



HAL
open science

Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil

Fabien Ayrinhac

► **To cite this version:**

Fabien Ayrinhac. Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil. Matériaux. INSA de Toulouse, 2005. Français. NNT: . tel-00277222

HAL Id: tel-00277222

<https://theses.hal.science/tel-00277222>

Submitted on 5 May 2008

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

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

THESE

Présentée par

Fabien AYRINHAC

en vue de l'obtention du

Doctorat

de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Spécialité génie civil

**Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé
circulant dans la filière du génie civil**

Soutenue le 29 juin 2005 à Toulouse

G. ARLIGUIE	Présidente du jury
R. MARTIN	Rapporteur
J-L. GALLIAS	Rapporteur
J. OLIVIER	Examineur
F. MARTIN	Examineur
P. CLASTRES	Directeur de thèse
J-M. BURSI	Invité
A. CARLES-GIBERGUES	Invité

Laboratoire Matériaux et Durabilité des constructions
INSA-UPS 135 avenue de Rangueil- 31077 TOULOUSE Cedex

Remerciements

Cette thèse n'aurait pu être menée à bien sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Monsieur Pierre Clastres, ainsi que les autres membres de mon comité de thèse, Messieurs François Martin et André Carles-Gibergues, pour leur contribution à mon travail.

Mes remerciements vont aussi tout naturellement à Messieurs Robert F. Martin et Jean-Louis Gallias pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'à Madame Ginette Arliguie pour avoir présidé ce jury.

Il est temps pour moi de remercier mes parents, pour l'audace et la curiosité qu'ils ont su m'inspirer, ainsi que Joël Olivier, François-Gérald Hochard et Jean-Michel Bursi avec qui j'ai eu et j'aurai encore beaucoup de plaisir à travailler dans les années qui viennent.

Mes remerciements s'adressent ensuite à toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces années de thèse, qu'ils soient professeurs, collègues ou amis, et enfin, aux enfants roumains rencontrés durant l'été 2004. Ces derniers m'ont fait comprendre combien il était important de rester simple. Devant leur détresse et leur joie, on ne retient que l'essentiel.

Résumé

En France, les chaudières à lit fluidisé circulant (LFC) ont une vingtaine d'années d'existence. Malgré leur âge, l'intérêt de leur système de désulfuration des fumées est amoindri du fait de la difficulté à valoriser les cendres qu'elles produisent. A l'heure actuelle, les voies de valorisation envisageables pour ces co-produits sont faiblement consommatrices de cendre et la filière du génie civil, c'est-à-dire la confection de ciment et de béton, leur reste inaccessible. Ces travaux de thèse visent à démontrer que sous réserves de plusieurs précautions, il est possible et même intéressant de confectionner un ciment contenant la cendre volante LFC.

Du point de vue minéralogique, les cendres volantes LFC se différencient clairement des cendres volantes silico-alumineuses issues des chaudières à charbon pulvérisé (CP) normalisées par la présence de minéraux argileux, proches de ceux contenus dans les combustibles. A l'aide de la diffraction des rayons X et d'un logiciel de traitement de données par méthode de Rietveld, plusieurs couples de combustible et de cendre ont été caractérisés afin d'étudier leur filiation minéralogique.

Du point de vue chimique, le système de désulfuration des chaudières LFC conduit à une grande diversité de composition chimique, de par l'ajout en quantité variable d'une fraction sulfo-calciqye aux résidus silico-alumineux de la combustion des charbons. Cette fraction, constituée d'anhydrite et de chaux vive, est le principal frein à la valorisation de la cendre dans la filière du génie civil. Que la cendre soit hydratée seule ou en mélange avec du ciment, son anhydrite conduit à la formation d'ettringite, hydrate responsable de désordres dans la pâte de ciment. Les travaux de thèse eurent comme objectif d'étudier ce phénomène, en tâchant de le relier aux variations dimensionnelles de mortier et de béton. Au final, nos résultats dressent une liste de spécifications, suffisantes pour rendre réalisable la confection d'un ciment composé destiné à une utilisation industrielle. De plus, des essais mécaniques montrent que la nature physique, chimique et minéralogique de la cendre constitue un avantage en terme de résistance mécanique pour confectionner des ciments composés.

En détaillant les principaux facteurs qui influencent le gonflement ettringitique et en apportant un nouvel éclairage sur la nature minéralogique de la cendre, cette étude pourrait aider, à terme, à la prise en compte de cette addition minérale dans les normes relatives à la confection de ciment et de béton.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	7
<u>I. LA PROBLEMATIQUE GENERALE DE LA FILIERE THERMIQUE</u>	7
<u>II. PRODUCTION ET GESTION DES CO-PRODUITS DE CETTE FILIERE</u>	8
<u>III. PROBLEMATIQUE SPECIFIQUE DE LA CENDRE LFC</u>	10
<u>CHAPITRE I DU COMBUSTIBLE AUX CENDRES DE CHAUDIERE : ETUDE DE LA FILIATION MINERALOGIQUE ET CHIMIQUE</u>	14
<u>I. INCIDENCE DES CONDITIONS DE FORMATION DU COMBUSTIBLE SUR LA NATURE DE LA CENDRE</u>	15
1. INTRODUCTION	15
2. FORMATION DES COMBUSTIBLES	15
3. MINERALOGIE ET CHIMIE DES CHARBONS	16
4. COMBUSTIBLES BRULES DANS LES CHAUDIERES	18
<u>II. INCIDENCE DU PROCEDE DE COMBUSTION SUR LA NATURE DES CENDRES</u>	20
1. COMBUSTION DANS LE FOYER DES CHAUDIERES A LIT FLUIDISE CIRCULANT	20
1. INFLUENCE DU PROCEDE DE COMBUSTION SUR LA MINERALOGIE DE LA CENDRE LFC	22
2. INFLUENCE DU SYSTEME DE DESULFURATION SUR LA MINERALOGIE DE LA CENDRE LFC	24
3. DIVERSITE CHIMIQUE DE LA CENDRE VOLANTE LFC	25
2. COMBUSTION DANS LE FOYER DES CHAUDIERES A CHARBON PULVERISE	27
1. INFLUENCE DU PROCEDE DE COMBUSTION SUR LA MINERALOGIE DE LA CENDRE CP	27
2. DIVERSITE CHIMIQUE DE LA CENDRE VOLANTE CP	30
<u>III. MATERIAUX DE L'ETUDE EXPERIMENTALE</u>	31
1. CHOIX DES CENDRES EN FONCTION DU CRITERE CHIMIQUE	31
1. CENDRES VOLANTES REPRESENTATIVES	31
2. ELABORATION DE CENDRES ARTIFICIELLES	34

2. CHOIX DES CENDRES EN FONCTION DU CRITERE MINERALOGIQUE	36
1. FILIATION MINERALOGIQUE ENTRE COMBUSTIBLES ET CENDRES DE L'ETUDE	36
2. TRAITEMENT DES DONNEES DE DIFFRACTION PAR AFFINEMENT RIETVELD	46

IV. CONCLUSION DU CHAPITRE **53**

CHAPITRE II PHENOMENES LIMITANT LA VALORISATION DES CENDRES SULFATEES EN GENIE CIVIL **54**

I. ETUDE EXPERIMENTALE A L'ECHELLE DU MORTIER **55**

1. DIFFICULTES TECHNIQUES POUR LA CONFECTION D'UN CIMENT COMPOSE	55
1. DEMANDE EN EAU ET AMELIORATION DE LA MISE EN OEUVRE	55
2. COLORATION	57
3. VARIATIONS DIMENSIONNELLES	58
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE GONFLEMENT DANS L'EAU ASSOCIE A LA FORMATION D'ETTRINGITE	60
3. ETUDE DU PHENOMENE DE GONFLEMENT SUR LES CENDRES INDUSTRIELLES	63
1. VARIATIONS DIMENSIONNELLES DES MORTIERS DE CENDRES INDUSTRIELLES	63
2. VARIATIONS DIMENSIONNELLES DES MORTIERS DE CIMENT COMPOSE	70
4. DETERMINATION DES PARAMETRES INFLUENCANT LE PHENOMENE DE GONFLEMENT	79
1. COMPOSITION CHIMIQUE DES CENDRES ARTIFICIELLES	79
2. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CENDRE SUR LES VARIATIONS DIMENSIONNELLES	80
3. INFLUENCE DE LA NATURE DU CIMENT SUR LES VARIATIONS DIMENSIONNELLES	97
4. INFLUENCE D'AUTRES PARAMETRES	105
5. SYNTHESE	106

II. APPLICATION DES RESULTATS DANS UNE PERSPECTIVE D'EMPLOI INDUSTRIEL, SUR BETON **108**

1. GONFLEMENT DANS L'EAU DES BETONS	108
2. OBSERVATION AU MICROSCOPE DE LA FORMATION D'ETTRINGITE	116
3. COMPORTEMENT DES BETONS POUR D'AUTRES MODES DE CONSERVATION	125
1. CONSERVATION A L'AIR	125
2. CONSERVATION ENDOGENE	126
3. DISCUSSION DES RESULTATS	127

III. CONCLUSION DU CHAPITRE	129
CHAPITRE III EFFETS BENEFIQUES DE LA CENDRE LFC SUR LES MATRICES CIMENTAIRES	132
I. ROLE DES POUZZOLANES DANS UN CIMENT COMPOSE	133
II. INFLUENCE DE LA MINERALOGIE DE LA CENDRE SUR SES PROPRIETES POUZZOLANIQUES	134
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	134
2. DETERMINATION DES PROPRIETES POUZZOLANIQUE DE LA CENDRE LFC	137
1. POUZZOLANICITE DES CENDRES LFC FAIBLEMENT SULFO-CALCIQUES	137
2. COMPARAISON AVEC LES PROPRIETES POUZZOLANIQUE D'AUTRES POUZZOLANES	138
3. INFLUENCE DE L'ORIGINE DU COMBUSTIBLE SUR LA POUZZOLANICITE DE LA CENDRE	139
III. INFLUENCE DE LA FRACTION SULFO-CALCIQUE DE LA CENDRE SUR SES PROPRIETES POUZZOLANIQUES	141
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE	144
CONCLUSION GENERALE	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149
TABLE DES ILLUSTRATIONS	160
ANNEXES	165
1. GRANULOMETRIE LASER DES CENDRES VOLANTES	165
2. GRANULOMETRIE D'UNE CENDRE DE FOYER	168
3. GRANULOMETRIE DES GRANULATS UTILISES POUR CONFECTIONNER LES BETONS	168
4. ETUDE MINERALOGIQUE DES CIMENTS A, B ET C	169
5. INFLUENCE DU TAUX DE CENDRE SUR LE GONFLEMENT DANS L'EAU	171
6. VARIATIONS DIMENSIONNELLES DES MELANGES DE CIMENT A, CENDRES VOLANTES LFC ET CENDRES CP	172
7. ABAQUES DE PREVISION DES RISQUES DE GONFLEMENT DANS L EAU DES MORTIERS	173

8. VARIATIONS DIMENSIONNELLES POUR D'AUTRES TAUX DE SUBSTITUTION	175
9. ANALYSE THERMODIFFERENTIELLE DES CIMENTS COMPOSES	178

INTRODUCTION GENERALE

I. LA PROBLEMATIQUE GENERALE DE LA FILIERE THERMIQUE

A l'origine de 40% de la production d'électricité mondiale actuelle, le charbon reste une source d'énergie incontournable. Représentant les deux tiers des ressources de combustibles fossiles, avec plus de 500 milliards de tonnes de réserves prouvées [CdF05], le charbon sera la dernière des énergies carbonées disponibles si la croissance de la consommation continue au rythme actuel. Alors que de plus en plus d'experts considèrent que le pic maximum de production du pétrole est proche, et qu'il en sera de même pour le gaz avant le milieu du siècle, le recours au charbon deviendra alors de plus en plus incontournable malgré les risques environnementaux liés à sa combustion et son utilisation [Conseil de l'Europe05].

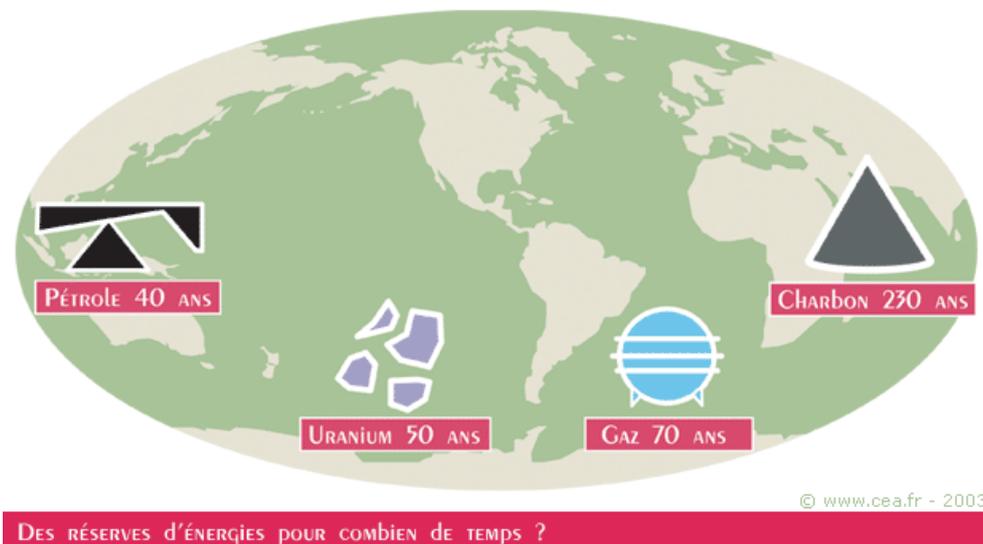


Figure 1 : Ressources naturelles dans le monde [CEA05]

Les réserves de charbon sont géographiquement et géopolitiquement bien réparties dans le monde. Le charbon est un produit facilement transportable par voie maritime, à des coûts bas et sans infrastructure spécifique lourde. De plus, contrairement au pétrole, le transport du charbon ne comporte aucun risque majeur d'atteinte à l'environnement.

En France, le parc thermique est constitué essentiellement de chaudière à charbon pulvérisé. Si un jour EDF (Electricité de France) décide de remplacer son parc thermique, son choix se

portera peut-être sur les chaudières à lit fluidisé circulant (ou « chaudières LFC »). Il en existe d'ailleurs deux à ce jour en France, à Gardanne (Bouches-du-Rhône) et Carling (Moselle).

Les techniques dites de « charbon propre », telles que celles des chaudières LFC, permettent à la fois une diminution des émissions atmosphériques d'oxydes d'azote et de soufre, et une grande flexibilité pour changer de combustible [SNET03].

Les centrales de dernière génération atteignent des rendements proches de 46%. L'augmentation du rendement permet de diminuer la quantité de charbon requise pour produire une quantité d'énergie donnée, et par voie de conséquence, permet de réduire les émissions de gaz dits à « effets de serre ».

II. PRODUCTION ET GESTION DES CO-PRODUITS DE CETTE FILIERE

Les cendres volantes sont des résidus de procédé thermique ; plus précisément, ce sont les produits de la combustion de charbon dans les centrales thermiques. En règle générale, elles sont obtenues par une séparation électrostatique ou une précipitation mécanique des fumées de combustion. Suivant le procédé de combustion (lit fluidisé circulant ou charbon pulvérisé) et le type de combustible, la cendre peut être siliceuse, silico-calcaïque ou sulfo-calcaïque, possédant dans certains cas des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques.

Ces propriétés sont mises à profit dans les quatre secteurs industriels suivants : le génie civil, les applications minières, le traitement d'effluents et l'agriculture.

En Europe, plusieurs organismes étudient les précautions à prendre pour valoriser ce type de déchets. Il s'agit principalement d'ECOBA (Association Européenne des producteurs de cendre de charbon), et de l'IEA Coal research (International Energy Association)

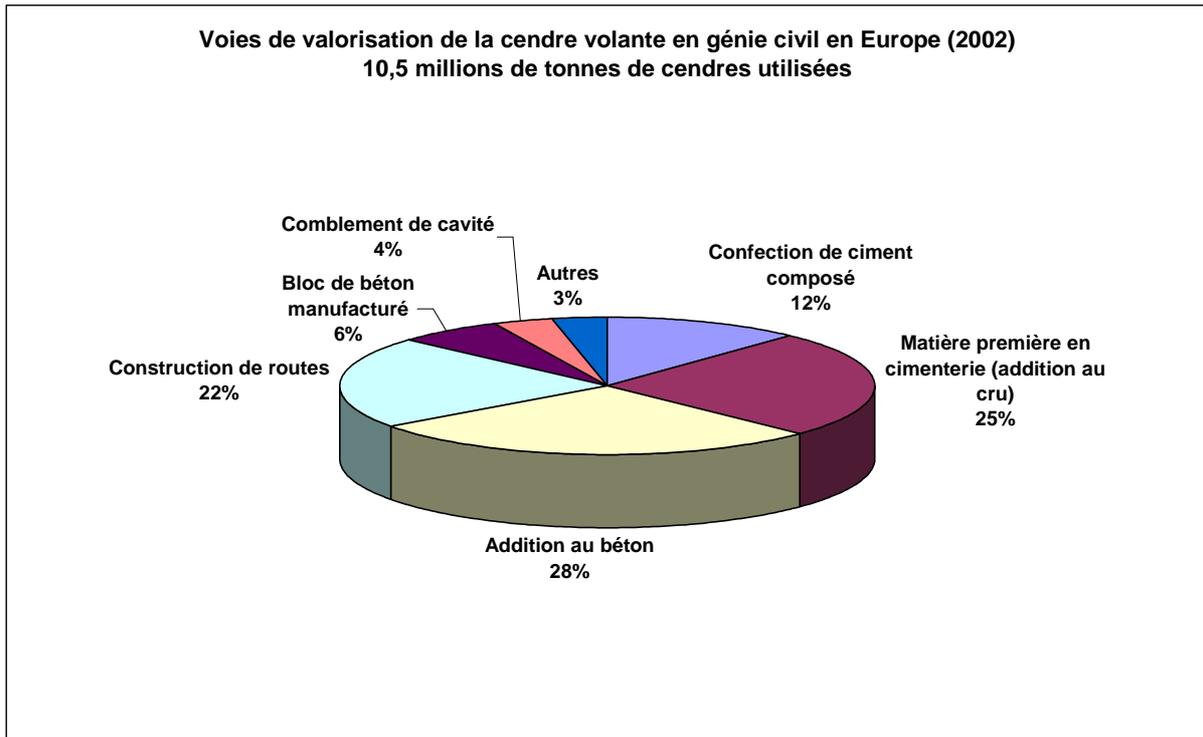


Figure 2 : Voies de valorisation de la cendre de chaudière à charbon pulvérisé en Europe en 2002 [ECOBA]

On remarque que la confection de ciment et de béton représente plus de la moitié des voies de valorisation de la cendre de chaudière à charbon pulvérisé.

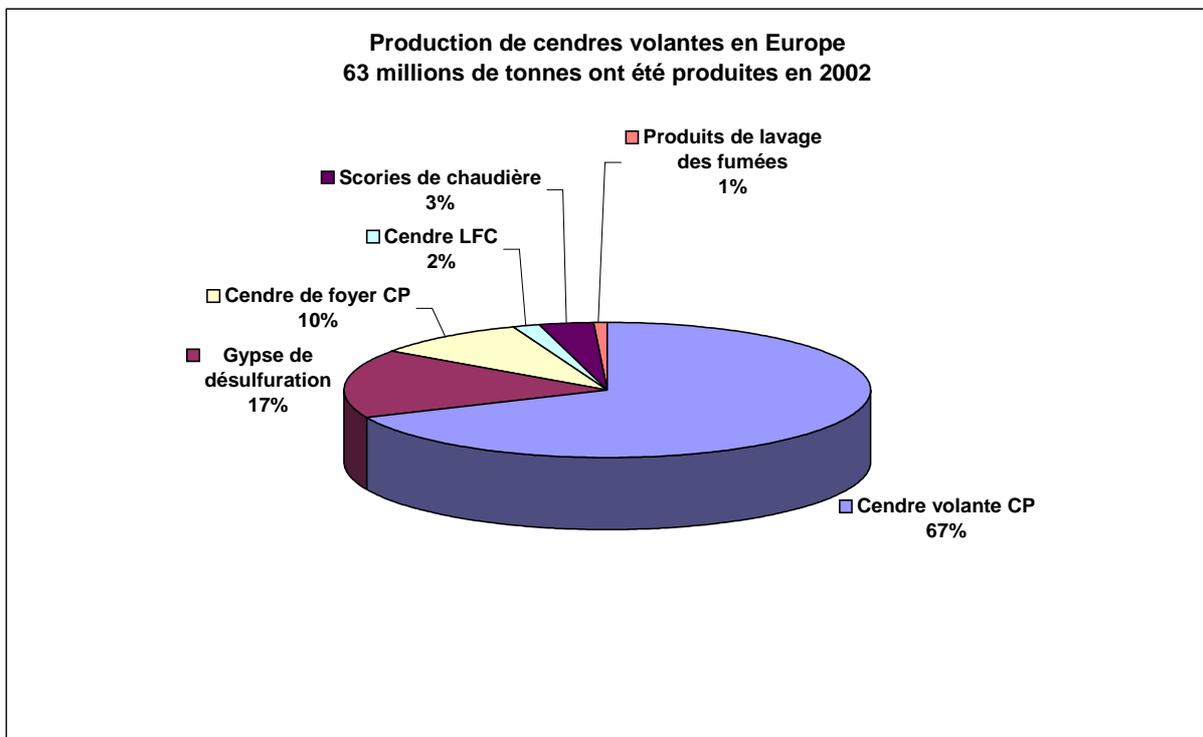


Figure 3 : Résidus de procédé thermique produits en Europe en 2002 [ECOBA]

La figure 3 montre combien la filière LFC est émergente en Europe comparée à la filière CP. En terme de niveau de puissance, les chaudières CP peuvent dépasser 600MWe¹ alors que les chaudières LFC font de l'ordre de 300MWe. De plus, en terme d'ancienneté, la filière CP est une technologie quasi-centenaire alors que la filière LFC n'a qu'une vingtaine d'années d'existence.

III. PROBLEMATIQUE SPECIFIQUE DE LA CENDRE LFC

La production d'énergie électrique par combustion de combustible fossile est de plus en plus réglementée afin de réduire le dégagement d'effluents gazeux, nocifs pour l'homme et l'environnement. Pour limiter les émissions de dioxyde de carbone, de soufre et d'azote dans l'atmosphère, le parc thermique à flamme des producteurs d'électricité devra subir une profonde mutation. Parmi les solutions techniquement et économiquement acceptables, la technologie du lit fluidisé circulant (LFC) présente l'avantage d'être équipée d'un système intégré de désulfuration des fumées. Dans le foyer des chaudières LFC, la température de combustion plus basse que dans les chaudières CP (850° contre 1400°C) et la présence de calcaire dans le foyer limitent les émissions d'oxydes d'azote et de soufre sans ajout de dispositifs aval de traitement des fumées.

Deux centrales de ce type ont été construites en France : l'une en Lorraine (SODELIF, 125MWe) et l'autre à Gardanne (SOPROLIF, 250MWe). Ces centrales ont des émissions de dioxyde d'azote et de soufre respectivement inférieures de 70 et de 90 % à celles des centrales à charbon pulvérisé. Ces chaudières à lit fluidisé circulant (ou chaudières LFC) sont conçues de telle sorte que le soufre contenu dans les fumées soit récupéré sous forme de déchets industriels solides. Ces déchets sont des cendres, différentes de celles produites par les chaudières CP. Ils sont composés de sulfate de calcium et de chaux, hérités de la désulfuration, et de la partie non volatile des combustibles.

Les cendres silico-alumineuses de centrale à charbon pulvérisé sont utiles en génie civil. Leur nature, chimique et minéralogique, leur confère des propriétés intéressantes pour confectionner du ciment composé (mélange de ciment portland et de cendre) ou du béton. Les cendres volantes LFC conservent une partie de ces propriétés. Cependant, le soufre et le calcium, résidus de la désulfuration des fumées, peuvent, dans certains cas, rendre impossible leur utilisation dans cette voie de valorisation.

¹ Mégawatt électrique

C'est **aux Etats-Unis** que l'on trouve la plus grande puissance installée en chaudière LFC. D'après une enquête menée par C. Klein [KLEIN98] auprès des exploitants de ce continent, en 1995-1996, les voies de valorisation étaient les suivantes :

- *Applications minières.* En 1996, le comblement des mines consommait 61% des cendres LFC produites. Les utilisations potentielles de cette voie de valorisation sont les suivantes :
 - Utilisation comme matériau de remblai dans les mines à ciel ouvert
 - Mélange avec des déchets de charbon pour atténuer la toxicité des eaux de ruissellement
 - Utilisation en coulis d'injection dans les mines souterraines. Cette technique, moins utilisée car plus onéreuse, est très consommatrice de cendre. Elles sont injectées sous forme pulvérulente, de boue ou de coulis avec addition ou non de ciment.
- *Stabilisation /solidification de déchets et effluents. (6% des cendres produites).* Les cendres LFC sont intéressantes de par leur basicité, leur caractère hydrophile et leur teneur en chaux libre qui permettent de stabiliser un déchet en un matériau chimiquement plus stable et moins lixiviable.
- Quelques applications en *génie civil* (5% des cendres) : matière première dans la fabrication de ciment ou de béton, fabrication de granulats ou agrégats synthétiques, applications géotechniques (coulis et mortiers, stabilisation de sols, utilisation en couches et sous-couches routières, utilisation en remblais).
- *Valorisation agricole* (1,1%) par épandage des cendres seules ou en mélange avec d'autres co-produits industriels. Des réglementations sont en application pour limiter les rejets de métaux lourds.
- Le reste (25%) est mis en décharge, sous forme de *terrils*

La **croissance économique des pays asiatiques** a conduit à un développement conséquent de la production d'énergie électrique sans que l'aspect environnemental ne soit abordé. Il en résulte de graves problèmes écologiques dus aux pluies acides. Aussi, l'Asie, en retard, s'intéresse de près aux efforts européens en matière de respect de l'environnement. Le principal organisme international asiatique s'occupant de la valorisation des cendres, le CCUJ (Center for Coal Utilization, Japan) a comme ambition de promouvoir une énergie thermique propre.

En **Europe**, les voies de valorisation des cendres LFC suivent pour l'instant celles américaines :

- Applications minières sous forme de coulis, de béton ou pulvérulentes restent la voie la plus consommatrice de cendres.
- Construction routière
- Production de matériaux de construction (ciments spéciaux, bétons à basse performance, briques tuiles, agrégats synthétiques légers aux propriétés isolantes)
- Valorisation agricole. En Europe, seul l'Allemagne, la France (EDF) et la Finlande s'y intéressent.
- Conditionnement et stabilisation d'effluents et de déchets

Les **normes européennes du génie civil** sont restrictives et ne prennent en compte que les cendres de chaudière à charbon pulvérisé. C'est le cas notamment de la norme EN 197-1 (février 2001), relative à la fabrication de ciment, qui limite les cendres utilisables aux seules cendres de chaudière à charbon pulvérisé. La norme EN 450-1 (février 2005) qui régit l'addition de cendre volante au béton rend tout aussi impossible l'usage des cendres LFC, à cause de leurs compositions chimiques. La réglementation concernant les travaux routiers est tout autant limitative, avec la norme NF P98-111. Il existe des usages non normalisés comme le comblement de cavité. Seulement, le comblement, comme la valorisation agricole, la stabilisation d'effluents ou de déchets, permet un écoulement des cendres au cas par cas, soumis à la concurrence d'autres matériaux et à des limitations financières et environnementales. **Aussi, pour l'instant, la destination quasi-exclusive des cendres LFC est la mise en terril, solution coûteuse à terme.**

La voie de valorisation du génie civil présente l'avantage d'être normalisée, fournissant ainsi un débouché pérenne et fortement consommateur de cendre volante. Ayant pour but la confection d'un ciment composé de ciment portland et de cendre volante LFC, cette étude s'inscrit dans une démarche générale destinée à intégrer la cendre dans la normalisation.

Pour répondre à cette problématique, ce mémoire se décompose en trois chapitres.

Le **premier chapitre** porte sur la nature de la cendre volante. Il étudie la diversité minéralogique et chimique de la cendre volante en fonction du procédé de combustion (chaudières à lit fluidisé circulant ou à charbon pulvérisé) et de l'origine du combustible. Afin d'identifier l'ensemble des phases minérales contenues dans la cendre LFC, une attention particulière a été portée sur la filiation minéralogique et chimique entre les minéraux contenus dans les combustibles et ceux dans les cendres. Ce chapitre se conclut par le choix puis la caractérisation des matériaux de l'étude expérimentale.

Le **deuxième chapitre** étudie la réactivité de la cendre seule et mélangée avec du ciment. L'objectif de ce chapitre est de comprendre les phénomènes associés à la cendre qui limitent son utilisation, puis de proposer des solutions pour répondre au problème que pose la valorisation de ce co-produit.

A l'aide d'essais performanciers, le **dernier chapitre** apporte une justification de l'utilisation de la cendre dans la filière du génie civil.

CHAPITRE I Du combustible aux cendres de chaudière : Etude de la filiation minéralogique et chimique

Introduction

Avant d'étudier leurs réactivités, il est nécessaire de connaître la nature minéralogique et chimique des cendres volantes de chaudière.

Pour cela, dans un premier temps, ce chapitre s'intéresse aux liens de filiation entre les minéraux contenus dans les cendres et les combustibles, ainsi qu'à l'influence du procédé de combustion.

Dans un deuxième temps sera détaillée l'étendue de la diversité chimique et minéralogique des cendres de chaudières à lit fluidisé circulant et à charbon pulvérisé. Cette étude vise, entre autres, à mettre en relief la spécificité des cendres volantes LFC vis-à-vis des cendres volantes CP.

Devant une telle diversité chimique et minéralogique, le choix des matériaux de l'étude expérimentale s'est révélé stratégique. Ce chapitre rend compte de la méthodologie mise en œuvre pour rendre l'étude expérimentale exhaustive. Une caractérisation physico-chimique des cendres choisies a été réalisée. Une attention particulière a été portée sur la quantification et la détermination par diffraction des rayons X des phases présentes dans les échantillons en utilisant la méthode de Rietveld.

I. INCIDENCE DES CONDITIONS DE FORMATION DU COMBUSTIBLE SUR LA NATURE DE LA CENDRE

1. Introduction

Cette étude à caractère bibliographique a pour but la compréhension de la diversité minéralogique des cendres de chaudière. D'une façon générale, les minéraux identifiés dans les cendres volantes sont les produits de décomposition des minéraux contenus dans les combustibles ou des minéraux non détruits par les cycles de chauffage (minéraux parentaux). Aussi, pour avoir une vision objective des phases cristallisées ou amorphes qui peuvent constituer la cendre, nous nous sommes intéressés à la formation au sens géologique du terme des combustibles, puis à leur combustion.

Cette étude était justifiée par le peu de connaissance actuelle concernant la fraction silico-alumineuse de la cendre de chaudière LFC, dont les propriétés sont intéressantes pour le génie civil.

2. Formation des combustibles

Le charbon est une roche carbonée sédimentaire. A l'origine, ce sont des plantes très variées tels que végétaux supérieurs, fougères, spores ou algues. Lors de l'enfouissement de cette matière organique, celle-ci subit un traitement thermique, appelé houillification. La houillification est une carbonisation à basse température, généralement inférieure à 100-200°C, pendant des durées de quelques centaines de millions à plus d'un milliard d'années. La matière organique libère alors de l'eau, du gaz carbonique et des hydrocarbures, tandis que le résidu s'enrichit en carbone. Cet enrichissement en carbone va conduire à des teneurs en carbone supérieures à 77 % dans les houilles et même à 92 % dans les anthracites. C'est cette teneur en carbone qui va déterminer le rang du combustible comme le montre le tableau suivant.

Rang de charbon	Age approximatif (années)	% en carbone
Lignite	60 000 000	65-72
Charbon subbitumineux	100 000 000	72-76
Charbon bitumineux	300 000 000	76-90
Anthracite	350 000 000	90-95

Tableau 1 : Teneur en carbone et âge de formation

La formation de la houille se fait en plusieurs étapes. Le premier phénomène géologique impliqué est la **sédimentation** de débris végétaux organiques grâce à laquelle se forme la tourbe. Ensuite, le processus de **diagenèse**, correspondant à une simple compaction et à un départ d'eau, va permettre de transformer le sédiment en roche (formation de minéraux argileux (*authigènes*), transformation de la tourbe en lignite, puis en houille). Et enfin, à la suite de la diagenèse, le **métamorphisme**, provoqué par une augmentation de la pression et de la température, va permettre la transformation de cette roche sédimentaire. Dans notre cas, la houille, soumise à une montée en température et pression due à son enfouissement dans la croûte terrestre, va progressivement se transformer en anthracite et tendre vers le graphite.

Les minéraux et la matière organique contenus dans les combustibles ont trois origines [VASSILEV95] : une **origine détritique**, quand il s'agit de la destruction de roches préexistantes (magmatiques, métamorphiques ou sédimentaires); une **origine chimique**, quand il s'agit d'une précipitation en solution de minéraux tels que les sulfates, les phosphates, les carbonates, et une **origine organique** pour la formation de la matière organique.

3. Minéralogie et chimie des charbons

Le charbon est composé **d'une fraction organique** composée principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et en de plus faibles quantités de soufre et d'azote; ainsi que **d'une fraction minérale**, non volatile, qui constituera après combustion la majeure partie de la cendre. La composition de ces deux fractions constitue un véritable indicateur des étapes géologiques de la formation du combustible [VASSILEV96].

Lors du choix du combustible, **un des principaux critères** après son PCI² et son taux de cendre, est son grade, c'est à dire **sa teneur en soufre**. Celui-ci dépend du rang, mais surtout de la provenance du charbon. La teneur en soufre est comprise entre 0 et 8% du poids total du charbon. Une teneur supérieure à 2% est considérée comme haute, tandis qu'en dessous de 1%, le charbon est de bonne qualité, c'est-à-dire très peu soufré. Une teneur de 0.2 à 0.8% signifie que le soufre est contenu dans la matrice organique. Pour des teneurs supérieures à 1%, le soufre est aussi sous forme minérale, notamment sous forme de pyrite (FeS₂).

Les minéraux contenus dans la fraction minérale des charbons sont reportés dans le tableau 2. Les autres minéraux (hématite, sidérite, apatite, bassanite...) sont présents en tant que phases mineures ou bien traces. [WARD02]

Minéraux	Composition chimique
quartz	SiO ₂
kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
illite	$K_{0.6}(H_3O)_{0.4}Al_{1.3}Mg_{0.3}Fe^{2+}$ $0.1Si_{3.5}O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)$
calcite	CaCO ₃
pyrite	FeS ₂
anhydrite	CaSO ₄
gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O
dolomite	MgCa(CO ₃)
sidérite	FeCO ₃

Tableau 2 : Minéraux contenus dans la fraction minérale des charbons

Le **quartz** et la **kaolinite** sont les espèces les plus fréquemment rencontrées [GRIM68]. La **kaolinite** est principalement due à la décomposition d'autres phyllosilicates (argiles) tels que les illites, montmorillonites, muscovites et d'autres aluminosilicates (feldspaths, ...). Elle peut être aussi le résultat de la précipitation d'alumine et de silice dans la tourbe, solubilisées par l'acidité des marais (ce type de formation est appelé syngénétique).

² Pouvoir Calorifique Inférieur (kJ /kg)

Le **quartz**, quant à lui, est principalement d'origine détritique : il est en effet présent à toutes les étapes géologiques de la formation du combustible.

Si la tourbe à l'origine du combustible est en contact avec un milieu fortement réducteur, tel que la mer, le charbon contiendra une grande quantité de **pyrite**. La pyrite est formée par la réduction biologique de sulfate au cours de la sédimentation de la matière organique. Ward [WARD 99] met en évidence le fait qu'un charbon contenant beaucoup de pyrite possède une faible teneur en carbone et est donc de faible rang. La formation de la pyrite dépend de la disponibilité du fer et du sulfate, mais l'absence de ces facteurs ne préserve pas forcément la teneur en carbone car dans le cas où il n'y a pas suffisamment de sulfate disponible, les conditions marines peuvent quand même la réduire. Si du fer est disponible, on observera alors le remplacement de la pyrite (FeS_2) par de la sidérite (FeCO_3).

Les **espèces sulfatées** telles que l'**anhydrite** et le **gypse**, proviennent de dépôts salins (nommés aussi évaporites).

Les **oxydes et hydroxydes de fer** sont principalement le résultat de l'action de l'eau sur la pyrite, la sidérite et les sulfates de fer.

4. Combustibles brûlés dans les chaudières

Anthracite - Charbon dur, noir et brillant contenant un pourcentage élevé de carbone fixé, un faible pourcentage de matière volatile et une petite teneur en eau. Fréquemment appelé charbon dur, il brûle avec une flamme presque sans fumée. Les anthracites sont des charbons de haut rang (teneur en carbone supérieure à 92 %), restant solides au cours de la carbonisation.



Charbon bitumineux - Charbon dense, noir, souvent formé de couches claires et sombres bien définies et ne contenant habituellement pas plus de 20 % d'humidité. Aussi appelé charbon mou. Utilisé principalement pour la production d'électricité et de coke et pour le chauffage. Ce charbon malgré sa forte teneur en carbone, comprise entre 76 et 90%, peut contenir des teneurs variables en soufre et autres éléments nocifs.



Charbon sub-bitumineux - Charbon noir utilisé principalement pour la génération thermique et qui contient entre 15 et 30 % d'humidité. Ce charbon est en règle générale très peu soufré. Il peut contenir par contre des carbonates (sidérite, calcite). Sa teneur en carbone est comprise entre 72 et 76%.

Lignite - Charbon brun noir de qualité inférieure contenant de 30 à 40 % d'humidité et de matière volatile, de formation tertiaire. Le lignite peut contenir des teneurs en soufre très élevées, jusqu'à parfois 8%. Une telle teneur en soufre signifie que la tourbe originelle était proche de la mer. Sa teneur en carbone est comprise entre 65 et 72%.



Tourbe - extraite des tourbières (marais couverts d'une végétation hygrophile, de mousses en particulier) noirâtre ou brune, fibreuse, retenant fortement l'eau, de formation quaternaire. Elle contient peu de carbone. Après dessiccation, sa combustion dégage beaucoup de fumée (elle contient seulement 50 à 60% de carbone), peu de chaleur et laisse des résidus importants. Généralement, sa composition chimique ne contient pas de soufre.

Coke de charbon - Produit poreux et dur provenant du charbon bitumineux cuit dans des fours à de hautes températures. Ces charbons sont peu utilisés dans les centrales thermiques en raison de leur coût.

Un autre combustible doit être rajouté à cette liste même s'il ne s'agit pas à proprement d'un charbon, il s'agit du pet coke :

Coke de Pétrole - Résidu de la pétrochimie, ce produit se caractérise par une faible teneur en cendre (inférieur à 1% du poids total du combustible) et une très forte teneur en soufre. Sa combustion produit des cendres composées essentiellement d'anhydrite et chaux (plus de 70% de la masse totale) en raison de l'ajout de calcaire dans le foyer pour assurer la désulfuration.

Schlamms – Résidu de l'extraction et de la préparation du charbon de Lorraine. Ce matériau, pulvérulent, peu soufré, ne peut être brûlé que par des chaudières LFC.

II. INCIDENCE DU PROCEDE DE COMBUSTION SUR LA NATURE DES CENDRES

1. COMBUSTION DANS LE FOYER DES CHAUDIERES A LIT FLUIDISE CIRCULANT

Comparé au procédé à charbon pulvérisé (CP) qui équipe les tranches thermiques classiques du parc EDF, la technologie à lit fluidisé circulant constitue une technique récente de production d'électricité à base de combustibles fossiles. Tout en restant un procédé simple et robuste, le LFC a démontré sa capacité à brûler des combustibles médiocres (haute teneur en cendre, en soufre, en humidité et faible pouvoir calorifique), et à en changer rapidement. Le dioxyde de soufre émis lors de la combustion est capté par du calcaire injecté dans le foyer. La quantité de calcaire introduite dépend de la teneur en soufre du combustible. La température de combustion basse dans le foyer, environ 850°C contre 1500°C pour une chaudière à charbon pulvérisé, permet simultanément de réduire les émissions d'oxyde d'azote et favorise la réaction de désulfuration.

Un lit fluidisé circulant est un système dans lequel de l'air, réparti au moyen d'une grille de distribution située à la base du foyer, est envoyé de bas en haut à travers une couche de particules avec un débit tel que ces dernières flottent dans le gaz. Ce mélange de gaz et de particules est donc soumis à un brassage intense. Le comportement de cette masse, dans laquelle les particules se meuvent les unes par rapport aux autres, est comparable à celui d'un liquide bouillonnant, **d'où la dénomination de lit fluidisé.** [BURSI98]

A vitesse de gaz élevée, nombre de particules sont entraînées hors de la chambre de combustion. Elles sont alors séparées des fumées par un cyclone et renvoyées à la base du foyer afin d'y maintenir une densité de particules suffisante. La masse de particules sortant du foyer par unité de temps est faible (quelques pour cent) devant la masse en circulation dans le foyer. De même, le débit de charbon introduit représente moins d'un pour cent du débit de cendres en circulation. Il permet néanmoins de maintenir un niveau de température dans le foyer de l'ordre de 850°C.

