le but de pouvoir les déclasser. L'incorporation dans un ciment immobilise les polluants. Avec la technique de stabilisation/solidification, il n'est pas nécessaire d'extraire les polluants. L'objectif principal est de réduire les caractéristiques dangereuses de la matrice en stoppant le départ par lixiviation de contaminants vers le milieu naturel. De plus, les coûts de la stabilisation/solidification sont très compétitifs.

Dans cette partie, les résidus de combustions <7mm ont d'abord fait l'objet de caractérisations physiques et chimiques afin de connaître la concentration en polluants, notamment le molybdène, dans le déchet seul et selon sa répartition granulométrique. Des fractions granulométriques du déchet ont ensuite été stabilisées dans une matrice cimentaire et lixiviées sur matériau concassé à 28 jours afin de pouvoir déclasser les résidus en suivant les normes et les attentes législatives des centres de stockage.

I.1. Caractérisations

Il était nécessaire de caractériser le déchet au niveau de sa composition chimique et d'un point de vue physique. Avec un déchet très pollué notamment en molybdène, la fraction granulométrique contenant la quantité la moins grande de ce polluant chimique a été recherchée. Ainsi pour améliorer la capacité de confinement, il a été effectué des caractérisations sur les différentes fractions de ce matériau et le déchet complet.

I.1.1. Granulométrie par tamisage du lot de résidus de combustion <7mm

Une granulométrie complète a été effectuée sur l'échantillon de résidus de combustion < 7mm. Une granulométrie par tamisage a été réalisée ainsi qu'une granulométrie laser liquide sur la fraction la plus fine inférieure à 250 μm . Deux lots différents de résidus de combustion ont été utilisés pour les essais.

Les échantillons ont été tamisés selon la norme NF EN 933-1. La masse initiale pesée avant tamisage était de 2,2218 kg, le refus sur tamisat cumulé était de 1,9818 kg (Figures 64). Le fond de tamis a été utilisé par la suite pour la granulométrie laser liquide sur la fraction la plus fine.

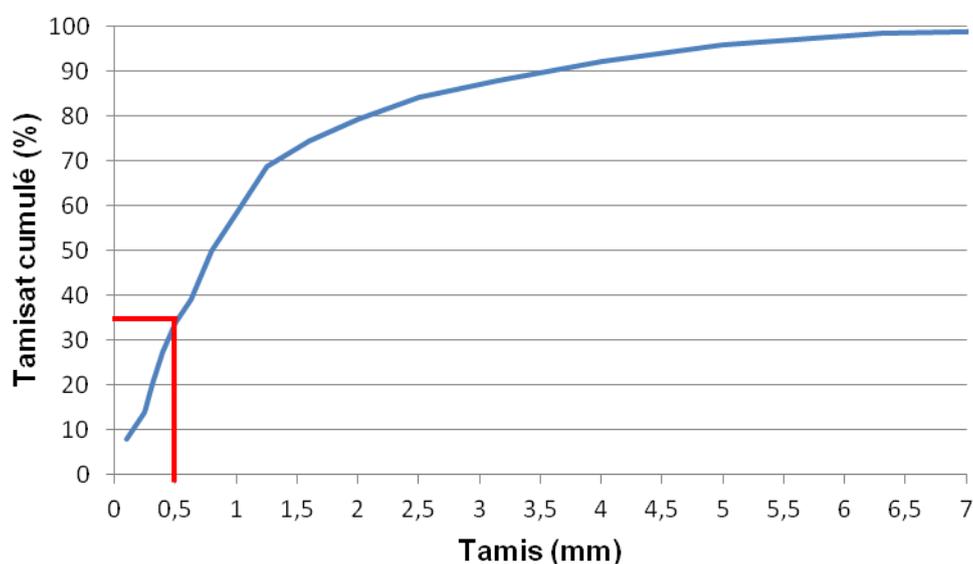


Figure 64 : Granulométrie par tamisats cumulés des résidus de combustion <7mm

Une granulométrie laser liquide a été réalisée sur le fonds de tamis de l'échantillon. La granulométrie laser permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons. Elle permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 μm et 2 mm. Trois essais ont été

réalisés pour l'échantillon. Les résultats sont présentés dans les graphes ci-dessous (Figure 65). La granulométrie par tamis devient difficile sur un matériau sec, la granulométrie laser a été effectuée sur la fraction inférieure à 250 μm .

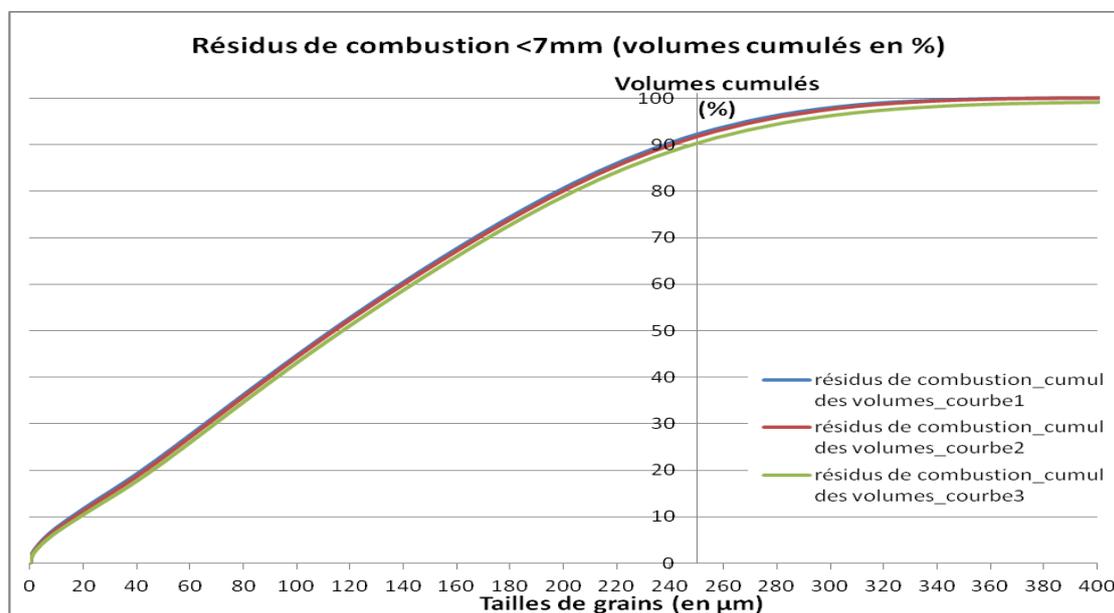


Figure 65 : Granulométrie en volumes et volumes cumulés des parties fines des résidus de combustion <7mm

I.1.2. Granulométrie globale des résidus de combustion <7mm en trois fractions

Les résultats précédents montrent que la majorité des résidus de combustion ont une granulométrie supérieure à 0,5mm (70%). Dans la littérature pour les mâchefers, la partie grossière est constituée majoritairement de verre et de minéraux silicatés, alors que les fines sont constituées de minéraux de la famille des sulfates et des carbonates. Le plomb et le chrome par exemple sont localisés dans des petits nodules (2-10 μm) enfermés dans des plus grosses particules (plusieurs dizaines à centaines de μm) [Bröns-Laot, 2002]. Ainsi il a été décidé de faire les analyses sur trois fractions granulométriques :

- Inférieure à 0,1 mm
- Entre 0,1 et 0,5 mm
- Supérieure à 0,5 mm

Une nouvelle séparation par tamisage a été effectuée pour vérifier que la majorité des résidus de combustion <7mm ont une granulométrie supérieure à 0,5 mm. Ainsi la partie supérieure à 0,5 mm représente 65% en masse du déchet, on reste dans l'ordre de grandeur de 70% trouvé précédemment (Figure 76).

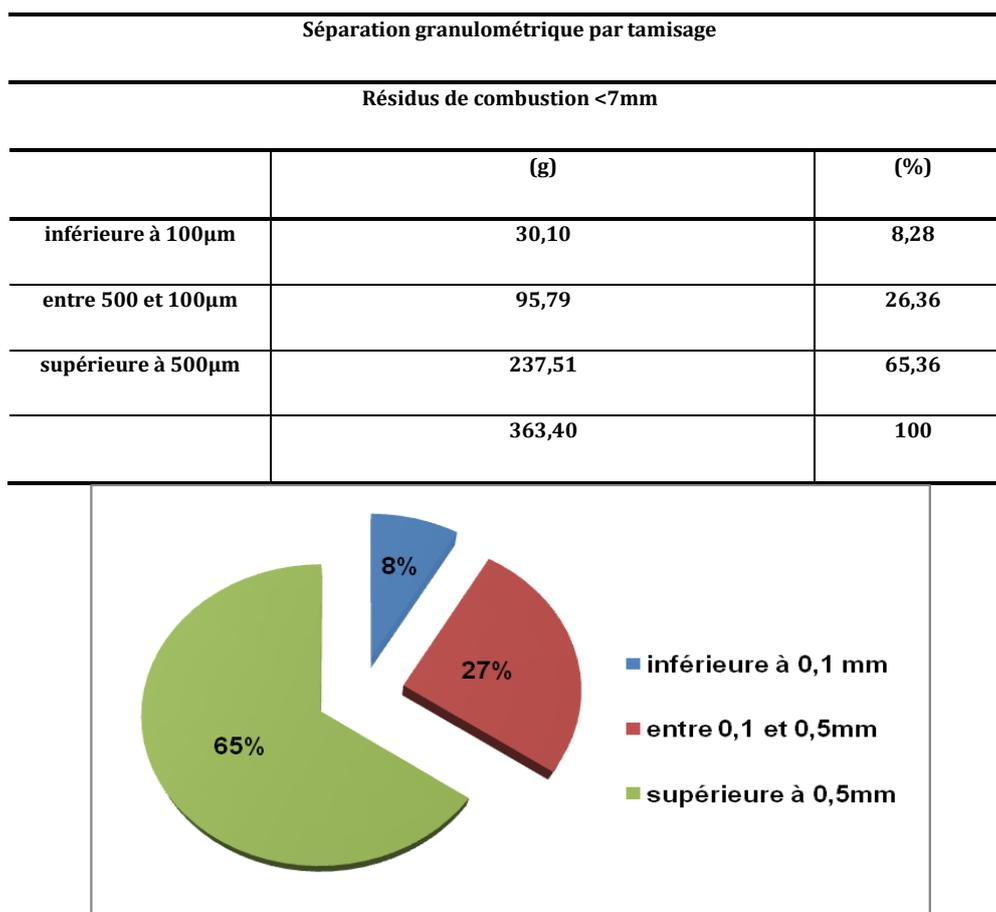


Figure 66 : Nouvelle séparation par tamisage en 3 fractions des résidus de combustion pour le premier lot

I.1.3. Etude des éléments chimiques des trois fractions par ICP-OES

Un broyage a été effectué sur chaque fraction au cyclobroyeur afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 80µm. La mise en solution des échantillons solides est réalisée par digestion acide assistée par micro-onde afin de doser les concentrations totales en polluants.