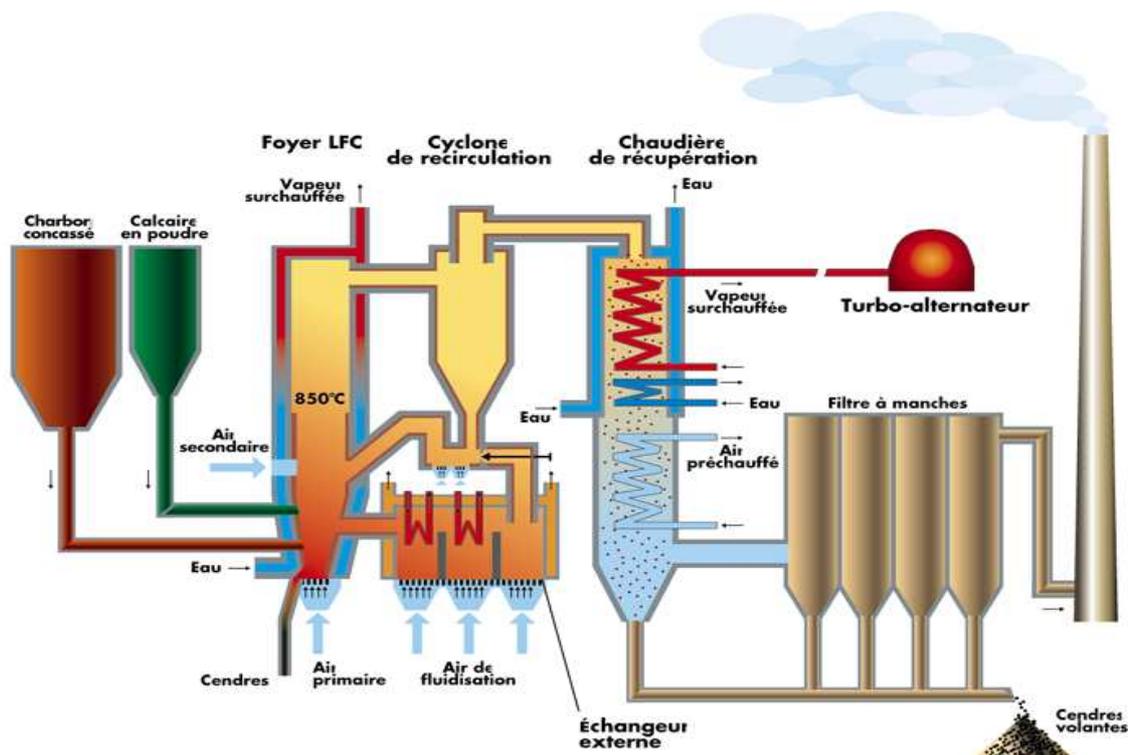


Figure 4 : Schéma de fonctionnement des chaudières à lit fluidisé circulant

Les co-produits des chaudières à lit fluidisé circulant sont de deux sortes, **les cendres volantes** et **les cendres de foyer**. Les cendres volantes sortent du foyer vers la chaudière de récupération par les cyclones de re-circulation, tandis que les cendres de foyer sont récupérées sous le foyer (voir figure 4). En fonction des combustibles et des caractéristiques de la chaudière, la quantité de cendre de foyer produite peut être égale à celle des cendres volantes. Les cendres de foyer se distinguent des cendres volantes par leur granulométrie beaucoup plus grossière. Alors que les plus gros grains de la cendre volante ne dépassent pas 100 microns, la cendre de foyer contient des grains dont le diamètre dépasse 1 millimètre. La granulométrie d'une cendre de foyer est présentée sur la figure 41 dans les annexes (page 168). Il existe des voies de valorisation spécifiques à la cendre de foyer telles que sa réinjection dans le foyer après broyage, qui permet d'économiser du ballast et du calcaire.

Notre étude s'est axée sur la valorisation des seules cendres volantes car nous voulions laisser de côté le problème spécifique de la granulométrie. **En réglant les problèmes d'ordre chimique, l'amélioration du potentiel de valorisation de la cendre volante contribue aussi à l'amélioration de celui des cendres de foyer.**

1. Influence du procédé de combustion sur la minéralogie de la cendre LFC

Pour commencer, considérons dans la cendre les minéraux hérités du combustible, en mettant volontairement de côté les minéraux générés par le système de désulfuration des fumées.

La fraction minérale de la cendre diffère du charbon par la création de nouvelles espèces minérales et la disparition de certaines [FILIPPIDIS94]. S.V. Vassilev [VASSILEV95, 96] cite cinquante-cinq minéraux préexistants ou nouveaux dans la cendre à 850°C. Les minéraux majeurs (supérieurs à 5% en volume) sont le quartz, les argiles, les feldspaths, les aluminosilicates de calcium, les oxydes (l'hématite, le corindon et la chaux vive) et l'anhydrite.

La cendre est un mélange inorganique complexe contenant trois types de minéraux :

1) des minéraux du charbon réfractaires à cette température :

- quartz (SiO_2)
- des argiles inertes à cette température
- mica, tel que la muscovite
- chlorite
- feldspath (aluminosilicates à charpente tridimensionnelle)
- anhydrite (sulfate de calcium anhydre)
- apatite (phosphate de calcium)

2) des phases formées durant la montée en température :

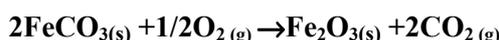
- métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) et autres argiles déshydroxylées
- géhlénite ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$)
- hématite (oxyde de fer, Fe_2O_3)
- anhydrite (sulfate de calcium, CaSO_4)

Passons en revue l'origine de ces phases, formées lors de la montée en température :

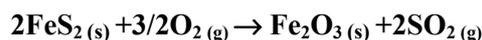
- A partir de 600°C, les argiles vont progressivement perdre leurs groupements hydroxyles. Cette réaction s'appelle **la déshydroxylation des argiles**. Dans notre cas, cette transformation concerne surtout la kaolinite, très présente dans les charbons qui, sous l'effet de la température, deviendra de la **métakaolinite**. Ces argiles déshydroxylées ne sont pas identifiables par diffraction des rayons X, dû à une déstructuration importante causée par la perte des groupes hydroxyles structuraux. Elles sont à l'origine des surfaces spécifiques très élevées (parfois supérieures à 10m²/g) de certaines cendres volantes LFC ainsi que de leurs morphologies, en amas de plaquettes.



- De la **géhlénite** et de l'**anorthite** (aluminosilicates de calcium) peuvent se former si la kaolinite et la calcite sont en quantité suffisante. [TRAOREO3]
- La **calcite**, la **sidérite** et la **dolomite** se décarbonatent, pour former des oxydes de calcium (**chaux vive**, CaO), de magnésium (**périclase**, MgO) et de fer (**hématite**, Fe₂O₃) :



- Sous l'effet de la température, le soufre contenu dans la pyrite et dans la matrice organique va devenir gazeux. Le gypse, contenant lui aussi du soufre, va se déshydrater. De ces deux réactions résultent un oxyde de fer et des sels de sulfate, principalement de l'**hématite** et de l'**anhydrite** :



Même si la majeure partie des phosphates se volatilise, il est arrivé que l'on en retrouve dans les cendres [LERM02].

A 850°C, il n'y a pas de fusion de la fraction silico-alumineuse. La phase vitreuse est donc très réduite et peut être négligée [VASSILEV 95]. C'est sans doute la principale différence entre la cendre LFC et la cendre CP. En effet, nous verrons par la suite que la fraction silico-alumineuse de la cendre CP est majoritairement composée de verre, contrairement à la cendre LFC. La fraction silico-alumineuse amorphe confère aux cendres volantes CP une réactivité particulière, appelée « pouzzolanité », d'un grand intérêt pour le génie civil. La comparaison des propriétés pouzzolaniques des deux cendres, en relation avec la minéralogie de leur fraction silico-alumineuse, est l'objet du troisième chapitre.

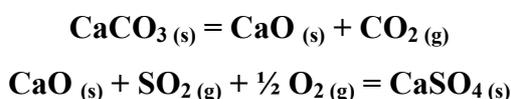
3) des phases formées lors du stockage en terril de la cendre :

- gypse
- calcite
- portlandite
- ettringite

En présence d'eau, l'anhydrite (CaSO_4) de la cendre s'hydrate pour former du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) dans le cas où le sulfate de calcium se combine avec l'alumine de la cendre volante. En présence d'eau, la chaux vive (CaO) s'hydrate pour former de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et, conservée à l'air ambiant, de la calcite (CaCO_3).

2. Influence du système de désulfuration sur la minéralogie de la cendre LFC

Pour les charbons peu soufrés, le soufre est contenu dans la fraction organique carbonée. Dans le cas des teneurs en soufre plus importantes, il est aussi sous forme de pyrite ou de sulfate de calcium (gypse et anhydrite). Dans une chaudière sans système de désulfuration, à haute température, ce soufre va devenir gazeux et s'échapper dans l'atmosphère. Dans le cas des chaudières à lit fluidisé circulant, de la calcite est introduite dans le foyer. A la température de 850°C, cette calcite se décarbonate puis, transformé en chaux vive (CaO), capte le soufre :



Le résidu final de la désulfuration est sous forme de grains d'**anhydrite** (CaSO_4) et de **chaux vive** (CaO) excédentaire, qui seront retrouvés dans la composition minéralogique et chimique de la cendre volante.

3. Diversité chimique de la cendre volante LFC

Ce chapitre va décrire l'influence de plusieurs paramètres, tels que le rang du combustible et le type de procédé de combustion, sur la diversité des cendres obtenues.

Afin d'améliorer la lisibilité des données bibliographique, une représentation ternaire va être utilisée. Dans ce type de représentation, chaque sommet du triangle correspond à 100% d'un pourcentage d'oxyde.

Les oxydes représentés sont SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et SO_3 . Dans la plupart des cas, ces quatre oxydes représentent environ 90% de la somme des oxydes de la cendre.

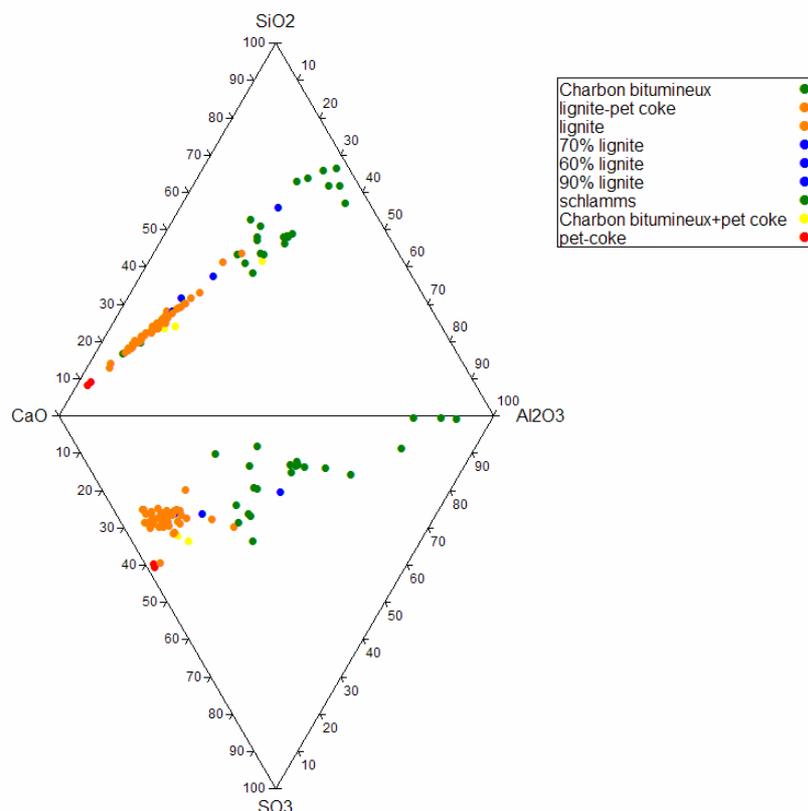


Diagramme ternaire 1: Composition chimique des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant

Dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, nous observons pour toutes les cendres l'existence d'un rapport entre SiO_2 et Al_2O_3 , tel que $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, correspondant à la stoechiométrie de la kaolinite. Suivant la teneur en soufre du combustible, la quantité de calcaire injecté peut être importante au point que CaO représente 90% de la somme des oxydes $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.

Dans le diagramme ternaire $\text{SO}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, il existe un deuxième rapport, moins rigoureux que le premier, entre les pourcentages CaO et SO_3 . Ce rapport CaO / SO_3 est égal à environ 0,82.

Dans la cendre volante LFC, il existe deux fractions indépendantes :

La **fraction silico-alumineuse** ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), qui est le résidu de la fraction minérale du charbon. Cette fraction est inexistante quand le combustible n'est pas du charbon, c'est-à-dire dans le cas particulier de la combustion de coke de pétrole.

La **fraction sulfo-calcique** ($\text{SO}_3 + \text{CaO}$) est le résidu de la désulfuration des fumées. Le rapport entre les pourcentages massiques de SO_3 et de CaO s'explique par le fait que la quantité de calcaire injecté dans le foyer de la centrale est calculée en fonction de la teneur en soufre du combustible. Pour optimiser la désulfuration, le calcaire est injecté de telle sorte que l'oxyde de calcium soit en excès. C'est pourquoi, quelque soit la chaudière, dans la cendre, l'anhydrite est donc toujours accompagnée de chaux vive résiduelle. Le rapport Ca/S (quantité de calcaire injecté / soufre du combustible) est en règle générale de 2.5, ce qui permet de limiter la consommation de calcaire, mais selon le combustible, ce rapport peut baisser jusqu'à 2.0. Dans certains cas exceptionnels, comme celui de la chaudière LFC de Gardanne, il peut être très élevé, du fait de l'utilisation de calcaire comme ballast dans le foyer.

Les cendres de coke de pétrole sont les cendres les plus sulfatées. Elles sont essentiellement constituées d'anhydrite et de chaux. A l'inverse, les charbons bitumineux très peu soufrés, co-produisent des cendres aux teneurs en sulfate très faibles.

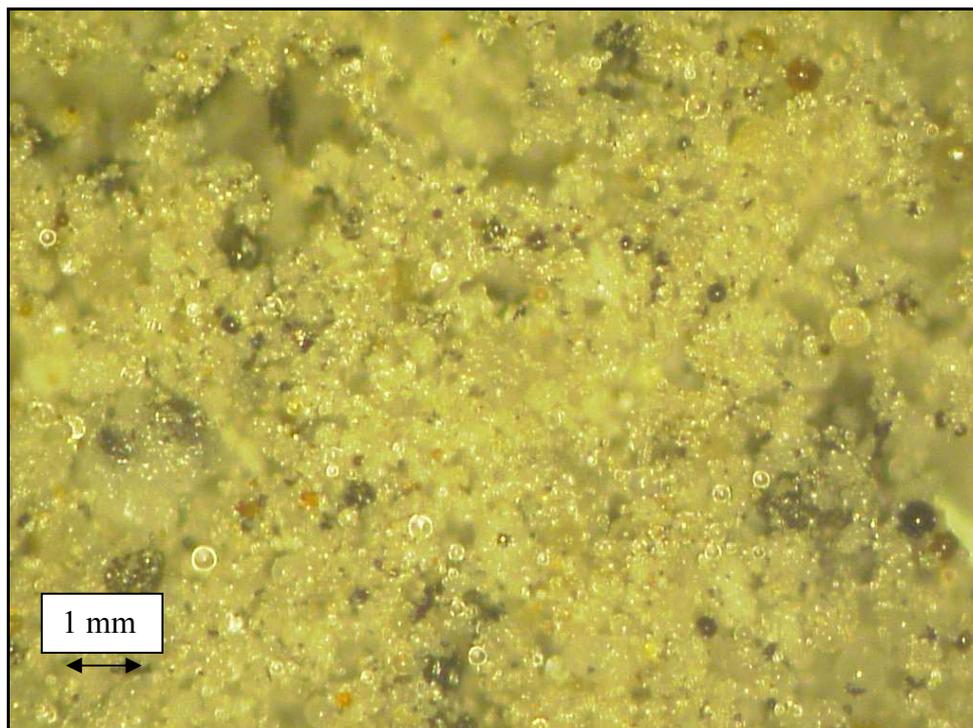
2. COMBUSTION DANS LE FOYER DES CHAUDIERES A CHARBON PULVERISE

1. Influence du procédé de combustion sur la minéralogie de la cendre CP

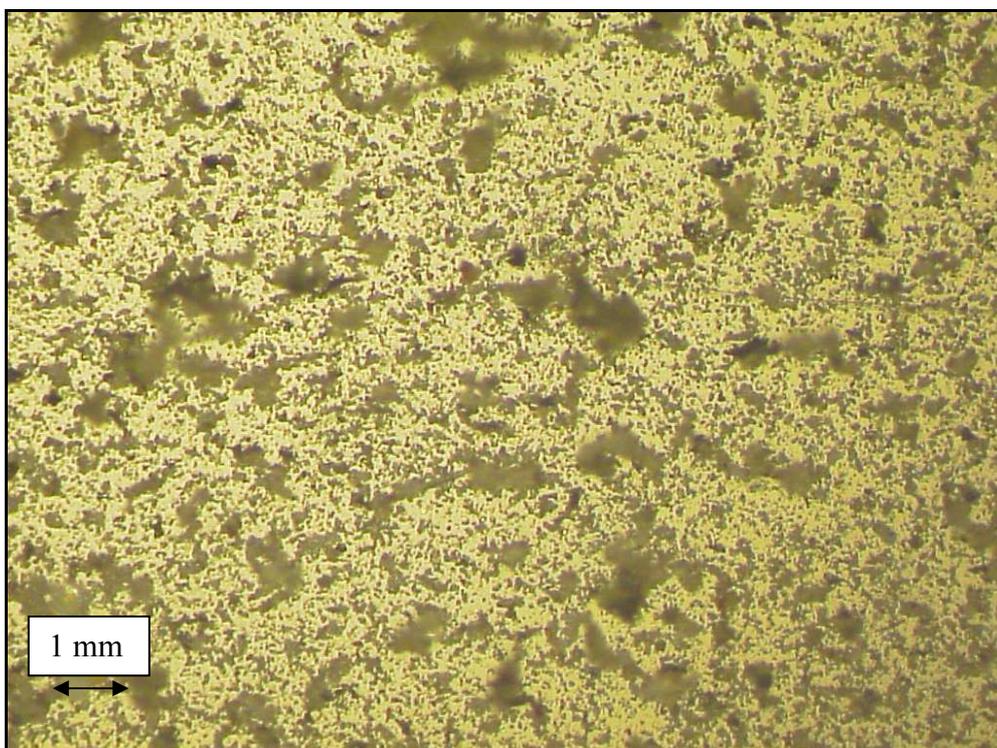
Les chaudières à charbon pulvérisé se caractérisent par des températures de combustion supérieures ou égales à 1400°C. Sans système de désulfuration, la teneur en soufre des charbons utilisés est en règle générale la plus faible possible.

A cette température, les minéraux que l'on peut observer dans la cendre volante CP sont la **mullite** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), le **quartz** (SiO_2), des oxydes de fer tels que l'**hématite** (Fe_2O_3). La majeure partie de la cendre est constituée **d'un verre silico-alumineux** qui aura la morphologie de sphères, pleines ou creuses. La première particularité qui distingue les cendres issues de ce procédé de celles des chaudières LFC est la fusion des espèces silico-alumineuses. Cette fusion va être à l'origine des grains vitrifiés qui composent plus de 50% de la cendre, et de la mullite, minéral issu de la recombinaison de la silice et de l'alumine.

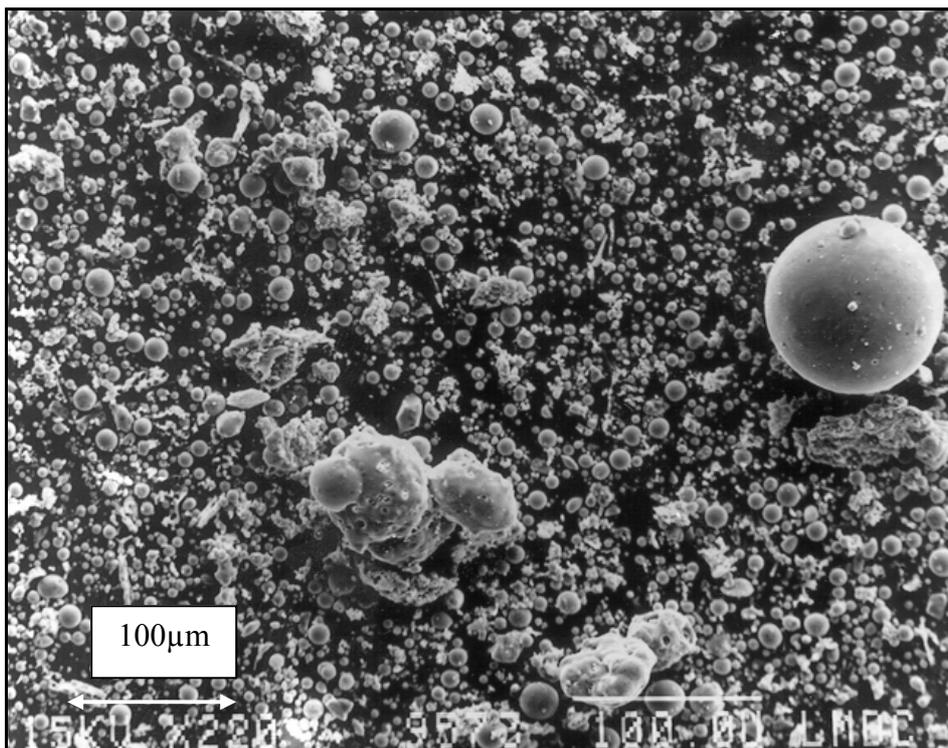
Cette fusion explique aussi la différence de morphologies entre les deux cendres. Dans le cas de la cendre LFC, la fraction silico-alumineuse est constituée de métakaolinite se présentant sous la forme d'amas de plaquettes; tandis que pour la cendre CP, la cendre est sous la forme de grains lisses et sphériques. Cette différence devient particulièrement évidente lorsque l'on compare les deux cendres au microscope optique (photographies 1 et 2) ou au microscope électronique à balayage (MEB) (photographies 3 et 4)



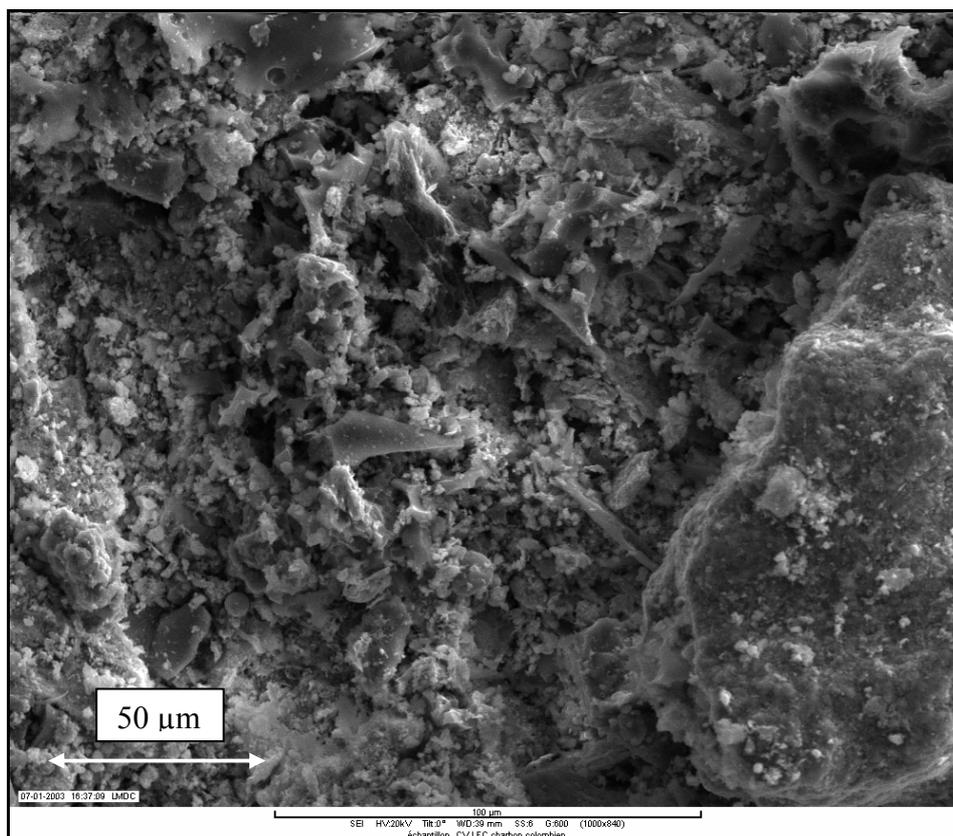
Photographie 1 : Cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé



Photographie 2 : Cendre volante de chaudière LFC



Photographie 3 : Cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé (MEB)



Photographie 4 : Cendre volante de chaudière à lit fluidisé circulant (MEB)

2. Diversité chimique de la cendre volante CP

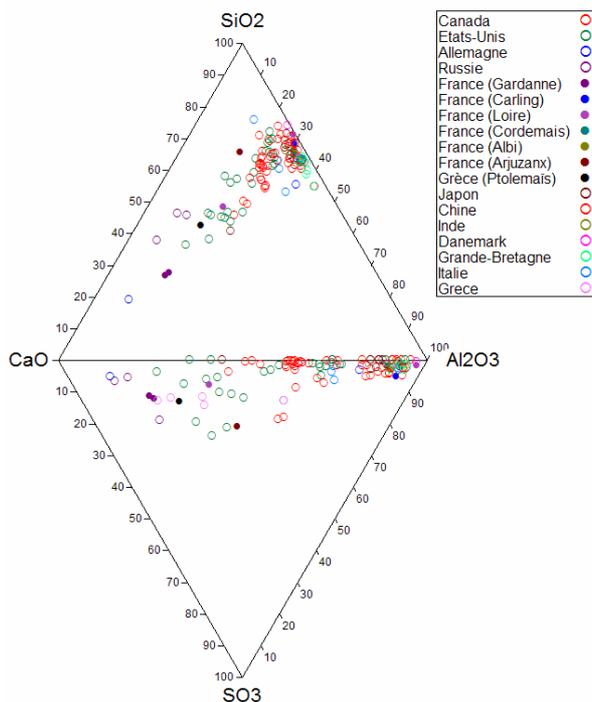


Diagramme ternaire 2 : Composition chimique des cendres volantes de chaudière à charbon pulvérisé

La composition chimique des cendres volantes CP est aussi variable que celle des cendres volantes LFC.

Dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$, on constate que la cendre CP peut être très calcique. Les cendres calciques sont soit issues de charbons contenant du calcaire, soit produites par des centrales CP équipées d'un système de désulfuration primaire.

Comme dans la cendre de chaudière LFC, il existe un rapport entre silice et alumine, en relation avec à la fraction silico-alumineuse du combustible. Dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, on remarque que la teneur en SO_3 ne représente jamais plus de 30% de la somme des oxydes contrairement à la cendre LFC de pet coke.

En conclusion, même si en règle générale la cendre de chaudière CP est une cendre silico-alumineuse, ce procédé de combustion peut produire des cendres d'une grande diversité chimique. Comme les cendres volantes LFC, leurs compositions chimiques sont tributaires de la fraction minérale des combustibles qui leurs sont associés.

En règle générale, ces cendres contiennent beaucoup moins de sulfate que les cendres volantes de chaudière LFC.

III. MATERIAUX DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

1. CHOIX DES CENDRES EN FONCTION DU CRITERE CHIMIQUE

1. Cendres volantes représentatives

Afin d'étudier l'intégralité des réactivités associées aux cendres LFC, le choix a été fait d'utiliser le plus grand nombre d'échantillons de cendres disponibles. Au total, huit cendres volantes, issues de cinq combustibles différents, brûlés seuls ou en mélange, ont été étudiées.

Les compositions chimiques des cendres volantes de l'étude sont présentées dans le tableau 3. Les oxydes majeurs sont dosés en ICP après fusion au métaborate de lithium. L'oxyde de soufre est dosé par chromatographie ionique après attaque acide. Ces dosages ont été réalisés par le LERM (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux) et le SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux). Le dosage de la chaux libre par la méthode Leduc, la masse volumique et la surface spécifique Blaine (selon la norme NF EN 196-6) ont été réalisés au LMDC. L'analyse granulométrique de ces cendres est reportée dans les annexes (figures 33 à 40).

Chacune des cendres est référencée en fonction de son combustible. Ainsi, la cendre référencée **SA** est issue de la combustion du charbon sud-africain ; **LdP** du lignite de Provence (appelé aussi Charbon de Provence), **PC** de pet coke. Dans le cas des co-combustions, **SA-PC** est issu d'un mélange de charbon sud-africain et de pet coke, pour **3SA+PC**, l'énergie dégagée par le même type de mélange est telle que 75% de l'énergie provient du charbon sud-africain et 25% du pet coke.

Les cendres **LdP-M** résultent de la combustion de lignite de Provence associé à un mélange d'autres combustibles tandis que pour la **LdP-G**, il s'agit d'un lignite de Provence en co-combustion avec du charbon du Gard. Enfin, la cendre **CO** provient du charbon colombien.

Référence de la cendre	SA	3SA+PC	CO ¹	LdP	LdP-M
centrale	SOPROLIF	SOPROLIF	LFC Koehler	SOPROLIF	SOPROLIF
Combustible majoritaire	100% Sud Af.	75% sud Af ²	Charbon colombien	100 % lignite Provence	60 % lignite Provence
combust2	-	25% Pet Coke ²	-	-	25 % Carmaux
combust3	-	-	-	-	15 % schlamms
combust4	-	-	-	-	20 t/h fioul
Masse volumique (g/cm ³)	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6
Blaine (cm ² /g)	8200	8700	9500	4200	8800
SiO ₂ (%)	37.28	29.72	26.37	26.39	23.9
Al ₂ O ₃ (%)	22.42	18.99	13.43	11.41	11.12
Fe ₂ O ₃ (%)	3.69	2.91	5.67	4.42	5.64
TiO ₂ (%)	1.21	0.97	9.20	0.18	0.41
CaO (%)	17.96	23.14	17.05	26.58	29.50
MgO (%)	1.78	1.54	1.88	1.12	1.10
MnO (%)	0.06	0.06	0.00	0.03	0.03
SrO (%)	0.29	0.25	0.00	0.00	0.12
K ₂ O (%)	0.49	0.60	0.81	1.29	1.42
Na ₂ O (%)	0.14	0.20	0.25	0.17	0.10
SO ₃ (%)	6.35	10.34	10.51	14.79	14.71
Cr ₂ O ₃ (%)	0.02	0.01	-	0.01	0.01
P ₂ O ₅ (%)	1.07	0.95	0.36	0.38	0.40
S ²⁻ (%)	0.00	0.03	-	0.00	0.05
Perte au feu (%)	7.00	10.21	15.14	11.41	9.60
Total	99.75	99.92	90.16	98.18	98.19
Chaux libre (%) (Leduc)	2.3	9.0	2.8	9.1	9.2

Référence	LdP-G	SA-PC ¹	PC ¹
centrale	SOPROLIF	SOPROLIF	SOPROLIF
Combustible majoritaire	90 % lignite Provence	sud Africain	100% Pet Coke
combust2	10 % charbon du Gard	Pet Coke	-
combust3	-	-	-
Masse volumique (g/cm ³)	2.7	2.8	2.7
Blaine (cm ² /g)	10600	4500	6200
SiO ₂ (%)	21.11	14.91	4.88
Al ₂ O ₃ (%)	8.68	8.46	1.85
Fe ₂ O ₃ (%)	4.81	1.38	0.98
TiO ₂ (%)	0.32	0.42	0.10
CaO (%)	37.67	41.05	48.37
MgO (%)	1.26	1.99	3.34
MnO (%)	0.03	0.07	0.00
SrO (%)	0.15	0.13	0.09
K ₂ O (%)	1.08	0.25	0.12
Na ₂ O (%)	0.10	0.15	0.11
SO ₃ (%)	16.66	23.59	33.54
Cr ₂ O ₃ (%)	0.01	0.01	0.00
P ₂ O ₅ (%)	0.50	0.17	0.00
S ²⁻ (%)	0.00	0.02	0.02
Perte au feu (%)	7.60	8.61	7.59
Total (%)	99.98	101.21	101.00
Chaux libre (Leduc) (%)	10.5	11.2	13.8

Tableau 3 : Compositions chimiques des cendres volantes de l'étude expérimentale (perte au feu incluse)

¹ : Analyse réalisée par le SARM, ² : les proportions du mélanges sont en énergie

Les compositions chimiques de ces cendres sont très variables bien que la somme des quatre oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et Al_2O_3 représente plus de 90% de la somme totale des oxydes de la cendre.

Si l'on compare le diagramme ternaire suivant avec le diagramme ternaire 1, on constate que les compositions chimiques des cendres que nous avons choisies sont représentatives des compositions des cendres volantes industrielles.

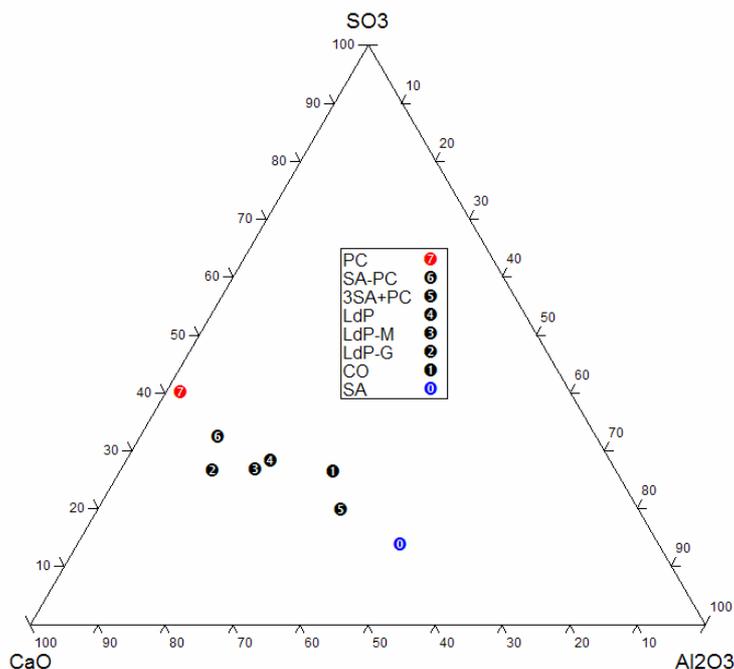


Diagramme ternaire 3 : Composition chimique des cendres volantes de l'étude expérimentale

2. Elaboration de cendres artificielles

Nous verrons dans le chapitre II que la réactivité des cendres volantes LFC se caractérise par l'existence de seuil chimique. **Pour tenir compte de ce phénomène et rendre l'étude plus complète**, des cendres volantes ont été élaborées de façon artificielle, par le biais de mélange.

Parmi les cendres étudiées, deux ont des compositions chimiques extrêmes, la cendre de pet coke et celle de charbon sud-Africain. Afin d'étendre encore la représentativité des compositions chimiques étudiées, plusieurs mélanges de ces deux cendres ont été réalisés

dans le but d'obtenir une cendre nommée «**cendre artificielle**», dont la composition chimique décline toutes les compositions observées dans notre étude bibliographique.

Dans le tableau 4 suivant sont regroupées les différentes proportions de mélange de cendre réalisées pour l'étude expérimentale.

Référence	m SA / m PC+ m SA (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	SO ₃ /Al ₂ O ₃
N1	12.0	9.83	4.62	43.67	31.77	6.88
N2	31.5	14.58	8.56	37.98	26.14	3.05
N3	38.0	16.16	9.88	36.08	24.26	2.46
N4	42.0	17.14	10.69	34.91	23.11	2.16
N5	47.0	18.36	11.70	33.45	21.66	1.85
N6	53.0	19.82	12.91	31.69	19.93	1.54
N7	55.0	20.31	13.32	31.11	19.35	1.45
N8	57.5	20.92	13.82	30.38	18.63	1.35
N9	60.0	21.53	14.33	29.65	17.91	1.25
N10	63.0	22.26	14.93	28.77	17.04	1.14
N11	66.0	22.99	15.54	27.89	16.17	1.04
N12	69.6	23.86	16.26	26.86	15.15	0.93
N13	73.5	24.82	17.06	25.70	14.01	0.82
N14	77.5	25.79	17.87	24.53	12.85	0.72
N15	82.0	26.89	18.78	23.22	11.55	0.62
N16	87.0	28.11	19.79	21.76	10.11	0.51
N17	92.5	29.45	20.90	20.15	8.52	0.41
N18	95.5	30.18	21.51	19.27	7.65	0.36

Tableau 4 : Composition chimique obtenue par le calcul des mélanges de cendre SA et PC

Les compositions chimiques des cendres artificielles ainsi confectionnées sont reportées sur le diagramme ternaire 4, on retrouve ainsi une pseudo série chimique entre les 2 pôles SA et PC.

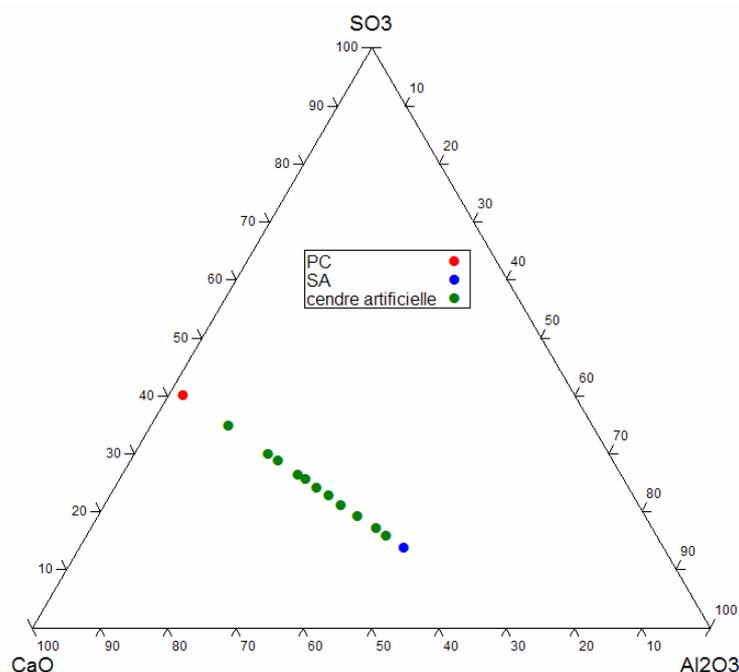


Diagramme ternaire 4 : Composition chimique des cendres volantes artificielles obtenues par mélange des cendres SA et PC

2. CHOIX DES CENDRES EN FONCTION DU CRITERE MINERALOGIQUE

1. Filiation minéralogique entre combustibles et cendres de l'étude

Il va être abordé maintenant l'étude de la minéralogie des cendres volantes. Précédemment, il a été vu que la minéralogie de la cendre LFC était dépendante de la fraction minérale du combustible. Aussi, le choix a été fait d'étudier le couple cendre - charbon plutôt que la cendre seule. Voici les combustibles des cendres étudiées :

- **Charbon sud-africain** qui est un combustible international fréquemment importé en Europe
- Des charbons, locaux, très spécifiques tels que les **charbons du Gard** et le **charbon de Provence**
- Le **coke de pétrole** qui est un résidu pétrolier très représentatif des nouveaux combustibles brûlés grâce au système de désulfuration
- Des mélanges de ces différents combustibles car les chaudières LFC facilitent la **co-combustion**.

Les phases fréquemment rencontrées dans la cendre volante sont le quartz, la métakaolinite, les illites et d'autres espèces silico-alumineuses, l'anhydrite, la calcite, la chaux vive et l'hématite.

En caractérisant par diffraction des rayons X les cendres volantes de l'étude expérimentale, **une difficulté ait apparue concernant l'identification de la métakaolinite**. En effet, certaines argiles, lorsqu'elles sont calcinées à une température supérieure à 550°C, perdent leurs groupes hydroxyles structuraux et deviennent difficilement identifiables par diffraction des rayons X [GARCIA95] [GRIM68] [BRINDLEY89].

Ce problème a été soulevé par D. Ferrand [FERRAND98] qui procéda à l'identification des phases minérales de la cendre de charbon de Provence. Pour résoudre ce problème, il étudia par diffraction des rayons X la fraction minérale du charbon de Provence. Pour séparer les fractions minérale et organique du combustible, D. Ferrand utilise un four à plasma d'oxygène qui permet de soustraire par oxydation la fraction organique du combustible sans atteindre une température trop élevée (inférieure à 300°C).

D'autres travaux [MANDILE95] démontrent la possibilité de caractériser puis de quantifier les phases minérales des charbons. Il s'agit d'associer la technique de diffraction des rayons X à la méthode de traitement des données Rietveld, sur le combustible sans traitement préalable. Malgré une phase amorphe carbonée très importante (représentant plus de 90% du matériau), **toutes les espèces de la fraction minérale restent identifiables**. De plus, certains minéraux argileux, très sensibles aux montées de température, ne sont pas altérés et sont ainsi clairement identifiables. **L'efficacité de cette technique a été évaluée sur les combustibles de l'étude expérimentale**.

La caractérisation directe des minéraux dans les combustibles présente **un second intérêt pour les exploitants de chaudière**. D'après d'autres travaux [SPEARS00] [VASSILEV95], cette technique peut aussi être considérée comme un outil dans le choix des combustibles. En effet, la quantité d'argile influe négativement sur **la capacité calorifique d'un combustible**. Cela est dû à la dilution de la fraction organique ainsi qu'aux réactions endothermiques associées à la déshydroxylation des argiles.

De même, la **température de combustion** peut varier suivant la taille des particules de charbon mais aussi de la nature de la fraction minérale (le quartz et la kaolinite augmentent cette température alors que la pyrite la diminue)

Enfin, le **caractère abrasif des charbons** est un élément important vis-à-vis de la maintenance des centrales thermiques. L'abrasivité dépend principalement de la nature et de la quantité de la fraction minérale du combustible. En effet, si la dureté des argiles est du même ordre que celle de la fraction organique, celles du quartz et de la pyrite sont par contre très élevées.

La minéralogie de la fraction silico-alumineuse des cendres volantes va être maintenant déterminée à l'aide des informations que pourra nous apporter la caractérisation de leurs combustibles.

La préparation de nos échantillons a été réduite à un broyage au mortier puis à un tamisage à 80 µm. Le temps d'acquisition des diffractogrammes est de 10 heures afin d'obtenir la meilleure résolution possible, c'est-à-dire le meilleur rapport signal sur bruit de fond.

La fraction minérale des combustibles de l'étude est constituée principalement de quartz, de kaolinite, de gypse et de calcite. La fraction organique est, bien entendu, très importante. En ce qui concerne les cendres, nous avons identifiés principalement du quartz et de l'anhydrite, puis de la chaux vive, de la calcite et un mica, probablement de la muscovite.

Les principaux minéraux observés pour la cendre sont reportés dans le tableau 5 et pour la cendre dans le tableau 6.

Minéraux	abréviations
anhydrite	A
quartz	Q
mica	M
chaux vive	L
hématite	H
anorthite	Ah
calcite	C

Tableau 5 : Minéraux caractérisés dans la cendre

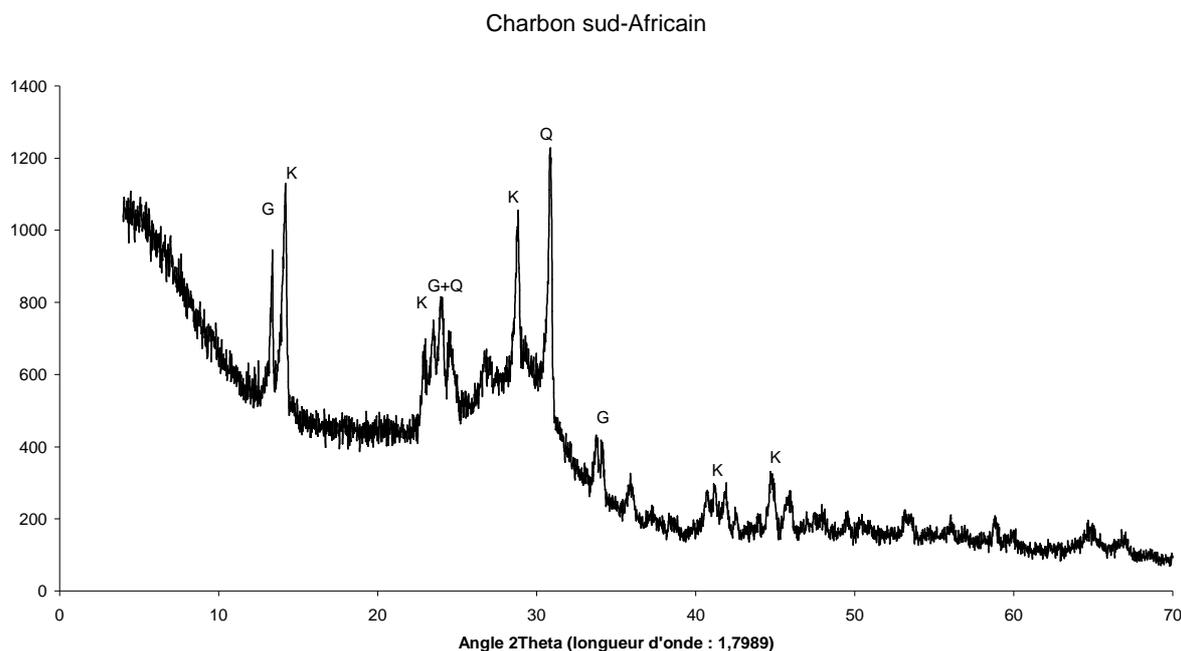
Minéraux	abréviations
kaolinite	K
quartz	Q
mica	M
gypse	G
calcite	C

Tableau 6 : Minéraux caractérisés dans le combustible

La métakaolinite ne peut pas être identifiée par diffraction des rayons X dans la cendre volante en raison de sa perte partielle de cristallinité dû aux départs des hydroxyles structuraux et à une désorganisation de son squelette cristallin.

1. Cendre et charbon sud-africain

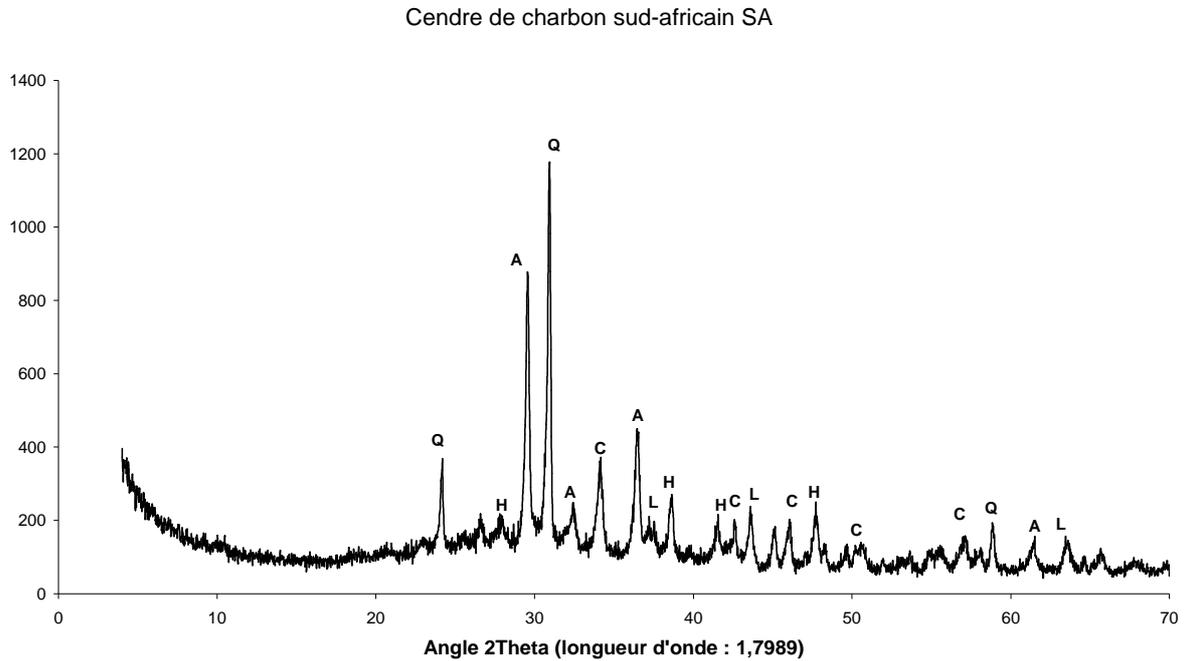
Le charbon sud-africain est représentatif des charbons dits « internationaux ». Peu soufré, il peut être utilisé en mélange avec d'autres combustibles de moins bonne qualité.



Diffractogramme 1 : Charbon sud-africain

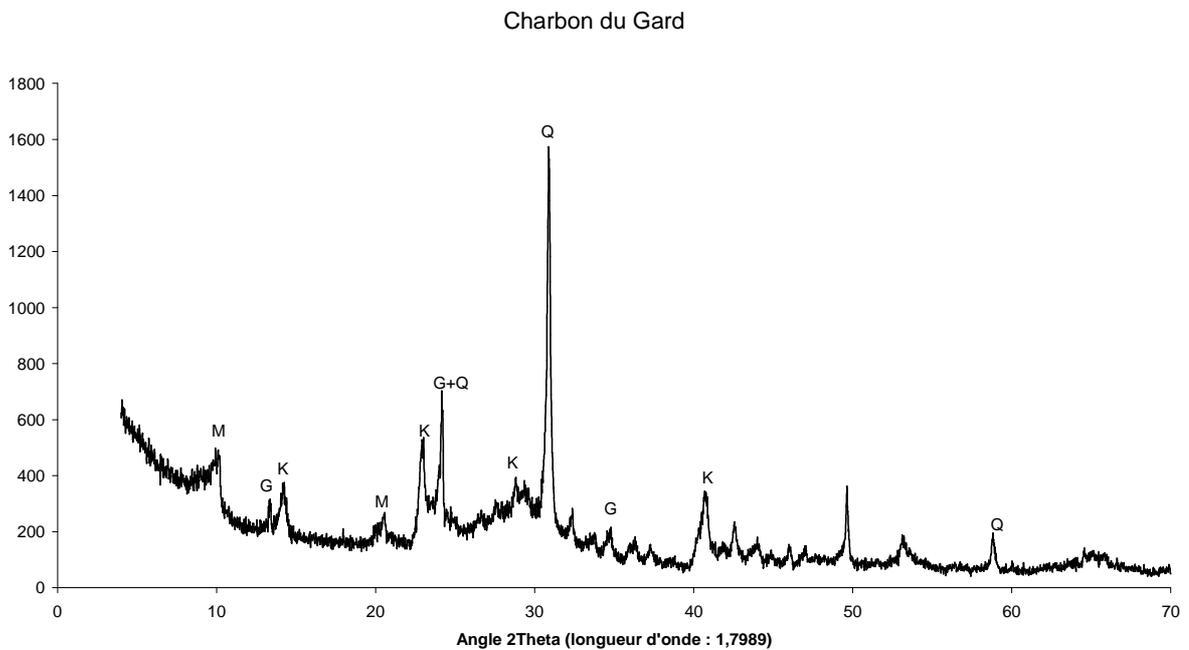
Le charbon sud-africain se singularise par une grande quantité de kaolinite. La fraction silico-alumineuse de la cendre volante sera donc essentiellement composée de métakaolinite. Cela

explique la pouzzolanicité de cette cendre volante, qui se démarque des autres cendres par une réactivité élevée.

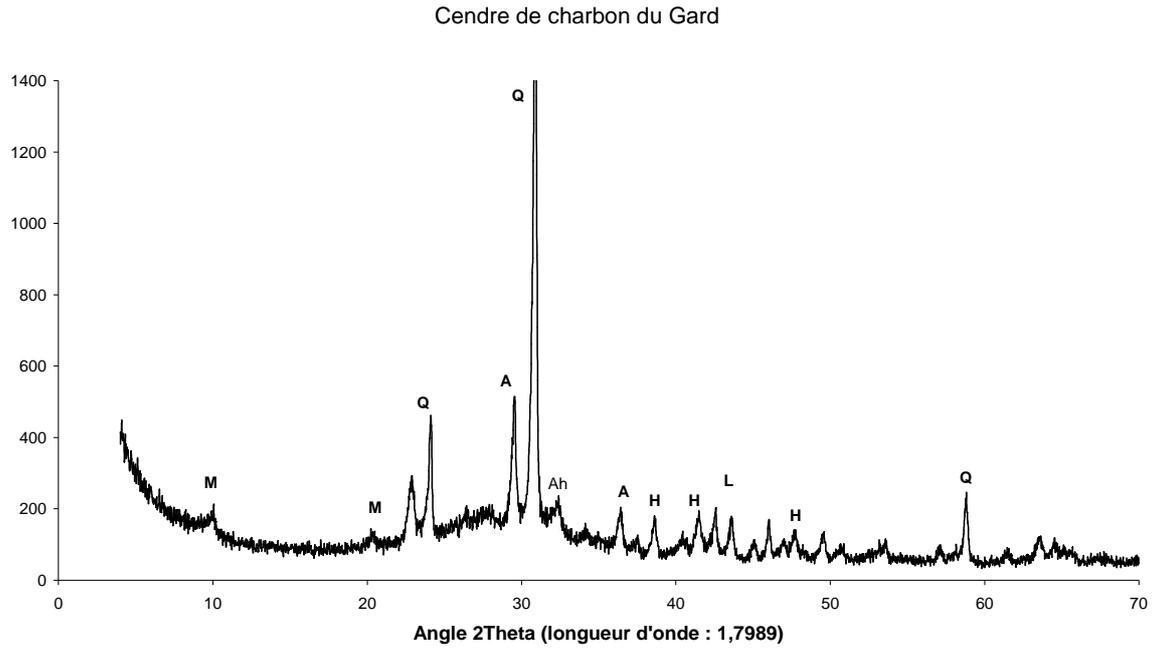


Diffractogramme 2 : Cendre SA de charbon sud-africain

2. Cendre et charbon du Gard



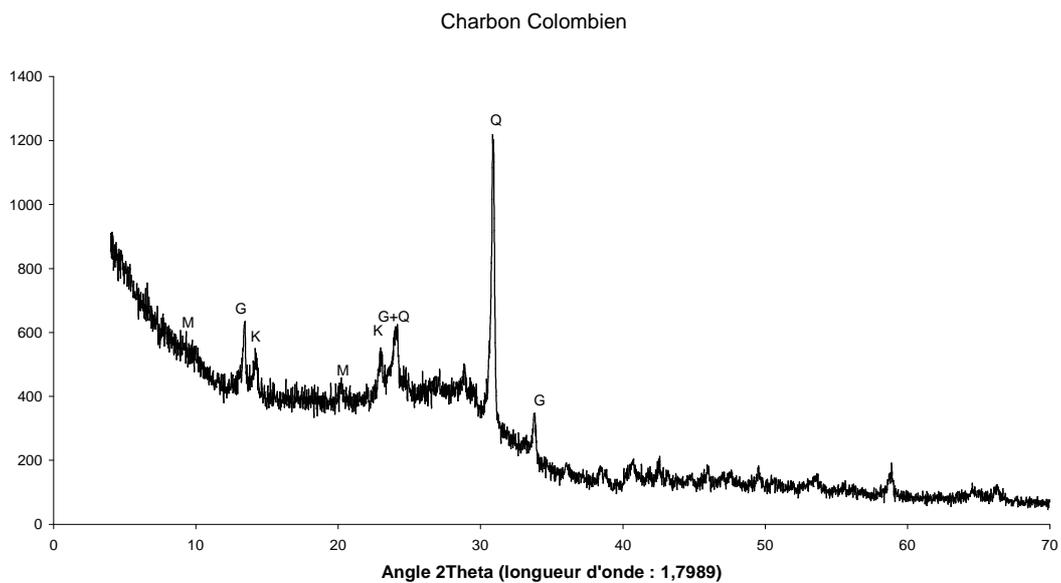
Diffractogramme 3 : Charbon du Gard



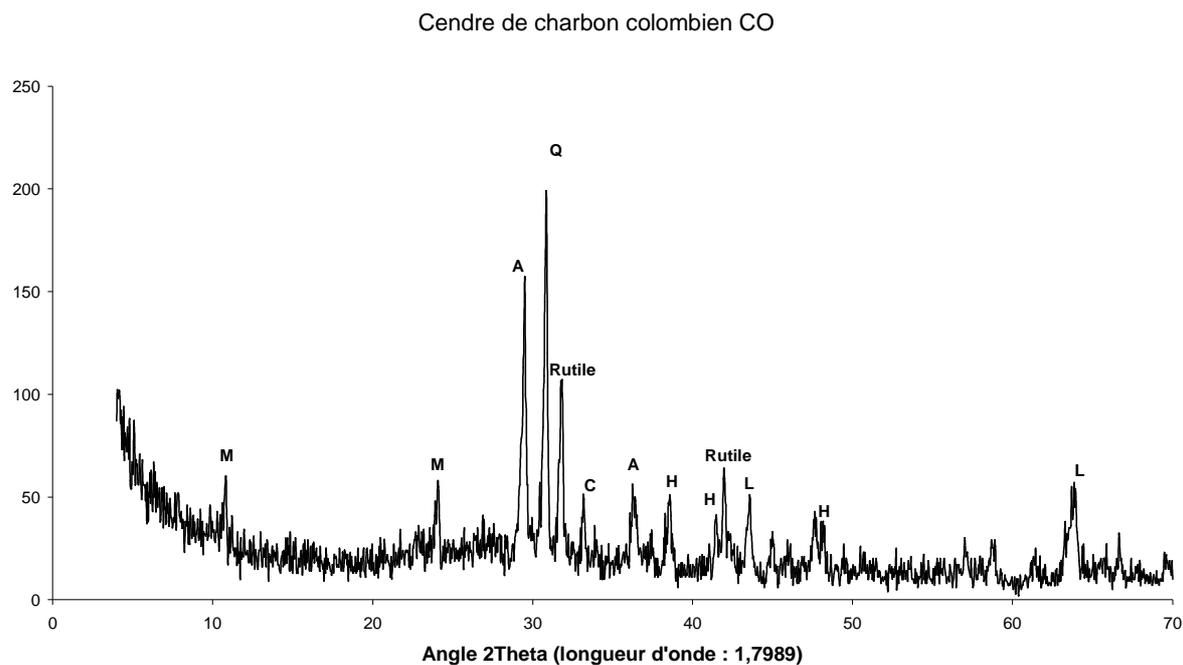
Diffractogramme 4 : Cendre de charbon du Gard

Le charbon du Gard contient une phase argileuse supplémentaire à la kaolinite. Il s'agit d'un mica, probablement une muscovite. Cette muscovite n'est pas altérée par la température de la chaudière. En effet, on l'identifie à nouveau dans la cendre volante [GARCIA95].

3. Cendre et charbon de Colombien



Diffractogramme 5 : Charbon colombien

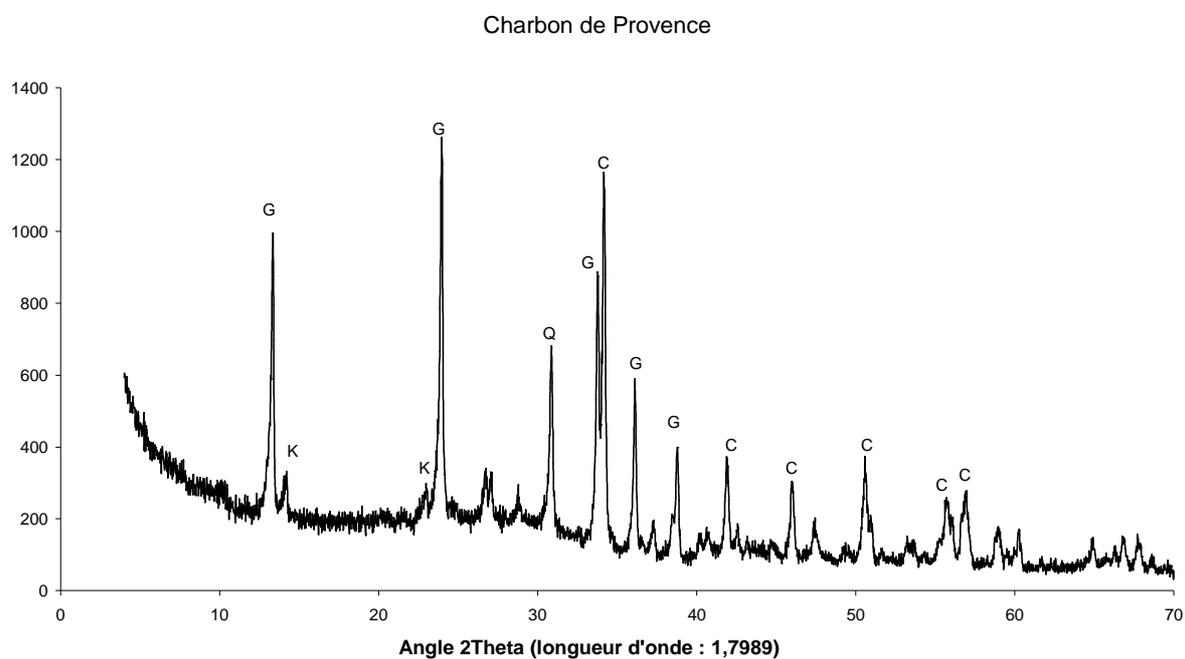


Diffractogramme 6 : Cendre de charbon colombien

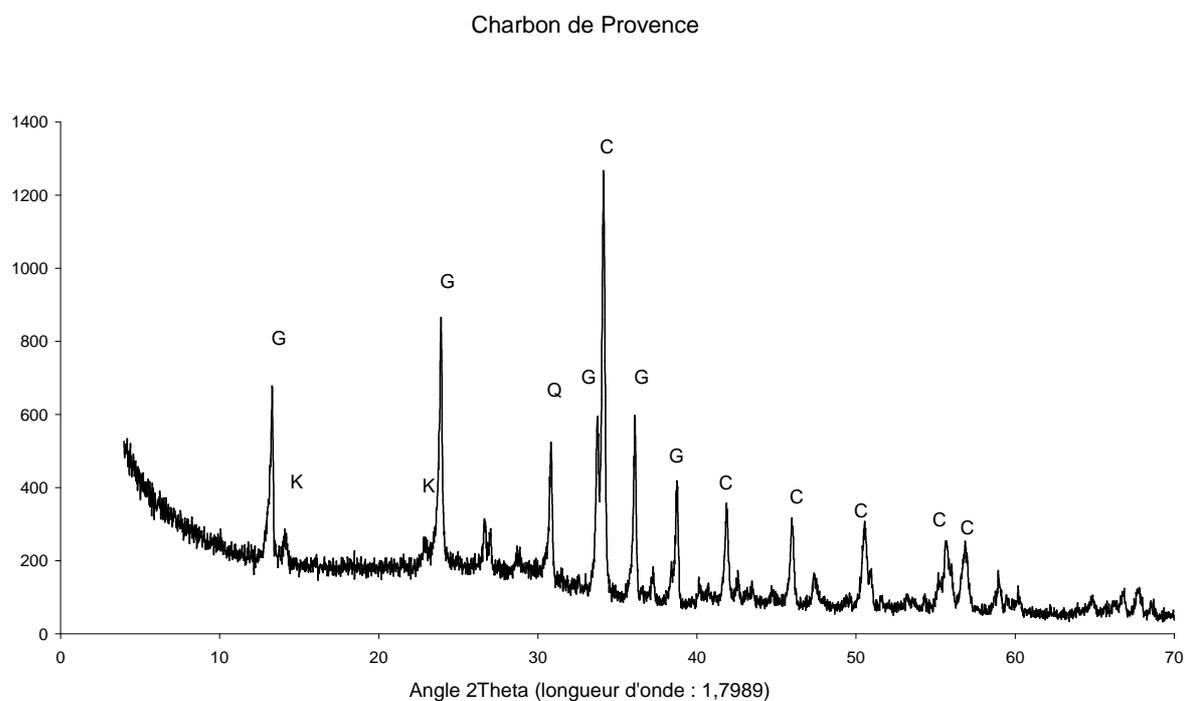
Dans le charbon colombien, le quartz est le minéral le plus abondant. Les espèces silico-alumineuses sont la kaolinite et le mica. On observe aussi du gypse.

La cendre de charbon colombien contient beaucoup de titane, sous forme de rutile (TiO_2). La présence de titane est aussi retrouvée dans l'analyse chimique de plusieurs charbons colombiens. D'après plusieurs auteurs, le titane est souvent relié à la présence de kaolinite [WARD 99] [LAUQUET95].

4. Cendre et charbon de Provence



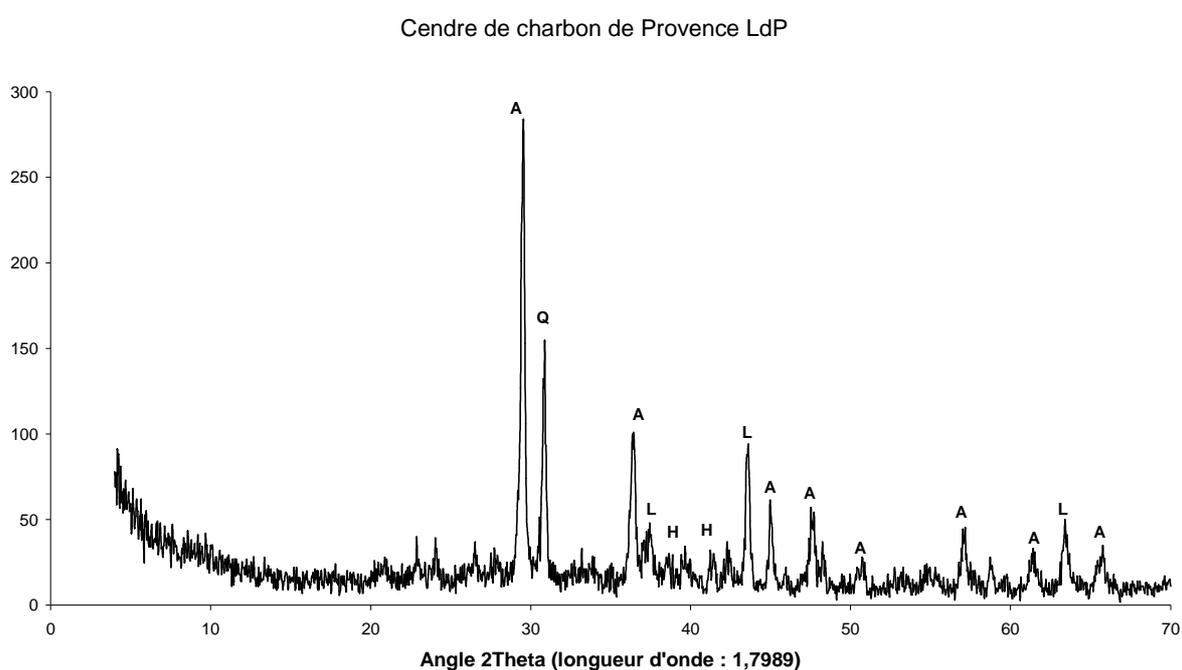
Diffractogramme 7 : Charbon de Provence n°1



Diffractogramme 8 : Charbon de Provence n°2

Le charbon de Provence contient une très grande quantité de calcite et de gypse. Ces deux minéraux laisse penser que la composition chimique de la cendre sera particulièrement sulfo-calcique. La fraction silico-alumineuse est constituée de quartz et de kaolinite. Le peu d'évolution entre ces deux charbons suggère qu'ils sont issus d'une même veine d'extraction.

La cendre résultante de la combustion du charbon de Provence n°1 est présentée à la page suivante.

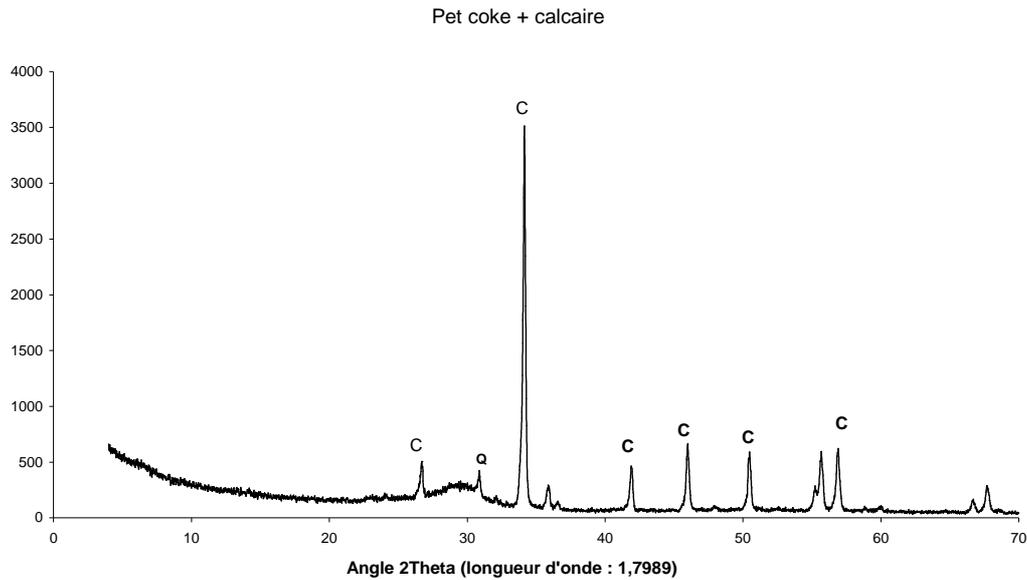


Diffractogramme 9 : Cendre LdP du charbon de Provence

Comme l'avait laissé présager l'analyse du charbon, la cendre LdP contient une quantité importante d'anhydrite et de chaux vive. Cette cendre ne sera cependant pas dépourvue de pouzzolanicité puisque l'on retrouve de la kaolinite dans son combustible.

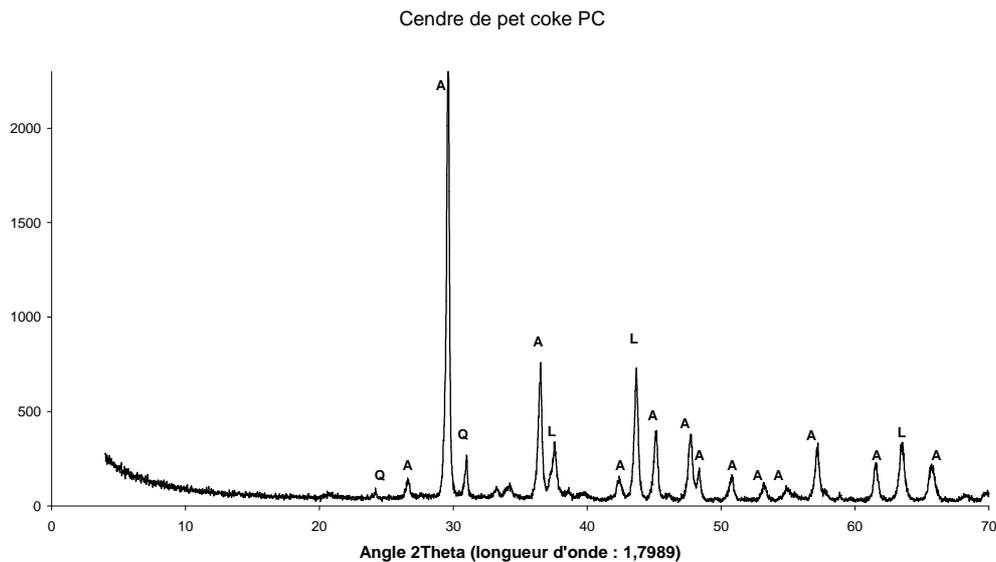
Pour conclure, nous allons étudier le coke de pétrole.

5. Cendre et Pet coke



Diffractogramme 10 : Coke de pétrole

Cet échantillon est constitué de calcite et de traces de quartz, probablement issus du calcaire ajouté pour la désulfuration. Puisqu'il n'y a pas de gypse, le soufre contenu dans ce combustible est donc sous forme organique. L'absence de minéraux argileux influence directement la composition de la cendre, qui est principalement sulfo-calcique comme en témoigne le diffractogramme 11.



Diffractogramme 11 : Cendre de pet coke

2. Traitement des données de diffraction par affinement Rietveld

La diffraction des rayons X est une méthode très efficace pour identifier les espèces cristallines d'un matériau. Cependant, cette technique, utilisée seule, ne permet qu'une identification des phases cristallisées, elle ne les quantifie pas de façon simple. Pour quantifier par diffraction des rayons X, il faut au préalable avoir faits des enregistrements de phases pures puis les mélanger en proportion ; et enfin, comparer les intensités avec les proportions de départ.

La cendre de charbon de Provence a été étudiée de façon exhaustive par D. Ferrand [FERRAND98] qui a reconstitué le cortège minéralogique de la cendre de charbon de Provence. Pour cela, il croise plusieurs techniques, notamment des analyses de la cendre avant et après fractionnement chimique. La méthodologie qu'il propose, basée sur le croisement de techniques analytiques multiples, présente l'handicap d'être longue et très technique. De plus, fondée sur l'étude du charbon de Provence, elle peut se révéler difficilement transposable pour l'étude d'autres cendres.

Nous avons besoin d'une technique plus rapide, donnant une estimation de la fraction minérale d'une cendre potentiellement très éloignée de celle de charbon de Provence. Pour répondre à ce besoin, nous avons traité nos données de diffraction des rayons X par un logiciel d'affinement Rietveld.

Le logiciel FULLPROF [FULLPROF90] et son interface WINPLOTR [WINPLOTR00] sont des logiciels libre d'accès, utilisant la méthode Rietveld [RIETVELD69] pour traiter les données de diffraction des rayons X. Bien qu'il soit un outil capable de répondre à des besoins très spécifiques, en particulier dans la détermination de structure de molécules inconnues, nous allons l'utiliser ici pour quantifier des phases cristallisées.

A partir de la structure cristallographique des phases, ce logiciel simule un diffractogramme pour des concentrations données. Par affinements successifs (méthodes des moindres carrés), le programme ajuste les concentrations simulées pour se rapprocher du diffractogramme mesuré (superposition des raies de diffraction expérimentales et raies de diffraction théoriques). Par ailleurs, l'affinement concerne d'autres paramètres tels que les paramètres de maille des phases, la disposition spatiale des atomes, la forme des raies de diffraction ou bien

les orientations préférentielles. Après un nombre choisi d'itérations (affinements successifs), le spectre simulé se superpose au spectre expérimental et il devient possible de connaître les quantités massiques et volumiques des phases cristallisées de l'échantillon.

Pour débiter une analyse, il est nécessaire de connaître parfaitement les phases du matériau. La création d'un fichier d'analyse pour FULLPROF nécessite un nombre important d'information :

- Les angles 2θ de début et de fin d'analyse, ainsi que le pas d'analyse et pour chaque phase :
- Le groupe d'espace
- Les paramètres de maille
- La position des atomes
- L'absorption des atomes

Un fichier d'analyse (nommé fichier .PCR) contient toutes ces informations et d'autres encore, telles que des paramètres pour modéliser la forme des pics ainsi que les orientations préférentielles.

Pour réaliser une analyse Rietveld, la première étape consiste à spécifier le nombre de phases identifiées dans le matériau, le type d'analyse réalisé (dans notre cas, il s'agit de diffraction des rayons X) et le format de fichier de données.

Avant d'en venir à l'étude des phases proprement dite, il faut ensuite modéliser le bruit de fond du diffractogramme, puis déterminer le facteur de correction de l'angle de diffraction.

Après ces étapes préliminaires, les phases sont simulées les unes après les autres. Pour cela, après avoir entré les données détaillant leur structure cristallographique, se pose le problème du choix de la fonction mathématique décrivant la forme du pic. Le programme FULLPROF propose un grand nombre de fonctions (Gaussienne, pseudo-Voigt, Pearson-VII, Thompson-Cox-Hastings (TCH) pseudo-Voigt...) Nous avons choisi la fonction pseudo-Voigt (Npr =5) pour la plupart des phases étudiées.

Il faut ensuite ajuster les paramètres suivants, dans l'ordre :

- coefficient de la phase (« scale factor »)
- 1^{er} facteur de forme des pics (« shape »)
- les paramètres de maille
- l'asymétrie des pics (Asy 1 et 2)
- 2 et 3^{ème} facteur de forme des pics (X et GauSiz)

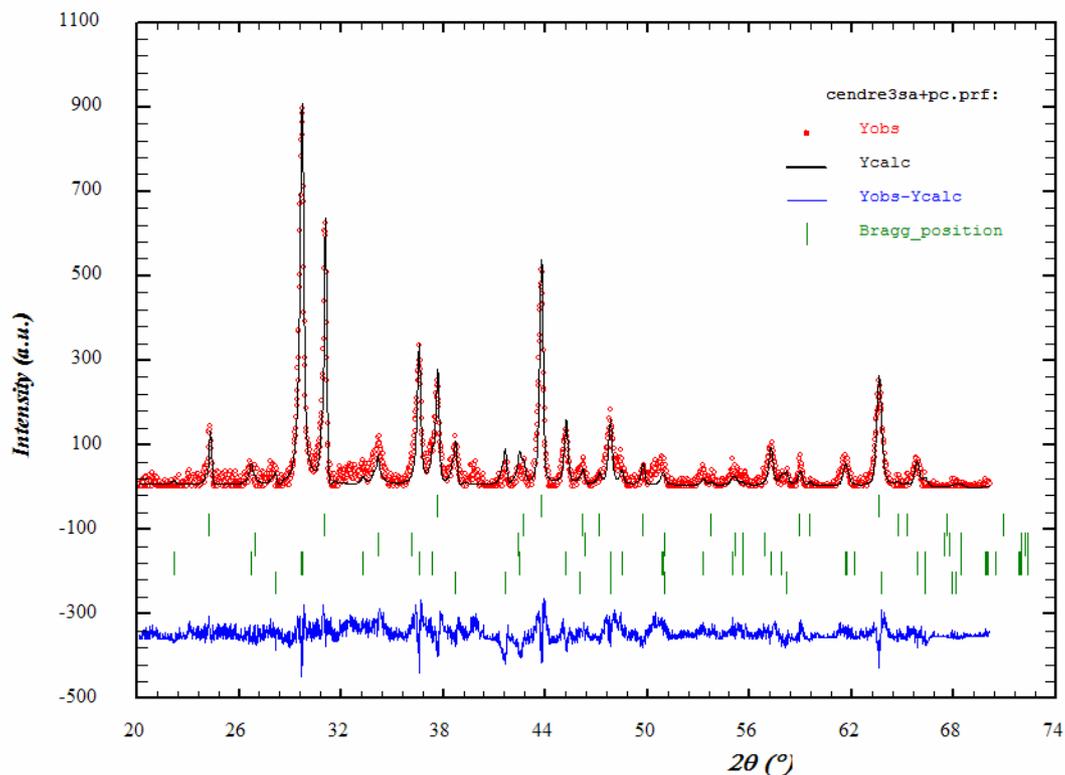
Malgré l'ajustement de ces paramètres, il arrive souvent que les intensités calculées ne correspondent pas parfaitement aux intensités expérimentales. De nouveaux paramètres sont alors à affiner, notamment les orientations préférentielles, la position des atomes dans la maille, le facteur « Bj » correspondant à des modifications de structure dues à la température (facteur de Debye-Waller). Pour réaliser un affinement Rietveld sur ces paramètres, il est indispensable que la phase étudiée soit clairement définie dans le diffractogramme.

Dans notre étude, nous avons été confronté à ce problème lors de la simulation de la muscovite. Ce minéral, que nous avons identifié dans de nombreuses cendres ainsi que dans le charbon du Gard, n'était pas en quantité suffisante pour que nous puissions la considérer dans notre fichier d'analyse.

Après le calcul, le logiciel d'interface graphique WINPLOTR, superpose sur un même graphique, le diffractogramme expérimental et celui simulé, comme dans l'exemple du diffractogramme 12. Les quatre phases simulées dans ce diffractogramme sont la chaux vive, le quartz, l'anhydrite et l'hématite.

Une fois les phases parfaitement simulées, les résultats de l'analyse sont accessibles dans des fichiers de résultat, les fichiers OUT. Ces fichiers contiennent les paramètres rentrés au départ, ainsi que les paramètres ajustés par le calcul. Ils nous renseignent sur les modifications de la structure cristalline des phases, mais aussi sur leurs quantités. De plus, pour chaque phase, le logiciel donne de nouvelles données, appelées paramètres résiduels. Ces paramètres permettent d'évaluer la qualité de la superposition. Ils expriment un pourcentage d'erreur entre diffractogramme calculé et expérimental. En règle générale, plus ce pourcentage est proche de zéro et meilleur est la superposition. Cependant, quand la phase est mal cristallisée ou en faible proportion, ce pourcentage est souvent élevé (compris entre 20% et 50%), malgré une bonne superposition des diffractogrammes expérimentaux et simulés.

Cendre 3SA+PC de mélange charbon sud-africain et pet coke



Diffractogramme 12 : Affinement Rietveld de la cendre 3SA+PC

Minéral	Cendres	Composition chimique	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Ångström et °)					
				a	b	c	α	β	γ
quartz	Toutes	SiO ₂	P3(2) 21	4.91	4.91	5.40	90	90	120
anhydrite	Toutes	CaSO ₄	A mma	6.99	6.99	6.24	90	90	90
chaux vive	Toutes	CaO	F m3m	4.81	4.81	4.81	90	90	90
calcite	Toutes	CaCO ₃	R $\bar{3}$ c	4.99	4.99	17.06	90	90	120
hématite	Toutes sauf PC	Fe ₂ O ₃	R -3c	5.02	5.02	13.73	90	90	120
anorthite	Trace dans SA	CaSi ₂ Al ₂ O ₈	I 1	8.17	12.87	14.17	93.11	115.89	91.28
rutile	Présente dans CO	TiO ₂	P 4 ₂ /mnm	4.59	4.59	2.95	90	90	90

Tableau 7 : Nature cristalline des phases utilisées par FULLPROF

Référence de la cendre	anhydrite (%)	chaux vive (%)	quartz (%)	calcite (%)	hématite (%)
SA	42	8	25	17	8
3SA+PC	20	36	24	11	9
CO	5	0	30	1	2
LdP	45	8	29	11	7
LdP-M	29	23	29	9	10
LdP-G	41	0	26	25	8
SA-PC	60	32	4	5	0
PC	54	40	6	0	0

Tableau 8 : Quantification des phases minérales des cendres volantes obtenue par le logiciel FULLPROF (pourcentage massique)

La cendre CO contient, en plus des phases du tableau, 62% de rutile (TiO₂)

Référence de la cendre	anhydrite (%)	chaux vive (%)	quartz (%)	calcite (%)	hématite (%)
SA	24.3	7.1	12.9	21.5	12.9
3SA+PC	18.6	5.6	13.9	31.8	21.8
CO	14.7	5.7	8.4	29.0	10.1
LdP	9.6	3.3	7.8	20.6	12.1
LdP-M	13.0	4.3	25.7	14.5	14.7
LdP-G	14.9	3.0	11.8	14.6	15.1
SA-PC	17.3	8.1	55.3	44.6	
PC	18.6	7.1	39.5		

Tableau 9 : Paramètres résiduels pour les cendres volantes en % obtenus par le logiciel FULLPROF

A partir des données de ce tableau, plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Ces cinq oxydes ne représentent que la partie cristallisée de la cendre. La partie amorphe, constituée d'argile déshydroxylée, n'est pas prise en compte alors qu'elle peut représenter plus de la moitié de la cendre.
- Les cendres SA-PC et PC, considérées comme les plus expansives, se caractérisent par une fraction massique d'anhydrite supérieure à 50%.
- Le rutile est la phase principale de la cendre CO de charbon colombien.
- La cendre PC de pet coke contient moins d'anhydrite et plus de chaux vive que la cendre SA-PC. Les compositions minéralogiques de ces deux cendres sont très

proches, ce qui semble dire que le combustible de la cendre SA-PC est essentiellement du coke de pétrole.

- La fraction cristallisée de la cendre de charbon sud-Africain SA contient une plus grande quantité d'anhydrite que celle de charbon colombien CO.
- La cendre 3SA+PC contient une quantité importante de chaux vive.

Les résultats obtenus pour les combustibles sont présentés au tableau 11.

Minéral	combustibles	Composition chimique	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å et °)					
				a	b	c	α	β	γ
quartz	Toutes	SiO ₂	P3 ₂ 21	4.91	4.91	5.40	90	90	120
kaolinite	Toutes sauf PC	Al ₂ Si ₂ O ₇ .2H ₂ O	C 1	5.13	8.89	7.25	91.67	104.67	90
calcite	Toutes sauf PC	CaCO ₃	R 3 c	5.00	5.00	17.05	90	90	120
gypse	Toutes	CaSO ₄ .2H ₂ O	I 1 2/C 1	5.67	15.17	6.54	90	118.45	90
muscovite	Toutes sauf PC	KAl ₂ [Si ₃ Al]O ₁₀ (OH) ₂	C 2/c	5.19	8.99	20.09	90	95.18	90

Tableau 10 : Nature cristalline des phases utilisées par FULLPROF

Référence du charbon	kaolinite (%)	calcite (%)	gypse (%)	quartz (%)
Charbon sud-africain	70	1	16	13
Charbon de Provence	2	12	66	20
Pet coke		100		0

Tableau 11 : Quantification des phases minérales des combustibles obtenue par FULLPROF (pourcentage massique)

Référence du charbon	kaolinite (%)	calcite (%)	gypse (%)	quartz (%)
Charbon sud-africain	17.4	14.8	23.8	11.8
Charbon de Provence	28.4	10.6	15.7	20.5
Pet coke		6.3		

Tableau 12 : Paramètres résiduels pour les combustibles en % obtenus par FULLPROF

La fraction minérale du charbon sud-africain est constituée principalement de kaolinite. Ce n'est pas le cas du charbon de Provence, pour lequel les quantités de calcite et le gypse sont très supérieures à celle de kaolinite. Ces informations sont en adéquation avec la composition chimique des deux cendres puisque la cendre SA est majoritairement silico-alumineuse tandis que la cendre LdP de charbon de Provence est sulfo-calcique.