Les résultats ICP-OES ont montré que la fraction la moins polluée en molybdène est la fraction supérieure à 0,5mm. Celle-ci peut avoir un grand intérêt à être valorisée car elle représente 65% en masse des résidus de combustions <7mm. La partie inférieure à 0,1mm, c'est-à-dire les fines, possède la partie la plus riche en molybdène (Tableau 39).

Les résultats montrent la pertinence de l'idée, à savoir que la répartition des polluants n'est pas la même dans les différentes fractions granulométriques.

Résidus de combustion < 7mm				
Elément chimique	Concentration pour la fraction supérieure à 500 µm (en µg/g)	Concentration pour la fraction entre 100 et 500 µm (en µg/g)	Concentration pour la fraction inférieure à 100 µm (en µg/g)	Moyenne pondérée des concentrations des 3 fractions (en µg/g)
As	1,7	3,5	14	3,2
Ba	1119	11657	2880	4105
Cd	3	4,3	13	4,2
Cr	863	1523	2923	1206
Cu	3849	4126	2745	3835
Mo	2,3	133	173	51,2
Ni	596	680	751	630
Pb	489	428	590	480
Sb	9,0	128	147	52
Se	3,3	4,9	<1,59	3,5
Zn	14096	13411	11496	13703

Tableau 39 : résultats ICP-OES des trois fractions des résidus après attaque acide assistée par micro-ondes

I.2. Traitement du lot complet et de ses fractions

La stabilisation/solidification est un procédé permettant l'immobilisation des polluants d'un déchet dans une matrice cimentaire, afin que la lixiviation de ceux-ci soit réduite. Les centres de stockage imposent, selon la législation française, d'effectuer les lixiviations sur les matériaux concassés entre 0 et 4 mm.

L'étude suivante a donc porté sur la stabilisation/solidification des résidus de combustion <7mm ainsi que de ses différentes fractions séparées. Une lixiviation a été réalisée sur les éprouvettes concassées entre 0 et 4 mm. L'intérêt de cette étude porte notamment sur la stabilisation du molybdène dans une matrice cimentaire. En effet, le molybdène est un élément soluble à des pH très élevés contrairement aux autres éléments. Une fois gâchée dans de l'eau, le ciment Portland atteint des pH supérieurs à 13. Or le molybdène est stable à des pH neutres (MoO₂) mais facilement lixiviable à très haut pH (Figure 67). Le diagramme de Pourbaix montre

à un pH supérieur à 8 la prédominance de l'espèce molybdate MoO_4^{2-} lorsque l'on suit le potentiel E/V de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Ceci indique un plus grand risque que cette espèce migre de la matrice cimentaire vers l'eau de lixiviation.

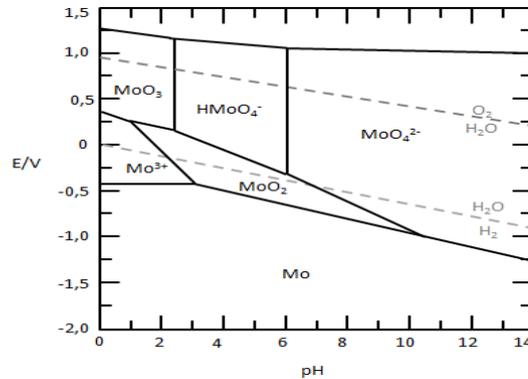


Figure 67 : diagramme de Pourbaix avec les potentiels et pH du molybdène

L'objectif principal de cette étude était donc de vérifier l'efficacité de la stabilisation/solidification du molybdène des résidus de combustion <7mm dans une matrice cimentaire concassée entre 0 et 4 mm à 28 jours afin de vérifier s'il est possible de déclasser le déchet pour la mise en stockage ou la valorisation.

I.2.1. Méthode suivie

Il a été décidé de suivre la procédure suivante pour les essais sur les résidus de combustion <7mm :

- 1) Séparation granulométrique des deux fractions par tamisage : inférieure à $500\mu\text{m}$ (<0,5mm) et supérieure à $500\mu\text{m}$ jusqu'à 7mm (0,5<granulométrie<7mm)
- 2) Confections des éprouvettes $4\text{X}4\text{X}16\text{cm}^3$ pour chaque fraction et sur le déchet complet. Un ciment Lafarge-La Couronne CEMI 52,5N a été utilisé comme ciment de référence
- 3) Résistances mécaniques à la flexion et à la compression à 28 jours sur éprouvettes $4\text{X}4\text{X}16\text{cm}^3$
- 4) Broyage des éprouvettes $4\text{X}4\text{X}16\text{cm}^3$ pour générer une fraction de 0 à 4 mm en respectant la norme EN NF 12457-2
- 5) Réalisation des essais de lixiviation (norme EN NF 12457-2) avec analyse des lixiviats.

I.2.2. Préparation des résidus de combustion <7mm

Le matériau a été quarté suivant la norme EN NF 932-1. Une partie du lot des résidus de combustion <7mm a été mise de côté pour l'étude de stabilisation sur le matériau complet. L'autre partie a été séparée par tamisage en deux fractions : inférieure à 0,5mm et supérieure à 0,5mm. Les masses et pourcentages des différentes fractions sont présentés dans le tableau et diagramme circulaire suivant (Figure 68 et 69). La fraction supérieure à 0,5mm représente toujours la plus grande partie du déchet, ici 62% en masse.



Figure 68 : Photo du tamisage des résidus de combustion <7mm

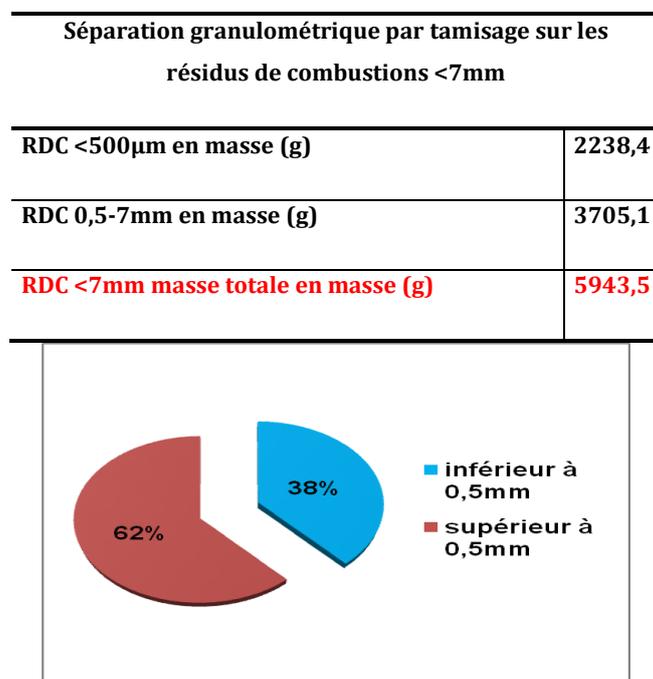


Figure 69 : diagramme circulaire des résidus de combustion <7mm séparés en deux fractions granulométriques

I.2.3. Confection des éprouvettes 4X4X16 cm³ pour la stabilisation/solidification

Les formulations ont été confectionnées pour les deux fractions avec l'adjuvant TEMPO 11 (fourni par la société SIKA permettant un meilleur affaissement et étalement tout en réduisant la demande en eau des éprouvettes pour la stabilisation/solidification) et les formulations sont présentées dans le tableau (norme NF EN 197-1) (Tableau 40).

Formulation des éprouvettes 4X4X16cm ³					
	Déchet(g)	Ciment Lafarge-La Couronne(g)	Eau ajoutée (g)	Extrait sec Tempo 11 (g) (30%)	Eau/Liant
RDC 0,5-7mm	1440	360	292,32	3	0,81
RDC <0,5mm	1440	360	351,55	3	0,98
RDC <7mm	1440	360	292	3	0,81
Témoin (sable normalisé)	sable=1440	360	150	3	0,42

Tableau 40 : Formulations réalisées sur les résidus de combustion <7mm et les différentes fractions du déchet

Les formulations ont été comparées à celles réalisées sur le déchet complet. Les formulations avec les résidus de combustion ont une demande plus importante en eau pour l'obtention d'une meilleure mise en œuvre car le déchet absorbe de l'eau.

Les éprouvettes ont été démoulées à 1 jour et stockées pour effectuer plus tard les résistances mécaniques à 28 jours. Seules les éprouvettes RDC <0,5mm se sont fissurées lors du démoulage à 1 jour et n'ont montré aucune prise et résistance (Figure 70).



Figure 70 : Photo prise lors du démoulage des éprouvettes RDC <0,5mm

I.2.4. Résistances mécaniques des éprouvettes confectionnées à 28 jours

Les résistances mécaniques à 28 jours ont été vérifiées sur les éprouvettes 4X4X16 cm³ suivant la norme NF EN 197-1. Le tableau ci-dessous montre les résistances à la compression et à la flexion sur les éprouvettes de (0,5-7mm) et sur la totalité des résidus de combustion <7mm complets (Tableau 41) (Figure 71).