La caractérisation des minéraux des charbons a démontré que l'alumine de la cendre était minéralogiquement sous la forme de métakaolinite. La teneur en alumine de la cendre peut donc être utilisée comme un indice pour évaluer le pourcentage de fraction amorphe. Si l'on fait l'hypothèse que, pour chaque cendre, la phase amorphe est constituée uniquement de métakaolinite et que cette phase est la seule à contenir de l'alumine, il est alors possible d'évaluer sa teneur.

A partir de la stœchiométrie de la kaolinite et du pourcentage massique en Al_2O_3 de la cendre, il est possible de déterminer le pourcentage de SiO_2 relatif à la métakaolinite.

Selon l'hypothèse citée précédemment, le pourcentage Y en SiO_2 est théoriquement égal à

$Y = 2 \times X \times \frac{MSiO_2}{MAl_2O_3}$ avec X le pourcentage en Al_2O_3 de la cendre et M la masse moléculaire en $g.mol^{-1}$. On va considérer que la somme des oxydes SiO_2 et Al_2O_3 représente le pourcentage de métakaolinite contenue dans la cendre. Les pourcentages de phase amorphe correspondants aux cendres de l'étude sont alors reportés dans le tableau 13.

Référence de la cendre	Al_2O_3 (%)	Phase amorphe (%) (métakaolinite théorique)
SA	22.42	48.80
3SA+PC	18.99	41.33
CO	13.43	29.23
LdP	11.41	24.83
LdP-M	11.12	24.20
LdP-G	8.68	18.89
SA-PC	8.46	18.41
PC	1.85	4.03

Tableau 13 : Détermination par le calcul du pourcentage de la phase amorphe de la cendre volante

IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

En conclusion, l'analyse minéralogique des combustibles par diffraction des rayons X est une technique rapide et efficace pour connaître la quantité et la nature des argiles déshydroxylées contenues dans la cendre. De plus, la réactivité pouzzolanique de la cendre volante est probablement liée à la présence de métakaolinite, ce qui renforce son intérêt.

Enfin, la présence de gypse ou de carbonate dans le charbon renseigne sur le caractère sulfo-calciqque de la cendre à venir.

Cette analyse simple et rapide, associée à une quantification par affinement Rietveld, fournit donc directement des renseignements sur le potentiel de valorisation d'une cendre inconnue à partir de son combustible.

CHAPITRE II Phénomènes limitant la valorisation des cendres sulfatées en génie civil

Introduction

Selon l'introduction générale, la mise au point d'un ciment composé contenant la cendre LFC constitue une étape fondamentale pour préparer la valorisation des co-produits de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil.

Ce chapitre va débiter par une présentation des difficultés techniques qui contrarient la confection d'un ciment composé contenant la cendre volante LFC. Après examen de chacune d'entre elles, nous constaterons que contrairement aux autres difficultés, le gonflement dans l'eau représente une difficulté pour l'instant sans véritable réponse.

La suite de chapitre est une étude expérimentale visant à détailler les principaux facteurs qui régissent ces variations dimensionnelles. La première partie de cette étude expérimentale consiste à étudier, à l'échelle du mortier, la possibilité de réaliser un ciment composé à partir de cendre LFC. La deuxième partie a pour objectif la validation des résultats obtenus dans la première partie, dans une perspective d'une utilisation industrielle, c'est-à-dire à l'échelle du matériau béton.

I. ETUDE EXPERIMENTALE A L'ECHELLE DU MORTIER

1. DIFFICULTES TECHNIQUES POUR LA CONFECTION D'UN CIMENT COMPOSE

Les cendres volantes des chaudières à charbon pulvérisé sont couramment utilisées pour la confection de ciment et de béton. Ce chapitre débute par une comparaison des propriétés de ces cendres et des co-produits LFC. L'aspect le plus défavorable des cendres volantes LFC sera ensuite examiné plus attentivement.

1. Demande en eau et amélioration de la mise en oeuvre

Les cendres volantes des chaudières à charbon pulvérisé ont une morphologie sous forme de billes de verre qui améliore la mise en oeuvre des ciments. Ce n'est pas le cas des cendres LFC qui se présentent sous forme d'amas de particules non sphériques de très faible dimension (confer chapitre I) et tendent à augmenter la demande en eau. D'une manière générale, elles n'ont pas les mêmes effets bénéfiques sur la rhéologie des bétons que les cendres silico-alumineuses CP.

Cette augmentation de la demande en eau est commune avec d'autres pouzzolanes, proches de la cendre LFC, telles que la métakaolinite ou le schiste calciné. On peut toutefois considérer qu'elle ne représente pas un véritable handicap car il est possible de l'atténuer avec des adjuvants spécifiques, tels que les superplastifiants.

Les propriétés hydrauliques de la cendre LFC ont permis la confection de mortiers sans ciment, constitués uniquement de cendre, de sable normalisé¹ et d'eau. Dans le tableau suivant figure la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la consistance d'un mortier normalisé telle que le préconise la norme EN 196-3.

¹ : Sable siliceux de Leucate

Référence de la cendre	masse d'eau / masse de la cendre
SA	0.7
3SA+PC	0.8
CO	0.8
LdP-M	0.8
LdP	0.7
LdP-G	0.6
SA-PC	0.6
PC	0.6

Tableau 14 : Demande en eau des mortiers de cendre

On constate que la demande en eau comprise entre 0.6 et 0.8, varie beaucoup selon la cendre utilisée.

Cette demande en eau peut être expliquée en partie par la finesse de la cendre. La granulométrie des cendres a été déterminée par l'intermédiaire d'un granulomètre laser. Les courbes granulométriques sont reportées en annexe (figures 33 à 40, pages 165 à 167). Dans le tableau 15 suivant est reporté le diamètre maximal des particules représentant 10% (d10), 50% (d50) et 90% (d90) du volume total des cendres de l'étude.

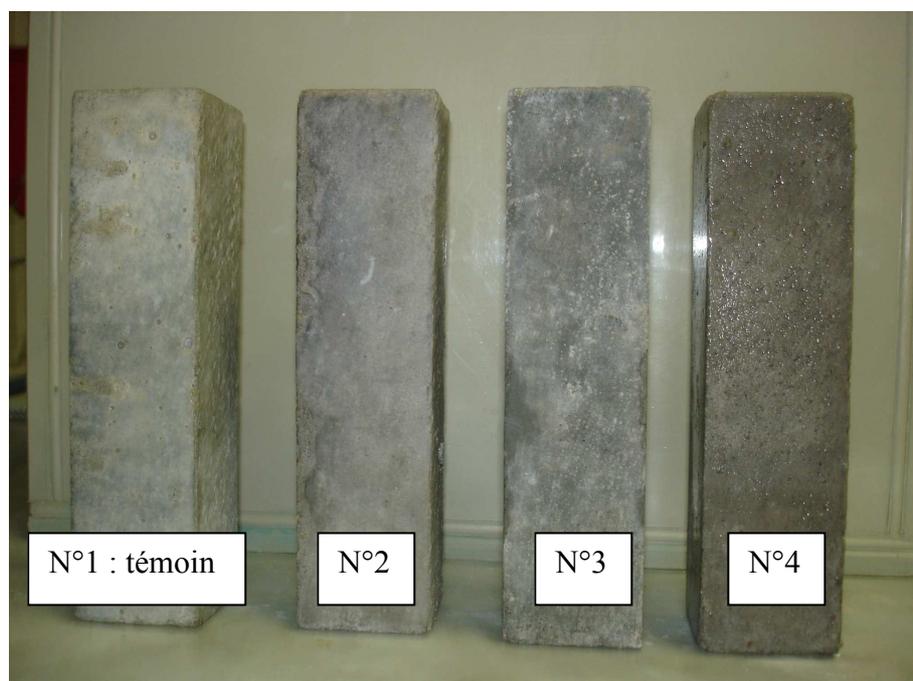
Référence de la cendre	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
SA	3	14	52
SA-PC	3	18	63
CO	3	23	69
LdP-M	3	13	44
LdP	4	18	52
LdP-G	4	29	87
SA-PC	3	18	63
PC	3	18	73

Tableau 15 : Granulométrie des cendres de l'étude

La taille des grains ne dépassant pas 100 microns, et la morphologie spécifique en amas de plaquettes des cendres, sont une explication aux demandes en eau présentées dans le tableau 14.

2. Coloration

En fonction de leur composition chimique, les cendres LFC ont des colorations variant du marron foncé au gris clair. La production de la cendre devra garantir le maintien de la teinte dans le temps sous peine d'empêcher certaines applications, telles que la conception de béton architectonique (destiné à être vu). Différentes teintes sont montrées sur la photographie 5. Les cendres silico-alumineuses CP dont le combustible varie peu, sont de couleur très homogène (gris foncé).



Photographie 5 : Teintes de mortiers de ciment composé

éprouvette	composition du ciment
N°1	100% ciment portland (CEM I)
N°2	75% ciment portland (CEM I) + 25% cendre LFC de charbon sud-africain (SA)
N°3	75% ciment portland (CEM I) + 25% cendre LFC de charbon de Provence (LdP)
N°4	75% ciment portland (CEM I) + 25% cendre LFC de charbon colombien (CO)

3. Variations dimensionnelles

On recense plusieurs types de variations dimensionnelles :

Le **retrait plastique** a lieu avant la prise du matériau. On considère généralement qu'il est causé par une évaporation d'eau à la surface du béton [NEVILLE00]. Ce retrait serait alors proportionnel à la vitesse du vent, au dosage en ciment et au rapport eau sur liant. Selon P. Turcry [TURCRY04], il est essentiellement une conséquence de la sédimentation des particules solides, juste après le coulage (effet de « tassement »).

Le **retrait endogène** est lié à l'hydratation, quand les conditions de conservation du matériau sont telles qu'il n'y ait pas d'apport d'eau de l'extérieur. Ce retrait est la conséquence de l'absorption de l'eau due à l'hydratation du ciment anhydre. La contraction de la pâte est empêchée par le squelette granulaire et la pâte de ciment déjà hydratée. Les variations dimensionnelles associées au retrait endogène sont comprises entre 40 et 100 micromètres par mètre.

Un béton conservé à l'air ambiant présente un retrait de dessiccation. Appelé aussi retrait total, c'est celui qui correspond le mieux aux conditions réelles d'utilisation des bétons.

Une fois que la prise est faite, il est essentiel que la pâte de ciment ne subisse pas de trop fortes variations dimensionnelles. Or, parfois, un gonflement du matériau durci peut intervenir, à cause de la présence de certains composés comme la chaux vive, le sulfate de calcium ou le périclase.

Les ciments de mauvaise qualité peuvent contenir de la **chaux vive (CaO)** et du **périclase (MgO)** qui en s'hydratant provoquent une expansion ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ et $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$).

Le **sulfate de calcium**, sous forme de **gypse ou d'anhydrite**, est le troisième composé pouvant générer un gonflement. Une fois dissous, ce composé réagit avec le ciment pour former de l'**ettringite**, trisulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_6[\text{Al(OH)}_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Si la quantité d'**ettringite est trop importante**, elle peut être à l'origine de l'apparition de fissures et de gonflement dans les bétons. C'est pour cette raison que dans les ciments, la teneur en sulfate de calcium est limitée à 4.5 ou 5% selon les cas (norme EN197-1).

Or, l'anhydrite, avec la chaux vive, est le résidu du système de désulfuration des fumées des chaudières à lit fluidisé circulant. Autrement dit, il n'existe pas de cendre volante LFC ne contenant pas d'anhydrite et de chaux vive. Seule ou en mélange avec du ciment, on peut donc considérer que **l'hydratation des cendres LFC conduit à la formation d'ettringite**.

Plusieurs études sur les cendres volantes LFC ont porté sur le gonflement associé à la formation d'ettringite et à l'extinction de la chaux vive. J. Blondin [BLONDIN93-02] et E. J. Anthony [ANTHONY97-02] s'intéressent notamment à la confection d'un liant sans ciment, composé uniquement de cendre volante LFC hydratée. Leurs études montrent l'influence de la composition chimique des cendres sur leurs réactivités (variations dimensionnelles et résistances mécaniques). Ils proposent un traitement par hydratation de la cendre volante, destiné à transformer la chaux vive en chaux éteinte (ou portlandite), qui est selon eux, la principale cause de gonflement.

A. Salain et P. Clastres [SALAIN01] étudient les variations dimensionnelles de plusieurs cendres volantes hydratées. Ils estiment par le calcul la quantité d'ettringite formée et la mettent en relation avec l'intensité des gonflements observés. Ils montrent aussi que les mélanges de cendre volante LFC et de laitier granulé de haut fourneau constituent un véritable liant hydraulique, non gonflant, aux résistances mécaniques intéressantes pour le génie civil (parfois de l'ordre de 30 MPa en compression à 90 jours).

Les travaux de thèse d'A. Tassart [TASSART98] portent sur la valorisation des cendres volantes de la centrale LFC de Gardanne. Elle montre le rôle du C_3A (aluminat tricalcique) du ciment sur le gonflement de plusieurs mélanges de ciment et d'une cendre sulfo-calcique de charbon de Provence.

Des études menées conjointement par le LERM [LERM02], UNIBETON et EDF [FOUSSAT02], montrent que la cendre volante faiblement sulfo-calcique de charbon sud-africain peut servir à la confection de ciment composé et de béton. Ces résultats positifs, concernant les cendres volantes des combustibles peu soufrés, sont confirmés par d'autres auteurs tels que Roszczynialski et al. [ROSZCZYNIALSKI01], P.V. Krivenko et J. Brandstetr [BRANDSTETR98, HAVLICA98a] en Europe de l'est, ou de A.E. Bland [BLAND88] aux Etats-Unis. Une étude bibliographique va nous permettre de dégager les différents aspects de la formation d'ettringite dans les liants hydrauliques.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE GONFLEMENT DANS L'EAU ASSOCIE A LA FORMATION D'ETTRINGITE

A l'origine, le nom d'ettringite se réfère à une localité allemande, au nom d'Ettringen (Bavière), où le premier échantillon d'ettringite fut découvert en 1874 par Lehmann. Dans les ciments, l'ettringite a été observée puis synthétisée pour la première fois par Candlot en 1890. C'est pour cette raison qu'on appela parfois cet hydrate le « sel de Candlot ». En 1892, Michaelis lui attribua la responsabilité des désordres apparus dans des bétons soumis à des attaques sulfatiques.

L'ettringite est un trisulfoaluminate de calcium hydraté de formule $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Il existe une discussion au sujet du nombre de molécules d'eau dans sa structure, qui peut varier entre 29 et 33, selon les auteurs. Ce sel cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace $\bar{P}62c$, avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 11.26 \text{ \AA}$ et $c = 21.49 \text{ \AA}$. Sa masse volumique est de $\rho = 1.75 \text{ g/cm}^3$. Sa structure fut publiée par A.E. Moore et H.F.W. Taylor en 1970 [MOORE70].

F.P. Glasser a étudié la stabilité de l'ettringite dans les matériaux cimentaires en fonction de la concentration des espèces ioniques (hydroxyde, sulfate, alumine, calcium, alcalins...) et de la température [GLASSER 92,02]. En s'appuyant sur les constantes de solubilité des hydrates, cet auteur a défini les conditions thermodynamiques pour lesquelles l'ettringite est stable dans le système $\text{CaO-SO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. A partir de ses travaux et des compositions chimiques des cendres volantes, il est possible de prévoir les hydrates stables dans les cendres volantes et les ciments composés hydratés, comme l'ont montré J. Blondin et A. Tassart pour les cendres LFC.

En fonction du moment où elle se forme, au cours de l'hydratation du ciment, ainsi que de ses propriétés, l'ettringite peut être qualifiée de divers noms [NEVILLE00], [BARON96] :

L'ettringite primaire est l'ettringite qui se forme dès l'hydratation du ciment anhydre. Elle se forme à la suite de la solubilisation du sulfate de calcium, et de la recombinaison des ions sulfates avec le C_3A . Cette ettringite va de la sorte retarder l'hydratation du C_3A , qui en son absence, provoquerait une solidification trop rapide du ciment gâché. La formation de

l'ettringite primaire présente ainsi des avantages. C'est pour cette raison que le sulfate de calcium ajouté au clinker à l'origine de sa cristallisation est appelé « régulateur de prise ».

L'ettringite secondaire correspond à l'hydrate qui se forme après la solidification du matériau et la formation de l'ettringite primaire. Ce type d'ettringite se forme dans une matrice rigide, où elle va provoquer des pressions de gonflement très importantes. Ces pressions vont conduire à la fissuration ou à des variations dimensionnelles importantes du matériau.

Les ions sulfates à l'origine de la formation de l'ettringite secondaire peuvent avoir deux origines distinctes. Si ces ions sulfates proviennent du milieu extérieur, on parle d'attaque sulfatique externe. Si le sulfate est contenu dans les matériaux incorporés au béton, on parle alors d'attaque sulfatique interne. [ORSETTI97]

L'attaque sulfatique externe est la plus courante. On la rencontre dans le cas des bétons soumis à des conditions extérieures agressives. Le gonflement ettringitique associé à ce phénomène est bien connu. L'utilisation de ciment spécifié « ES » (ciment pour travaux en eau à haute teneur en sulfate, norme XP P15-319 de septembre 1995) et une formulation de béton limitant la porosité, permettent de confectionner des bétons résistants à des environnements riches en sulfate [TIKALSKY02], [NEVILLE04].

L'attaque sulfatique interne survient lorsque les sulfates à l'origine de la formation d'ettringite sont contenus initialement dans le matériau. Industriellement, ce sulfate peut avoir plusieurs origines. Il peut, par exemple, être issu des granulats, de l'oxydation de la pyrite, ou bien, comme dans notre cas, de co-produits de l'industrie incorporés au ciment. Le sulfate à l'origine de ce type d'attaque peut aussi provenir de la décomposition de l'ettringite primaire sous l'effet de la température. [RILEM02]

L'attaque sulfatique interne peut provoquer des dommages importants aux ouvrages de génie civil, notamment des fissurations, comme l'a montré le LCPC sur plusieurs ponts français. [DIVET02, DIVET98]

Les mécanismes qui conduisent à l'expansion du matériau sont difficilement interprétables. Il existe plusieurs hypothèses :

- **Expansion par croissance de l'ettringite formée par voie topo-chimique**, en présence de chaux, à partir des aluminates anhydres ou hydratés. Selon cette hypothèse, l'expansion résulte de l'hydratation de C_3A en ettringite sans dissolution. La diffusion des ions sulfate et calcium à travers la couche initialement formée provoque une formation progressive de l'ettringite dans un volume restreint, induisant une pression interne et un gonflement des grains.
- **Expansion par l'adsorption d'eau d'une ettringite** formée par un processus de solubilisation puis cristallisation, en présence de chaux. D'après cette hypothèse de MEHTA en 1978, l'ettringite formée en présence de chaux est colloïdale avec une surface spécifique importante. Cette ettringite colloïdale a la possibilité d'adsorber un grand nombre de molécules d'eau. Cette adsorption d'eau conduit à une augmentation des distances entre particules d'ettringite, à une décroissance rapide des forces de cohésion et par suite, à un phénomène de gonflement.
- **Expansion par pression de cristallisation de l'ettringite**, formée par solubilisation – cristallisation dans un espace confiné. En se fondant sur une explication thermodynamique, le phénomène d'expansion peut ainsi être expliqué par la pression de cristallisation. Actuellement, cette théorie est admise par la majorité des auteurs (Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite formation, publications de la RILEM) [RILEM02]

La cendre volante LFC contient de la **chaux vive** et de l'**anhydrite** dans des proportions souvent non négligeables. **L'étude bibliographique montre que la formation d'ettringite et le gonflement dans l'eau qui lui est associé constituent le principal problème pour valoriser la cendre LFC.** C'est pourquoi, ce phénomène va être maintenant étudié expérimentalement afin de le circonscrire ou le rendre compatible avec la confection d'un ciment composé de cendre LFC, utilisable en génie civil.

3. ETUDE DU PHENOMENE DE GONFLEMENT SUR LES CENDRES INDUSTRIELLES

1. Variations dimensionnelles des mortiers de cendres industrielles

La première étape consiste à observer le gonflement de mortier conservé dans l'eau dont le liant est constitué uniquement de cendre.

Pour cela, des éprouvettes de mortiers ont été confectionnées à partir de 1350g de sable normalisé et 450g de cendre LFC. Le protocole utilisé est similaire à celui proposé dans la norme EN 196-1, à ceci près que le ciment est remplacé par de la cendre. La quantité d'eau pour obtenir une consistance normalisée est déterminée à l'aide de la norme EN196-3. Dans le but de mesurer les variations dimensionnelles, des plots en acier inoxydable sont disposés à chaque extrémité des éprouvettes comme le préconise la norme XP P 15-433 (février 1994).

Une fois confectionnées, les éprouvettes sont laissées sept jours dans les moules conformément au protocole suivi par d'autres auteurs [BLONDIN98]. Ce temps d'attente entre le gâchage et le démoulage est nécessaire pour que les éprouvettes soient suffisamment résistantes pour être manipulées. Les moules sont protégés de l'évaporation de l'eau par une enveloppe plastique, puis conservés dans une chambre climatisée à 20°C.

Une fois démoulés, après sept jours de conservation dans les moules, les mortiers sont plongés dans un bac d'eau non déminéralisée à 20°C pour l'essai de gonflement dans l'eau ; ou bien laissés à l'air libre dans une chambre climatisée (60% d'humidité relative et 20°C) pour l'essai de retrait à l'air. Les éprouvettes sont pesées et leurs variations dimensionnelles sont mesurées à l'aide d'un rétractomètre à plusieurs échéances. **La mesure de référence est réalisée après le démoulage, juste avant l'immersion des éprouvettes.** Ainsi, le gonflement à sept jours correspond à l'expansion linéaire de l'éprouvette entre son démoulage et une échéance de sept jours. Si l'on tient compte que ces éprouvettes restent sept jours supplémentaires dans les moules avant leur démoulage, alors à cette échéance de sept jours, les éprouvettes ont été gâchées depuis quatorze jours. Les variations dimensionnelles et massiques de ces éprouvettes sont reportées aux figures 5, 6 et 7. Chaque valeur correspond à une moyenne de six valeurs. En ce qui concerne les variations dimensionnelles des mortiers de cendre, la moyenne des écart-types est de 0,08 mm/m.

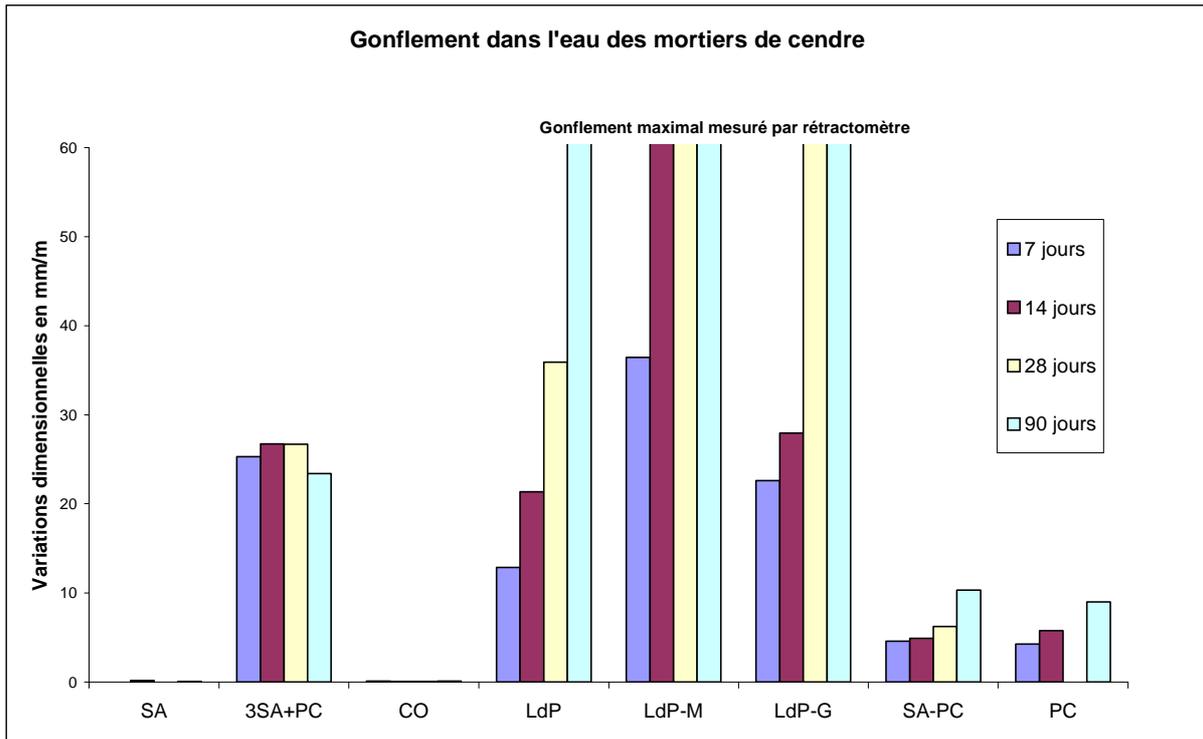


Figure 5 : Variations dimensionnelles après démoulage et immersion des mortiers de cendre industrielle

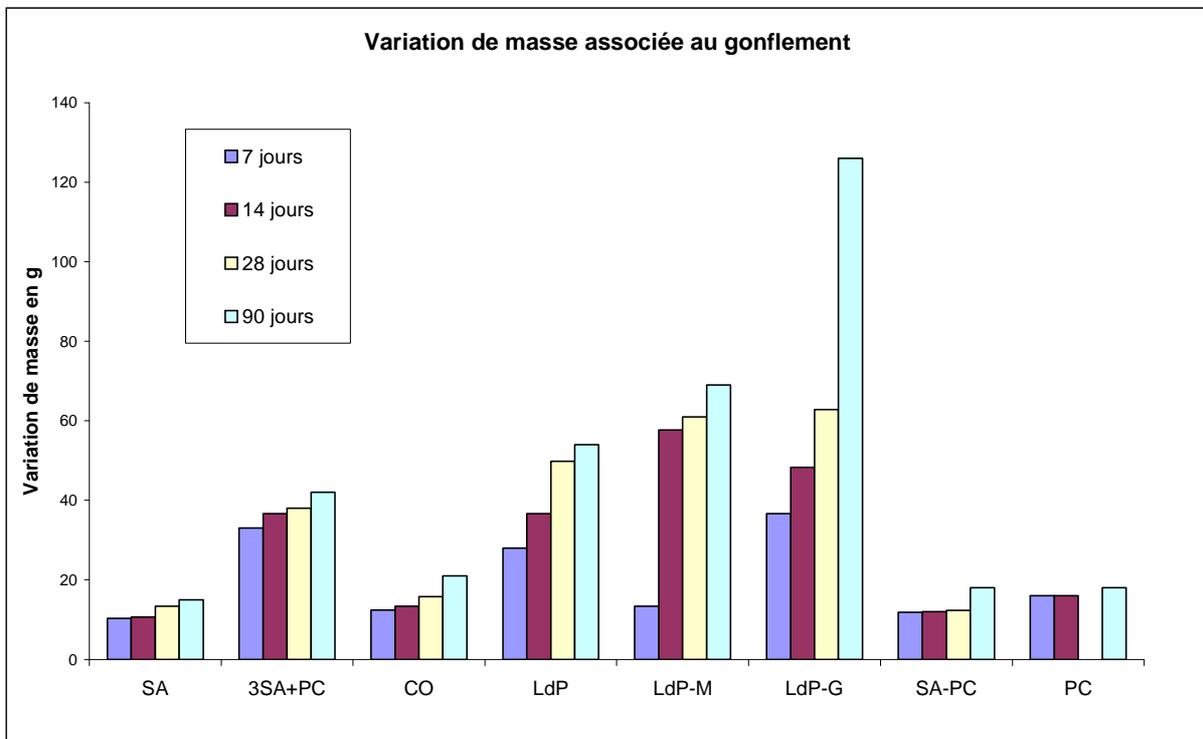


Figure 6 : Variation de masse après démoulage et immersion des mortiers de cendre industrielle

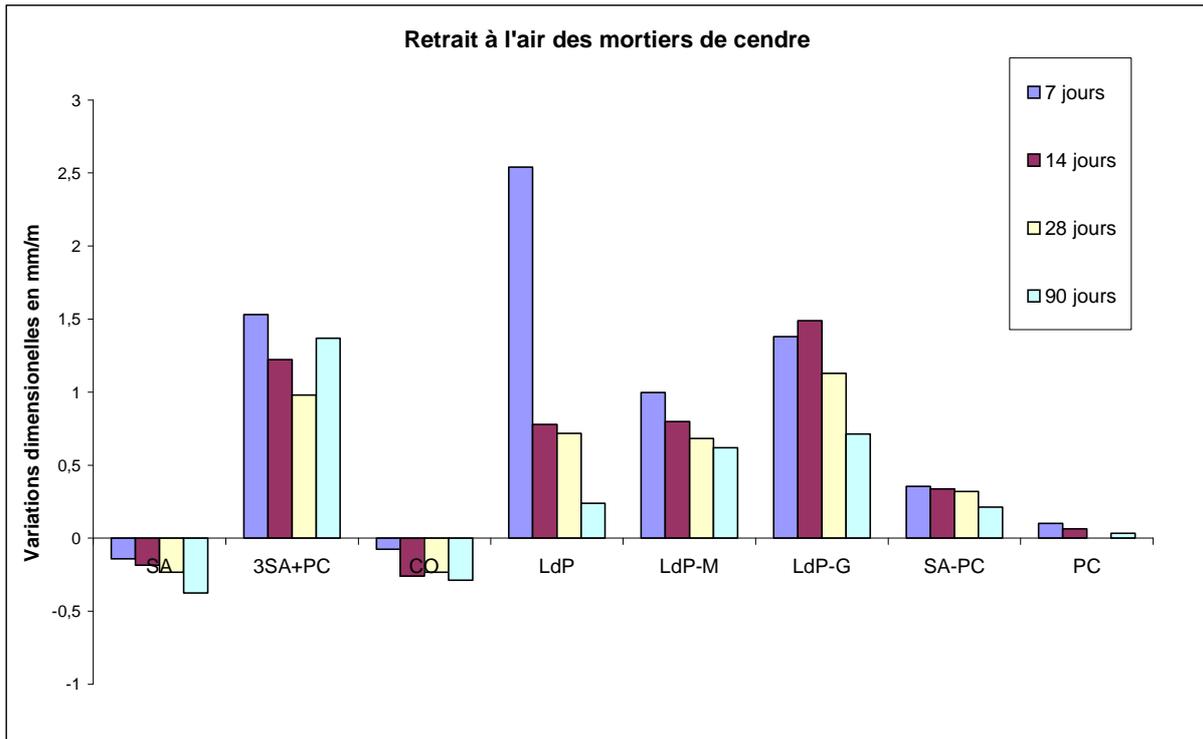


Figure 7 : Variations dimensionnelles après démoulage et conservation à l'air des mortiers de cendre industrielle

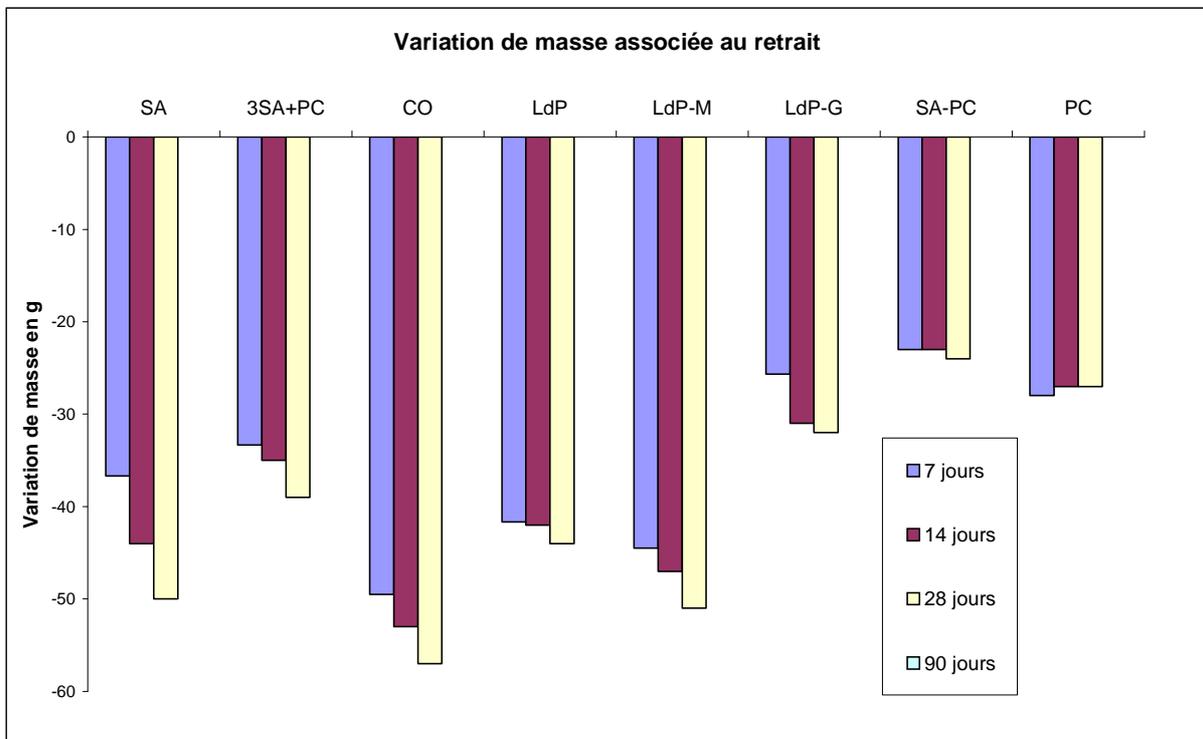


Figure 8 : Variation de masse après démoulage et conservation à l'air des mortiers de cendre industrielle

Les résultats obtenus permettent de formuler plusieurs critiques au sujet de ce protocole, notamment, que les variations dimensionnelles durant les sept premiers jours de l'hydratation sont totalement ignorées. D'ailleurs, avant le retrait des mortiers, un gonflement est observé (figure 7) pour les cendres 3SA+PC, LdP, LdP-M, LdP-G, SA-PC et dans une moindre mesure PC. On peut donc craindre que lors de sa phase de durcissement, la cendre soit l'objet de gonflements, contenus par les parois du moule. Toutefois, des essais avec des aiguilles de le Châtelier utilisées pour les essais de stabilité ont permis de vérifier que sans apport d'eau, il n'y avait pas de variations dimensionnelles durant cette période.

Pour classer les cendres du point de vue de leur composition chimique, nous avons utilisé le ratio SO_3 / Al_2O_3 , par la suite appelé « R ». Le gonflement observé va être relié aux compositions chimiques des cendres à l'aide du tableau 16.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	Total (%)	R : rapport SO ₃ /Al ₂ O ₃
SA	37.3	22.4	18.0	6.4	84.0	0.28
3SA+PC	29.7	19.0	23.1	10.3	82.2	0.54
CO	26.4	13.4	17.1	10.5	67.4	0.78
LdP	26.4	11.4	26.6	14.8	79.2	1.30
LdP-M	24.0	11.1	29.5	14.7	79.3	1.32
LdP-G	21.1	8.7	37.7	16.7	84.1	1.92
SA-PC	7.2	3.4	42.0	34.8	87.5	10.22
PC	6.9	2.2	47.2	35.2	91.5	16.09

Tableau 16 : Composition chimique des cendres de l'étude (perte au feu comprise)

Trois types de cendre sont identifiés :

Dans le cas **des cendres faiblement sulfo-calciques SA et CO** (R=0.28 et 0.78), l'expansion observée dans l'eau ainsi que le retrait à l'air sont pratiquement négligeables. Le comportement de la cendre **3SA+PC** (R=0.54) est légèrement différent. Elle gonfle fortement puis se stabilise rapidement.

Les **cendres de composition chimique intermédiaire LdP, LdP-G, LdP-M** (R= 1.30 et 1.32, 1.92) se caractérisent par une expansion croissante avec le temps des mortiers conservés dans l'eau, se poursuivant jusqu'à la destruction de l'éprouvette.

Les cendres essentiellement **sulfo-calciques, SA-PC et PC** (R=10.22 et 16.09), ont un gonflement modéré mais augmentant avec le temps.

Dans le but de comprendre les phénomènes à l'origine de ce gonflement, nous avons suivi par diffraction des rayons X l'hydratation de ces cendres volantes. Les diffractogrammes des cendres SA, LdP-G et PC, à plusieurs échéances après l'hydratation, sont reportés sur les diffractogrammes 13, 14 et 15. Ces cendres représentent chacune une des trois catégories de comportement que nous venons de citer. Dans cette série d'analyse, la diffraction des rayons X a été réalisée sur bloc et non pas sur poudre, c'est pour cette raison que l'on observe parfois des décalages de raies. Afin de pouvoir comparer de façon empirique l'intensité des raies, le même protocole pour préparer et analyser nos échantillons a été utilisé systématiquement. Le temps d'acquisition de ces diffractogrammes reste toujours le même, égal à 60 minutes.

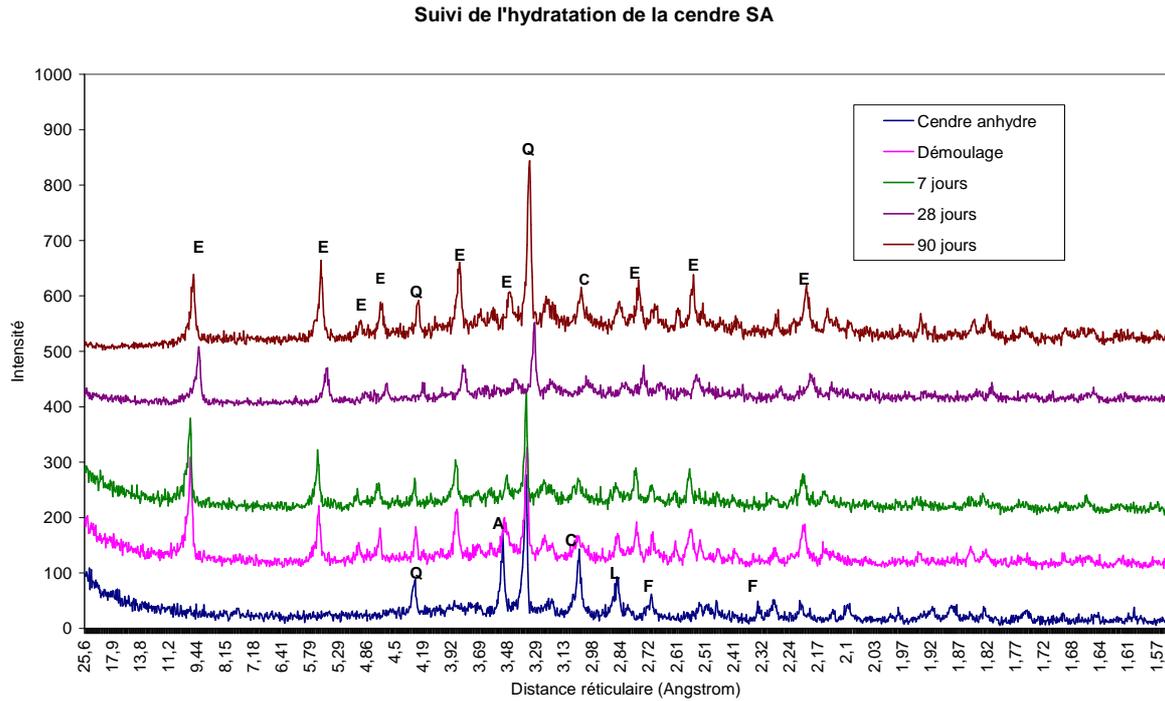
Les espèces cristallisées caractérisées sont reportées dans les tableaux 17 et 18 .