	Performances mécaniques (28j + tempo 11)	
	Moyenne MPa	
	Flexion	Compression
RDC 0,5-7mm	6,72	28,48
RDC <7mm	7,26	29,26
Témoin (sable normalisé)	9,66	59,05

Tableau 41 : Performances mécaniques sur les éprouvettes 4X4X16 cm³



Figure 71 : Photos lors de la casse des éprouvettes à la flexion et en compression

I.2.5. Lixiviation des échantillons

Puis, les éprouvettes ont été concassées et tamisées à l'aide d'un tamis de 4mm en respectant la norme EN NF 12457-2. Le fond de tamis de 0 à 4mm récupéré a été utilisé pour les essais de lixiviation.

La lixiviation s'effectue avec un rapport L/S=10 (Liquide/Solide), il est important de connaître le taux d'humidité de la matrice de confinement pour peser la bonne masse en matière sèche. Les échantillons ont été placés à l'étuve à 105°C pendant 24h.

Les tamisats de 0 à 4mm ont été mis sous agitation avec un rapport liquide/solide=10 selon la norme EN NF 12457-2. Les échantillons ont été placés sous agitation pendant 24h, récupérés et filtrés à 0,45µm. Les lixiviats ont été analysés par ICP-OES afin de connaître la concentration de chaque élément polluant présent dans le filtrat.

L'échantillon contenant la fraction inférieure à 0,5mm n'a pas fait l'objet d'analyse en raison de ses résistances mécaniques inexistantes.

I.2.6. Résultats des concentrations des polluants par ICP-OES

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau 42). Les résultats de lixiviation sur le déchet complet et sur la fraction (0,5-7mm) ont été présentés avec les valeurs limites d'acceptation des déchets ISDI-ISDND-ISDD en matière de stockage.

	mg/Kg sec								
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Co
Moyenne RDC <7mm	< 0,060	9,0	< 0,003	1,3	0,218	36,7	< 0,038	0,223	< 0,058
Moyenne RDC 0,5-7mm	< 0,024	9,9	< 0,001	2,0	0,168	23,3	< 0,017	0,185	< 0,007
Moyenne Témoin	< 0,030	9,8	< 0,001	0,28	< 0,06	0,06	< 0,017	< 0,07	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD)	25	300	5	70	100	30	40	50	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND)	2	100	1	10	50	10	10	10	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI)	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	/

mg/Kg sec						
	Sb	Se	Zn	chlorures	sulfates	Fluorures
Moyenne RDC <7mm	< 0,043	0,151	1,89	2554,4	1723,9	< 23,92
Moyenne RDC 0,5-7mm	< 0,035	0,134	3,19	2595	1845	< 10
Moyenne Témoin	< 0,060	< 0,05	<0,01	/	/	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD)	5	7	200	25000	50000	500
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND)	0,7	0,5	50	15000	20000	150
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI)	0,06	0,1	4	800	1000	10

Tableau 42 : Concentrations en polluants pour chaque lixiviat par ICP-OES

I.2.7. Conclusions sur les résultats des lixiviats

Les résultats sont encourageants pour la solidification de la fraction (0,5-7mm). Les résultats ICP pour le molybdène dans cette fraction relargue moins de molybdène par rapport au mortier contenant le déchet complet (23,3 mg/Kg contre 36,7 mg/Kg). De plus la concentration en molybdène ne dépasse pas les valeurs seuils d'un déchet dangereux (ISDD=30mg/Kg).

La fraction (0,5-7mm), représentant 65% du déchet, peut être valorisée dans une matrice cimentaire pour le stockage de déchets dangereux. En effet, les résultats de lixiviation ont montré que par cette méthode, la fraction solidifiée du déchet est passée de « ultime » à « dangereux ».

Toutefois un problème se pose : la concentration en molybdène dans les lixiviats de la fraction (0,5-7mm) solidifiée (23,3 mg/kg) est supérieure aux analyses de la même fraction non stabilisée/solidifiée par attaque acide assistée par micro-ondes (2 mg/kg). Il était donc intéressant de connaître l'origine de ce problème.

Une étude complémentaire, détaillée dans la partie suivante, a été envisagée pour répondre à cette question et améliorer l'immobilisation de cet élément.

I.3. Amélioration du traitement

Dans cette partie, des essais complémentaires ont été réalisés sur la fraction (0,5-7mm) afin de réduire la lixiviation du molybdène pour le projet de solidification/stabilisation et aussi pour répondre à certaines problématiques.

I.3.1. Problématiques et solutions envisagées

Deux problèmes ont été mis en évidence lors des essais de stabilisation/solidification :

-Problème 1 : le molybdène lixivié a une concentration plus élevée dans la fraction (0,5-7mm) solidifiée que dans la fraction 0,5-7mm sans traitement. Une sous-estimation de la concentration lors des premières analyses dans la fraction est envisagée.

Solution 1 : il est pertinent de refaire les analyses sur un nouveau lot de résidus de combustion <7mm afin de vérifier la concentration en molybdène.

-Problème 2 : le molybdène pose problème en lixiviation à des pH plus élevés dans une matrice cimentaire. Même si nous avons réussi à passer en dessous de la valeur seuil d'un déchet dangereux pour cet élément, une solution est à trouver pour réduire encore la lixiviation de ce polluant. ARF souhaite que les résidus de combustion <7mm soient dans la classe ISDI, c'est-à-dire les déchets inertes.

Solution 2 : trois pistes ont été explorées pour réduire la lixiviation du molybdène :

- La voie de stabilisation/solidification dans les géopolymères
- La voie des stabilisation/solidification dans les ciments phospho-magnésiens
- Traiter la fraction (0,5-7mm)

Pour répondre au problème 1, de nouvelles caractérisations ont été effectuées sur le nouveau lot de résidus de combustion < 7mm.

I.3.7. Granulométrie par tamisage du lot de résidus de combustion <7mm

Les résidus de combustion ont été séparés en deux fractions à l'aide d'un tamis 0,5 mm :

-ARF RDC (0,5- 7mm)

-ARF RDC <0,5mm

Les masses et pourcentages des différentes fractions figurent sur le tableau et le graphe ci-dessous (Figure 72).

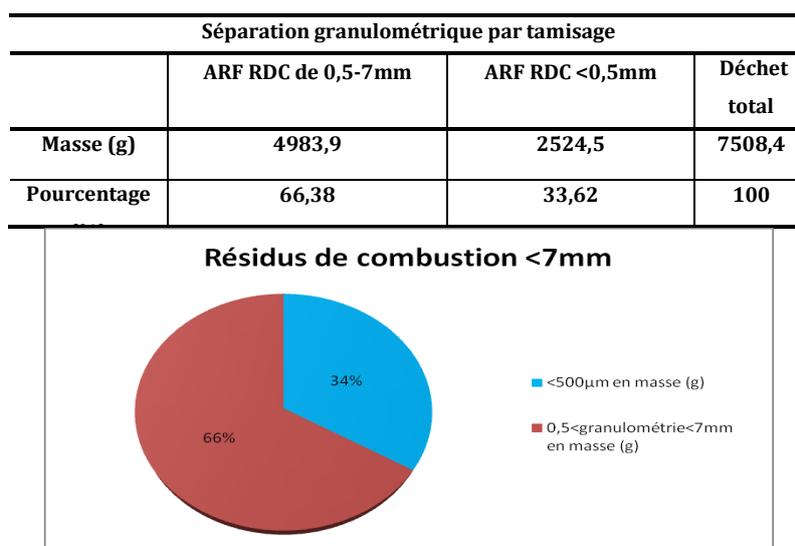


Figure 72 : Séparation granulométrique du nouveau lot de résidus de combustion <7mm

La fraction supérieure à 0,5mm (0,5-7mm) reste la plus importante (66% massique).

I.3.8. Concentrations en polluants du nouveau lot de résidus de combustion <7mm

La mise en solution des échantillons solides, afin de doser les concentrations totales en polluants, est réalisée par digestion acide assistée par micro-onde. Les résultats ICP des résidus de combustion < 7mm sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 43).

Nouveau lot de résidus de combustion <7mm		
	Concentration RDC<0,5mm (en µg/g)	Concentration RDC 0,5<granulométrie<7mm (en µg/g)
As	4	4
Ba	22265	23633
Cd	2	2
Cr	945	985
Cu	2148	3254
Mo	186	154
Ni	305	300
Pb	300	281
Sb	206	172
Se	<2	<2
Zn	9430	9067

Tableau 43 : Concentrations en polluants dans les solides par ICP-OES

La concentration en molybdène dans le nouveau lot de résidus de combustion 0,5-7mm est différente du premier lot (154 contre 2,3 µg/g). Cela répond à la question de la concentration du premier lot utilisé qui était très faible par rapport aux résidus stabilisés.

La fraction 0,5-7mm a toujours la concentration en molybdène la moins élevée. Il est à noter aussi une importante concentration en baryum dans la fraction 0,5<granulométrie<7mm dans le second lot par rapport au premier lot (23633 contre 1119 µg/g). Les résidus de combustion ont des propriétés variables dans le temps ce qui induit des difficultés pour comparer différents lots entre eux.

II. Pistes pour l'amélioration de la solidification/solidification du second lot de résidus de combustion <7mm

II.1. Géopolymères

La piste des géopolymères a été envisagée. Ceux-ci sont des polymères inorganiques issus de réactions de matériaux minéraux, d'un mélange de métakaolins et d'une solution liquide de silicates. Ils sont utilisés comme liants alternatifs au ciment Portland [Davidovits, 2011]. Ils sont idéaux pour la stabilisation permanente, par exemple, des déchets radioactifs, dangereux et des métaux toxiques.

Or le pH de ce liant étant aussi très élevé, la lixiviation du molybdène ne sera pas diminuée. La piste a donc été mise de côté.