Minéraux	Annotation
anhydrite	A
quartz	Q
chaux vive	L
calcite	C
hématite	F

Tableau 17 : Minéraux caractérisés dans la cendre anhydre

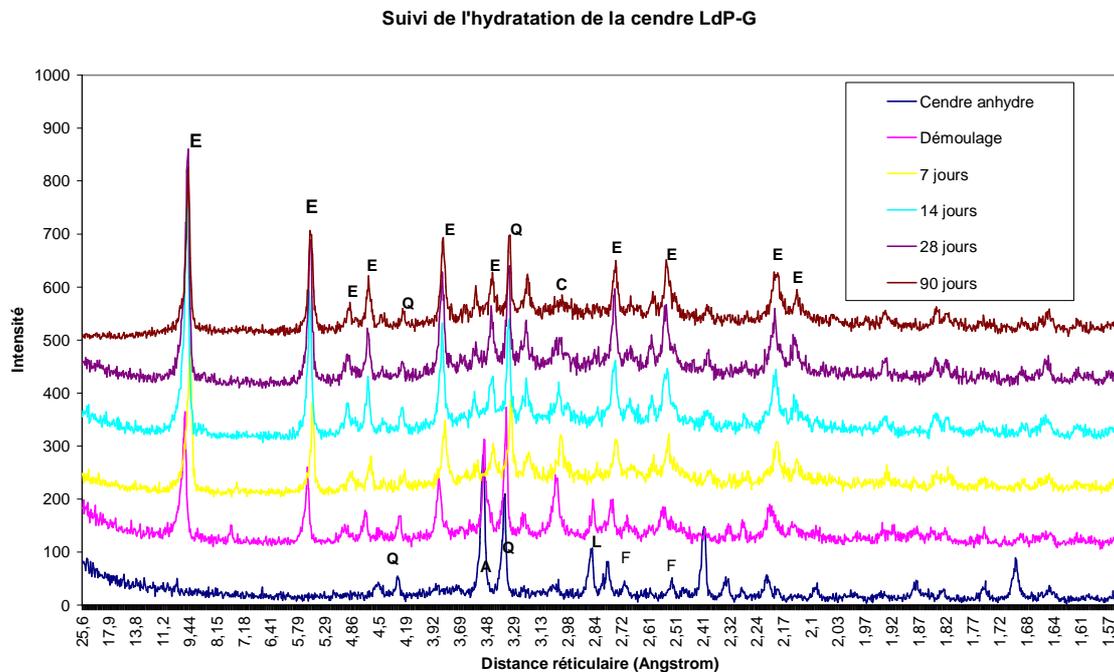
Minéraux	Annotation
ettringite	E
gypse	G
portlandite	P
calcite	C

Tableau 18 : Minéraux caractérisés dans la cendre hydratée



Diffractogramme 13 : Hydratation de la cendre SA, faiblement sulfo-calcique

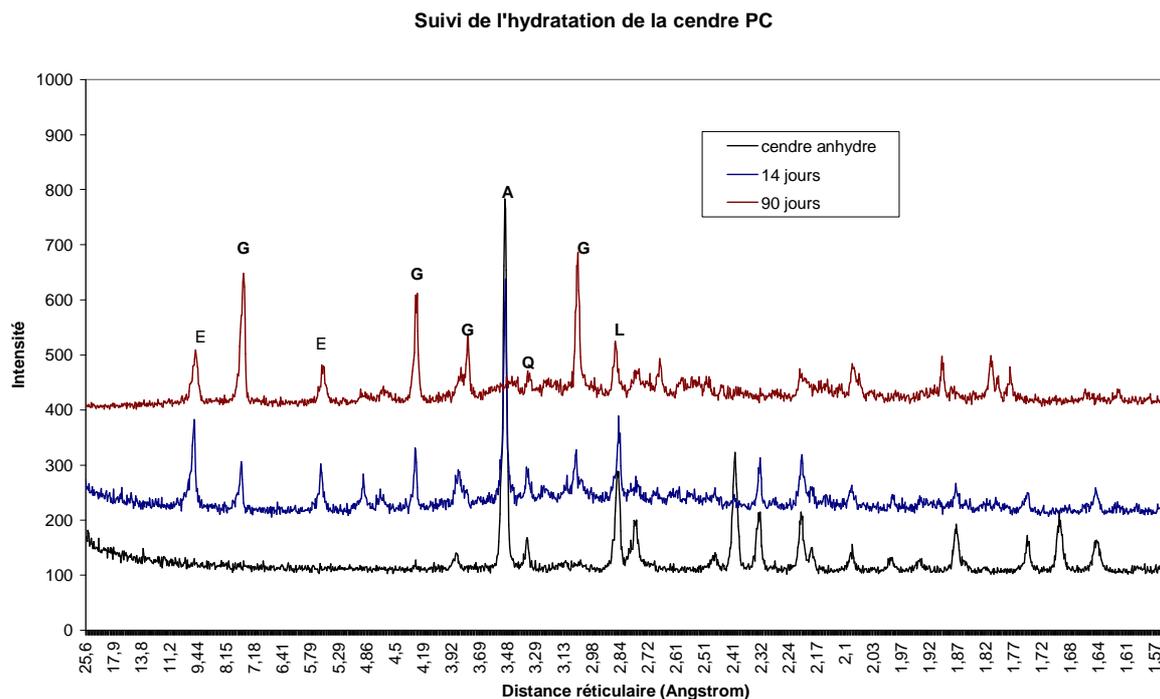
Les cendres SA, 3SA+PC et CO se caractérisent par une formation rapide d'ettringite, dès le démoulage. La quantité d'ettringite ne semble pas augmenter par la suite. Ces trois cendres ont un gonflement nul ou limité dans le temps.



Diffractogramme 14 : Hydratation de la cendre LdP-G de composition chimique intermédiaire

Les cendres LdP, LdP-G et LdP-M, de composition chimique intermédiaire, se distinguent des cendres peu sulfatées, par une formation continue d'ettringite, du démoulage au 90^{ème} jour. Le rapport SO_3/Al_2O_3 de ces cendres est proche de 2.39, le rapport correspondant à la stoechiométrie de l'ettringite.

La chaux vive est complètement éteinte au bout du septième jour. Nous avons vu précédemment que ces cendres gonflent jusqu'à la destruction des éprouvettes.



Diffractogramme 15 : Hydratation de la cendre PC, essentiellement sulfo-calcique

Enfin, les cendres SA-PC et PC, issues des combustibles les plus soufrés, se singularisent des deux premières catégories par la cristallisation de gypse en plus de celle d'ettringite. On peut l'expliquer en considérant le peu d'alumine disponible dans ces deux cendres pour la cristallisation d'ettringite. Au bout du quatre-vingt dixième jour, il reste encore beaucoup de chaux vive dans ces cendres volantes. Malgré cela, le gonflement de ces deux cendres est limité.

Lorsque la cendre seule est utilisée comme liant, le gonflement dans l'eau est lié exclusivement à la formation d'ettringite. **Du caractère sulfo-calcique de la cendre va donc dépendre la quantité d'ettringite cristallisable, et intrinsèquement le gonflement dans l'eau. La chaux vive ne semble pas jouer de véritable rôle dans les variations dimensionnelles observées.**

Les propriétés hydrauliques des cendres dont le gonflement dans l'eau est limité sont suffisantes pour qu'elles soient considérées comme **un liant hydraulique**, comme en témoignent les résultats de résistance mécanique exprimés sur le tableau 19. Ces essais ont été réalisés sur les éprouvettes de mortier de cendre de l'étude précédente, selon la norme EN196-1. Les valeurs de résistance à la compression sont les moyennes de trois valeurs pour la cendre CO et de six valeurs pour les cendres 3SA+PC et SA.

	Résistance à la compression à 90 jours en MPa	Ecart-type
SA	15	0.84
3SA+PC	14	1.87
CO	2	0.09

Tableau 19 : Résistances mécaniques des mortiers de cendre

Les faibles résistances mécaniques de la cendre CO sont attribuées à sa composition chimique riche en titane (10% de la masse totale des oxydes) et sa perte au feu élevée. Les résistances à la compression des cendres SA et 3SA+PC sont suffisantes pour qu'elles trouvent une utilisation dans les travaux routiers ou les comblements de cavité. La société SURSCHISTE propose d'ailleurs d'utiliser ce type de cendre dans cette voie de valorisation [BLONDIN98'], [SURSCHISTE].

L'intensité du gonflement, lorsque la cendre est mélangée au ciment, va être maintenant évaluée.

2. Variations dimensionnelles des mortiers de ciment composé

Afin de mesurer le gonflement dans l'eau de ces cendres en mélange avec du ciment portland, des ciments composés de cendre LFC, dans des proportions de 75% de ciment CEM I et 25% de cendre on été confectionnés. Le ciment portland utilisé est un ciment CEM I 52.5 R à forte teneur en C_3A . Les caractéristiques de ce ciment, que nous appellerons ciment A, sont reportées dans le tableau 20 (fiche technique du ciment). Des éprouvettes prismatiques de mortier, de dimensions égales à 4×4×16 centimètres, ont été réalisées avec le ciment composé. La composition des mortiers est reportée dans le tableau 21.

Constituants du ciment A (%)	
Clinker	96
Calcaire (LL)	3.4
Filler (F)	0.6
Gypse	3
Composition chimique (% du poids d'oxyde)	
SiO ₂	19.93
Al ₂ O ₃	5.50
Fe ₂ O ₃	2.34
CaO	63.89
MgO	2.48
K ₂ O	0.74
Na ₂ O	0.10
SO ₃	3.02

Teneurs en C ₃ A et C ₄ AF (%)	
C ₃ A	10.8
C ₄ AF	6.9

Caractéristiques physiques et mécaniques	
Résistances à la compression 1 jour (MPa)	21.7
Résistances à la compression 2 jours (MPa)	33.6
Résistances à la compression 7 jours (MPa)	51
Résistances à la compression 28 jours (MPa)	62.3
Retrait à 28 jours (µm/m)	629
Début de prise (min)	160
Stabilité (mm)	1.1
Masse volumique (g/cm ³)	3.15
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	3588
Q12h (J/g) (chaleur d'hydratation)	227
Q41h (J/g)	339

Tableau 20 : Caractéristiques du ciment A

constituants	masse (g)
ciment A	337.5
cendre volante LFC	112.5
sable normalisé	1350.0
eau	225.0

Tableau 21 : Composition des éprouvettes de mortier

Les variations dimensionnelles, observées à l'aide d'un rétractomètre, sont reportées dans les figures 9 et 10 suivantes. Chaque valeur de ces figures correspond à la moyenne des variations dimensionnelles de trois éprouvettes. En ce qui concerne le gonflement des mortiers de ciment cendré, la moyenne des écart-types est égale à 0,08 mm/m.

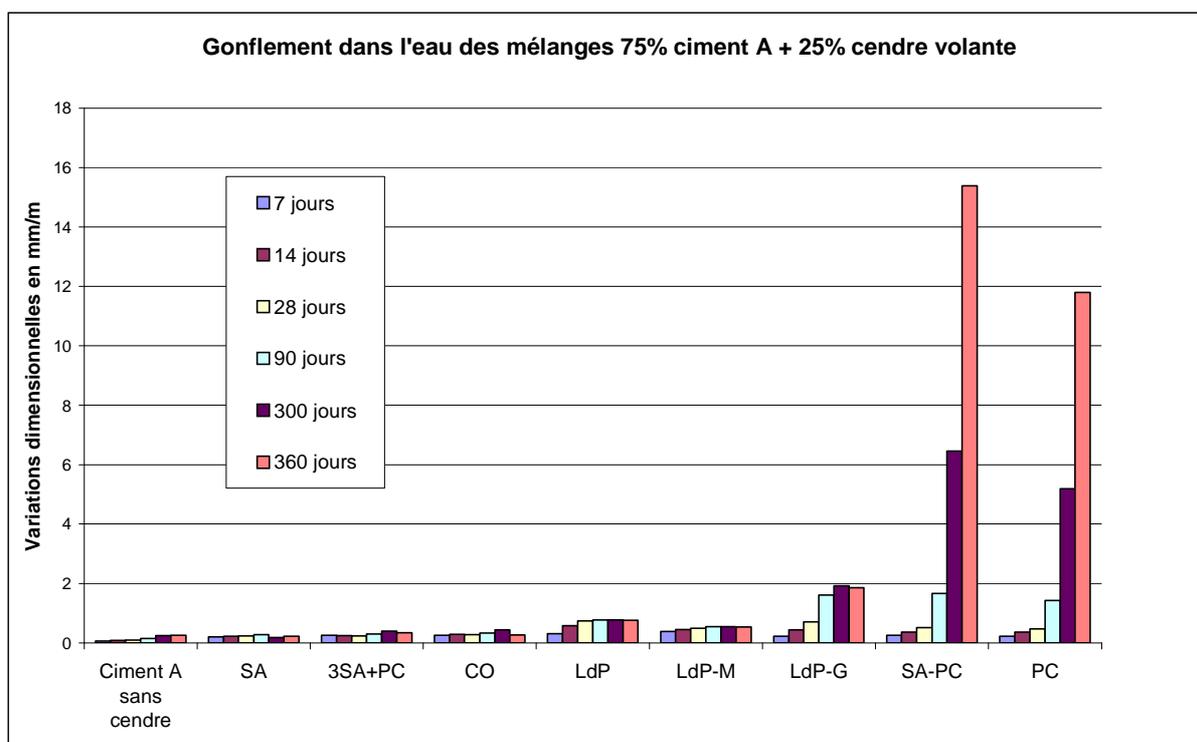


Figure 9 : Variations dimensionnelles dans l'eau des mortiers de 75% ciment A + 25% cendre volante

Les variations dimensionnelles des mélanges de ciment A et des cendres volantes SA, 3SA+PC et CO ne sont guère différentes de celles du ciment A. Ces cendres, faiblement sulfo-calciques ($R=0.28, 0.54$ et 0.78), peuvent donc rentrer dans la confection d'un ciment composé sans aucun risque. Par contre, les cendres les plus sulfo-calciques SA-PC et PC ($R=$

10.22 et 16.09) ne peuvent pas être utilisées de la sorte. Leurs variations dimensionnelles dépassent largement 1 mm/m.

Sur la figure 10 est représenté, à une plus grande échelle, le gonflement des mortiers les moins expansifs.

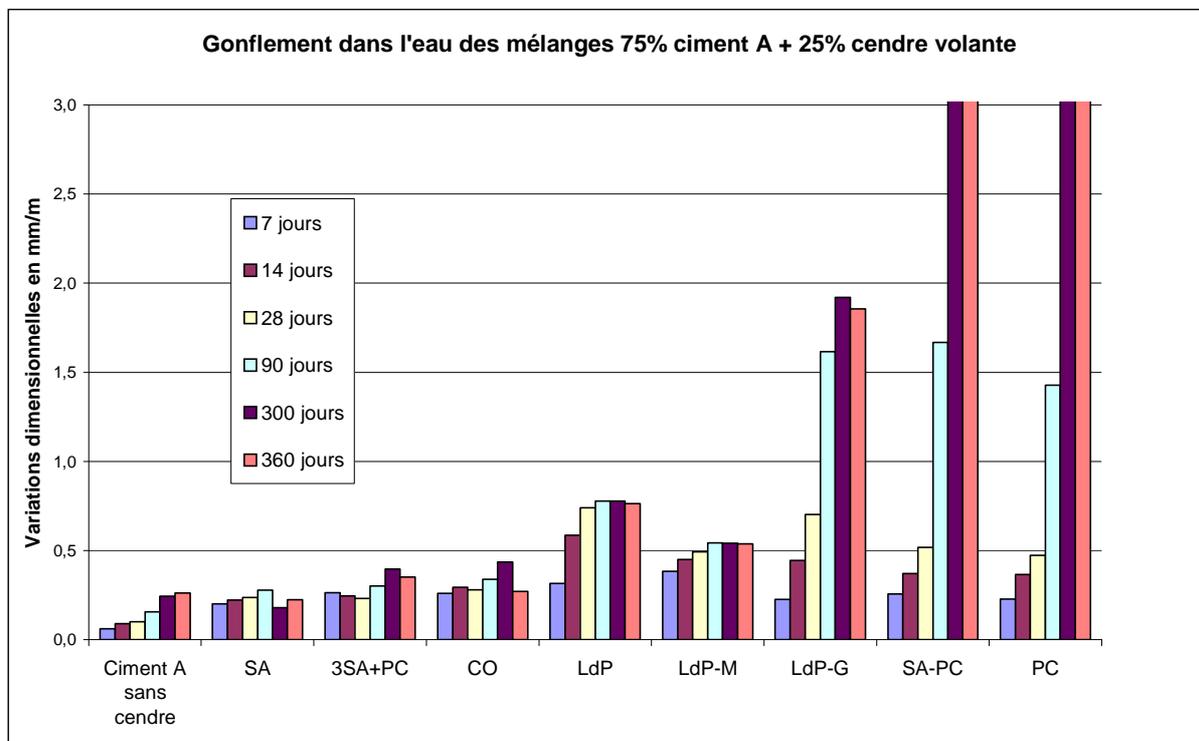


Figure 10 : Gonflement dans l’eau des mélanges de 75% ciment A + 25% cendre volante bis

Le mortier contenant le ciment A présente un gonflement dans l’eau de 300 $\mu\text{m}/\text{m}$ à l’échéance de 90 jours. **Nous allons considérer qu’un gonflement égal à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$, proche de 300 $\mu\text{m}/\text{m}$, ne fait encourir aucun risque de fissurations dans les ouvrages.** Cette valeur correspond à la moitié de celle, en valeur absolue, qui avait été fixée comme limite pour le retrait à l’air des ciments, avant l’apparition des normes européennes.

En conclusion, certaines cendres volantes LFC faiblement sulfo-calciques sont directement utilisables, en mélange avec du ciment, pour le génie civil. Un mortier de ciment composé contenant ces cendres, présente un gonflement dans l’eau inférieur à la limite de 0.5 mm/m.

Pour déterminer les causes du gonflement des mortiers de ciment composé et les comparer avec celles des mortiers de cendre, deux techniques d'analyse, la diffraction des rayons X et l'analyse thermodifférentielle, ont été utilisées pour suivre l'hydratation d'éprouvettes composées de 75% de ciment A et 25% de cendre volante.

L'analyse thermodifférentielle permet en plus de la caractérisation des phases minérales classiques (argiles, carbonates,...), la caractérisation de phases minérales hydratées ou carbonatées présentes sous forme de gels plus ou moins cristallisées, difficilement identifiables par diffraction des rayons X. Cette technique consiste à enregistrer à l'aide de thermocouple les différences de température entre l'échantillon et une référence, ces deux creusets étant chauffés en même temps. Les analyses ont été menées avec un appareil SETARAM couplé à un système d'acquisition de type Hewlett-Packard 34970. Une vitesse de montée en température de 5°C par minute a été choisie pour atteindre la température de 650°C. L'analyse thermodifférentielle est sensible à de multiples facteurs tels que la granulométrie, l'état de cristallinité des phases, la masse et le tassement de l'échantillon dans le creuset. Ainsi, en fonction des conditions opératoires ou de l'échantillon, les températures caractéristiques (pics endothermiques ou exothermiques) d'une phase peuvent varier de quelques à une dizaine de degrés. Par exemple, un degré de cristallinité plus élevé et une taille de grains plus grande élèvent généralement la température caractéristique du pic endothermique d'un hydrate. Aussi, afin de pouvoir comparer les phases de nos échantillons et les échantillons entre eux, des conditions opératoires identiques ont été reproduites pour chaque analyse. La masse d'échantillon introduite dans le creuset, ainsi que la méthode pour introduire la poudre dans les creusets, restent toujours les mêmes.

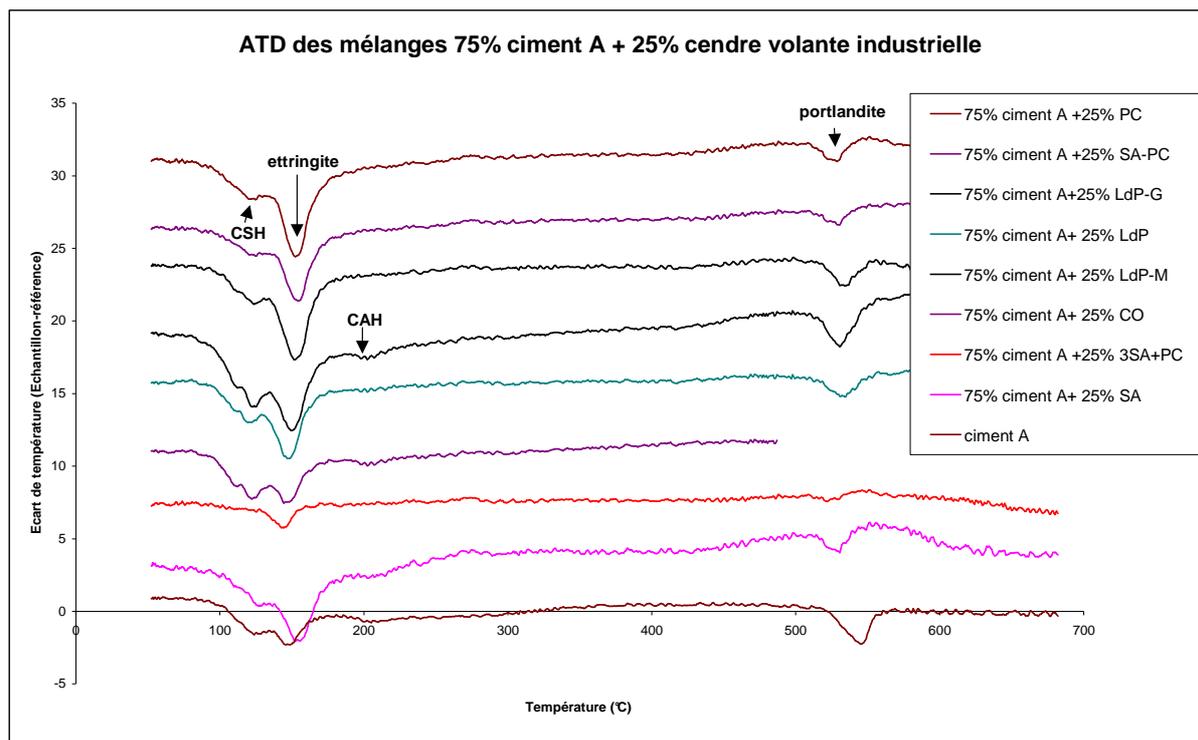
L'analyse thermique a servi à identifier les hydrates formés lors de l'hydratation des phases anhydres des cendres et des ciments. Dans d'autres cas, elle permet aussi de caractériser certaines réactions chimiques, telles que la transformation allotropique du quartz (à la température de 573 °C) ou bien la déshydroxylation des argiles suivie de leur recristallisation. Les hydrates sont identifiables sur les thermogrammes à l'aide des températures des pics endothermiques ou exothermiques correspondant à des réactions de déshydratation ou de décarbonatation. Les températures maximales correspondantes aux hydrates rencontrés sont regroupées dans le tableau 22.

Phases	Formule chimique	Température maximale (°C)	Température de début de réaction (°C)
ettringite	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	150-155	140
aluminat de calcium hydraté	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (« CAH »)	230-260	200
portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	510-550	510
gel silico-calcique	$\text{CaO}_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot y \cdot \text{H}_2\text{O}_z$ (« CSH »)	110-130	105-110

Tableau 22 : Température maximale (°C) correspondante à la déshydratation des hydrates rencontrés dans notre étude expérimentale

Les échantillons de cendre ou de ciment composé sont des mélanges complexes de multiples phases anhydres et hydratées. **Cette complexité rend délicate l'interprétation des thermogrammes.** C'est pourquoi, l'analyse thermique différentielle a été couplée avec la diffraction des rayons X.

En raison de la superposition de la température de déshydratation de l'ettringite avec celle d'autres hydrates, **l'analyse thermopondérale (ATG)**, même couplée avec l'analyse thermodifférentielle, ne permet pas une meilleure compréhension des phénomènes rencontrés. D'après S. Gomes [GOMES99], la perte de masse comprise entre 110°C et 450°C n'est pas exploitable car elle résulte de plusieurs hydrates, dont l'ettringite, qui présentent des pertes de masse continues jusqu'à la température de 450°C.



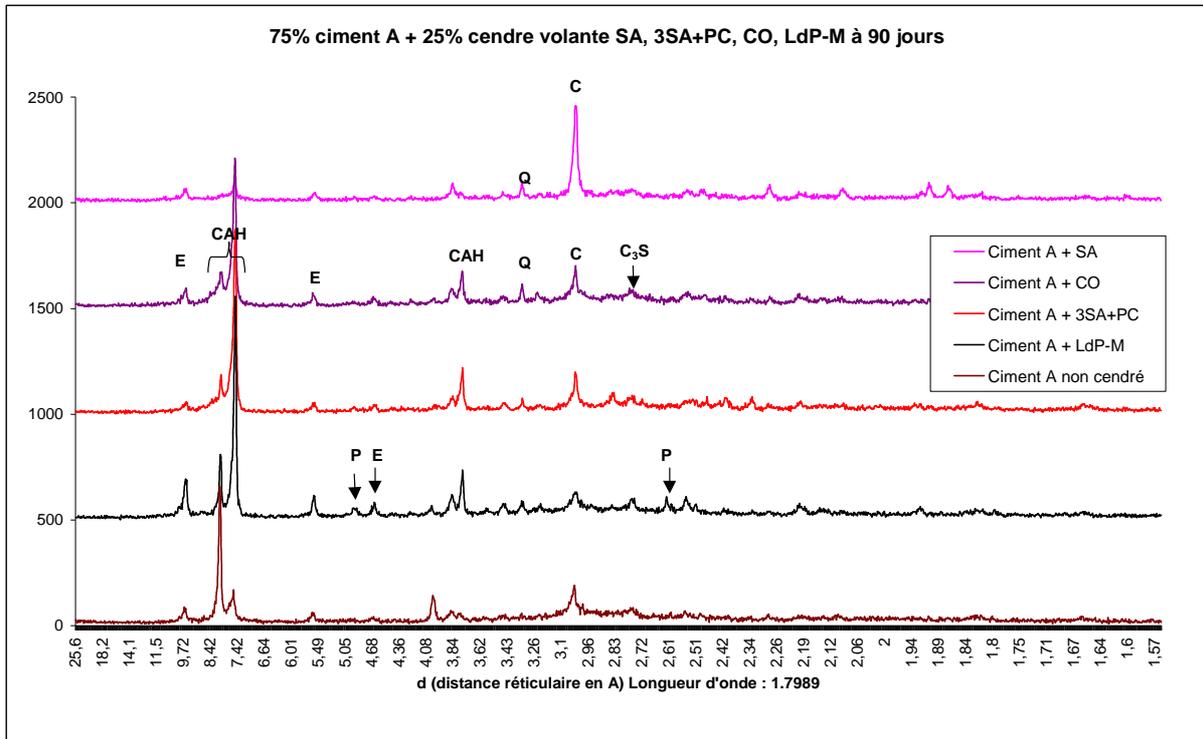
Analyse thermodifférentielle 1 : Mélanges 75% ciment A + 25% cendre volante industrielle

Dans chacune de ces analyses thermiques, quatre hydrates sont identifiés :

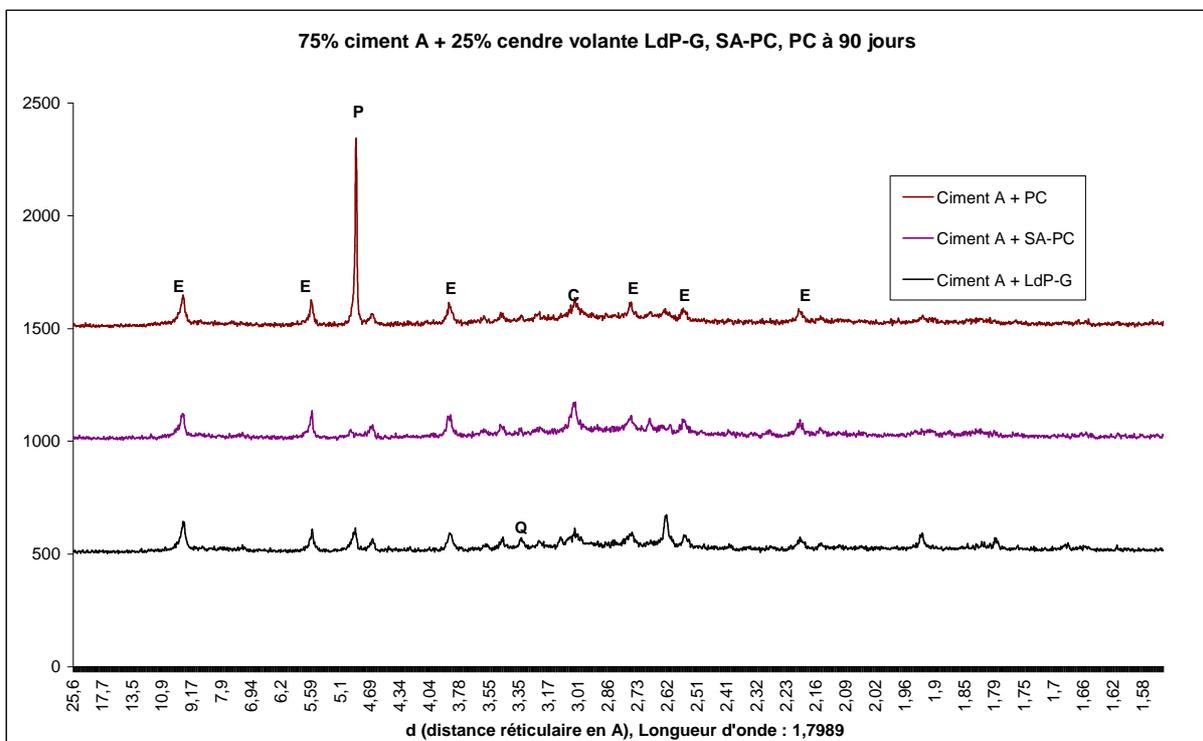
- Le premier pic endothermique, centré autour de 120°C, correspond au **gel silico-calcique hydraté**, nommé aussi « CSH ». Cette phase est responsable de la génération des résistances du ciment hydraté. On la retrouve dans tous les ciments composés.
- Le deuxième pic endothermique, à 150°C, résulte de la déshydratation de l'**ettringite**, responsable des gonflements dans les liants de cendre. Cette phase semble être en plus grande quantité lorsque la cendre devient sulfo-calcique.
- Entre 200 et 250°C, on distingue difficilement le pic endothermique correspondant aux aluminates de calcium hydratés.
- Le quatrième pic, autour de 550°C, est associé à la portlandite. Cet hydrate est très abondant dans les pâtes de ciment portland. On le retrouve d'ailleurs dans l'ensemble des ciments de l'étude.

Par analyse thermodifférentielle, trois principales phases ont été identifiées : portlandite, ettringite et gel silico-calcique. Ces résultats vont être comparés avec ceux de la diffraction des rayons X.

Les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X sont présentés dans les diffractogrammes 16 et 17 suivants.



Diffractogramme 16 : Mélanges 75% ciment A + 25% cendre volante (SA, CO, 3SA+PC, LdP-M)



Diffractogramme 17 : Mélanges 75% ciment A + 25% cendre volante (LdP-G, SA-PC, PC)

Les hydrates caractérisés par diffraction des rayons X sont les mêmes que ceux de l'analyse thermodifférentielle. On constate que les aluminates de calcium hydratés (annoté CAH) sont présents uniquement dans les mélanges de ciment et de cendre non expansifs (SA, CO, 3SA+PC, LdP-M).

La raie à 4.86 Å du mélange 75% ciment A + 25% PC est augmentée en intensité à cause d'une orientation préférentielle de la portlandite selon la direction (001). Les cristaux de portlandite se présentent sous la forme de plaquettes, cristallisant dans le groupe d'espace P-3m1, et donc facilement orientables. Le paramètre théorique suivant la direction c^* est 4.909Å. La méthode de préparation des échantillons est sûrement à l'origine de cette orientation.

L'étude dimensionnelle sur le gonflement dans l'eau des cendres, seules ou en mélange avec du ciment portland, mène à la conclusion que **le gonflement des cendres les plus sulfo-calciques constitue le principal frein à la valorisation de ce déchet.**

Une valeur de gonflement limite (500 $\mu\text{m/m}$) a été définie pour classer les cendres en deux catégories : les cendres directement utilisables pour la confection de ciment composé, et les autres.

Par ailleurs, l'analyse thermodifférentielle et la diffraction des rayons X ont confirmé que le gonflement observé est en relation avec la formation d'ettringite. La chaux vive ne semble pas jouer un rôle aussi déterminant que celui de l'ettringite dans le phénomène de gonflement.

En utilisant les cendres artificielles décrites dans le chapitre I, une étude paramétrique va être à présent menée. Elle se décomposera en deux parties. La première partie concernera l'influence de la composition chimique des cendres sur les variations dimensionnelles des mortiers de cendres ou de ciment composé. Et la deuxième partie déterminera l'influence de la minéralogie du ciment sur le gonflement des mortiers de ciments composés.

4. DETERMINATION DES PARAMETRES INFLUENCANT LE PHENOMENE DE GONFLEMENT

1. Composition chimique des cendres artificielles

Plusieurs cendres artificielles, dont les compositions chimiques sont représentatives de l'ensemble des compositions possibles, ont été confectionnées. Ces cendres sont composées de la cendre la plus sulfo-calciq (PC) et de la moins sulfo-calciq (SA). La confection de ces cendres artificielles est décrite dans le chapitre I, paragraphe II 2, à la page 34. Les proportions de ces mélanges de cendres ainsi que leur composition chimique sont reportées dans le tableau 23. Pour rendre compte de la composition chimique plus ou moins sulfo-calciq de la cendre, et dans le but de comparer facilement ces compositions avec celles des cendres étudiées dans la première partie, le ratio SO_3 / Al_2O_3 (R) a été réutilisé pour caractériser chacune d'entre elles.

Référence	m SA / m PC+ mSA (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	R : SO ₃ /Al ₂ O ₃
SA	0	4.88	1.85	48.37	33.54	16.07
N1	12.0	9.83	4.62	43.67	31.77	6.88
N2	31.5	14.58	8.56	37.98	26.14	3.05
N3	37.5	18.29	9.78	36.22	24.41	2.50
N4	44.0	20.27	11.09	34.32	22.53	2.00
N5	53.0	19.82	12.91	31.69	19.93	1.54
N7	57.5	20.92	13.82	30.38	18.63	1.35
N10	66.0	22.99	15.54	27.89	16.17	1.04
N11	69.5	23.86	16.26	26.86	15.15	0.93
N12	73.5	24.82	17.06	25.70	14.01	0.82
N13	77.5	25.79	17.87	24.53	12.85	0.72
N14	82.0	26.89	18.78	23.22	11.55	0.62
N15	87.0	28.11	19.79	21.76	10.11	0.51
N16	92.5	29.45	20.90	20.15	8.52	0.41
N17	95.5	30.18	21.51	19.27	7.65	0.36
PC	100	37.28	22.42	17.96	6.35	0.28

Tableau 23 : Composition chimique obtenue par le calcul des mélanges de cendre PC et SA des cendres artificielles

2. Influence de la nature de la cendre sur les variations dimensionnelles

1. Variations dimensionnelles et massiques des mortiers de cendres artificielles

Les variations dimensionnelles des mortiers de cendres volantes LFC, confectionnés sans ciment, sont dépendantes de la composition chimique des cendres. La relation entre le caractère sulfo-calciqye de la cendre et le gonflement dans l'eau va être à présent précisée.

Les mortiers sont composés de 1350g de sable, 450g de cendre et de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une consistance normale selon l'essai de la norme EN196-3. Les éprouvettes ont été conservées sept jours dans les moules, suivant le même protocole que celui utilisé précédemment (décrit à la page 63). Les gonflements observés sont présentés sur la figure 11. Ces gonflements s'accompagnent d'une augmentation de la masse des éprouvettes, reportée sur la figure 12.

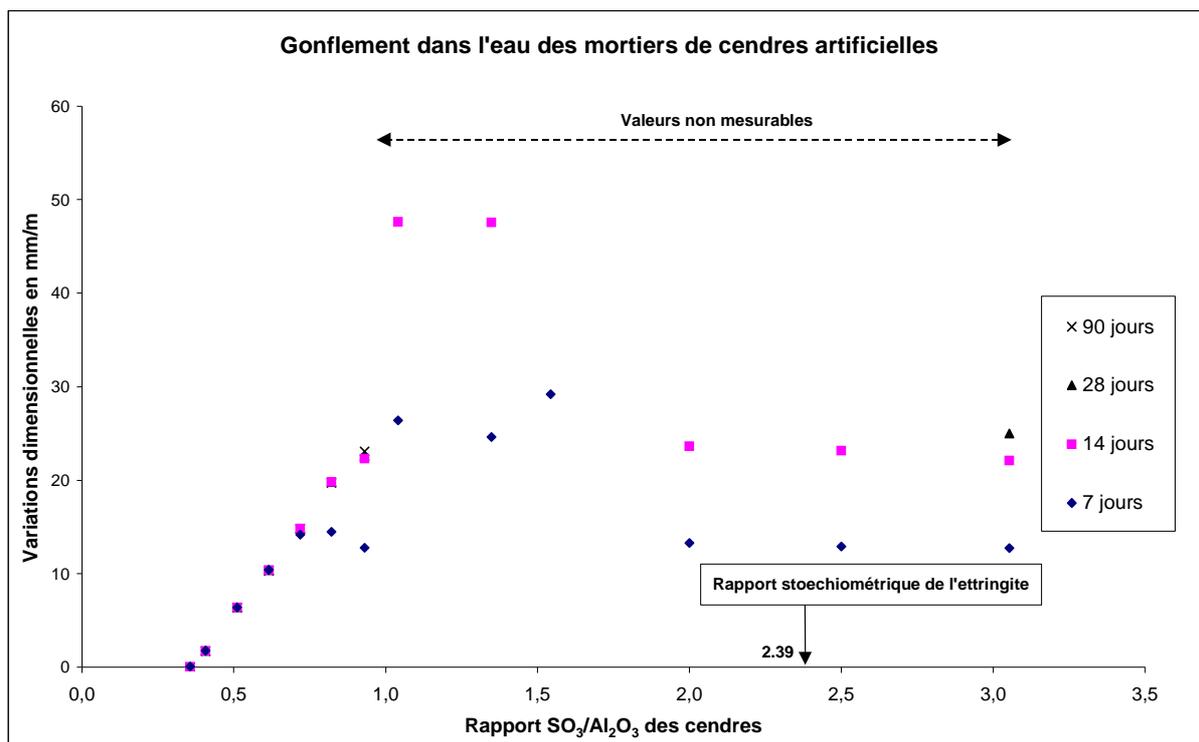


Figure 11 : Gonflement dans l'eau des mortiers de cendres artificielles

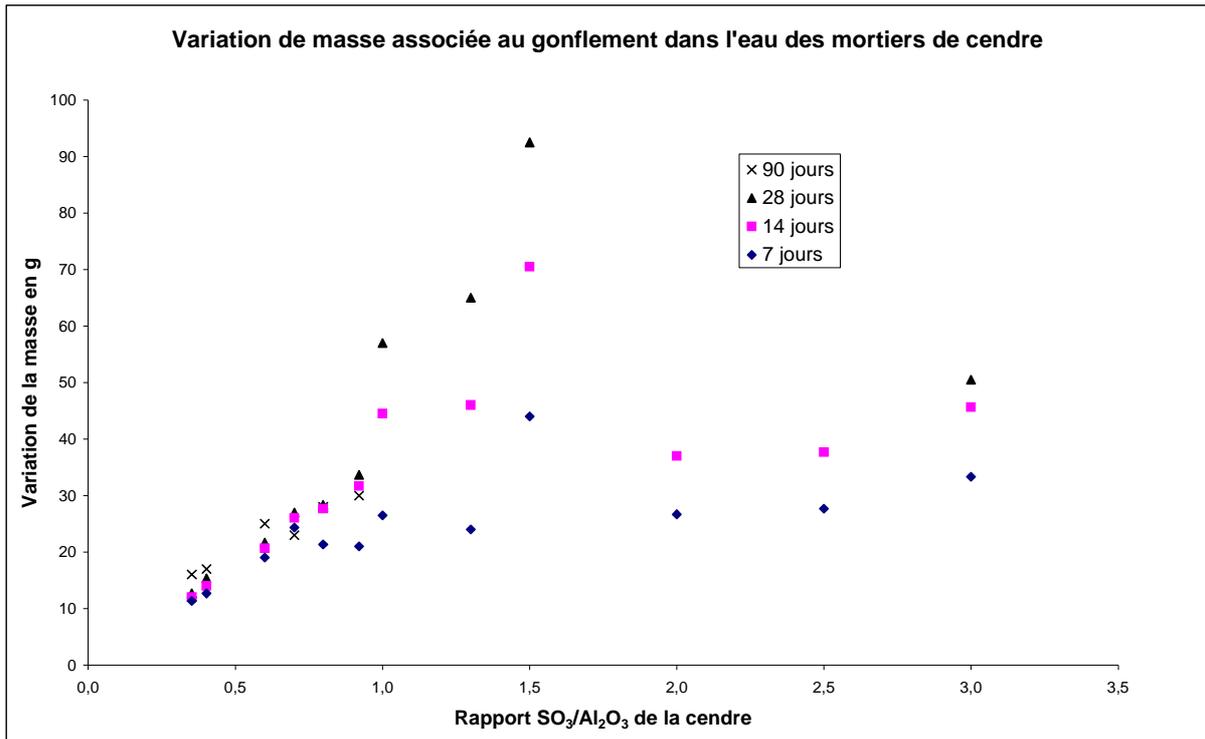


Figure 12 : Variations de masse liées au gonflement dans l'eau des mortiers de cendres artificielles

La comparaison de ces deux dernières figures démontre l'existence d'une relation entre variation dimensionnelle et variation de masse. Cette relation est représentée sur la figure 13.

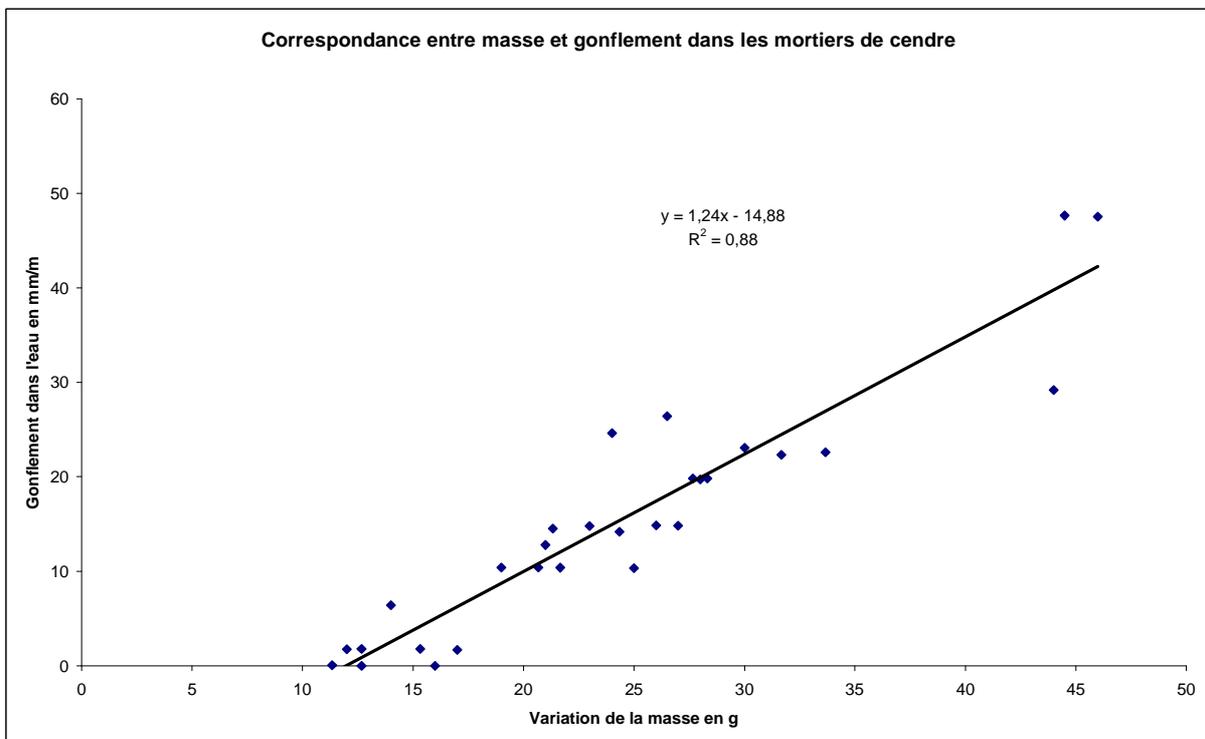


Figure 13 : Gonflement dans l'eau en fonction de la variation de masse des mortiers

D'après cette figure, le gonflement est en correspondance avec une augmentation de la masse des éprouvettes. **Cette relation suggère que le gonflement est proportionnel à la quantité d'ettringite formée. En effet, la cristallisation d'ettringite est consommatrice d'une importante quantité d'eau**, en raison des 26 molécules d'eau de sa composition chimique. A partir de la stœchiométrie de l'ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), nous pouvons déduire la masse d'eau nécessaire pour former l'ettringite correspondante à 1 g de SO_3 :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{26}{3} \times n(\text{SO}_3) \quad \text{et} \quad m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{26}{3} \times \frac{m(\text{SO}_3)}{M(\text{SO}_3)} \times M(\text{H}_2\text{O})$$

Avec m la masse en g, M la masse molaire en g par mole et n le nombre de moles.