II.2. Ciments phospho-magnésiens

Les ciments phospho-magnésiens sont des ciments issus de la famille des ciments à liaisons phosphate. La réaction chimique est le résultat entre la magnésie et les phosphates. Ces derniers ont été étudiés afin d'offrir des caractéristiques bien particulières nécessaires dans la solidification/stabilisation, et ainsi remplacer les ciments ordinaires. Ces liants ont la particularité d'avoir de très bonnes résistances mécaniques et ce liant tend à se rapprocher d'un pH neutre au cours du temps [Soudee, 1999].

Cette piste a été malheureusement abandonnée du fait de sa préparation, sa synthèse et sa réactivité qui demandent un temps de développement conséquent. De plus, la fabrication de ce liant ne serait pas économiquement viable pour un passage à l'échelle pilote.

II.3. Réduction granulométrique

L'idée vient de la constatation que la fraction que l'on souhaite valoriser, c'est-à-dire 0,5-7mm, peut poser problème lors du concassage entre 0 et 4 mm avant lixiviation. En effet, la législation impose de faire les lixiviations sur matériaux concassés. Le fait de concasser la matrice cimentaire à une granulométrie (0-4mm) inférieure à celle du déchet initial (0-7mm) peut libérer des surfaces fraîchement lixiviables pour le molybdène qui ne seraient plus enrobées par le liant.

Sur ce principe, il a été décidé de broyer la fraction 0,5-7mm en-dessous de 1mm avant la stabilisation/solidification afin de limiter les nouvelles surfaces fraîches créées lors du concassage des granulats des résidus de combustion <7mm. Réduire la taille des granulats permet de réduire le phénomène. De plus, le procédé ne coûterait pas cher à l'industriel.

III. Traitement optimisé de la fraction 0,5-7 mm

La fraction 0,5-7mm a été broyée à 1mm.

III.1. Confection d'éprouvettes 4X4X16cm³ pour la solidification/stabilisation de la fraction broyée à 1mm

La fraction 0,5-7mm broyée à 1mm a été appelée résidus de combustion <1mm pour une meilleure compréhension par la suite. Le même protocole que le premier lot de résidus de combustion <7mm a été utilisé pour la confection d'éprouvettes 4X4X16cm³ sur la fraction broyée à 1mm (Tableau 44).

Formulations des éprouvettes 4X4X16cm

	Déchet(g)	Ciment(g)	Humidité du déchet (%)	Eau ajoutée	Extrait sec tempo 11 (30%) (g)	Eau/Liant
RDC <1mm	1440	360	0	305,30	3	0,85

Tableau 44 : Formulation pour la solidification/stabilisation de la fraction broyée à 1mm (RDC <1mm)

III.2. Résistances mécaniques à la flexion et compression

Les résistances mécaniques ont été effectuées à 1 jour et 28 jours suivant la norme NF EN 197-1. Le tableau résume les résistances des éprouvettes avec la fraction broyée à 1mm et des photos ont été prises lors de l'écrasement sur la presse (Tableau 45).

	RDC <1mm (tempo 11)	
	Moyenne MPa	
	Flexion	Compression
1 jour	3,78	13,05
28 jours	7,59	29,33
RDC 0,5-7mm sans broyage 28 jours (I.2.4.)	6,72	28,48

Tableau 45 : Résistances mécaniques sur les éprouvettes avec la fraction broyée <1mm

Au vu des résultats, les résistances sont identiques à celles du premier lot de résidus de combustion <7mm.

III.3. Taux d'humidité

Le taux d'humidité du mortier a été mesuré en plaçant les échantillons à l'étuve à 105°C pendant 24h. Le résultat est ce 9,38%, ce qui est proche du taux d'humidité des échantillons comprenant le déchet complet et la fraction 0,5-7mm du premier lot.

III.4. Concassage de 0 à 4 mm

L'étape de concassage a été réalisée à l'aide d'un tamis de 4mm. Celle-ci était très importante afin de ne pas créer de nouvelles surfaces lixiviables pour les granulats des résidus de combustion. Les photos montrent l'étape de séparation entre 0 et 4mm (Figure 73).



Figure 73 : Photos de l'étape de séparation entre 0 et 4mm

III.5. Lixiviation et analyses ICP-OES des polluants

La lixiviation s'est faite selon la norme EN NF 12457-2 (Figure 80).

Les résultats de lixiviation sur la fraction broyée à 1mm sont présentés dans le tableau. Est comparés aux mortiers témoin et aux valeurs limites d'acceptation des déchets ISDI-ISDND-ISDD en matière de stockage (Tableau 46).

	mg/Kg sec								
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Co
Moyenne Témoin	< 0,030	9,8	< 0,001	0,28	< 0,06	0,06	< 0,017	< 0,07	/
Moyenne Résidus de combustion <1mm (deuxième lot)	< 0,050	160,6	< 0,031	0,71	0,125	6,20	< 0,017	0,010	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD)	25	300	5	70	100	30	40	50	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND)	2	100	1	10	50	10	10	10	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI)	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	/

	mg/Kg sec					
	Sb	Se	Zn	chlorures	sulfates	Fluorures
Moyenne Témoin	< 0,060	< 0,05	<0,01	/	/	/
Moyenne Résidus de combustion <1mm (deuxième lot)	< 0,060	0,100	1,37	398,3	1529,6	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD)	5	7	200	25000	50000	500
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND)	0,7	0,5	50	15000	20000	150
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI)	0,06	0,1	4	800	1000	10

Tableau 46 : Concentrations après lixiviation de chaque élément

La démarche de broyer la fraction 0,5-7mm a été pertinente. Les résultats montrent que l'on a stabilisé au mieux le molybdène dans un liant de type Portland lors des essais de lixiviation.

Sur les lixiviats des résidus de combustion <1mm, nous avons donc deux constatations :

- Le baryum a augmenté lors de la lixiviation (160 mg/kg), et se trouve en-dessous du seuil ISDD. Mais la fraction 0,5-7mm contenait beaucoup plus de baryum dans le second lot

(23633 contre 1119 µg/g). Il faut faire donc attention à la concentration maximale que pourrait stabiliser/solidifier un ciment Portland

- Le molybdène (6,20 mg/kg) et les autres éléments sont en dessous du seuil (ISDND), ce qui est encourageant pour la stabilisation.

IV. Confirmation du protocole de stabilisation/solidification sur un lot de résidus de combustion <2mm

Un échantillon moyen de 2 kilos a été prélevé sur la dernière campagne d'échantillonnage de résidus de combustion <2mm, dans le but de confirmer les résultats obtenus avec le deuxième lot de résidus de combustion. L'échantillon était déjà très fin, broyé au préalable par l'industriel pour des analyses en Fluorescence X chez eux.

L'étude des produits et de leur stabilisation comprend :

- 1) Une granulométrie par tamisage a été effectuée sur le lot de résidus de combustion <2mm
- 2) Une analyse par ICP-OES a été faite après digestion acide assistée par micro-onde sur les résidus de combustion <2mm
- 3) Les résidus de combustion <2mm ont été broyés à une granulométrie inférieure à 1 mm avant d'être stabilisés dans une matrice cimentaire.
- 4) Confections d'éprouvettes 4X4X16cm³ dans deux ciments différents : un Portland Lafarge-La Couronne CEMI et un sulfo-alumineux GAVK2
- 5) Broyage des éprouvettes 4X4X16cm³ pour engendrer une fraction de 0 à 4 mm en respectant la norme EN NF 12457-2
- 6) Réalisation des essais de lixiviations (norme EN NF 12457-2) avec analyse des lixiviats.

IV.1. Granulométrie

La partie qui a servi l'analyse granulométrique a été quartée avant tamisage.

La masse initiale était de 299,3g.

Pour ce lot de résidus de combustion <2mm, on constate que 66,6 % des grains ont une granulométrie inférieure à 0,5mm.

La différence avec les deux premiers lots de résidus de combustion <7mm est significative pour lesquels la granulométrie inférieure à 0,5mm était respectivement de 30,7% et 38%.

Une comparaison a été effectuée entre les résidus de combustion <7mm du premier lot utilisé et des résidus de combustion <2mm du dernier lot (Figure 74).

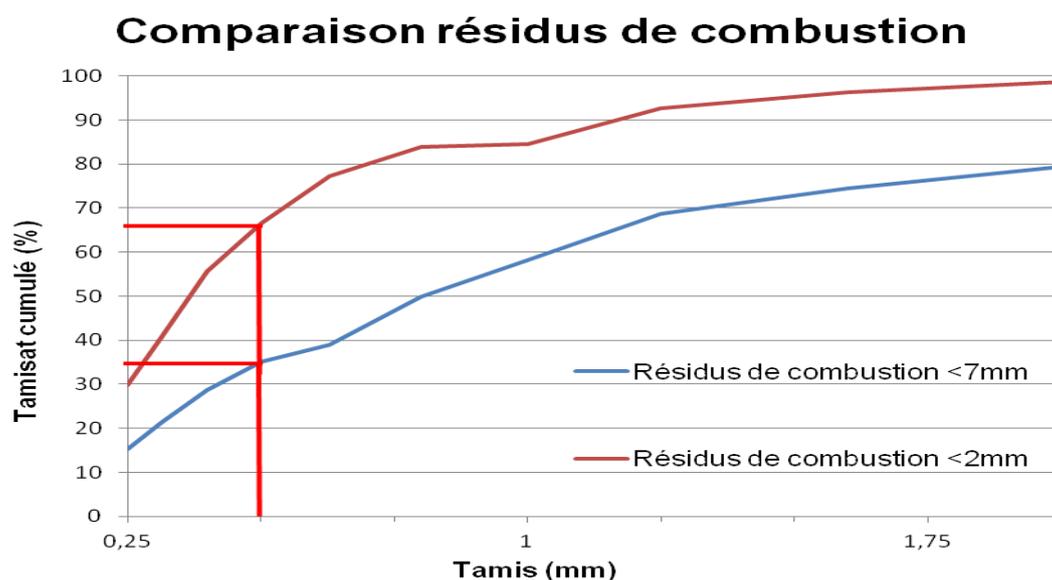


Figure 74 : Comparaison entre le 1er et 3ème lot de résidus de combustion

La granulométrie du dernier lot est différente des deux premiers lots, celui-ci contient plus de fraction fine. Le premier lot possédait 10,8% en masse de fraction inférieure à 0,25 mm alors que le lot de résidus de combustion <2mm en possède 30%.