On peut écrire aussi : $m(\text{H}_2\text{O}) = 1.95 m(\text{SO}_3)$. Un gramme de SO_3 nécessite donc 1.95g d'eau pour former 5,225g d'ettringite. La quantité d'eau nécessaire à la formation de l'ettringite est donc considérable puisqu'elle constitue 37% de son poids total. **La cristallisation d'ettringite conduit donc inévitablement à une variation de la masse des éprouvettes.** P Clastres [CLASTRES88] l'a mis aussi en évidence pour les ciments expansifs.

En ce qui concerne les variations dimensionnelles, comme pour les mortiers de cendre volante industrielle du chapitre précédent, **trois types de réactivité sont observés**, délimités par le rapport sulfate sur alumine de la cendre :

- Le gonflement des cendres de rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ **inférieur à 1** présente deux caractéristiques : une valeur finale du gonflement liée à la teneur en sulfate de la cendre et une durée du gonflement limitée, de l'ordre de sept jours.
- Après 28 jours, le gonflement des cendres de rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ **compris entre 1 et 2** sort des limites de mesure du rétractomètre (le gonflement maximal mesurable est 6 cm/m).
- Les cendres artificielles de rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ **supérieur à 2** semblent gonfler plus lentement que les cendres précédentes. La valeur du gonflement à 90 jours dépasse quand même la valeur maximale de gonflement observable au rétractomètre.

Le rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspondant au plus fort gonflement (environ 1.5) est inférieur à celui de l'ettringite (2.39). Cette différence peut être interprétée de plusieurs façons. L'hypothèse simple d'un problème de solubilité de l'anhydrite est contredite par la diffraction des rayons X. Cependant, il reste possible qu'une partie de l'ettringite cristallisée ne soit pas

expansive, ou bien que des ions sulfates soient adsorbés par le gel silico-calciq ue hydraté (CSH), comme l'ont montré R. Barbarulo, H Peycelon et S. Prenet [BARBARULO02]

Ces variations dimensionnelles vont être comparées avec celles des cendres volantes industrielles (figure 5 à la page 64) afin de vérifier leur cohérence.

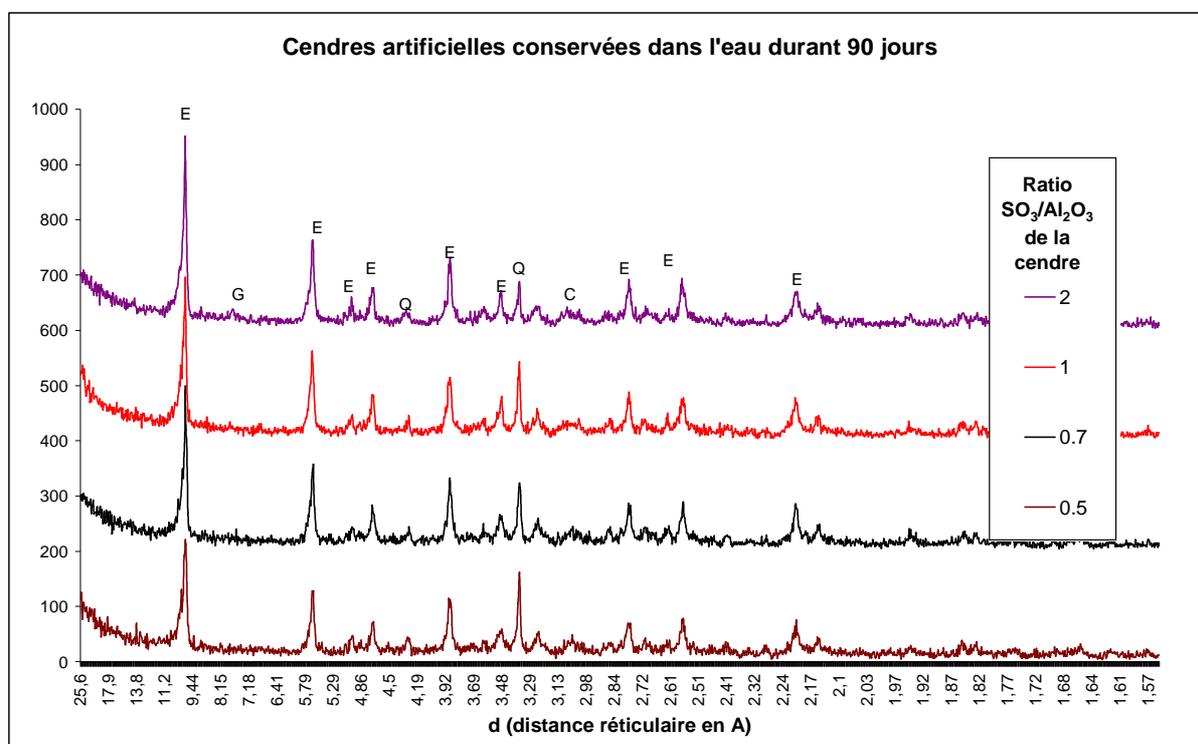
- Pour les cendres faiblement sulfo-calciq ues SA, SA-PC et CO, de rapport SO_3 / Al_2O_3 égal à 0.28, 0.54 et 0.78, le gonflement est limité ou nul. De plus, il n'y a plus de formation d'ettringite après le démoulage. L'absence de gonflement de la cendre CO, malgré son ratio R de 0.78, s'explique par sa composition chimique riche en titane (15%) et sa perte au feu supérieure aux deux premières cendres. L'analyse minéralogique menée au chapitre I a aussi montré qu'elle contenait moins d'anhydrite que la cendre SA.
- Pour les cendres LdP-M, LdP-G et LdP, contenant une part égale de fraction sulfo-calciq ue et silico-alumineuse et de rapport SO_3 / Al_2O_3 égal à 1.30, 1.32 et 1.92, le gonflement très important est à mettre en relation avec une formation continue d'ettringite.
- Pour les cendres SA-PC et PC, essentiellement composées d'anhydrite et de chaux vive, les rapports SO_3 / Al_2O_3 de 10.22 et 16.09 sont tels que la faible quantité d'alumine disponible conduit à une formation limitée d'ettringite. Après la consommation de toute l'alumine, le sulfate restant, sous forme d'anhydrite, devient du gypse. Le gonflement observé est donc faible.

Les variations dimensionnelles des cendres industrielles sont du même ordre de grandeur que celles des cendres artificielles. **Ces résultats valident donc la méthodologie expérimentale consistant à créer des cendres volantes LFC « artificielles » par mélange de deux cendres. De plus, le critère choisi pour créer les cendres artificielles, à savoir le rapport SO_3 / Al_2O_3 , est pertinent.**

Le rapport SO_3 / Al_2O_3 égal à 1 est une limite au dessus de laquelle la cendre gonfle sans modération, jusqu'à la destruction de l'éprouvette. **Pour tenter de comprendre la signification du rapport SO_3 / Al_2O_3 , les hydrates des cendres artificielles ont été identifiés.**

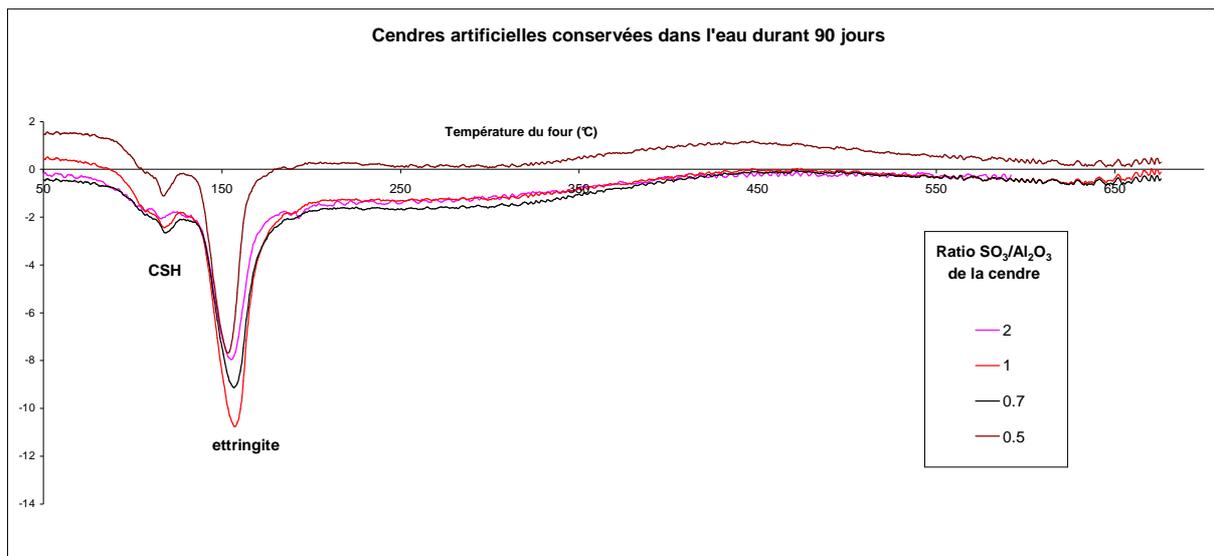
Dans cette étude, les échantillons sont préparés en mélangeant des cendres artificielles avec de l'eau. A plusieurs échéances, ces pâtes sont broyées au mortier, puis leurs réactions d'hydratation sont bloquées par déshydratation (utilisation d'éthanol et acétone) et séchage (étuve à 40°C). Les poudres ainsi obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X et analyse thermodifférentielle.

Le diffractogramme 18 compare les cendres artificielles hydratées de rapport 0.5, 0.7, 1 et 2 à l'échéance de 90 jours. Les conditions opératoires sont les mêmes pour les quatre cendres (préparation des échantillons et temps d'acquisition) afin de comparer l'intensité de leurs phases.



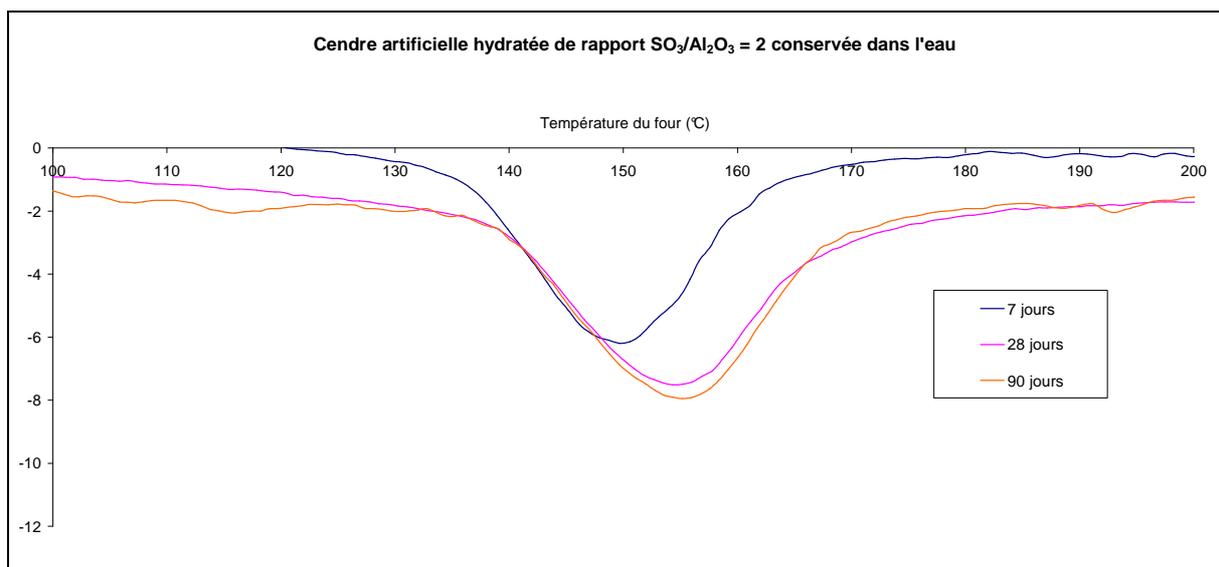
Diffractogramme 18 : Cendres artificielles (rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.5, 0.7, 1 et 2) conservées dans l'eau durant 90 jours

Dans les quatre cendres artificielles, **l'ettringite est le principal hydrate cristallisé**. Plus la cendre est sulfo-calcique et plus sa quantité semble augmenter. L'analyse thermique, va vérifier ce résultat et identifier les phases hydratées mal cristallisées.



Analyse thermodifférentielle 2 : Cendres artificielles hydratées conservées dans l'eau durant 90 jours

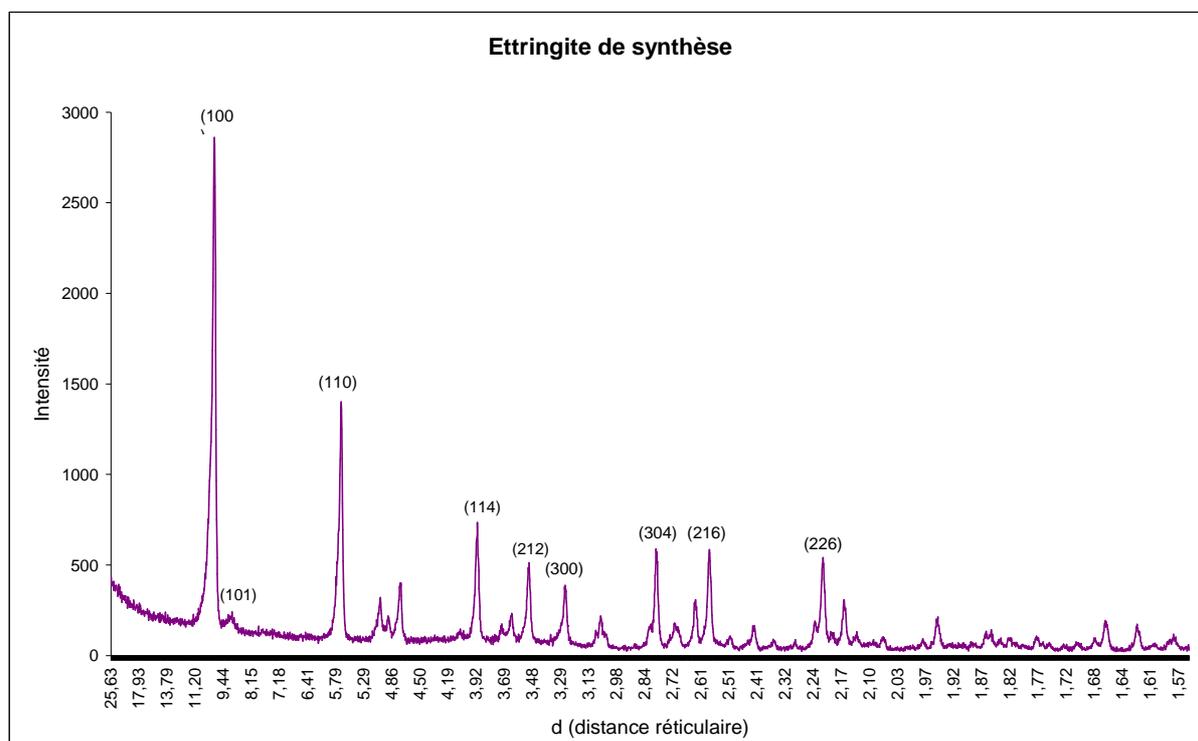
Le premier pic, situé vers 130°C, correspond à la déshydratation du gel silico-calcique hydraté (CSH) et le deuxième, centré autour de 150°C, est associé à la déshydratation de l'ettringite. Les hydrates caractérisés dans les quatre cendres sont les mêmes que ceux de la diffraction des rayons X (ettringite et gel silico-calcique hydraté). Dans l'analyse thermodifférentielle 3 sont représentés les pics endothermiques de l'ettringite pour la cendre de rapport SO_3/Al_2O_3 égal à 2 à plusieurs échéances (7, 28 et 90 jours)



Analyse thermodifférentielle 3 : Cendre artificielle hydratée ($SO_3/Al_2O_3=2$) conservée dans l'eau

La forme de ce pic évolue du septième au vingt-huitième jour. C'est une illustration des multiples facteurs qui limitent l'exploitation des résultats d'ATD. La température maximale de ce pic se déplace de 148 à 155°C et son aire augmente, ce qui pourrait signifier une modification de la taille, de la morphologie, du nombre de molécules d'eau associées ou de la quantité des cristaux d'ettringite.

Malgré les incertitudes liées aux conditions opératoires, l'hypothèse va être faite que l'aire du pic endothermique est en correspondance avec la quantité d'ettringite. La validité de cette hypothèse a été vérifiée en étalonnant une ettringite de synthèse. Pour cela, de l'ettringite pure a été synthétisée en mélangeant des sels de sulfate, d'alumine et de calcium en solution. La pureté de cette ettringite a été ensuite vérifiée par diffraction des rayons X (diffractogramme 19) avec un temps d'acquisition de 10 heures.



Diffractogramme 19 : Ettringite de synthèse

Des analyses thermodifférentielles de cette ettringite, seule et diluée plusieurs fois avec un minéral inerte (rutile, TiO_2) ont été effectuées. Pour les trois creusets du four d'analyse, nous avons reporté sur une même figure la masse d'ettringite dans le creuset en fonction de l'aire du pic endothermique résultant (figure 14). La droite obtenue indique qu'il existe **une bonne corrélation entre quantité d'ettringite et aire du pic endothermique**. Il est donc possible de comparer les variations de quantité d'ettringite entre les échantillons.

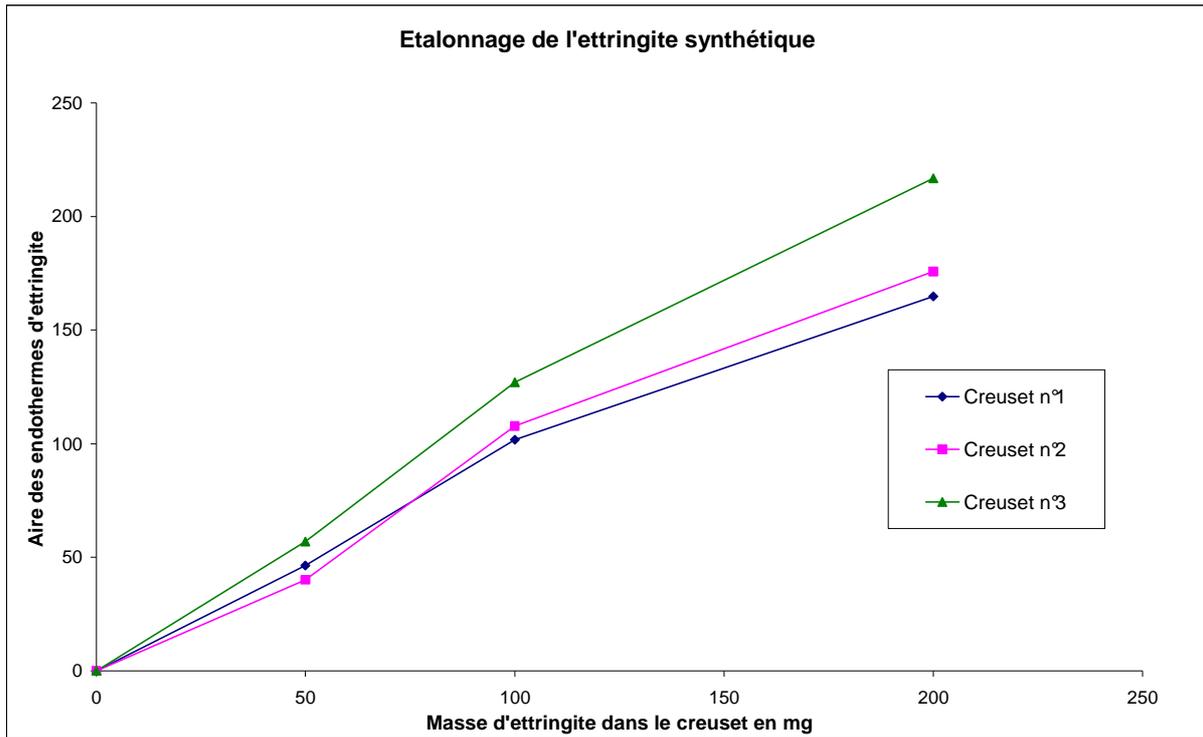


Figure 14 : Etalonnage de l'ettringite synthétique

Pour chaque thermogramme obtenu, l'aire du pic endothermique correspondant à l'ettringite a été déterminée et reportée sur la figure 15.

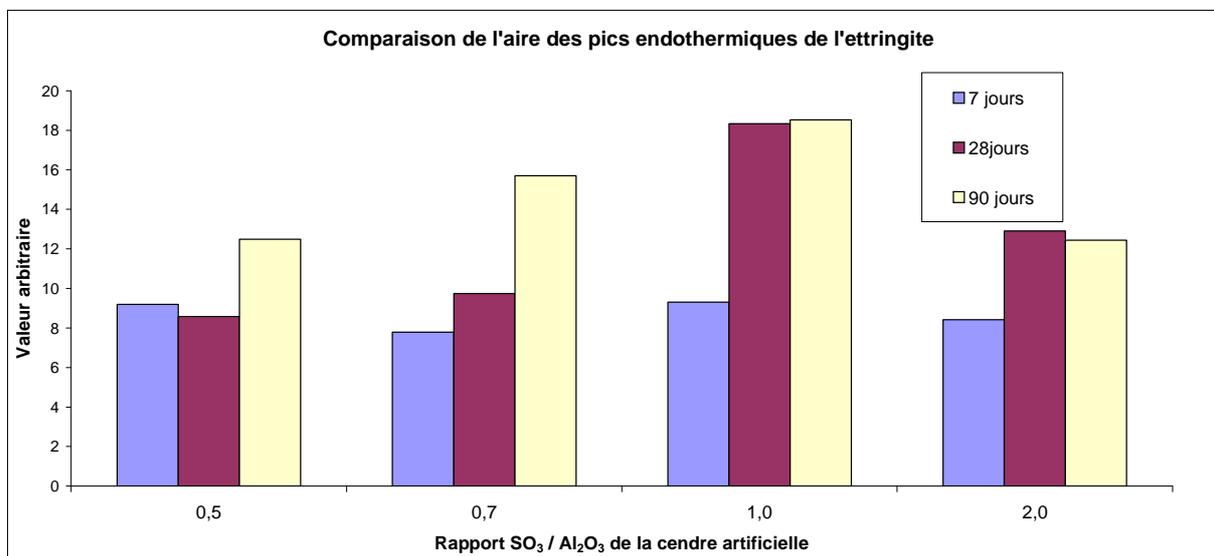


Figure 15 : Formation de l'ettringite dans les liants de cendre par ATD

L'évolution de ces pics endothermiques va être maintenant confrontée au gonflement dans l'eau des mortiers de cendre.

Au bout du septième jour, l'aire du pic endothermique dans les quatre cendres est la même. Pourtant, à cette échéance, le gonflement est deux fois plus intense entre une cendre de ratio $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 2 (13 mm/m) et une autre de ratio égal à 0.5 (6 mm/m).

A partir du vingt-huitième jour, pour les rapports de 0.5 et 0.7, bien que les mortiers ne gonflent plus, les aires du pic de déshydratation de l'ettringite évoluent.

A l'inverse, pour les cendres de rapport 1.0 et 2.0, l'aire du pic endothermique augmente du septième au vingt-huitième jour puis se stabilise, alors que pendant ce temps, le gonflement ne fait que croître.

En raison des multiples facteurs qui affectent l'ATD et malgré les précautions prises, l'augmentation de l'aire des pics ne semble donc pas montrer une corrélation avec le gonflement dans l'eau.

Au final, l'analyse thermodifférentielle et la diffraction des rayons X confirment que le gonflement dans l'eau des mortiers de cendre est en relation avec la formation d'ettringite. Cependant, ces deux techniques ne permettent pas de relier directement le gonflement dans l'eau et la quantité d'ettringite formée.

2. Variations dimensionnelles des mortiers de ciment composé contenant la cendre artificielle

La cendre artificielle et le ciment A vont être à présent mélangés pour confectionner un ciment composé. La proportion du mélange est de 75% de ciment A et 25% de cendre artificielle. La quantité de sulfate du ciment composé va augmenter proportionnellement à la quantité de sulfate contenu dans la cendre. L'objectif de ces mélanges est d'étudier l'influence de la composition chimique des ciments composés, et en particulier leur teneur en SO_3 , sur le gonflement dans l'eau.

Contrairement aux liants de cendre, l'ettringite formée dans les ciments composés dispose de deux sources d'approvisionnement en alumine et en sulfate. En effet, comme la cendre, le ciment contient du sulfate de calcium, sous forme de gypse ou d'anhydrite, et de l'alumine sous forme de C_3A et de C_4AF .

Précédemment, **le rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été choisi pour caractériser les cendres volantes. Pour les ciments composés, un nouveau paramètre va être utilisé, la teneur totale en SO_3 du mélange de ciment et de cendre.** Le choix de ne pas prendre en compte l'alumine est justifié par le fait que, comme il sera vu par la suite, la teneur en alumine totale du ciment n'est pas représentative de l'alumine disponible pour former l'ettringite.

Les gonflements dans l'eau au cours du temps, en fonction de la teneur en sulfate des ciments composés, sont présentés sur la figure 16.

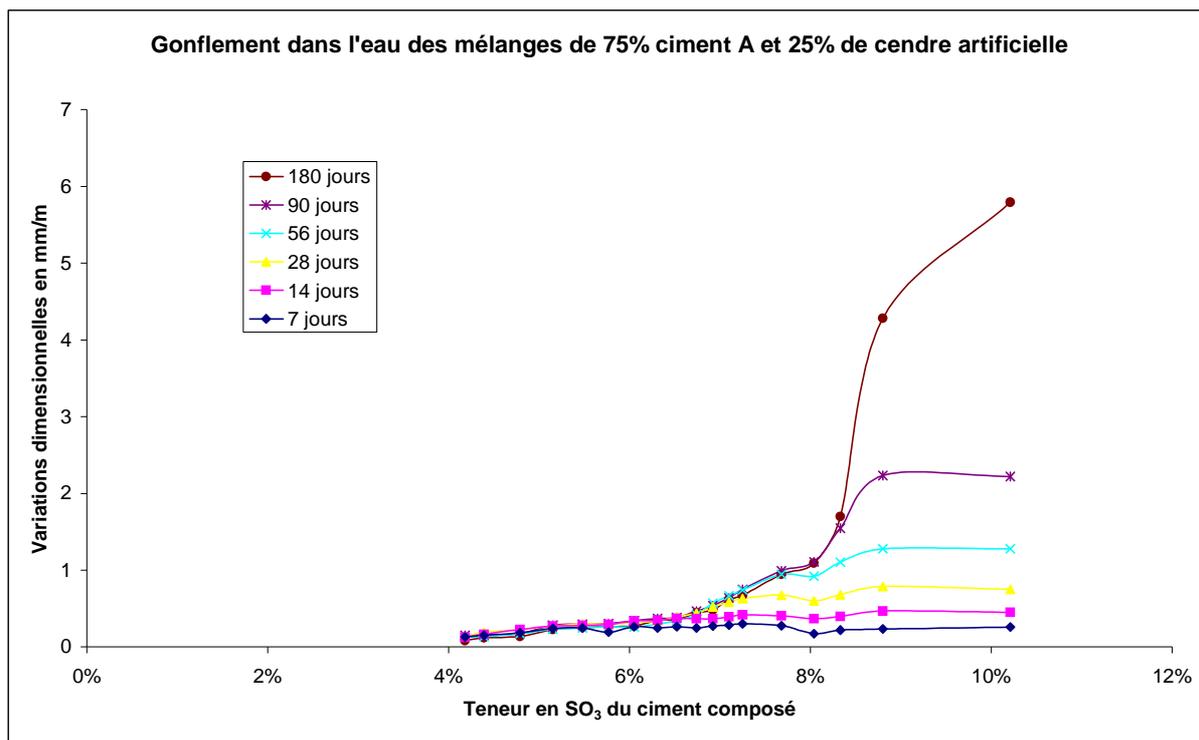


Figure 16 : Gonflement dans l’eau des mélanges de 75% ciment A + 25% cendre artificielle

D’après cette figure, le gonflement à 180 jours du ciment composé à 10% en SO₃ est de l’ordre de 6000 μm par mètre, ce qui est considérable. **La teneur en sulfate peut donc être considérée comme un critère majeur pour prévoir l’intensité du gonflement des mélanges composé de ciment A et de cendre artificielle.**

D’autant plus qu’à la différence des mortiers de cendre, on n’observe pas de seuil en SO₃ au dessus duquel le gonflement diminue. On peut en conclure que **les compositions chimiques de ces ciments composés sont telles que l’alumine est toujours en excès vis-à-vis de la stœchiométrie de l’ettringite.**

La figure 17 présente ces résultats à une plus grande échelle.

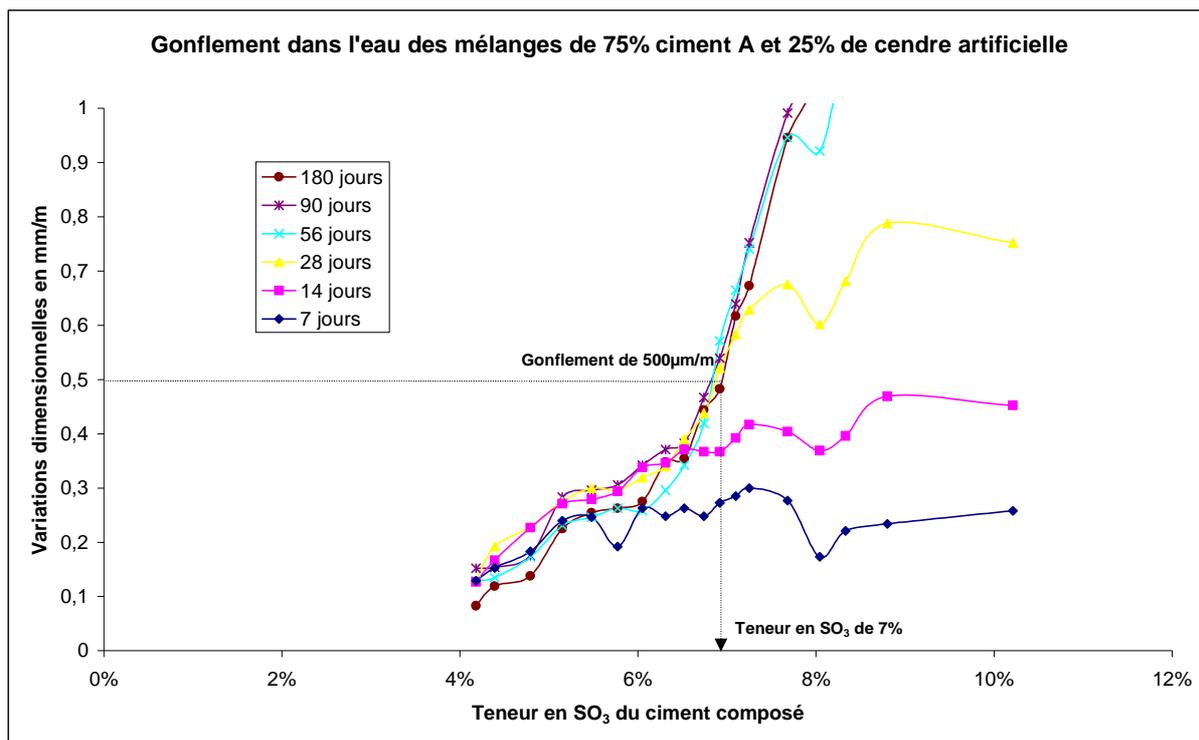


Figure 17 : Gonflement dans l'eau des mélanges de 75% ciment A + 25% cendre artificielle

Une teneur en SO₃ inférieure à 7%, garantit un gonflement dans l'eau inférieur ou égal à 500µm/m, conforme à la valeur limite que nous avons fixée. Au contraire, une teneur en sulfate supérieure à 9% provoque des désordres importants dans les mortiers confectionnés.

Sur la figure 18, où sont représentés les gonflements en fonction du temps de quelques ciments composés, le gonflement est continu dans le temps jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur maximale, dépendante de sa teneur en SO₃.

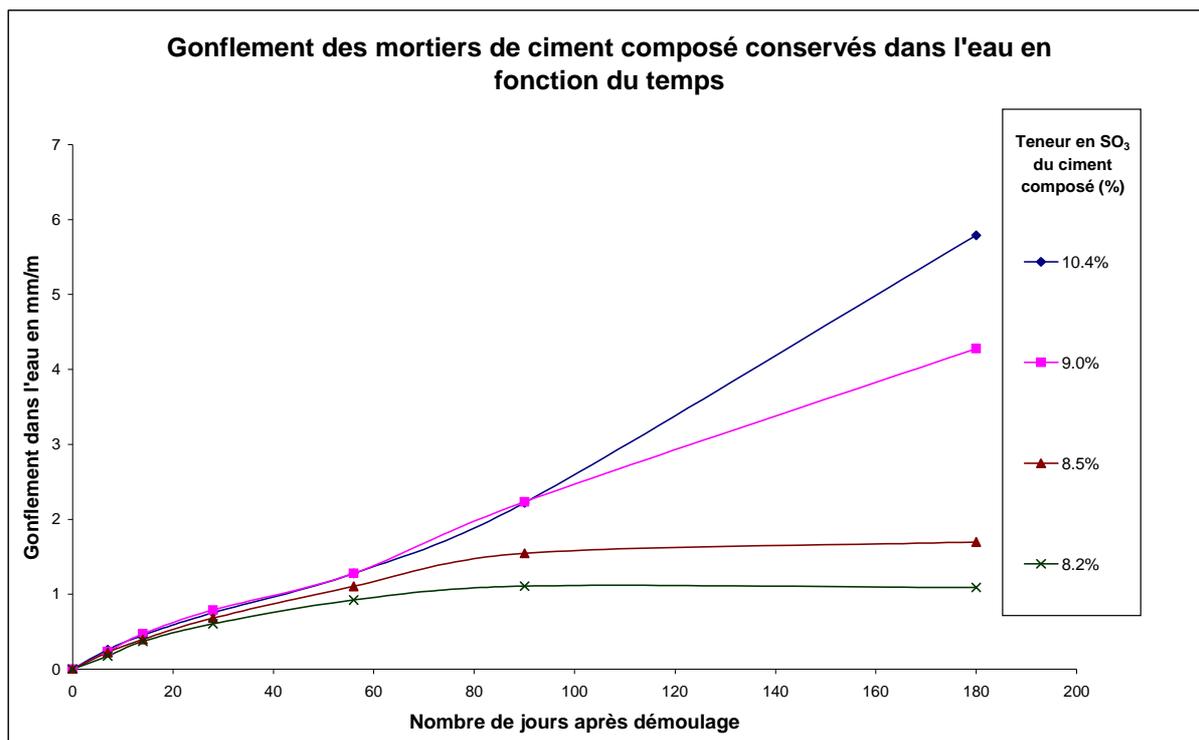


Figure 18 : Gonflement des ciments composés en fonction du temps et de leur teneur en SO₃ (8.2%, 8.5%, 9.0% et 10.4%)

Dans le cas des mortiers de cendre, les variations dimensionnelles sont accompagnées d'une variation de la masse des éprouvettes (sur la figure 13, page 81). Cette relation est moins prononcée dans le cas des mortiers de ciment composé, comme en témoignent les résultats reportés sur la figure 19. On peut faire l'hypothèse que le gonflement n'est pas suffisant pour qu'il y'ait une différence visible entre les variations de masse des mortiers gonflants et non gonflants. Les deux ciments (teneur en SO₃ de 9.0% et 10.4%) ont toutefois des gains de masse continus dans le temps en correspondance avec leurs gonflements.

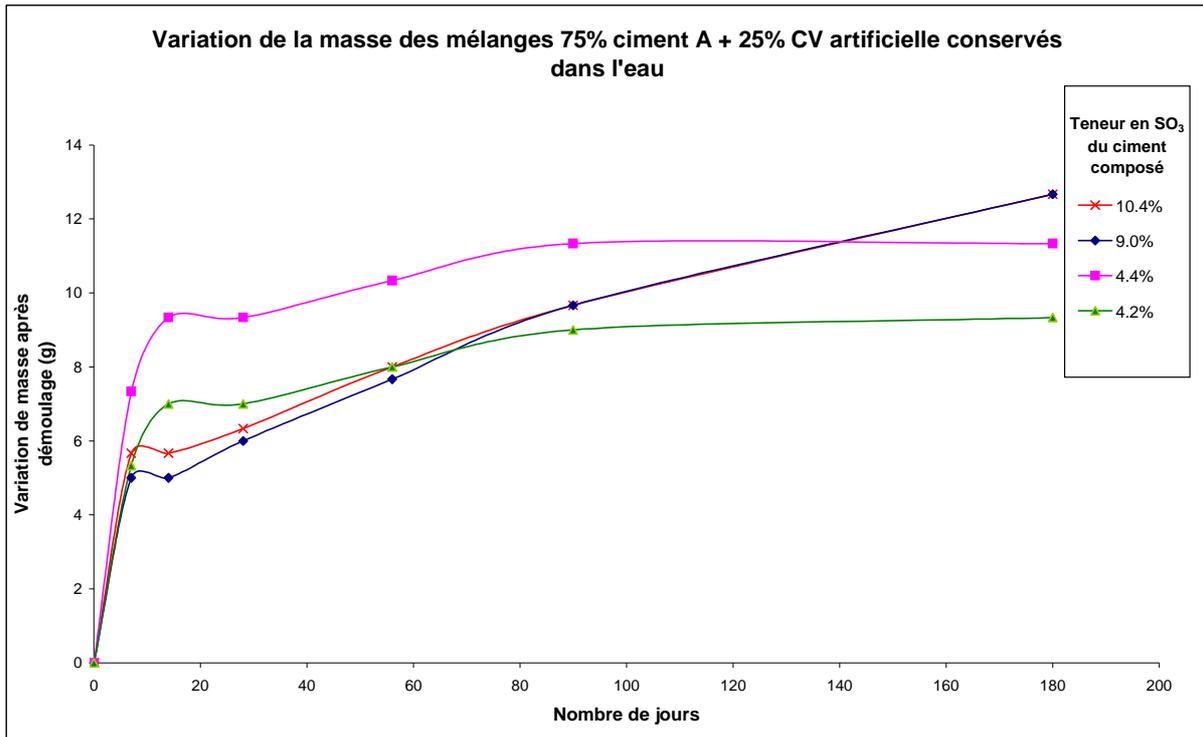


Figure 19 : Variation de la masse des ciments composés (SO₃ de 4.2%, 4.4, 9.0% et 10.4%)

Dans le but d'étudier la cinétique du gonflement, la durée du gonflement en fonction de la teneur en sulfate du liant pour plusieurs mélanges est reportée sur les figures 20 et 21.

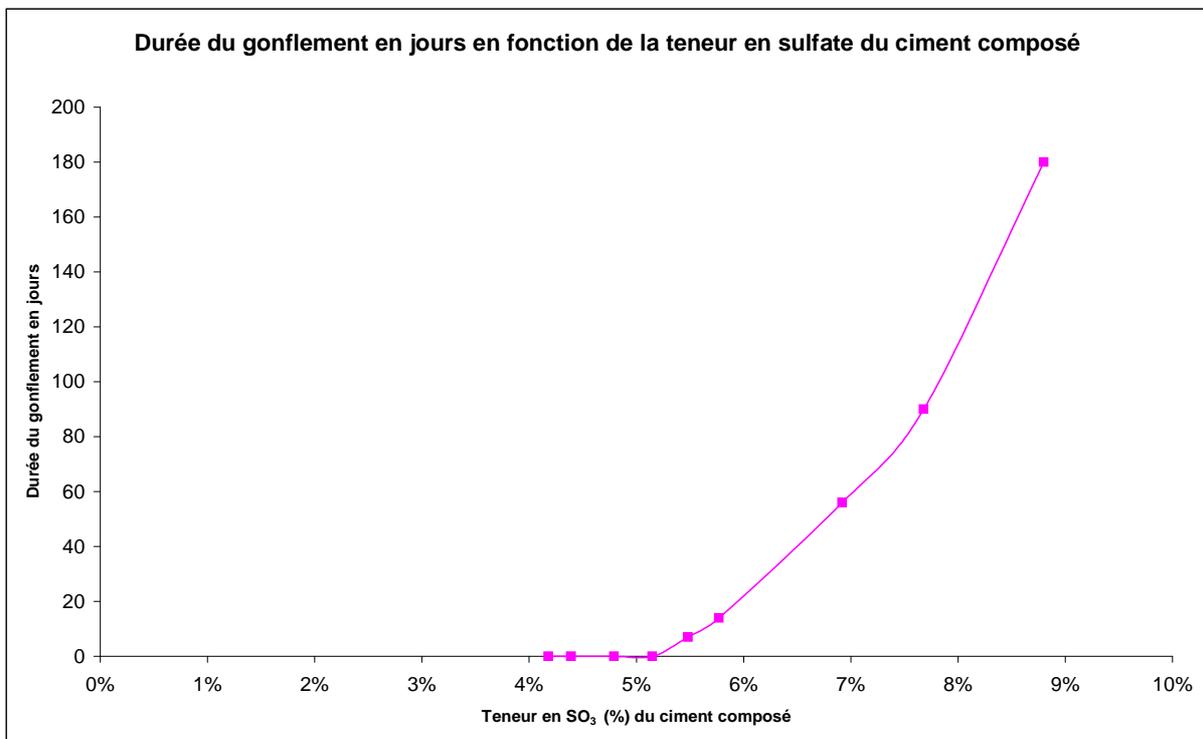


Figure 20 : Durée du gonflement des mélanges 75% ciment A + 25 % cendre artificielle

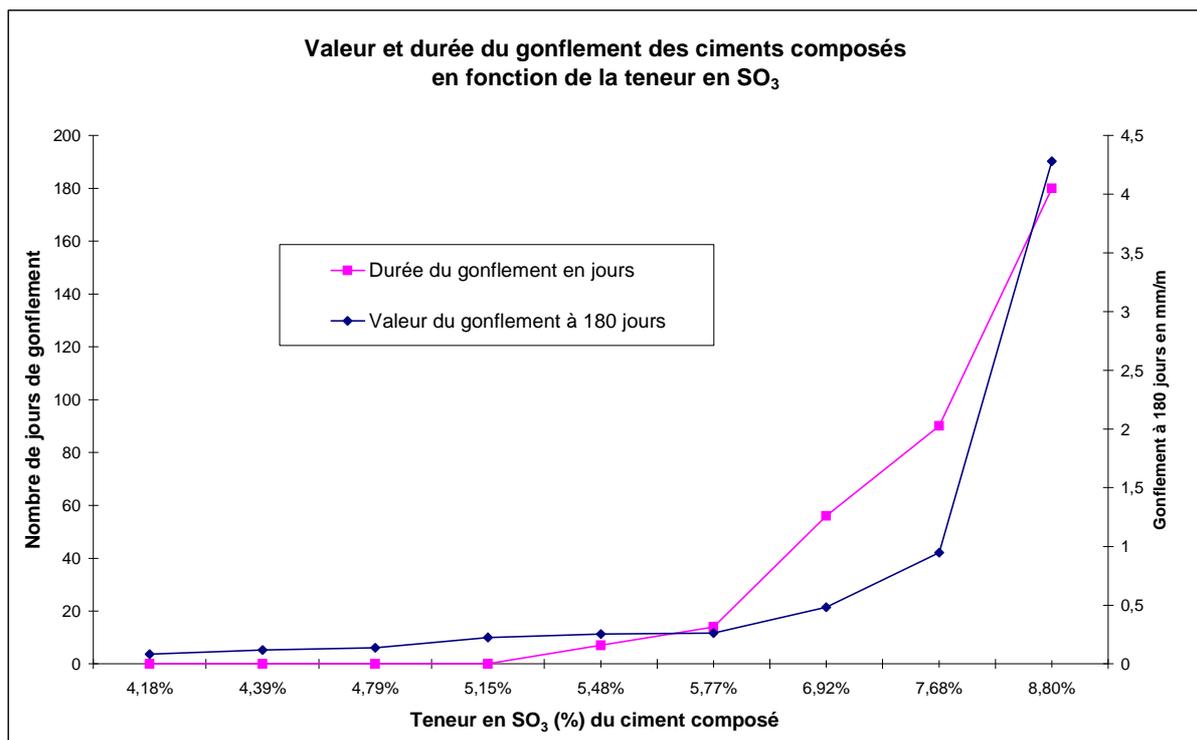


Figure 21 : Comparaison entre valeur et durée du gonflement dans l'eau

La vitesse du gonflement est constante jusqu'à la stabilisation des variations dimensionnelles, au terme d'une durée précise, dépendante de la teneur en sulfate du ciment cendré. Plus le mélange de ciment et de cendre est sulfaté et plus la durée du gonflement est longue. Ainsi, pour des teneurs en SO₃ supérieures à 7%, la durée du gonflement est supérieure à deux mois.