IV.2. Analyse totale : concentration des éléments chimiques par ICP-OES sur les résidus de combustion <2mm

La mise en solution des échantillons solides, afin de doser les concentrations totales en polluants, est réalisée par digestion acide assistée par micro-onde. Les résultats ICP des résidus de combustion <2mm sont présentés dans les tableaux ci-dessous et comparés avec les résultats des deux premiers lots (Tableau 47). Un code couleur a été appliqué pour différencier les différents lots de résidus de combustion.

	Moyenne pondérée des RDC <7mm (premier lot) (en µg/g)	Moyenne pondérée des RDC <7mm (deuxième lot) (en µg/g)	Concentration RDC <2mm complet (troisième lot) (en µg/g)
As	3,2	4,0	5,0
Ba	4105,5	22486,3	8481,3
Cd	4,2	2,0	2,0
Cr	1206,1	972,2	1024,7
Cu	3835,7	2900,1	3720,0
Mo	51,2	164,2	139,7
Ni	631,0	301,6	499,0
Pb	480,4	287,1	199,7
Sb	52,3	177,7	335,7
Se	3,5	<2	4,5
Zn	13703,2	9183,16	9691,3

Tableau 47 : Concentrations totales pour les 3 lots de résidus de combustion

Les concentrations en baryum et molybdène pour les résidus de combustion <2mm sont plus faibles que dans le second lot.

IV.3. Broyage à 1 mm et confection d'éprouvettes 4X4X16 cm³

Le lot de résidus de combustion <2mm a été broyé à 1mm. Le lot a été quarté en deux pour la confection d'éprouvettes avec deux liants différents : un ciment Lafarge-La Couronne (CEMI) et un ciment sulfo-alumineux (GAVK2). Le ciment sulfo-alumineux a été utilisé pour améliorer la stabilisation de certains polluants et est une alternative aux ciments CEMI classiques. Le même protocole que le premier lot de résidus de combustion <7mm a été utilisé pour la confection d'éprouvettes 4X4X16 cm³ sur le nouveau lot broyé à 1mm (Tableau 48).

Formulations des éprouvettes 4X4X16cm ³							
	Déchet (g)	Sable normalisé (g)	Ciment (g)	Humidité du déchet (%)	Eau ajoutée (g)	Tempo 11 Extrait sec (g) (30% massique)	Eau/Liant (Eau/solide total)
RDC <7mm (premier lot)	1440	0	360	0	292	3	0,81
RDC 0,5-0,7mm (premier lot)	1440	0	360	0	292,32	3	0,81
RDC <1mm (deuxième lot)	1440	0	360	0	305,30	3	0,85
RDC <1mm complet (CEMI) (troisième lot)	960	0	240	0	199,90	2	0,83
RDC <1mm complet (GAVK2) (troisième lot)	960	0	240	0	193,31	2	0,81
CEMI témoin	0	1440	360	0	150	3	0,42
GAVK2 Témoin	0	960	240	0	100,02	2	0,42

Tableau 48 : Tableau récapitulatif des formulations effectuées sur les différents lots

IV.4. Résistances mécaniques à 28 jours

Les résistances mécaniques à 28 jours ont été vérifiées sur les éprouvettes 4X4X16cm³ suivant la norme NF EN 197-1 (Figure 75) (Tableau 49).



Figure 75 : Photos lors de la confection et du démoulage des éprouvettes

	Performances mécaniques (28j + tempo 11)	
	Moyenne MPa	
	Flexion	Compression
RDC <7mm (premier lot)	7,26	29,26
RDC 0,5-7mm (premier lot)	6,72	28,48
RDC <1mm (deuxième lot)	7,59	29,33
RDC <1mm complet (CEMI) (troisième lot)	6,94	20,86
RDC <1mm complet (GAVK2) (troisième lot)	5,90	17,09
CEMI témoin (sable normalisé)	9,66	59,05
GAVK2 Témoin (sable normalisé)	10,41	69,90

Tableau 49 : Performances mécaniques sur les différents lots stabilisés à 28 jours

Les résistances mécaniques sur les résidus de combustion <2mm broyés à 1mm ont diminué par rapport aux autres lots de résidus stabilisés mais la grande quantité de fines présentes dans le dernier lot peut expliquer la baisse des résistances. Pour le premier lot de résidus de combustion <7mm, la partie inférieure à 500 µm n'a pas fait prise. Pour le dernier lot de ARF, la partie inférieure à 0,5mm n'a pas été séparée et représente la grande majorité, et le lot contenait beaucoup de fines dues au broyage inférieurs à 2 mm. Ceci peut donc expliquer la perte de résistances qui est constatée par rapport aux essais antérieurs.

IV.5. Lixiviation selon la norme EN NF 12457-2 et analyses ICP-OES des polluants

Le tamisat de 0 à 4mm a été mis sous agitation avec un rapport liquide/solide=10 selon la norme EN NF 12457-2. Le lixiviat a ensuite été filtré et analysé en ICP. Les résultats de lixiviations sur les résidus de combustion <2mm broyés à 1mm et stabilisés sont présentés avec les valeurs limites d'acceptation des déchets ISDI-ISDND-ISDD en matière de stockage (Tableau 50). Un code couleur a été appliqué pour les valeurs de lixiviation :

- Noir : la valeur est en dessous de la valeur limite ISDI
- Vert : la valeur est au-dessus de la valeur limite ISDI (déchet classé comme non-dangereux pour la mise en stockage)
- Orange : la valeur est au-dessus de la valeur ISDND (déchet classé comme dangereux pour la mise en stockage)
- Rouge : la valeur est au-dessus de la valeur ISDD (déchet classé dépassant la classement dangereux pour la mise en stockage)

	mg/kg sec								
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Co
RDC <7mm (premier lot)	< 0,060	9,0	< 0,003	1,30	0,218	36,7	< 0,038	0,223	< 0,058
RDC 0,5<granulométrie<7mm (premier lot)	< 0,024	9,9	< 0,001	2,00	0,168	23,3	< 0,017	0,185	< 0,007
Témoin	< 0,030	9,8	< 0,001	0,28	< 0,06	0,06	< 0,017	< 0,070	/
Résidus de combustion <1mm (deuxième lot)	< 0,050	160,6	< 0,031	0,71	0,125	6,20	< 0,017	< 0,010	/
Résidus de combustion <2mm complet CEMI (troisième lot)	< 0,1	3,2	< 0,002	1,29	0,400	27,10	< 0,020	0,083	/
Résidus de combustion <2mm complet GAVK2 (troisième lot)	< 0,1	0,8	< 0,002	2,72	0,350	27,72	< 0,020	< 0,040	/
GAVK2 Témoin	< 0,1	0,5	< 0,002	0,86	< 0,01	0,10	< 0,020	< 0,040	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD)	25	300	5	70	100	30	40	50	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND)	2	100	1	10	50	10	10	10	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI)	0,5	20	0,04	0,5	2	0,5	0,4	0,5	/

	mg/kg sec					
	Sb	Se	Zn	Chlorures	Sulfates	Fluorures
RDC <7mm (premier lot)	< 0,043	0,151	1,89	2554,4	1723,9	< 23,92
RDC 0,5<granulométrie<7mm (premier lot)	< 0,035	0,134	3,19	2595,0	1845,0	< 10
Témoin	< 0,060	< 0,05	< 0,01	/	/	/
Résidus de combustion <1mm (deuxième lot)	< 0,060	0,100	1,37	398,3	1529,6	/
Résidus de combustion <2mm complet CEMI (troisième lot)	< 0,100	0,250	1,04	/	/	/
Résidus de combustion <2mm complet GAVK2 (troisième lot)	< 0,100	0,300	0,25	/	/	/
GAVK2 Témoin	< 0,100	< 0,1	< 0,02	/	/	/
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDD)	5	7	200	25000	50000	500
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDND)	0,7	0,5	50	15000	20000	150
Valeurs limites en matière de lixiviation (ISDI)	0,06	0,1	4	800	1000	10

Tableau 50 : Tableau récapitulatif des analyses ICP des polluants sur les différents lots de résidus de combustion

La stabilisation s'est effectuée sur le lot entier sans séparation granulométrique à 0,5mm pour le troisième lot de résidus de combustion contrairement au second lot où la stabilisation s'est faite sur la fraction 0,5-7mm broyée à 1mm. Entre le premier et le troisième lot stabilisé sans séparation granulométrique, le fait de réduire à 1mm avant la stabilisation permet de déclasser le déchet stabilisé de « ultime » à « dangereux » pour le stockage. Le troisième lot de résidus de combustion ne dépasse pas le seuil ISNDN, il est déclassé en non-dangereux pour tous les éléments sauf pour le molybdène avec les deux liants. La concentration en baryum dans le troisième lot n'a pas posé de soucis par rapport au deuxième lot. Les différences entre les lots reçus sont liées aux prélèvements réalisés à des périodes différentes. Ces lots de résidus de combustion proviennent de combustibles plastiques et souillées dont la composition influe sur la concentration en éléments traces des résidus de combustion.

V. Conclusions du chapitre

Cette étude a mis en évidence l'importance de réaliser tout d'abord des analyses sur les résidus de combustion puis de cibler la fraction la moins riche en molybdène pour pouvoir au mieux la valoriser. La fraction >0,5mm représentant 65% du matériau, il serait bénéfique de pouvoir déclasser le déchet stabilisé/solidifié dans une matrice cimentaire.