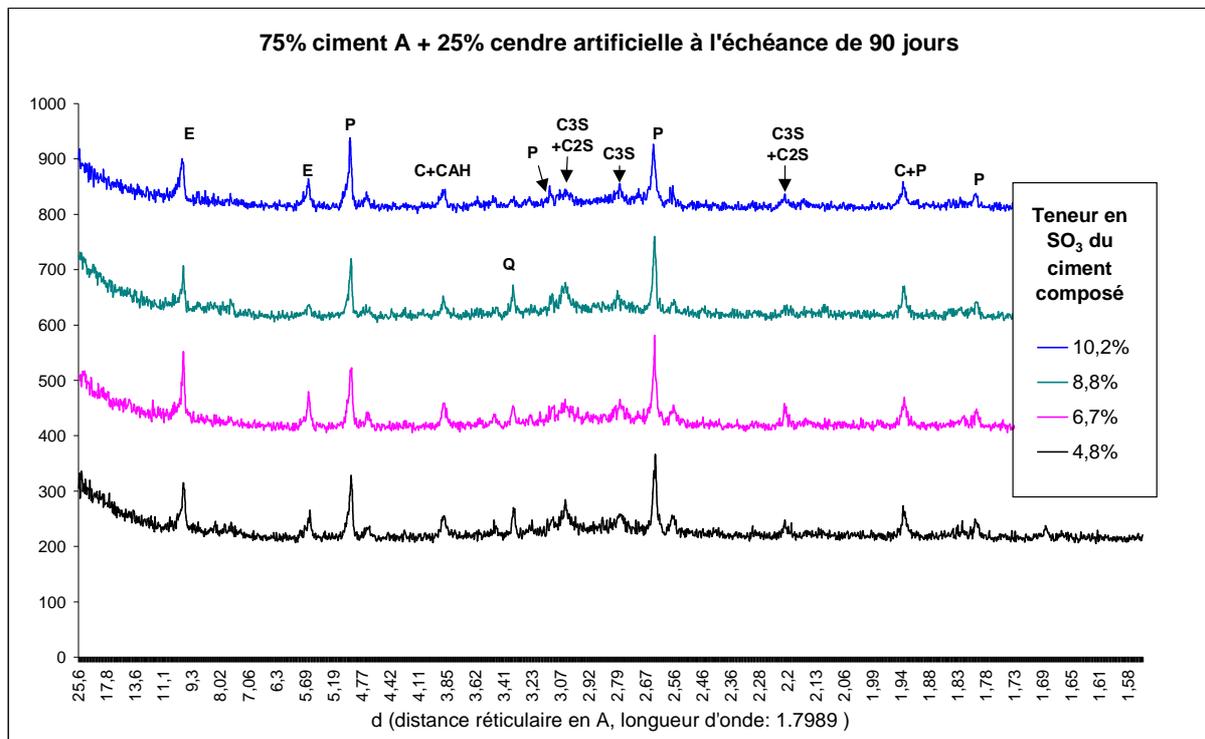
L'existence d'une cinétique de gonflement suggère qu'un des constituants de l'ettringite, en défaut, pilote sa cristallisation. Cependant, pour l'instant, pas assez d'éléments sont disponibles pour déterminer quel est ce constituant.

La relation, entre la durée et la valeur finale du gonflement, et la teneur en sulfate du ciment, indique clairement que la quantité d'ettringite cristallisée dépend directement de la teneur en SO₃ du ciment composé.

L'analyse thermodifférentielle et la diffraction des rayons X vont permettre l'identification des phases anhydres et hydratées des ciments composés, à plusieurs échéances (6, 24 heures et 7, 14, 28 et 90 jours) et pour plusieurs teneurs en sulfate (4.2%, 4.8%, 5.5%, 6.7%, 8.0%, 8.8% et 10.2%). Les résultats de ces analyses pour une échéance de 90 jours sont présentés ci-dessous. Les échantillons sont des poudres, confectionnées selon le protocole décrit à la page 84.

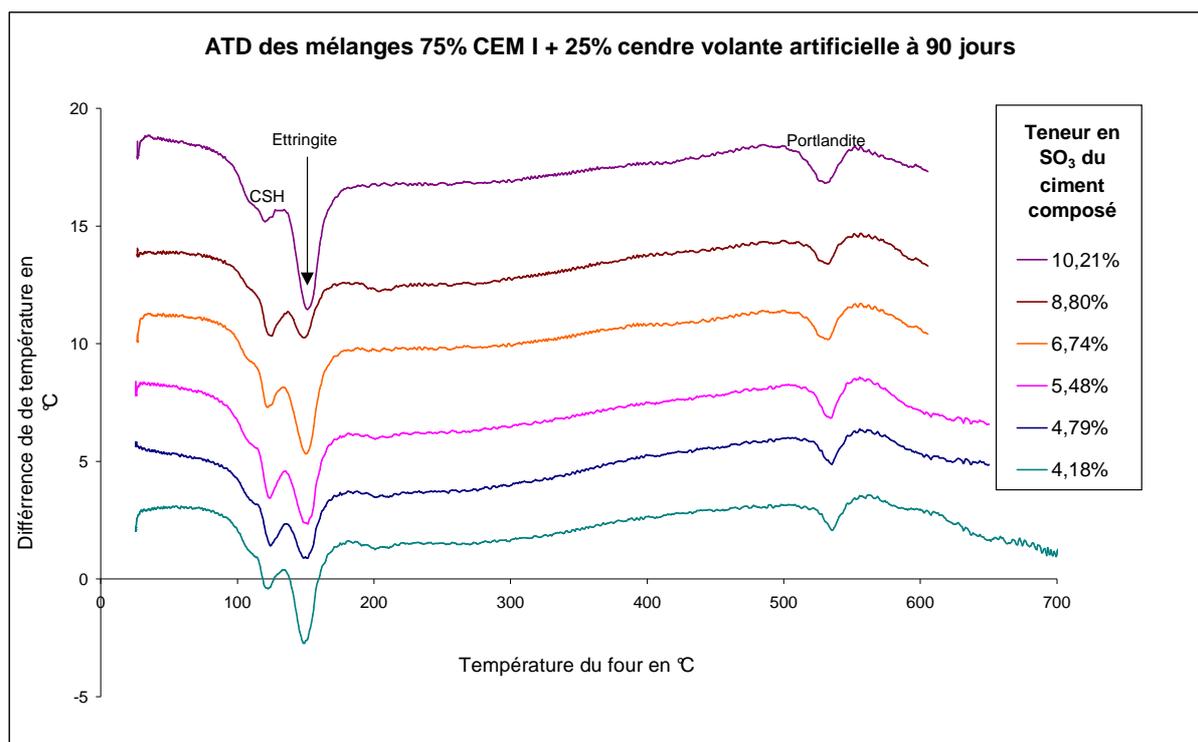
25% de cendre + 75% de CEM1				
rapport SO ₃ /Al ₂ O ₃ de la cendre	SO ₃ du ciment (%)	masse PC (g)	masse SA (g)	masse ciment A (g)
7	10.21	22.00	3.00	75.00
3	8.80	17.13	7.88	75.00
2	8.04	14.13	10.88	75.00
1.2	6.74	10.00	15.00	75.00
0.7	5.48	5.62	19.38	75.00
0.5	4.79	3.25	21.75	75.00
0.4	4.18	1.12	23.88	75.00

Tableau 24 : Formulation des ciments cendrés (75% ciment A + 25% cendre artificielle)



Diffractogramme 20 : Phases hydratées et anhydres des mélanges de ciment A et de cendre artificielle conservées dans l'eau durant 90 jours

Les principales phases hydratées cristallisées, identifiées par diffraction des rayons X, sont l'ettringite et la portlandite. Un dôme amorphe centré à 3 Ångströms suggère la présence de gel silico-calciue hydraté. Sa présence va être vérifiée par une analyse thermodifférentielle.



Analyse thermodifférentielle 4 : Phases hydratées des mélanges de ciment A et de cendre artificielle conservées dans l'eau durant 90 jours

L'analyse thermodifférentielle confirme la présence d'ettringite, de gel silico-calcique et de portlandite dans tous les échantillons de ciment composé.

L'analyse thermodifférentielle et la diffraction des rayons X vérifient que le gonflement dans l'eau, observé dans les mortiers de cendre et de ciment composé, est causé par une formation d'ettringite.

Cependant, les techniques de caractérisation employées sont qualitatives et il est probable qu'elles ne sont pas suffisantes pour observer une relation de proportionnalité entre le gonflement observé et la quantité d'ettringite formée.

Ce problème a déjà été évoqué lors d'une école thématique du CNRS et de l'ATILH [ATILH04] par M. Moranville et D. Damidot. Selon eux et en guise de conclusion de l'étude microstructurale, « Le taux d'expansion n'est généralement pas proportionnel à la quantité d'ettringite déterminée par les méthodes classiques (DRX, ATD...) Ceci laisse penser que des mécanismes supplémentaires doivent intervenir ».

3. Influence de la nature du ciment sur les variations dimensionnelles

Cette partie concerne l'influence de la nature minéralogique du ciment sur le phénomène de gonflement des mélanges de ciment et de cendre. Elle s'intéresse particulièrement à l'alumine et au sulfate à partir desquels se forme l'ettringite.

Le **sulfate de calcium** est ajouté au clinker par le cimentier afin de réguler la prise du ciment. Son rôle se situe donc dans les premières heures de l'hydratation, à la suite du gâchage du ciment anhydre. La solubilité du gypse, de l'anhydrite ou de la bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) est donc très importante. C'est pour cette raison que la teneur en sulfate du ciment est à prendre en compte pour caractériser un ciment composé vis-à-vis de la quantité d'ettringite qu'il peut former.

L'alumine du ciment portland est sous deux formes cristallines. **La première, le C_3A , est la plus réactive.** Cette phase se solubilise dès les premières minutes de l'hydratation. Dans la littérature [BARON96], la teneur en C_3A est un indicateur de la vulnérabilité d'un ciment aux attaques sulfatiques externe. En effet dans ce cas, les hydrates du C_3A se combinent avec des ions sulfates venus de l'extérieur pour former une ettringite secondaire conduisant à l'apparition de fissures dans le matériau. Ainsi, dans un ciment pauvre en C_3A , les ions sulfates ne trouvent pas suffisamment d'alumine réactive pour former de l'ettringite expansive.

La deuxième phase alumineuse du ciment est le **C_4AF** . Cette phase se distingue du C_3A par une cinétique de solubilisation beaucoup plus faible. La teneur en C_4AF n'est pas à prendre en considération pour juger de la durabilité d'un ciment soumis à un environnement riche en sulfate. Dans cette étude, le gonflement dans l'eau est un phénomène lent, pouvant durer plusieurs mois. Il démarre dès le démoulage, lorsque les éprouvettes sont plongées dans l'eau. **C'est pourquoi, nous avons cherché à savoir si la forme minéralogique où s'exprime l'alumine du ciment joue un rôle dans les gonflements de cette étude.**

Jusqu'à présent, le ciment choisi pour l'étude expérimentale se caractérise par une teneur élevée en alumine et en C_3A afin d'obtenir les valeurs de gonflement les plus élevées possibles.

Nous allons maintenant comparer les gonflements obtenus avec le ciment A avec deux autres ciments portland, que nous avons nommé ciments B et C.

La teneur en C_3A du ciment B est considérée comme moyenne vis-à-vis des ciments commercialisés en France. En ce qui concerne le ciment C, la teneur en C_3A est presque nulle. Il s'agit d'un ciment spécifique, pour travaux en eau à haute teneur en sulfate tel que le préconise la norme XP P15-319 de septembre 1995. Le tableau 25 compare les valeurs d'alumine, de sulfate, de C_3A et de C_4AF des trois ciments.

	Teneur en C_3A (%)	Teneur en C_4AF (%)	Teneur en Al_2O_3 (%)	Teneur en SO_3 (%)
ciment A	10.80	6.90	5.50	3.02
ciment B	7.50	8.40	4.60	3.40
ciment C	0.38	14.60	3.16	2.71

Tableau 25 : Comparaison des teneurs en C_3A et en Al_2O_3 des ciments A, B et C

Les caractéristiques des ciments A, B et C sont reportées dans le tableau 26. Les trois ciments de l'étude ont été l'objet d'une étude minéralogique visant à caractériser les phases C_3A et C_4AF . Cette étude minéralogique est reportée dans les annexes, à la partie 5) « Etude minéralogique des ciments A, B et C » à la page 169.

Constituants du ciment			
	Ciment A	Ciment B	Ciment C
Clinker (%)	96	100	97
Calcaire (%)	3.4	0	0
Filler (%)	0.6	0	3
Gypse (%)	3	5	4

Caractéristiques chimiques (%)			
SiO_2	19.9	20.80	21.0
Al_2O_3	5.50	4.60	3.16
Fe_2O_3	2.34	2.80	4.77
CaO	63.89	64.40	64.7
MgO	2.48	1.40	0.65
K_2O	0.74	0.85	0.75
Na_2O	0.10	0.08	0.19
SO_3	3.02	3.40	2.71

Teneurs en C ₃ A et C ₄ AF (%)			
C ₃ A	10.8	7.5	0.38
C ₄ AF	6.9	8.4	14.6

Caractéristiques physiques et mécaniques			
Résistances à la compression 2 jours (MPa)	33.6	32.0	31.8
Résistances à la compression 28 jours (MPa)	62.3	62.0	64.6
Retrait à 28 jours sur mortier (µm/m)	629	600	513
Début de prise (min)	160	150	157
Stabilité (mm)	1.1	1.0	1.1
Masse volumique (g/cm ³)	3.15	3.16	3.19
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	3588	3400	3510
Q12h (J/g)	227	245	164
Q41h (J/g)	339	350	287

Tableau 26 : Caractéristiques du ciment A, B et C

Avant de comparer les variations dimensionnelles de ces trois ciments, **le rôle du C₃A et du C₄AF dans le gonflement ettringitique de nos mélanges va être éclairci.**

Dans ce but, deux ciments spécifiques ont été élaborés, composés du ciment C à teneur nulle en C₃A, mélangé à du C₃A ou du C₄AF de synthèse. La composition de ces mélanges a été choisie de telle sorte que la teneur en Al₂O₃ soit toujours la même, égale à celle du ciment A. Ainsi, les trois ciments (ciment A, ciments « recomposés » C+C₃A et C+C₄AF) ont la même teneur en Al₂O₃ mais des compositions minéralogiques très différentes comme le montrent les tableaux 27 et 28 .

Référence	mélange	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)
ciment C		21.00	3.16	4.77	64.70	0.65	0.75	0.19	2.71
ciment A		19.93	5.50	2.34	65.89	2.48	0.74	0.10	3.02
C+C ₃ A	93.2% ciment C + 6.8% C ₃ A	19.57	5.51	4.45	64.53	0.61	0.70	0.18	2.53
C+C ₄ AF	87% Ciment C + 13% C ₄ AF	18.26	5.49	8.44	62.27	0.57	0.65	0.17	2.36

Tableau 27 : Composition chimique calculée des mélanges de ciment C, de C₃A et de C₄AF

Référence	% C ₃ A	%C ₄ AF
ciment C	0.4	14.6
ciment A	10.8	6.9
C+C ₃ A	6.7	13.7
C+C ₄ AF	0.3	24.5

Tableau 28 : Teneurs en C₃A et C₄AF des mélanges de ciment C, de C₃A et de C₄AF

La cendre sulfo-calciue PC est ajoutée à ces ciments, à hauteur de 25% de cendre et 75% de ciment, dans le but de confectionner puis de mesurer le gonflement de mortiers conservés dans l'eau. Les variations dimensionnelles de ces mortiers sont reportées sur la figure 22.

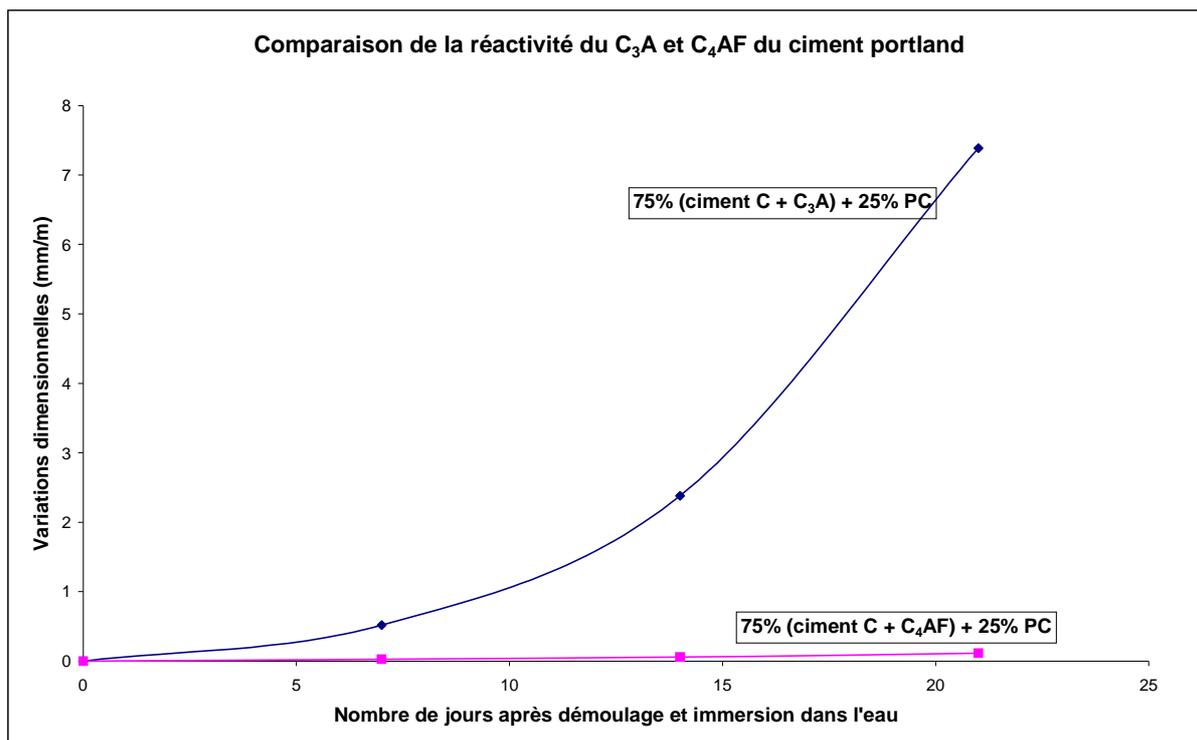


Figure 22 : Comparaison des variations dimensionnelles sur mortier des ciments C+C₃A et C+C₄AF mélangés à la cendre PC.

Les variations dimensionnelles reportées sur la figure 22 indiquent clairement que **dans le ciment, le C₃A est responsable de l'essentiel du gonflement ettringitique**. En comparaison, l'action du C₄AF est beaucoup plus faible et lente.

Cette conclusion est similaire à celle d'Annabella Tassart [TASSART98] qui a comparé le gonflement dans l'eau d'une cendre sulfo-calciqque LFC mélangée à deux ciments, l'un contenant beaucoup de C₃A et l'autre n'en contenant pas.

Le ciment composé de ciment A et de cendre PC présente un gonflement dans l'eau de 6 mm/m à l'échéance de 90 jours. La comparaison de ce gonflement avec celui associé au mélange du ciment C+C₃A et de la cendre PC suggère que le C₃A synthétique provoque un gonflement beaucoup plus rapide et fort que le C₃A contenu dans les ciments commercialisés.

L'influence de la teneur en C₃A du ciment va être maintenant étudiée, en comparant les variations dimensionnelles des ciments A, B et C en mélange avec plusieurs cendres artificielles pour différentes teneurs en SO₃.

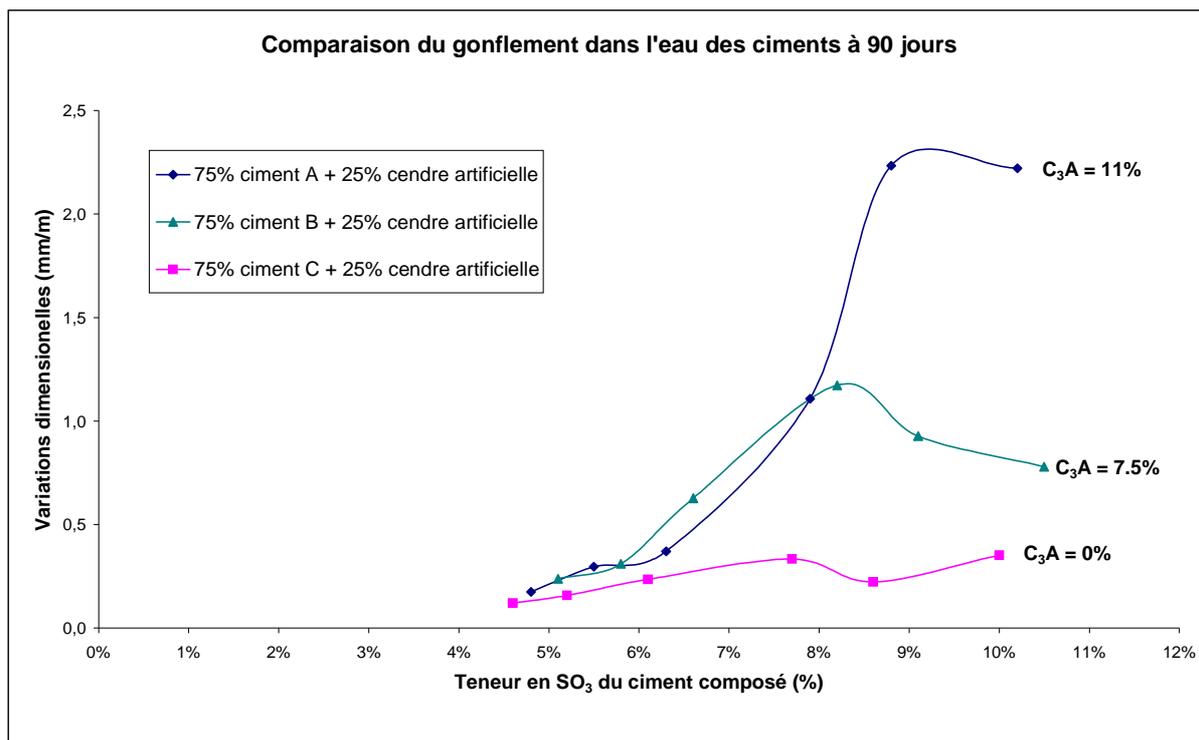


Figure 23 : Gonflement dans l’eau à 90 jours des mélanges des ciments A, B et C avec la cendre artificielle

La valeur maximale du gonflement semble donc bien en relation avec la teneur en C₃A du ciment portland choisi. Pour le confirmer, le tableau 29 compare les valeurs du gonflement maximum des mélanges des trois ciments avec la cendre artificielle.

Ciment portland du mélange	Teneur en SO ₃ du mélange (%)	C ₃ A du ciment portland (%)	Gonflement dans l’eau du mélange à 90 jours (mm/m)
ciment A	10.2	11.0	2.221
ciment B	8.3	7.5	1.173
ciment C	10.0	0.4	0.352

Tableau 29 : Comparaison des gonflements dans l’eau des ciments cendrés en fonction de la teneur en C₃A du ciment portland

A la différence des mélanges de cendre avec le ciment A, lorsque la teneur en SO_3 dépasse 8%, le gonflement semble diminuer avec les ciments B et C. La quantité de C_3A de ces deux ciments est plus faible que celle du ciment A. Il est donc vraisemblable que cette diminution du gonflement traduise un manque d'alumine disponible pour la cristallisation de l'ettringite, comme dans le cas des mortiers de cendre. Pour le vérifier, nous avons reporté à la figure 24 le gonflement dans l'eau des ciments composés, en fonction du rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ des cendres artificielles.

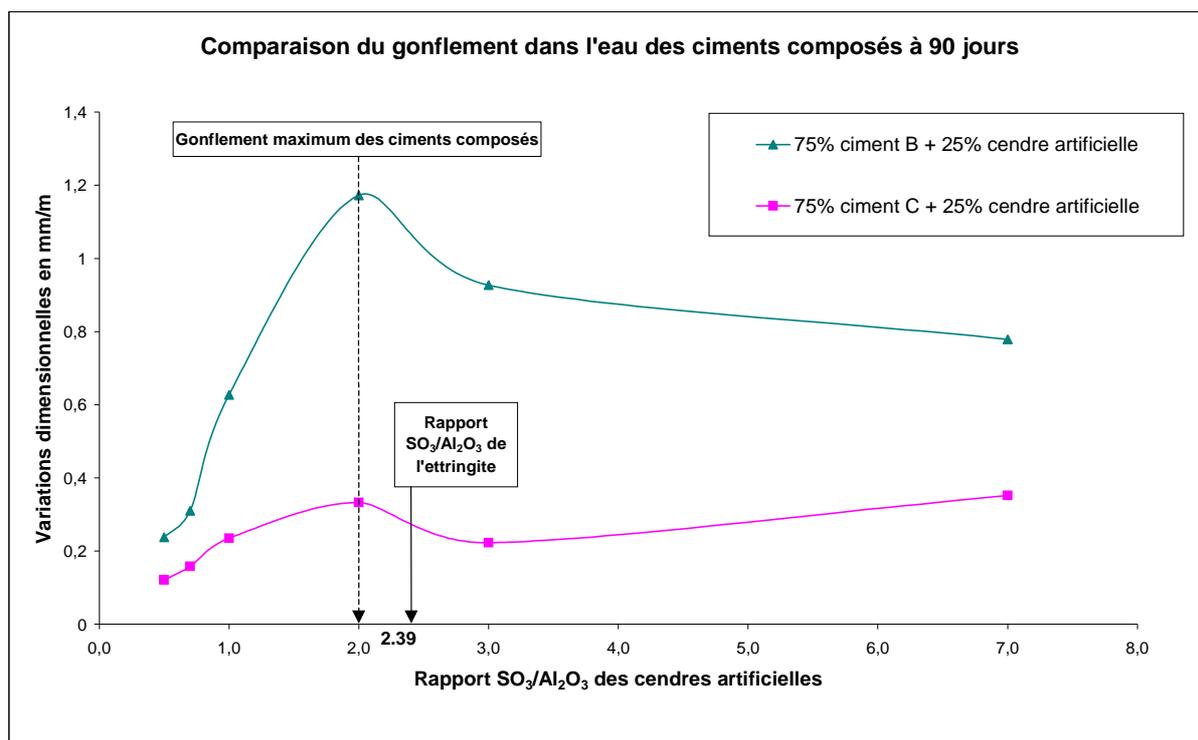


Figure 24 : Gonflement dans l'eau des mélanges de 75% ciment B - C et 25% de cendre artificielle en fonction du rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ des cendres artificielles

Malgré le nombre restreint de points expérimentaux, il semble effectivement exister un rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ critique, proche du rapport stœchiométrique de l'ettringite, pour lequel le gonflement du mortier est maximum. Cela confirme que les ciments B et C ne contiennent pas suffisamment de C_3A pour que la totalité du sulfate soit transformé en ettringite. Dans ces deux cas, l'alumine à l'origine de l'ettringite semble être principalement issue de la cendre, et non pas du ciment.

Dans les trois ciments composés, l'ettringite à l'origine du gonflement se forme à partir de deux types d'alumine, celle du C_3A du ciment et celle de la cendre volante. Nous allons maintenant essayer de diviser le gonflement en deux fractions : la première fraction sera relative au gonflement ettringitique associé à l'alumine du C_3A du ciment (G1), et la deuxième, à l'alumine de la cendre volante (G2).

Pour déterminer G1, les trois ciments ont été mélangés avec la cendre volante PC. Cette cendre ne contenant pas d'alumine, l'alumine de l'ettringite ne peut pas avoir d'autres origines que le C_3A du ciment. Les valeurs des gonflements (G1) des mélanges, 75% ciment + 25% cendre PC, sont reportées dans le tableau 30.

Echéances des variations dimensionnelles	Gonflement dans l'eau en $\mu\text{m/m}$		
	75% Ciment A +25% PC	75% Ciment B +25% PC	75% Ciment C +25% PC
7 jours	227	140	121
14 jours	365	179	163
28 jours	473	258	223
56 jours	-	319	244
90 jours	1427	419	317

Tableau 30 : Gonflement dans l'eau G1 en $\mu\text{m/m}$ des mélanges 75% ciment + 25% cendre PC

Les variations dimensionnelles observées sont en relation avec la teneur en C_3A du ciment. Elles correspondent donc au gonflement ettringitique associé au C_3A du ciment (G1). A une échéance donnée, à 90 jours, en faisant la soustraction du gonflement associé au C_3A du ciment et de celui associé au mélange ciment - cendre du tableau 29, il est possible de déterminer le gonflement maximal associé à l'alumine de la cendre (tableau 31).

	Gonflement des mélanges à 90 jours ($\mu\text{m}/\text{m}$)		Gonflement déterminé par calcul associé à la cendre (G2) ($\mu\text{m}/\text{m}$)
	Gonflement associé au ciment seul (G1)	Gonflement associé au ciment composé (G1+G2)	
	75% ciment + 25% PC	75% ciment + 25% cendre artificielle	
Ciment A	1427	2221	794
Ciment B	419	1173	754
Ciment C	317	352	35

Tableau 31 : Comparaison des gonflements en $\mu\text{m}/\text{m}$ associés à l'alumine de la cendre et celle du ciment

Dans le cas des mélanges avec les ciments A et B, le gonflement relatif à l'alumine de la cendre (G2) est équivalent, proche de $770 \mu\text{m}/\text{m}$. Par contre, pour le mélange de ciment C et de cendre artificielle, la valeur de gonflement G est presque nulle, alors qu'il contient la même quantité de cendre volante que les deux autres ciments composés.

Les variations dimensionnelles relatives à l'alumine de la cendre artificielle semblent dépendantes du ciment utilisé : elles sont nulles si le ciment ne contient pas de C_3A .

Des mécanismes supplémentaires, non décelés, pourraient l'expliquer. Cependant, nous pouvons aussi faire l'hypothèse que le rôle du C_3A ne se limite pas à celui d'une simple source d'alumine, il semble dans ce cas précis jouer un rôle de « catalyseur » dans le gonflement. En ce qui concerne le C_4AF , en dépit de la quantité d'alumine que cette phase contient, son action sur les ions sulfates ne semble pas avoir pour conséquence la formation d'ettringite expansive.

4. Influence d'autres paramètres

Afin de compléter cette étude, l'influence de paramètres supplémentaires a été précisée, notamment la quantité d'eau de gâchage et le mode de fabrication des éprouvettes (table vibrante ou table à chocs). Pour cela, nous avons réalisé un plan d'expérience. L'interprétation des résultats indique que le facteur le plus important est la teneur en SO_3 du ciment. Le rôle de l'eau de gâchage joue un rôle beaucoup plus modeste, six fois moins important, tandis que celui du mode de fabrication est nul.

5. Synthèse

Pour conclure la première partie de ce deuxième chapitre, un bilan des paramètres influents dans le gonflement de la cendre seule ou mélangée avec du ciment va être réalisé. Puis, seront présentés les résultats concernant la relation entre cristallisation d'ettringite et variations dimensionnelles.

L'analyse thermique et la diffraction des rayons X montrent clairement que le gonflement dans l'eau est lié à la formation d'ettringite. Par contre, la chaux vive ne semble pas jouer un rôle déterminant dans les variations dimensionnelles, même si dans le cas des mortiers de cendre, son extinction peut ne pas être complète au bout du quatre-vingt dixième jour.

Dans les mortiers de cendre, le rapport sulfate sur alumine décide de la nature et de la quantité des hydrates cristallisés. En dessous d'un certain rapport $\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, le gonflement est limité dans sa durée et dans son intensité. Ainsi, les mortiers des cendres dont le rapport $\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ est inférieur à 1, après immersion, gonflent peu et développent des résistances mécaniques suffisantes **pour être utilisés dans des travaux routiers ou des comblements de cavité** (de l'ordre d'une dizaine de MPa en compression à 90 jours).

Les autres cendres, de rapport $\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 1, sont le siège d'une formation massive d'ettringite qui peut conduire à la destruction rapide des éprouvettes confectionnées. Au dessus d'un rapport critique $\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, approximativement égal à 1.5, le gonflement dans l'eau diminue progressivement, traduisant un défaut d'alumine vis-à-vis de la stœchiométrie de l'ettringite. Ainsi, le gonflement des cendres les plus sulfo-calciques, issues de la combustion de coke de pétrole, est faible. La composition chimique de ces cendres ne contient pas suffisamment d'alumine pour que l'ettringite puisse cristalliser.

Dans les ciments composés, la teneur en sulfate du ciment composé, la teneur en C_3A du ciment portland, ainsi que le taux de cendre dans les mélanges, permettent la prévision des risques de gonflement dans l'eau.

L'étude portant sur l'influence du taux de cendre sur les variations dimensionnelles figure dans les annexes à la figure 43, page 171.

Le gonflement causé par les cendres volantes LFC se caractérise par une cinétique, c'est-à-dire une vitesse, et une durée de gonflement. Cette cinétique, ainsi que la valeur finale du gonflement, sont dépendantes de la quantité de sulfate que contient le liant. On peut en conclure que l'expansion s'arrête lorsque tout le potentiel de gonflement associé à l'ettringite est consommé.

Les expériences réalisées ne permettent pas pour l'instant de déterminer les causes de cette cinétique. **Il est toutefois probable qu'elle soit en relation avec l'existence d'une cinétique de cristallisation de l'ettringite.** L'étude par diffraction des rayons X et analyse thermique ne nous a malheureusement pas permis d'observer la relation entre variation dimensionnelle et cristallisation de cet hydrate au cours du temps. Cependant, dans le cas des forts gonflements observés pour les mortiers de cendre, **les variations dimensionnelles sont couplées à une augmentation de la masse des éprouvettes, qui semble correspondre à une consommation d'eau extérieure pour cristalliser de l'ettringite.**

Il est probable que le gonflement ettringitique ne fasse pas appel qu'à une simple question de stœchiométrie chimique. Des paramètres physiques supplémentaires interviennent dans le développement de ces gonflements, notamment la porosité dont nous allons aborder l'étude dans la partie suivante, consacrée aux variations dimensionnelles des bétons.

II. APPLICATION DES RESULTATS DANS UNE PERSPECTIVE D'EMPLOI INDUSTRIEL, SUR BETON

1. GONFLEMENT DANS L'EAU DES BETONS

La partie précédente portait sur les facteurs qui régissent les variations dimensionnelles des mortiers. Les résultats obtenus vont être maintenant validés à l'échelle du matériau béton.

L'étude expérimentale suivante va conduire à une teneur en sulfate limite au ciment composé, afin de garantir des variations dimensionnelles acceptables sur mortier et béton, quelque soit le mode de conservation.

La formulation des bétons est calculée par la méthode de Dreux [DREUX90]. La quantité des constituants est reportée aux tableaux 32 et 33. Le béton a été confectionné à partir du ciment A, de sable et de granulats roulés de la Garonne à l'aide d'un malaxeur de 50 litres, et a été mis en place par table vibrante. La courbe granulométrique des granulats utilisés est reportée dans les annexes, sur la figure 42 à la page 168. Les éprouvettes utilisées sont des prismes de 7 cm de côté et 28 cm de longueur, pesées et mesurées à plusieurs échéances à l'aide d'un rétractomètre, selon la norme NF P18-427 (décembre 1996).

Constituants	Masse pour 1 m³ (kg/m³)
ciment	262.5
cendre	87.5
eau	210
filler calcaire 0/2	60
sable 0/4	710
gravillon 4/10	910
total	2310

Tableau 32 : Formulation théorique des bétons à 4, 6, 8 et 10% en SO₃

Constituants	Masse pour 1 m ³ (kg/m ³)
ciment A	262.5
cendre	87.5
eau	200
sable 0/4	820
gravillon 4/10	1080
total	2450

Tableau 33 : Formulation théorique des bétons à 5 et 7% en SO₃ (utilisés seulement pour la figure 26)

Les deux séries de coulage ont été réalisées à des époques différentes. La formulation du tableau 32 est un peu améliorée par rapport à celle du tableau 33 par optimisation de la finesse du sable (ajout d'un filler 0/2).

L'affaissement au cône, la masse volumique et l'air occlu des bétons (norme EN 12350-6 et -7) sont reportés dans le tableau 34. Les valeurs de gonflement dans l'eau mesurées sont reportées à la figure 25.

Teneur en SO ₃ (%)	Eau utilisée (kg/m ³)	Masse volumique à l'état frais (kg/m ³)	Air occlu expérimental (%)	Affaissement (cm)
3% / témoin	210	2431	1.9	8.0
4%	210	2341	1.8	7.0
6%	210	2335	1.8	6.5
8%	210	2364	1.5	7.0
10%	210	2361	1.8	7.0

Tableau 34 : Caractéristiques des bétons à l'état frais

Le béton témoin correspond à celui confectionné sans cendre volante. Dans ce cas, la masse de ciment utilisée est de 350 kg/m³ et la teneur en SO₃ du ciment A est de 3%.

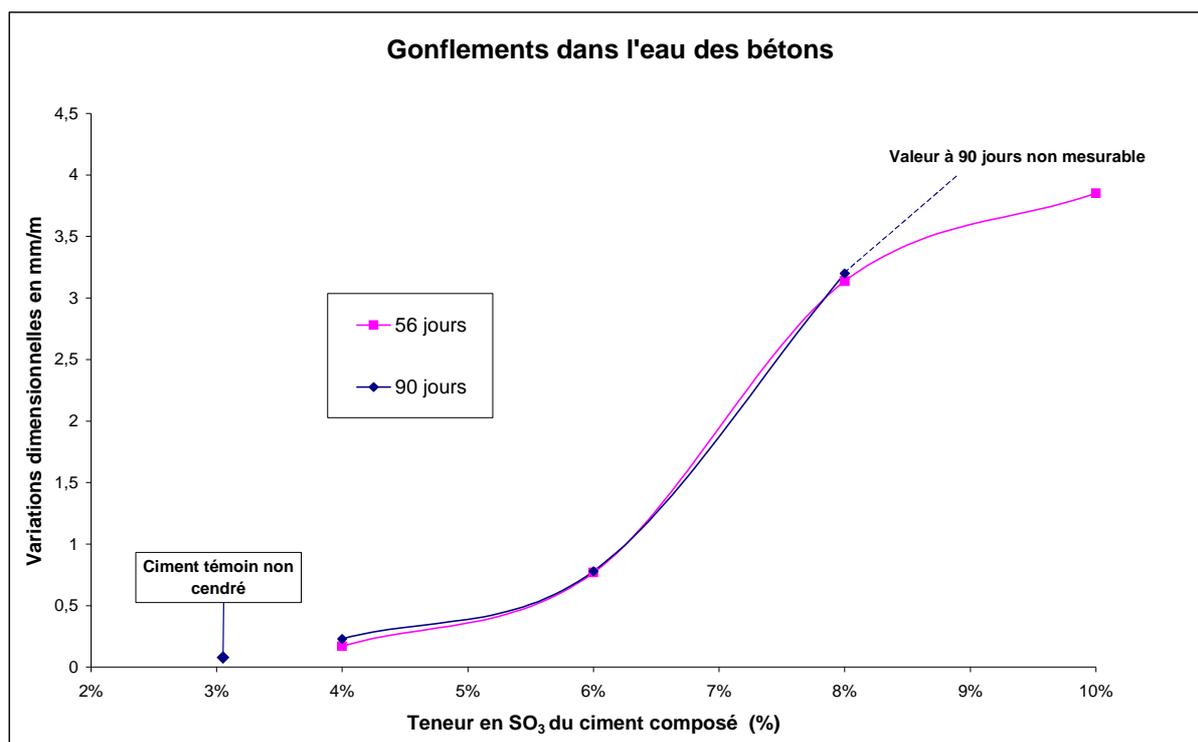


Figure 25 : Gonflement dans l'eau des bétons en fonction de la teneur en SO_3 du ciment composé

Comme pour les mortiers, **la teneur en SO_3 est un facteur fortement influant sur la valeur du gonflement des bétons, et par conséquent, sur la quantité d'ettringite formée.**

D'après cette figure, une teneur en SO_3 égale à 5% conduit à un gonflement inférieur ou égal à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ sur béton, acceptable pour une utilisation en génie civil.