La stabilisation de la partie 0,5-7mm des résidus de combustion, a donné de bons résultats. La concentration en molybdène passe en-dessous de la valeur seuil des déchets dangereux (ISDD). Il est important de souligner que le déchet a donc été déclassé d'ultime à dangereux.

Une étude complémentaire a été effectuée pour améliorer l'immobilisation du molybdène et réduire sa concentration lors de la lixiviation. Une hypothèse a été soulevée sur la création de nouvelles surfaces fraîches en cassant les granulats du déchet lors du concassage des éprouvettes 4x4x16 cm³ à 0-4mm. Pour les essais de lixiviation, les éprouvettes 4X4X16 cm³ sont concassées pour obtenir des grains inférieurs à 4 mm. Le concassage crée de nouvelles surfaces « fraîches » par lesquelles le molybdène peut transiter. La granulométrie des résidus de combustion bruts inférieurs à 7 mm a donc été réduite avant stabilisation pour permettre un meilleur enrobage par le ciment et, après stabilisation et concassage puis lixiviation, une limitation des surfaces « fraîches ». L'amélioration a été de réduire la granulométrie du déchet avant la stabilisation/solidification en le broyant à 1mm.

Les nouveaux essais effectués sur la fraction broyée à 1mm du deuxième lot ont permis de réduire la concentration du molybdène lors de la lixiviation. Le déchet ainsi stabilisé/solidifié se trouve dans la catégorie ISDND à cause uniquement de la concentration en Baryum. Les autres éléments ne dépassent pas les seuils ISDND, si les résidus ne contiennent que peu de baryum, le déchet stabilisé pourrait passer dans la classe ISDI.

Une grande partie des résidus de combustion <7mm peut donc amener à une valorisation.

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche en collaboration avec la société ARF, spécialisée dans la valorisation des déchets industriels en assurant la collecte et le traitement par valorisation. Les travaux réalisés portent sur deux points importants : la synthèse de ciments à base de déchets conçus à l'échelle laboratoire puis à l'échelle industrielle, et la stabilisation/solidification du molybdène dans un ciment Portland des résidus de combustion <7mm provenant des combustibles secondaires utilisés par ARF lorsque leur four tourne sans matière minérale. L'intérêt de ces travaux s'inscrit dans une chaire ECOSED regroupant plusieurs industriels.

La caractérisation de sous-produits tels que les sédiments fluviaux de VNF, les fines argilo-calcaires et les sciures calcaires ont permis la mise en œuvre de formulations pour la synthèse de clinker. D'autres sous-produits ont été caractérisés mais ne pouvaient pas rentrer dans une composition de cru comme les cendres de charbon de EDF qui contenaient trop d'aluminium et de fer. Trois formulations ont été testées pour la réactivité : 2 bi-produits « calcaire + sédiments » et « calcaire + FAC », ainsi qu'un tri-produits « calcaire + sédiments + FAC ». Les essais montrent les limites des formulations bi-produits, de par leurs faibles ou fortes quantités en aluminium. La formulation tri-produits permet de valoriser 3 gisements et donne un compromis entre les 2 formulations bi-produits. Les résistances mécaniques à la compression sur les éprouvettes 1X1X1 cm³ obtenues ont en lien avec l'intensité des pics de C₃S sur les clinkers en DRX, une grande quantité en C₃S améliorant les résistances au jeune âge. L'hydratation des 3 ciments donne des courbes d'hydratation ainsi que de la Portlandite sur les diffractogrammes et les clichés MEB. Les hydrates d'un ciment Portland sont bien présents. Par la suite, une quantité plus importante du clinker MR_X tri-produit a été réalisée au laboratoire afin de tester les résistances mécaniques de celui-ci ainsi que son impact environnemental. Les résistances sont satisfaisantes et le ciment de synthèse passe les critères 32,5N, 32,5R et 42,5N à la résistance en compression. De plus pour les tests de lixiviation, le mortier MR_X ne dépasse pas les seuils limites pour la mise en stockage des déchets inertes (ISDI) alors que le mortier témoin dépasse le seuil avec une concentration en baryum importante et se retrouve dans la classe des déchets non-dangereux (ISDND). Ceci s'explique par le fait que le ciment créé en laboratoire n'a pas été mélangé à des combustibles secondaires lors de la cuisson contrairement au ciment témoin venant d'un processus industriel et pouvant amener des éléments traces dans le clinker. Le ciment de synthèse possède également 2 types de C₃S, en 36 2θ sur le diffractogramme, ayant une réactivité différente et peut expliquer une réactivité se manifestant à 1h15 comme le montre la calorimétrie isotherme ainsi que la

diminution du pic d'un des deux C_3S en DRX après 1h15 d'hydratation. L'objectif a donc été atteint en démontrant la possibilité de fabriquer un ciment de synthèse à base uniquement de sous-produits industriels introduits dans un cru.

La synthèse de clinker à base de déchets en laboratoire ayant donné de bons résultats a été testée lors de deux campagnes d'essais industriels. Dans le cadre de ces campagnes, 5% de résidus ont été ajoutés dans les formulations optimisées. Ces résidus de combustion sont récupérés par les systèmes de filtration du four de ARF lors des cuissons de déchets. Les premiers essais industriels ont montré l'importance de l'homogénéisation du cru. La deuxième campagne a été l'occasion d'améliorer le procédé d'homogénéisation du cru sous forme de boue à l'aide de trémies agitatrices. Afin de suivre l'évolution du changement d'échelle, des essais ont été réalisés sur les différentes méthodologies de mélange du cru ou de cuisson au laboratoire et industrielle. Les essais sont concluants pour le mélange intime avant l'insertion des combustibles secondaires et l'introduction dans le four. La modification de la composition après passage dans le four industriel serait liée à l'influence des combustibles secondaires, le nettoyage des réfractaires du four de ARF lors du passage de la matière minérale ou la courte durée des essais industriels ne permettant pas de stabiliser le système. En effet, ARF ne brûlant que de matières plastiques et des tissus souillés, les campagnes industrielles ont eu pour effet de décolmater les anciens résidus des parois du four lorsque la matière minérale fût introduite, récupérant ainsi une grande concentration de fer et de titane dans la formulation. Les résultats ont montré que la cuisson dans le four de ARF de deux formulations bi-déchets et tri-déchets ne donnaient aucune réactivité et ne présentaient aucune phase du clinker malgré un broyage et gypsage pour respecter la norme sur les liants routiers à réactivité lente. Mais les crus préparés à l'échelle industrielle et cuits à l'échelle laboratoire à $1450^{\circ}C$ donnent des résultats similaires à un clinker de synthèse réalisé entièrement au laboratoire présentant les 4 phases d'un ciment Portland commercial : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . Cela souligne la bonne préparation du cru à l'échelle industrielle lors des derniers essais.

Suite à la cuisson des déchets dans le four, ARF récupère par son système de filtration, des résidus de combustion. La fraction des résidus de combustions compris entre 0,5 et 7 mm représente 65% du matériau et peut être valorisée facilement car elle montre la concentration en molybdène la moins élevée. Sa stabilisation dans une matrice cimentaire, a permis de déclasser le déchet « dépassant les seuils de dangereux » à « dangereux » pour sa classe de stockage. Le molybdène lixivé est passé en dessous du seuil des déchets dangereux. En traitant cette fraction avant sa stabilisation, c'est-à-dire broyé à 1mm, la formation de nouvelles surfaces potentiellement favorables pour la lixiviation du molybdène lors du concassage de 0 à 4 mm est

diminuée. Ainsi grâce à ce prétraitement, la concentration en molybdène est passée en dessous du seuil des déchets non dangereux. La concentration en molybdène pour la fraction 0,5 à 7mm broyée à 1mm au préalable a été déclassée de deux classes pour la mise en stockage. La stabilisation/solidification sur le troisième lot de résidus a permis de déclasser le déchet entier d'une classe mais celui-ci pose des problèmes au niveau des résistances mécaniques, provoqués par la quantité de fines dans le matériau après broyage à 1mm. Toutefois, lorsque la concentration en baryum est contrôlée seul le molybdène dépasse les seuils ISDI à la lixiviation. Le coût du stockage serait réduit par le déclassement du déchet stabilisé/solidifié pour ARF.

Au niveau des essais en laboratoire, il serait bien de caractériser des nouveaux gisements de sous-produits industriels pouvant rentrer dans une composition de cru chez un cimentier. Cela permettrait l'apparition de nouvelles formulations, lorsqu'un gisement d'une formulation déjà connue viendrait à s'épuiser. La perspective d'arriver à une formulation ayant autant de C_3S qu'un ciment Portland commercial serait l'idéal pour obtenir les mêmes résistances au jeune âge. Sur MR_X, l'étude des résistances mécaniques sur le long terme pourrait être envisageable, les résultats ont montré que l'écart de résistances entre celui-ci et le ciment témoin a diminué au cours du temps. Les résistances à long terme surviennent par les C_2S ne réagissant qu'au bout de quelques semaines voir des mois. La synthèse de liants à base de sous-produits engendre l'apparition de différents C_3S , il serait pertinent de faire le lien entre paramètre de mailles au niveau de la structure et la cinétique de réaction de la phase.

Pour la suite, il serait intéressant de tester ces crus dans un four cimentier où la température au cœur de la flamme peut atteindre 1900°C, idéale pour une cuisson à 1450°C. Les installations sont adéquates pour avoir les meilleures conditions de synthèse d'un liant hydraulique à base de sous-produits.

Les résidus de combustion proviennent de combustibles secondaires et changent la composition en oxyde du clinker de synthèse comme l'ont montré les résultats, impactant ainsi la formation des 4 phases du clinker. L'immobilisation des résidus se répercute également sur les éléments traces que le liant peut relarguer en lixiviation. La solution serait de tester différents combustibles secondaires ou contrôler la composition chimique de ceux-ci afin de limiter leurs impacts sur le ciment de synthèse ou leurs immobilisations dans un ciment commercial.

La synthèse d'un ciment Portland à base de sous-produits dans le cru est une réussite dans les conditions du laboratoire. Les gisements jusqu'à maintenant ne font l'état que d'un stockage et pourraient remplacer les matières premières nobles dans un futur proche. Le liant de synthèse

pourrait servir comme ajout pour sa valorisation à la place du laitier ou des cendres volantes dans un clinker d'après la norme NF EN 197-1. Il pourrait également être envisagé de faire une stabilisation/solidification des résidus de combustion, voir avec d'autres déchets, avec le liant obtenu à partir de déchets afin d'éviter l'utilisation de ciment traditionnel.

Bibliographie

- Achour R.**, "Valorisation et caractérisation de la durabilité d'un matériau routier et d'un béton à base de sédiments de dragage", Thèse de doctorat de Mines Douai et Université de Sherbrooke, 2013.
- ADEME**, "Guide pratique : Un appui technique pour la gestion des déchets de l'industrie de l'ameublement", Données et Références, 2010.
- ADEME**, "Chiffres-Clés Déchets 2015", Données et Références, 2015.
- Alzieu C.**, "Dragages et environnement marin : Etat des connaissances", Ifremer, 1999.
- Andersson K.**, Allard B., Bengtsson M., Magnusson B., "Chemical composition of cement pore solutions", Cement and Concrete Research, Vol. 19, 1989, p. 327-332.
- Anger B.**, "Caractérisation de sédiments fins de retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière", thèse de doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- Aouad G.**, Laboudigue A., Gineys N., Abriak N.E., "Dredged sediments used as novel supply of raw material to produce Portland cement clinker", Cement and Concrete Composites, Vol. 34, 2012, p. 788-793.
- ARF**, "Site internet de l'entreprise A.R.F.", 2016
<http://www.arf.fr/>
- Azrar H.**, "Contribution à la valorisation des sédiments de dragage portuaire : technique routière, béton et granulats artificiels", thèse de doctorat des Mines Douai, 2014.
- Bach T.T.H.**, "Evolution physico-chimiques des liants bas pH hydratés : Influence de la température et mécanismes de rétention des alcalins", thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2010.
- Barnes P.**, Ghose A., Mackay A.L., "Cement tubules: another look" Cement and Concrete Research, Vol. 10, 1980, p. 639-645.
- Beauvent G.**, "Procédé pour la production de produits minéraux à contenus calorifiques importants à partir de déchets", brevet déposé par les Carrières du Boulonnais, 2000.
- Begarín F.**, "Etude de paramètres endogènes et exogènes au ciment Portland ordinaire influençant l'hydratation de sa phase principale : le silicate tricalcique", Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2012.
- Belie (De) N.**, Coster (De) V., Nieuwenburg D.V., "Use of fly ash or silica fume to increase the resistance of concrete to feed acids", Magazine of Concrete Research, Vol. 49, 1997, p. 337-344.

- Bentz D.P.**, Jensen O.M., Coats A.M., Glasser F.P., "Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials -I- Experimental and computer modelling studies on cements pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 2, 1992, p. 835-872.
- Bishop P.L.**, Ransom S.B., Gress D.L., "Fixation mechanisms in solidification/stabilization of inorganic hazardous wastes", *Proceeding 38th Purdue Industrial Waste Conference*, 1984, p. 395-401.
- Bogue R.H.**, "La chimie du ciment", Eyrolles, Paris, 1952, p. 586.
- Boháč M.**, Palou M., Novotný R., Másilko J., Všíanský D., Staněk T., "investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag-metakaolin blends", *Construction Build Mater*, Vol. 64, 2014, p. 333-341.
- Boivin G.**, "Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène", Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- Bouzoubâa N.**, Fournier B., Malhotra V.M., Golden D.M., "Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cement produced in cement plant", *ACI Materials Journal*, 2002, p. 560-567.
- Bröns-Laot G.**, "Evaluation environnementale de la valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en remplissage de carrière", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- Brunauer S.**, Geenberg S.A., "The hydratation of Tricalcium Silicate and β -Dicalcium Silicate at Room Temperature", 4th International symposium on the chemistry of cement, Washington, USA, Paper III-1, 1960, p. 135-165.
- Calcia**, "La fabrication du ciment", données de brochure, 2016.
<http://www.ciments-calcia.fr/NR/rdonlyres/D7177DEF-8106-4B09-9032-770ECFA70330/0/Fabricationciment.pdf>
- Canham I.**, Page C.L., Nixon P.J., "Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction", *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, 1987, p. 839-844.
- Cases J.M.**, Thomas F., "procédés de solidification et de stabilisation des déchets", Société Alpine de Publications, Grenoble, 1997, p. 535.
- Chateau L.**, "Solidification/stabilisation des déchets dangereux - Procédés à base de liants minéraux", *Etats des connaissances - Note de synthèse*, ADEME, 2007, p. 8.
- Chen H.**, Ma X., Dai H., "Reuse of water purification sludge as raw material in cement production", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 32, 2010, p. 436-439.

- Cheng K.Y.**, Bishop P., Isenburg J., "Leaching boundary in cement-based waste forms", Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 30, 1992, p 285-295.
- Clavaud B.** et Al., "Le béton, matériau moderne, pour la science, n°244", Février 1998.
- Collier N.C.**, Sharp J.H., Milestone N.B., Hill J., Godfrey I.H., "The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes", Cement and Concrete Research, Vol. 38, 2008, p. 737-744.
- Davidovits J.**, "Geopolymer Chemistry & Applications", 3^{ème} Edition, Institut Géopolymère, 2011.
- De Noirfontaine M.N.**, "Etude structurale de cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique", Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2000.
- Debray B.**, "Systèmes d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux", Thèse de doctorat de INSA de Lyon, 1997.
- Demoulian E.**, Gourdin P., Hawthorn F., Vernet C., "7th international Congress of Cement Chemistry", 1980, p. III-89.
- Dia M.**, "Traitement et Valorisation de sédiments de Dragage Phosphatés en Technique Routière", Thèse de doctorat de Mines Douai et Université d'Artois, 2013.
- Diamond S.**, "Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes", Cement and Concrete Research, Vol. 11, 1981, p. 383-394.
- Diederich P.**, "Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplacant du béton", Thèse de doctorat de L'université de Toulouse III, 2010.
- Dubois V.**, "Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins - Valorisation en technique routière", Thèse de doctorat de Mines Douai et Université d'Artois, 2006.
- Durekovic A.**, "Cement pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristics under the influence of a superplasticizer and silica fume", Cement and Concrete Research", Vol. 25, 1995, p. 365-375.
- Eyraud P.**, Teniere C., "Stabilisation/solidification d'un déchet poreux par un liant hydraulique, Influence de la granulométrie sur la qualité du produit solidifié - Test industriel", Congrès International sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets, Grenoble, 1997, p. 213-217.
- Fédération Française du Bâtiment**, "Mieux gérer les déchets de chantier de bâtiment", Environment et construction durable, 2013.
- Freeman H.F.**, Harris E.F., "Solidification/stabilization of organics and inorganics", Hazard waste remediation - Innovative treatment technologies, Pennsylvania, 1995, p. 261-274.

- Fu X.**, Wang Z., Tao W., et Al., "Studies on blended cement with a large amount of fly ash", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, p. 1153-1159.
- Gineys N.**, "Influence de La Teneur En Éléments Métalliques Sur Les Propriétés Techniques et Environnementales Du Ciment Portland." Thèse de doctorat des Mines Douai et Université Lille 1, 2011.
- Glasser F.P.**, "Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends", *Materials Science of Concrete II*, Vol. 70, 1991, p. 41-81.
- Glasser F.P.**, "Application of cements to the treatment and conditioning of toxic wastes", *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. II, New Delhi, 1992, p. 114-118.
- Glasser F.P.**, "Environmental Uses Of Cement in Waste Conditioning" *Engineering Foundation Conference Proceedings, Advance in Cement and Concrete*, New York, 1994, p. 499-507.
- Gosh S.N.**, "Advances in Cement Technologies", Pergamon Press, 1983, p. 804.
- Guterriez (De) R.**, Delvastro S., Talero R., "Permeability properties of cement mortars blended with silica fume, fly ash and blast furnace slag", *ASTM Special Publication, STP 1399*, 2000, p. 190-196.
- Hooton R.D.**, "influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulphate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity", *ACI Materials Journal*, Vol. 89, 1992, p. 337-344.
- Humblodt K.D.H.**, Wedag A.G., "L'évolution technologique du four rotatif avec préchauffeur à cyclones vers le four court", *Pyrorapid*, 1986.
- INFOCUMENTS**, "L'industrie cimentière française et la réduction des émissions de CO₂", données et références, 2016.
- Javelle P.**, Ponteville P., "Laitier de haut-fourneau, Propriétés et emplois", M 1 850, 1968.
- Khayat K.H.**, Aictin P.C., "Silica fume in concrete: an overview, Proc. CANMET/ACI 4th International conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete Institute", Farmington Hills, Michigan, Vol. 2, 1992, p. 835-872.
- Kindness A.**, Macias A., Glasser F.P., "Immobilization of Chromium in Cement Matrices", *Waste Management*, Vol. 14, 1994, p. 3-11.
- Lawrence C.D.**, "The production of low energy cements", Hewlett PC editor, *Leas chemistry of cement and concrete*, 4th ED London : Arnold, 1998, p. 421-470.
- Larrard (De) F.**, Acker P., "Déformations libres des bétons à hautes performances dans les bétons à hautes performances, caractérisations, durabilité, applications sous la direction

- d'Yves Mallier", Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992, p. 157-163.
- Le Châtelier H.**, "Recherches expérimentales sur la construction des mortiers hydrauliques", 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 1904.
- Lea F.M.**, "Chemistry of cement and concrete", 4th edition, John Wiley and Sons Inc., New York, Toronto, 1988, p. 1092.
- Lee K.M.**, Lee H.K., Lee S.H., Kim G.Y., "Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace", Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, p. 1279-1285.
- Lerch W.**, "The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes", Research Department Bulletin RX012, Portland Cement association, 1946.
- Maki I.**, "Relationship of processing parameters to clinker properties : influence of minor component", 8th International Congress on Cement Chemistry Proceeding, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, p. 4-47.
- Malhotra V.M.**, Metha P.K., "High-performance, high-volume fly ash concrete : materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories", marquardt Printing Ltd, Ottawa, Canada, 2002.
- Mazouzi W.**, Kacimi L., Cyr M., Clastres P., "Etude de la réactivité hydraulique d'un ciment bélitique synthétisé à basse température par la méthode sèche en utilisant un minéralisateur", EDP Sciences, 2014.
- Mehta P.K.**, "Concrete Structure, Properties, and Materials", Prentice-Hall, 1986.
- Mitchell D.R.G.**, Hinczak I., Day R.A., "Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes", Cement and Concrete Research, Vol. 28, 1988, p. 1571-1584.
- Monshi A., Asgarani M.K.**, "Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone", Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1999, p. 1373-1377.
- Mumme W.G.**, "Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and its Application to Quantitative XRD Analysis", N. JB. Miner. Mh, 1995, p. 145-160.
- Norme NF EN 197-1**, "Ciment - Part1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants", 2012.
- Norme NF EN 12457-2**, "Lixiviation-Essai de conformité par lixiviation des déchets fragmentés et des boues", 2002.
- Older I.**, "Strength of cements", RILEM Technical Committee, TC 68-MMH, 1987.
- Older I.**, "Final report of task group 1, 68-MMH Technical committee on Strength of Cement, Materials and Structures", 1991, p. 143-157.

- Oh B.H.**, Cha S.W., Jang S.Y., "Development of high-performance concrete having high resistance to chloride penetration, Nuclear Engineering and Design, Vol. 212, 2002, p. 221-231.
- Oudjit M.N.**, Arroudj K., Bali A., "Influence des fumées de silice sur l'évolution de l'hydratation des pâtes de chaux ou de Ciment Portland", Materials and Structures, Vol. 40, 2007, p. 703-710.
- Pan J.R.**, Huang C., Kuo J.J., Lin S.H., "Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement", Waste Management, Vol. 28, 2008, p. 1113-1118.
- Park C.K.**, "Hydration and Solidification of hazardous Wastes containing heavy metals using modified cementitious materials", Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2000, p. 429-435.
- Peysson S.**, "Contribution à l'étude de la Stabilisation de Déchets par du Ciment Sulfo-Alumineux", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- Poon C.S.**, Clark A.I., Perry R., Barker A.P., Barnes P., "Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes", Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1997, p. 161-172.
- Puertas F.**, Garcias-Diaz I., Barba A., Gazulla M.F., Placios M., Gómez M.P., Martinez-Ramirez S., "Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production", Cement and Concrete Composites, Vol. 30, 2008, p. 798-805.
- Qian G.R.**, Shi J., Cao L., Xu Y.F., Chui P.C., "Properties of MSW fly ash-calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals", Journal of Hazardous Materials, Vol. 152, 2008, p. 196-203.
- Rasheeduzzafar**, Ehtesham Hussain S., "Effect of microsilica and blast furnace slag on pore solution composition and alkali-silica reaction", Cement and Concrete Composites, Vol. 13, 1991, p. 219-225.
- Ravina D.**, "Effects of fly ash incorporation in cement and concrete", Ed. S. Diamond, Materials Research Society, 1981.
- Regourd M.**, Chromy S., Hjorth L., Hornain H., Mortrieux B., "Solution solide de l'aluminate tricalcique", Revue des Matériaux de Construction, Vol. 683, 1973, p. 7-14.
- Regourd M.**, Guinier A., "The crystal chemistry of the constituents of Portland cement clinker", 6th International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Moscow, URSS, 1974, p. 1-63.
- Saikia N.**, Kato S., Kojima T., "Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash", Waste Management, Vol. 27, 2007, p. 1178-1189.

- Sanchez de Rojas M.I.**, Rivera J., Frias M., "influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, p. 945-949.
- Seidel G., Huckauf H.**, Stark J., "Technologies des ciments, plâtres et chaux", Septima, Paris, 1980, p. 230.
- Sellekvold E.J.**, Radjy F.F., "Condensed silica fume (microsilica) in concrete: water demand and strength development in the use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete", Ed. V.M. Malhotra, ACI SP-79, Detroit, Michigan, Vol. 2, 1983, p. 677-694.
- Shehata M.H.**, Thomas M.D.A., Bleszinski R.F., "The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, p.1915-1920.
- Shih P.H.**, Chang J.E., Chiang L.C., "Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, 2003, p. 1831-1836.
- Shih P.H.**, Chang J.E., Lu H.C., Chiang L.C., "Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, p. 2110-2115.
- Singh M.**, Upadhayay S.N., Prasad P.M., "Preparation of special cement from red mud", *Waste Management*, Vol. 16, 1996, p. 665-670.
- Skalny J.**, Young J.F., "Mécanismes d'hydratation du ciment Portland", 7ème Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, France, 1980, p.3-52.
- Soudee E.**, "Liants phosphomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité", Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 1999.
- Statistiques du gouvernement français**, "Le recyclage des déchets du bâtiment et des travaux publics peut progresser", numéro 116, 2007.
http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/fileadmin/documents/Produits_editoriaux/Publications/Le_Point_Sur/2007/de116.pdf
- Staub M.**, "Approche multi-échelle du comportement bio-mécanique d'un déchet non-dangereux", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 2010.
- Takeushi F.D.**, Abony J., Maki I., "Crystal chemical characterization of the $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Na}_2\text{O}$ solid solution series", *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 152, 1980, p. 259-307.
- Taylor H.F.W.**, "Cement Chemistry", Academic Press, London, 1992, p. 475.
- Taylor H.F.W.**, "Cement Chemistry", Edition 2, Thomas Telford, 1997.
- Tokyay**, "Effects of three Turkish fly ashes on the heat of hydration of PC-FA pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, 1988, p. 957-960.
- Traetteberg A.**, "Silica Fume as a Pozzolanic Matériel", *IL Cimento*, 1978, p. 369-375.

- Tsakiridis P.E.**, Agatzini-Leonardou S., Outsadakis P., "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 116, 2004, p. 103-110.
- Valderrama C.**, Granados R., Cortina J.L., Gasol C.M., Guillem M., Josa A., "Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 51, 2013, p. 205-213.
- Vangelatos I.**, Angelopoulos G.N., Boufounos D., "Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, 2009, p. 473-478.
- Wang D.**, Abriak N.E., Zentar R., "Strength and deformation properties of Dunkirk marine sediments solidified with cement", *Engineering Geology*, Vol. 166, 2013, p. 90-99.
- Xi Y.**, Siemer D.D., Scheetz B.E., "Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume", *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, 1997, p.75-82.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Principe de la Diffraction des rayons X

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances inter réticulaires ». Généralement, ces distances sont notées (d). Leur existence est à la base de la technique de diffraction des rayons X. Cette technique fournit des informations sur la structure cristalline des matériaux et permet ainsi de les caractériser. La théorie de la diffraction par rayons X a été élaborée par W.L. Bragg. Son principe et l'utilisation qu'on en fait aujourd'hui de façon standard, sont résumés dans la relation de Bragg. Cette méthode consiste à utiliser la propriété de diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires, en se basant sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
 - θ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
 - n = ordre de diffraction (nombre entier) ;
- λ = longueur d'onde des rayons X.

ANNEXE 2 : Notion de finesse

La notion de finesse de mouture est liée à la notion de « surface spécifique » qui désigne le total des aires de tous les grains contenus dans une quantité unité. Il est connu, par ailleurs, que la vitesse d'écoulement d'un fluide à travers un corps granulaire est d'autant plus faible que les grains qui composent ce corps sont plus fins : cette vitesse décroît donc quand la finesse de mouture augmente. Le principe est de faire passer, dans des conditions bien définies, une certaine quantité de ciment (par exemple); mesurer le temps de passage, et en déduire la surface spécifique par application d'une formule empirique. Le ciment est placé dans une cellule, dont le volume est limité par un piston. Cette cellule est placée dans l'ajustage conique d'un tube en verre formant manomètre en U. Le liquide de ce manomètre en U peut être inspiré par une poire munie d'une soupape, à l'extrémité d'un tube comportant un robinet.

La cellule est un tube métallique, dont le volume est limité, à la partie inférieure, par une grille (trous de diamètres 1 mm), et la partie supérieure comporte un piston. Il faut placer deux rondelles de papier filtre, pour éviter toute perte de ciment. La vitesse d'écoulement de l'air à travers le ciment dépend du tassement de ce ciment dans la cellule, donc de la quantité de ciment que l'on y introduit.



Cellule pour le perméabilimètre de Blaine

ANNEXE 3 : Principe de L'ICP/AES

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation des espèces présentes dans un échantillon en phase homogène liquide ou gazeuse. L'échantillon contenant une ou plusieurs espèces est entraîné par un courant de phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique) au contact d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, silice greffée etc.). Chaque espèce présente migre à une vitesse qui dépend de ses caractéristiques et de celles des deux phases en présence.

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma), comme la chromatographie vise à identifier les substances présentes, c'est un outil très puissant pour détecter et analyser les éléments traces et ultra-traces. Au cours des dernières années, l'ICP est devenue la technique de choix dans de nombreux laboratoires d'analyse pour fournir les mesures exactes et précises nécessaires pour les applications exigeantes d'aujourd'hui et pour fournir des limites inférieures de détection requis. Le principe de l'analyse permet la transmission d'un échantillon vers un plasma et y subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation afin de passer ceux-ci vers un état excité. L'intensité des raies émises par ces espèces lors de leurs retours vers des niveaux d'énergies fondamentaux est ensuite mesurée. Le plasma est un gaz (argon) noble et possédant une haute température (6000-10000°C) qui permet d'effacer les interférences chimiques et rend accessible une meilleure détection des raies.