Compte tenu de la forte teneur en C_3A du ciment utilisé pour les essais précédents, l'utilisation d'un ciment avec une teneur en C_3A plus faible devrait réduire encore l'expansion, comme cela a été constaté sur mortier dans la première partie de ce chapitre (« Influence de la nature du ciment sur les variations dimensionnelles » à la page 97).

Afin de comparer les variations dimensionnelles des bétons et des mortiers utilisant le même liant, nous avons porté (figure 26) le gonflement à 90 jours mesuré sur béton en fonction du gonflement à 90 jours mesuré sur mortier, et ce pour plusieurs pourcentages totaux en SO_3 de ciment. Que ce soit sur mortier ou béton, le gonflement à 90 jours correspond au gonflement final du matériau.

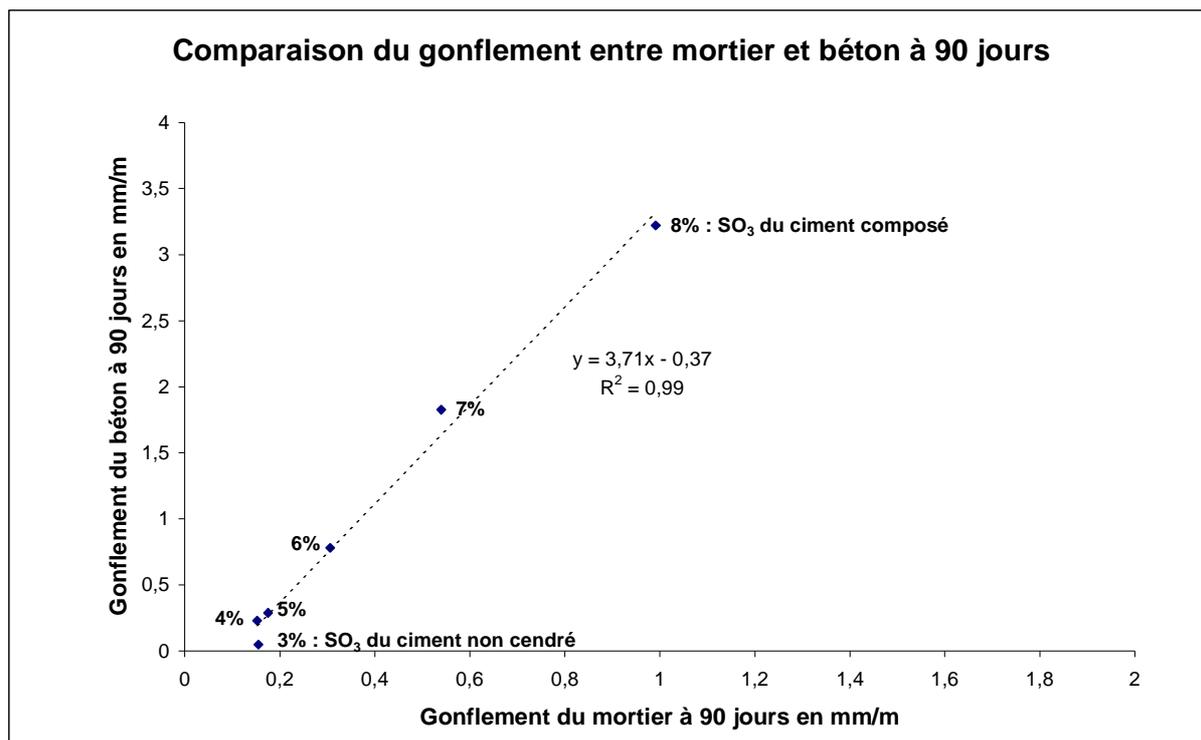


Figure 26 : Gonflement du béton en fonction du gonflement du mortier

Dans le cas des ciments normalisés, de teneur en SO₃ proche de 3%, on constate que le gonflement du béton est environ trois fois plus faible que celui du mortier.

Par contre, lorsque la teneur en SO₃ dépasse 4%, la valeur de gonflement du béton est supérieure à celle du mortier. Selon la courbe de tendance, **le gonflement du béton est égal à quatre fois celui du mortier**. Ce résultat peut paraître surprenant si l'on compare la quantité de pâte de ciment composé contenue dans le béton et dans le mortier dans le tableau 35.

$\frac{\text{ciment} + \text{cendre}}{\text{ciment} + \text{cendre} + \text{granulats}}$	Mortier	Béton
% massique	25.0	15.5

Tableau 35 : Quantité de pâte de ciment dans le béton et le mortier

Mais ce résultat peut s'expliquer en comparant les porosités accessibles à l'eau d'un mortier et d'un béton confectionnés avec un ciment composé (SO₃ = 4%) conservés à l'air durant 90 jours pour le béton et 180 jours pour le mortier, reportées dans le tableau 36. Ces essais ont été réalisés selon la méthode recommandée par l'AFREM [AFREM97].

	Mortier	Béton
Masse volumique apparente (kg/m ³)	2123	2241
Porosité accessible à l'eau (écart-type) (%)	20.5 (0.3)	18.4 (0.3)

Tableau 36 : Porosité d'un mortier et d'un béton conservés à l'air et confectionné avec du ciment composé (teneur en SO₃ égal à 4%)

D'après ces résultats, le mortier contient une plus grande quantité de vide que le béton. D'autant plus qu'il faut noter que la valeur de porosité du béton relevée (18%) est un peu élevée en comparaison de celles obtenue couramment sur des bétons standards, proches de 16%.

Cet écart de porosité entre les deux types de matériau est une explication plausible à la différence de gonflement observée. En effet, l'ettringite croît préférentiellement dans les pores, comme ont pu le montrer Samson et al. [SAMSON02].

Ce phénomène s'explique par deux raisons : d'une part, la croissance des cristaux d'ettringite se fait librement dans les vides, alors que dans la pâte de ciment, elle entraîne des pressions de gonflement très importantes conduisant à des variations dimensionnelles. Selon Scherer [SCHERER02], c'est la taille des pores dans lesquels se forment les cristaux d'ettringite qui va décider de l'intensité des variations dimensionnelles du matériau. Dans le cas des pores de grand diamètre, la cristallisation de cet hydrate ne provoque aucun dommage, contrairement aux pores les plus fins.

D'autre part, dans le cas d'une conservation dans l'eau, le principal constituant de l'ettringite, l'eau, est contenu dans les pores capillaires du matériau.

Les porosités de plusieurs bétons conservés dans l'eau (tableau 37) vont être maintenant comparées. Le béton témoin est âgé de 56 jours et les bétons cendrés de 90 jours.

	Béton témoin	Béton cendré			
Teneur en SO ₃ du ciment (%)	3	4	6	8	10
Valeur du gonflement dans l'eau à 56 jours (µm/m)	25	170	767	3137	3852
Masse volumique à l'état durci (kg/m ³)	2291	2263	2226	2212	2157
Porosité (écart-type) (%)	16.4 (1.1)	16.6 (0.4)	18.1 (0.1)	18.8 (0.2)	21.5 (0.4)

Tableau 37 : Porosité des béton conservés dans l'eau

La porosité à l'eau et la masse volumique dépendantes des variations dimensionnelles du béton et de la teneur en SO₃ du ciment composé.

Pour le ciment à 10% en SO₃, **la valeur élevée de porosité à l'eau (21.5%) est liée aux nombreuses fissurations du matériau**, visibles à l'œil nu. Les porosités proches de 18%, pour les ciments à 6 et 8% sont sûrement liées aussi à l'apparition de fissures et aux gonflements des bétons. Il y a peu de variation dans la porosité à l'eau du béton quand la teneur en SO₃ du ciment passe de 3 à 4%.

Le mode de conservation influe considérablement sur la porosité du béton comme en témoigne la différence de porosité pour le ciment à 4% en SO₃ entre un béton conservé à l'air ou dans l'eau. Dans le cas d'une conservation dans l'eau, la porosité est plus faible (16.6%) que dans l'air (20.5%) en raison d'une meilleure cristallisation des hydrates dans les pores.

La porosité a déjà été utilisée pour limiter les risques de gonflement des cendres sulfo-calciques, notamment par André Carles-Gibergues [CARLES-GIBERGUES78], dans ses travaux sur la réactivité des cendres volantes sulfo-calciques de chaudière CP.

Les figures 27 et 28 suivantes comparent la vitesse et la durée de gonflement entre mortiers et bétons.

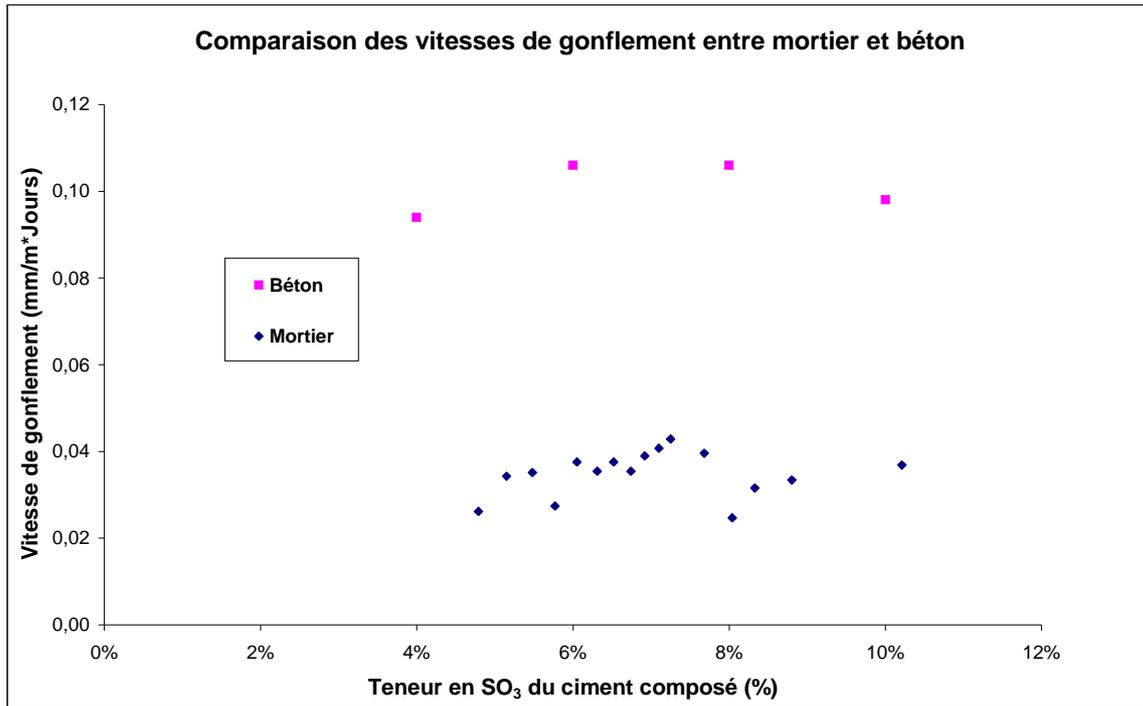


Figure 27 : Vitesse de gonflement des bétons en fonction de la teneur en SO₃

D'après cette figure, la vitesse de gonflement est égale à environ 0,03 mm/m×jour pour les mortiers et 0,1 mm/m×jour pour les bétons ce qui montre clairement que **la vitesse du gonflement dépend de la compacité du matériau** et est pratiquement indépendante de la teneur en SO₃ du ciment composé.

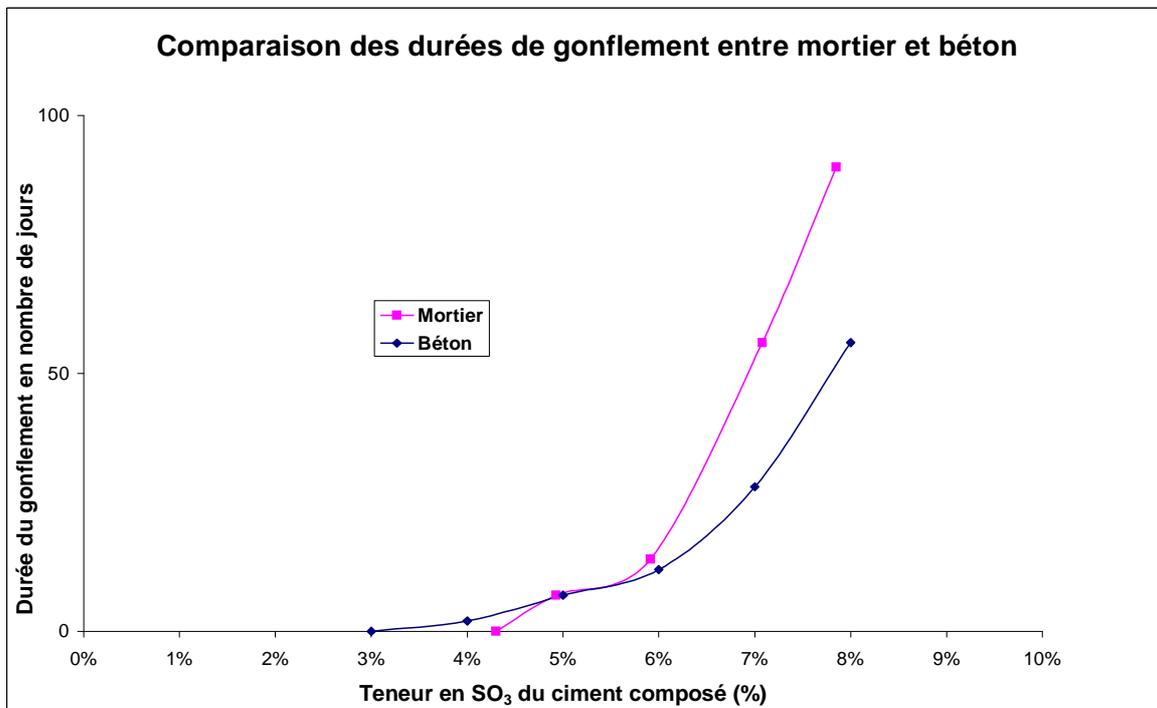


Figure 28 : Durée de gonflement des bétons en fonction de la teneur en SO₃

Pour les deux types de matériau, on constate que **la durée du gonflement dépend de la teneur en SO₃ du ciment composé**. Pour une teneur en SO₃ supérieure à 7%, la durée du gonflement du mortier semble légèrement supérieure à celle du béton.

Au final, dans le cas général, où la teneur en sulfate du ciment est proche de 3%, le gonflement dans l'eau est de faible ampleur, de courte durée, et lié à la quantité de pâte de ciment contenue dans le matériau. La valeur du gonflement du béton est ainsi trois fois plus faible que celle du mortier.

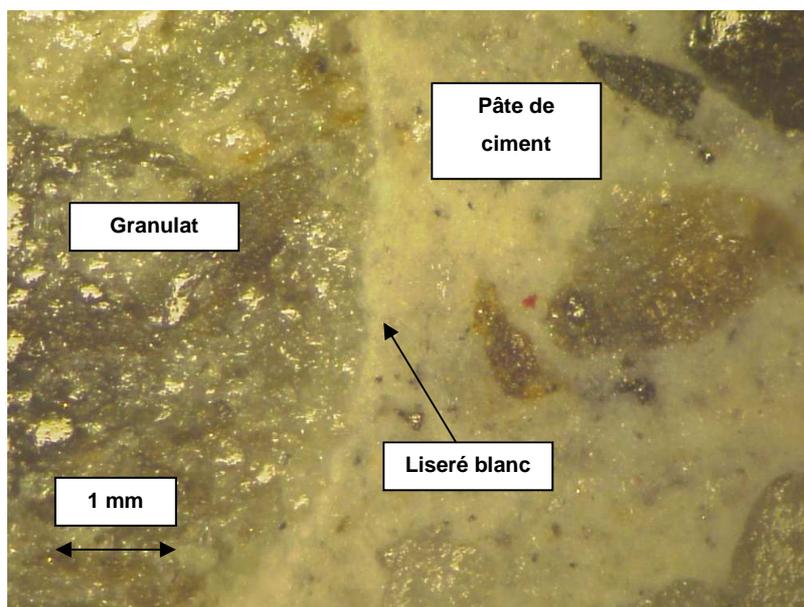
Dans le cas spécifique des ciments composés dont la teneur en sulfate dépasse 4%, la durée de gonflement dépend essentiellement de la quantité de sulfate. La porosité diminuant la vitesse du gonflement, le gonflement du béton dépasse celui du mortier malgré une quantité de ciment plus faible. Par contre, les durées de gonflement du béton et du mortier sont équivalentes car la quantité d'ettringite formée reste la même quelque soit la compacité du matériau.

Compte rendu de la différence importante entre le gonflement du mortier et du béton, d'autres phénomènes pourraient s'ajouter à la porosité, notamment des effets topo-chimiques liés à la cristallisation de l'ettringite sur les granulats. Par exemple, la nature minéralogique des granulats pourrait jouer un rôle sur la cristallisation de l'ettringite en conditionnant la taille des cristaux, leurs faciès, et d'une manière plus générale, leur caractère expansif.

2. OBSERVATION AU MICROSCOPE DE LA FORMATION D'ETTRINGITE

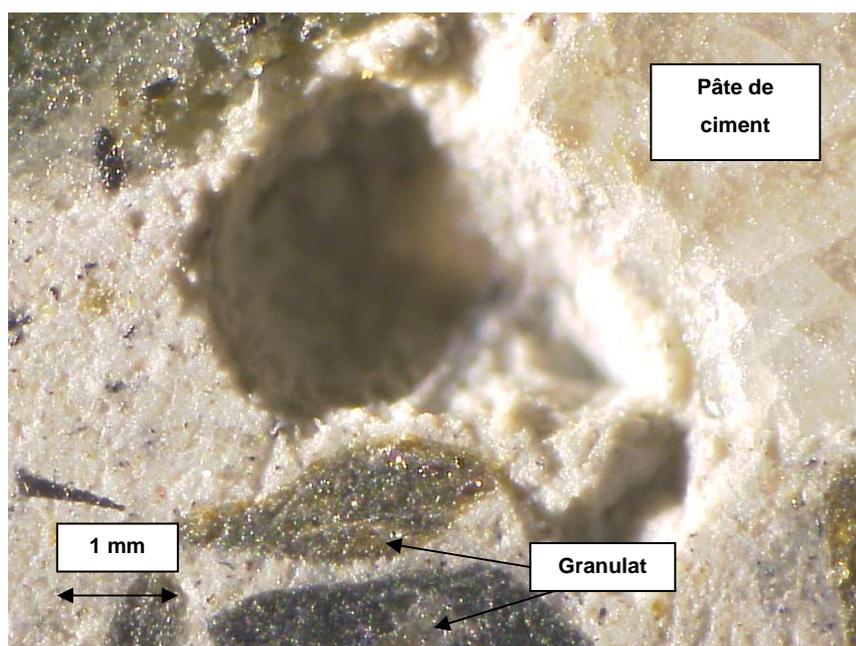
L'objectif principal de cette étude est d'observer la formation d'ettringite à l'aide d'un microscope optique, puis d'un microscope électronique à balayage. Dans ce but, deux éprouvettes ont été sélectionnées. La première est celle d'un béton âgée de 220 jours, dont le gonflement est d'environ 2 mm/m. Ce béton a été réalisé avec un ciment composé de teneur en SO_3 égal à 7%, qui a servi aussi à la confection de la deuxième éprouvette, de mortier cette fois-ci. Cette deuxième éprouvette présente un gonflement de 1 mm/m à la même échéance que celle du béton.

Sur la photographie 6, on observe au microscope optique une interface granulat - pâte de ciment dans l'éprouvette de béton. Sur cette photo, on distingue un « liseré » blanc autour du granulat, mais il est difficile de différencier l'ettringite de la portlandite, hydrate couramment observé à l'interface.

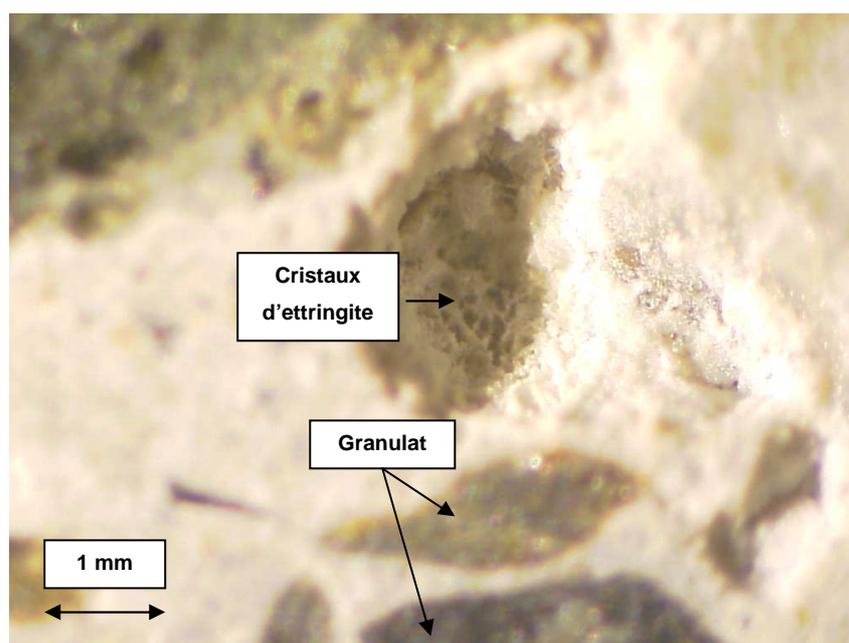


Photographie 6 : Pâte de ciment autour d'un granulat dans l'échantillon de béton

A la suite de la coupe et du polissage de l'échantillon, des granulats ont été déchaussés de la pâte, laissant ainsi des trous observables au microscope. Ces trous vont nous renseigner sur la nature des hydrates autour du granulat. Un des trous est observé aux photographies 7 et 8.

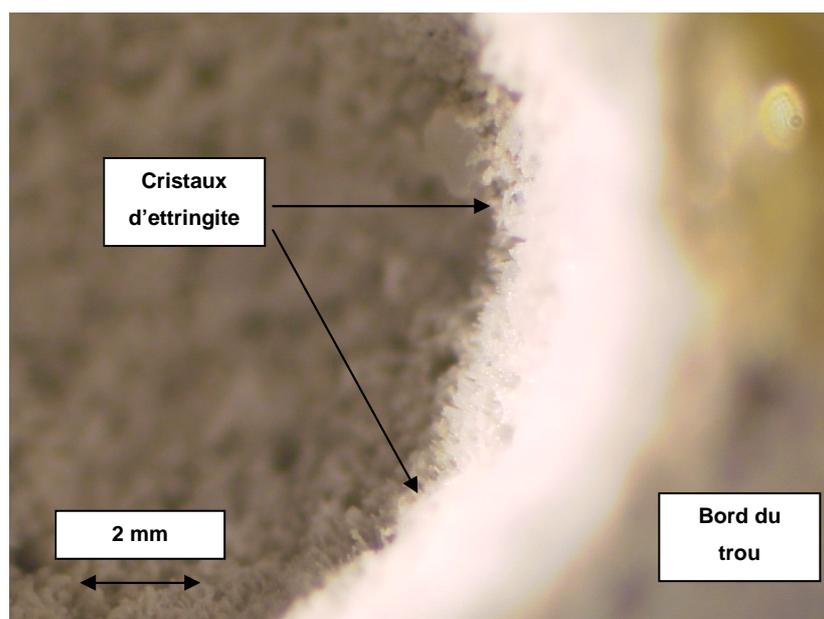


Photographie 7 : Trou laissé par un granulât déchaussé de la pâte, dans l'échantillon de béton



Photographie 8 : Observation des parois du trou dans l'échantillon de béton

La photographie 8 prise au fond du trou montre clairement la présence d'un tapis de cristaux. De par leurs tailles, il est plus probable qu'il s'agisse d'ettringite que de portlandite. Ce « tapis » devait entourer le granulât. A présent, nous allons nous intéresser à un autre trou laissé par un granulât dans l'échantillon de mortier.



Photographie 9 : Observation d'un « tapis » d'ettringite dans le trou laissé par un granulat dans l'échantillon de mortier

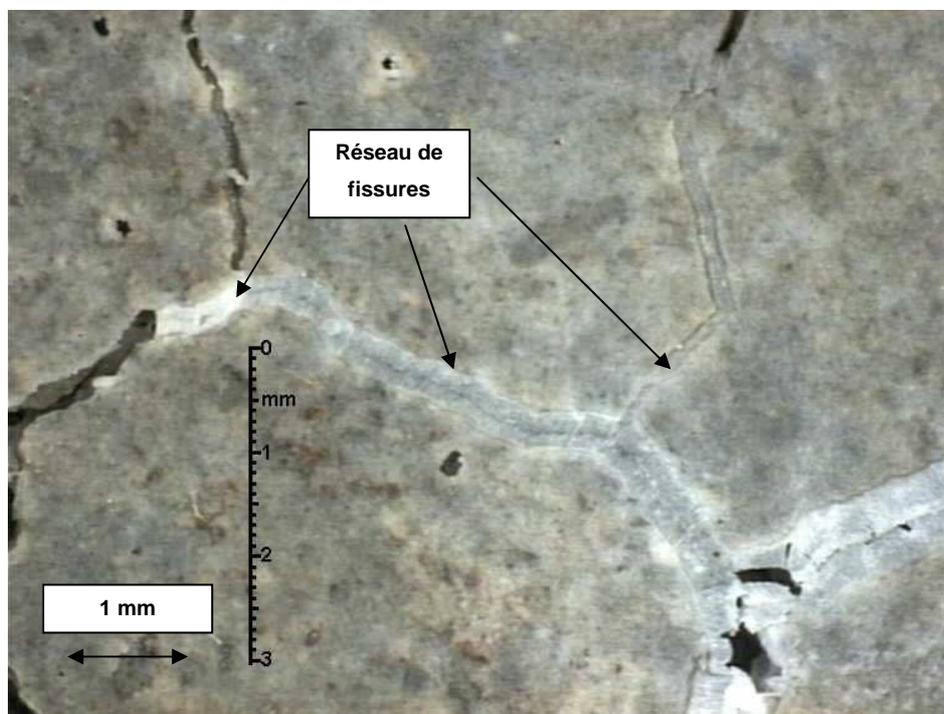
L'observation des photographies 8 et 9 au microscope optique suggère une **formation préférentielle de cristaux d'ettringite à l'interface des granulats et de la pâte de ciment**. Il est toutefois impossible d'observer des différences entre les matrices cimentaires des bétons et des mortiers, malgré la différence de gonflement entre les deux matériaux.

Des auteurs ont eux aussi observés des « bandes » de cristaux d'ettringite autour des granulats siliceux, absentes dans le cas des granulats calcaires [JOHANSEN02, DIVET02]. Cette étude ne peut pas vérifier cette absence de « bande » d'ettringite autour des granulats calcaires car les granulats utilisés ici sont tous siliceux (granulats roulés et sable de la Garonne pour le béton, et sable normalisé de Leucate pour le mortier).

Il est délicat de préciser les raisons qui pourraient favoriser la cristallisation d'ettringite dans cette zone. La porosité de l'interface entre granulat et pâte est l'explication la plus plausible [OLLIVIER75,81], mais il est possible aussi que le granulat serve de support à une germination hétérogène de l'ettringite.

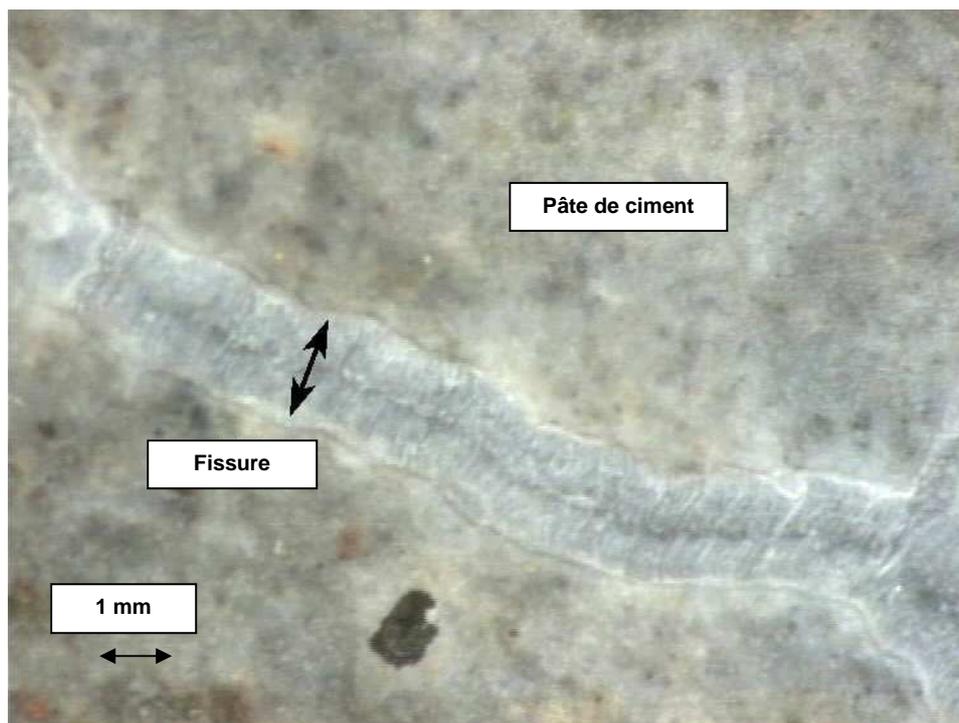
Au cours des essais de variations dimensionnelles, des mortiers composés de 50% de cendre artificielle et 50% de ciment A ont été confectionnés. Le gonflement des ciments composés les plus sulfatés est tel qu'au bout d'une échéance de 180 jours, les éprouvettes confectionnées sont complètement fissurées et même détruites. Les étapes qui conduisent à la destruction de ces éprouvettes ont été observées au microscope optique.

Sur la photographie 10, on observe un fin réseau de fissures dans la pâte de ciment, remplies d'une sorte de « gel » blanc. Ces fissures ont une largeur plus ou moins grande, d'une centaine de microns à plusieurs millimètres.



Photographie 10 : Formation de fissures dans l'éprouvette de mortier

La photographie 11 permet d'observer à une plus grande échelle le gel blanc contenu dans les fissures.

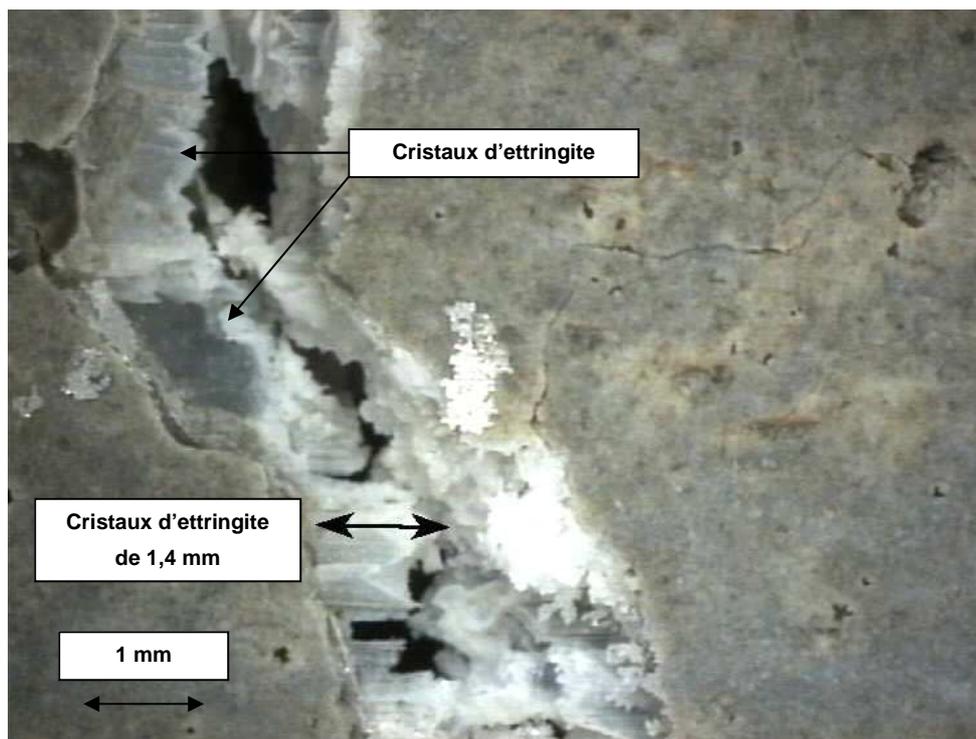


Photographie 11 : Fissures remplies de gel

Plusieurs explications sont possibles pour expliquer la nature et les conditions de formation de ce gel. Selon une première hypothèse, il pourrait tout d'abord s'agir de cristaux d'ettringite formés à partir des parois d'une microfissure préexistante. La croissance de ces cristaux, perpendiculaires aux parois, provoquerait un écartement de la pâte de ciment de part et d'autre de la fissure. Cet écartement conduirait progressivement à l'élargissement de la fissure. Si l'on considère que ce phénomène est généralisé à l'ensemble du matériau, ce phénomène peut constituer un début d'explication aux phénomènes de gonflement dans l'eau associé à la formation d'ettringite.

En seconde hypothèse, ce gel pourrait être le produit d'une dissolution puis d'une recristallisation de la matrice cimentaire dans un réseau de fissures préexistantes. La fissuration du mortier serait dans ce cas la conséquence de l'expansion du volume de la pâte de ciment. Ce gel ne serait alors qu'une conséquence de la fissuration et non pas une de ses causes comme le propose la première hypothèse.

Sur la photographie 12 est représentée une autre fissure, cette fois partiellement remplie par le gel.

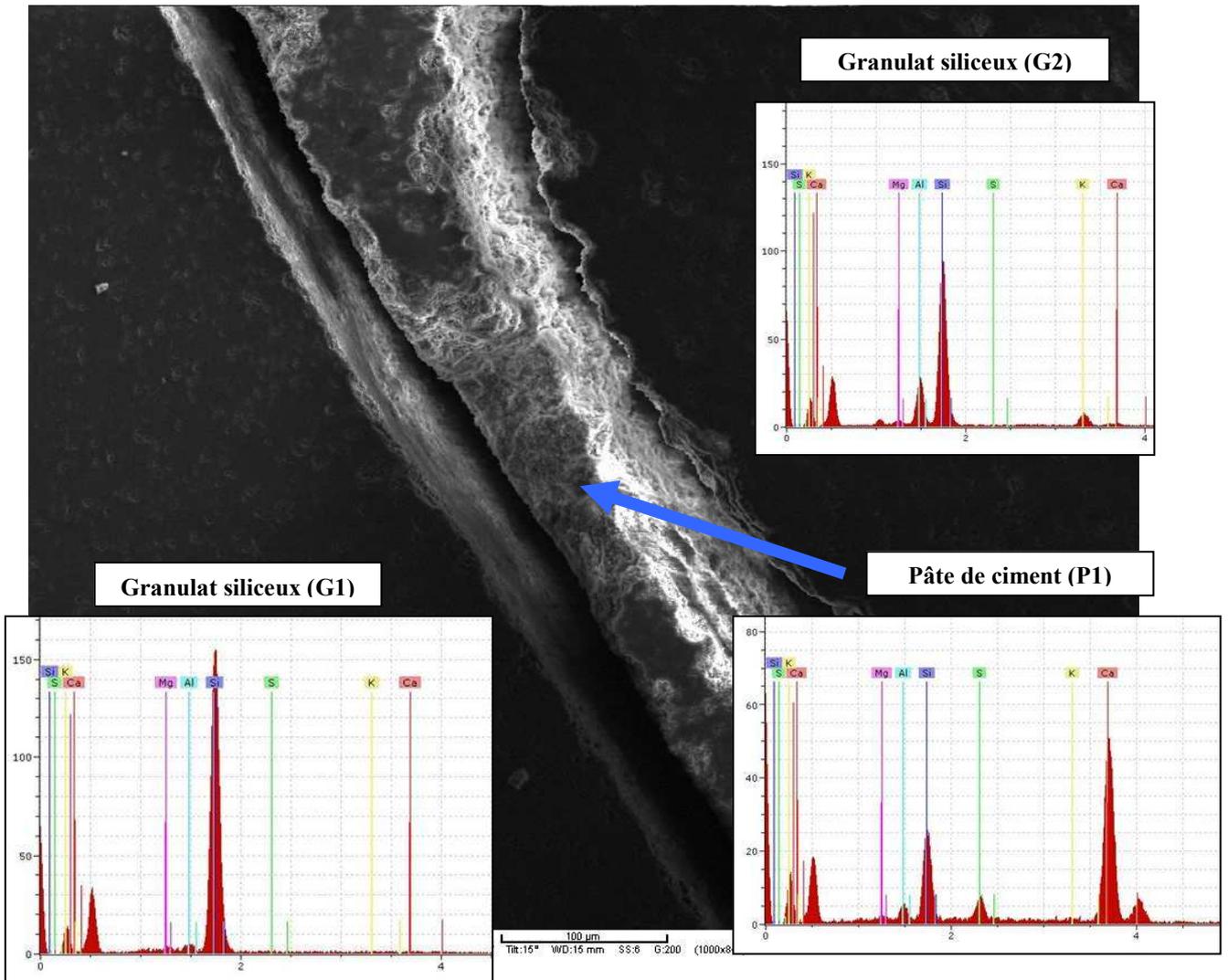


Photographie 12 : Désolidarisation de la pâte dans l'échantillon de mortier

L'observation de la photographie 12 donne un poids supplémentaire à la première hypothèse. Il semble s'agir effectivement de cristaux, formés perpendiculairement aux parois, qui semblent véritablement pousser de part et d'autres des parois.

Ces observations ont été complétées par une étude au microscope électronique à balayage (MEB) associé à une microanalyse élémentaire par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) d'un échantillon de béton conservé dans l'eau durant 90 jours, avec une teneur en SO_3 du ciment composé égal à 10%.

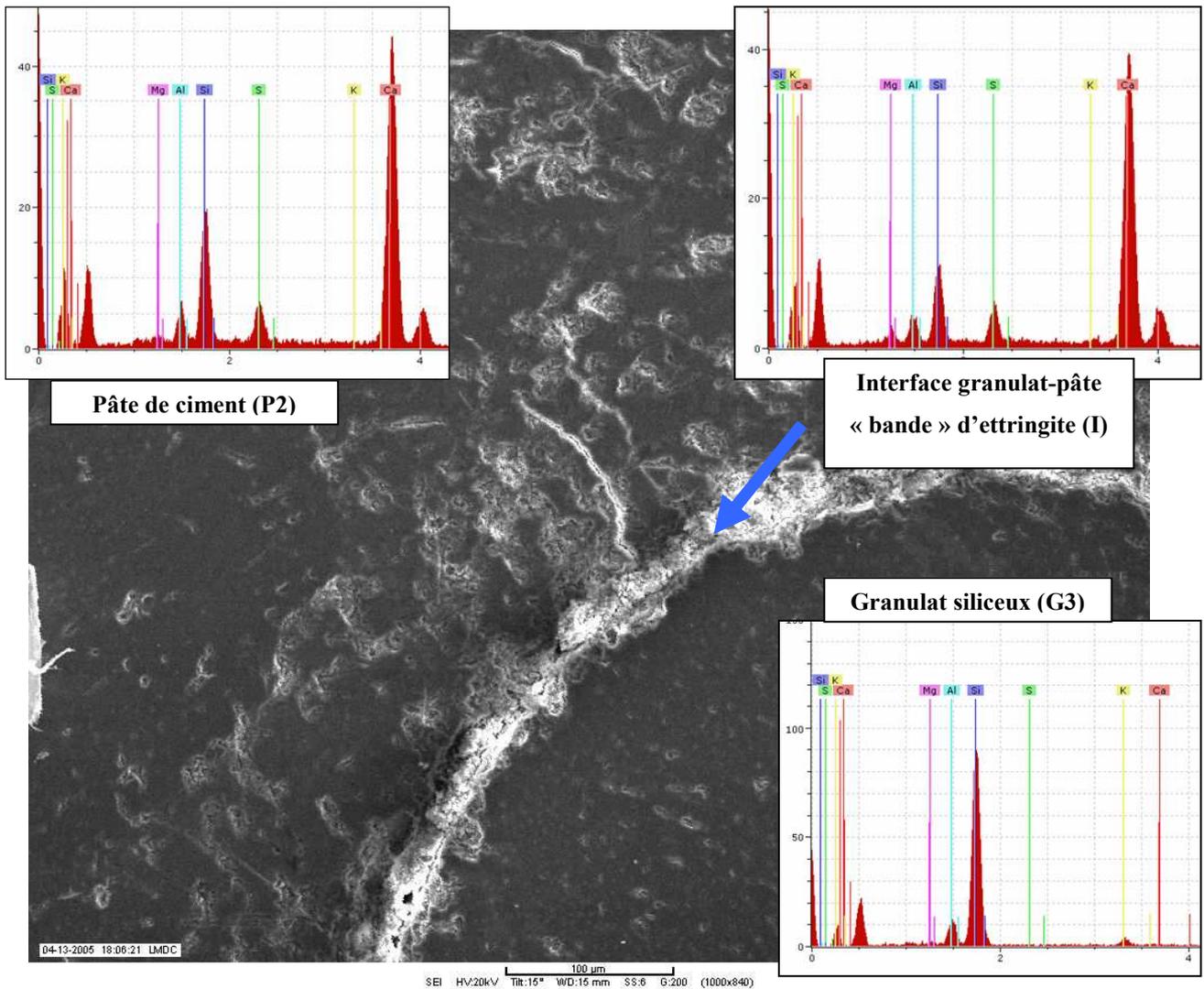
La quantité de sulfate contenue dans le ciment, très élevée (10% en SO_3), a provoqué une détérioration de l'éprouvette visible à l'œil nu. De nombreuses fissures parcourent l'éprouvette et suite aux manipulations, des granulats se sont détachés de la surface de l'éprouvette. La photographie suivante montre la liaison entre la pâte de ciment et deux granulats.



Photographie 13 : Observation au MEB d'une interface pâte - granulat (n°1)

Cette photographie montre le décollement de la pâte de ciment (P1) avec des granulats (G1 et G2). On constate que la pâte de ciment (P1) contient les éléments soufre et aluminium dans sa composition chimique. Elle peut donc être partiellement constituée d'ettringite.

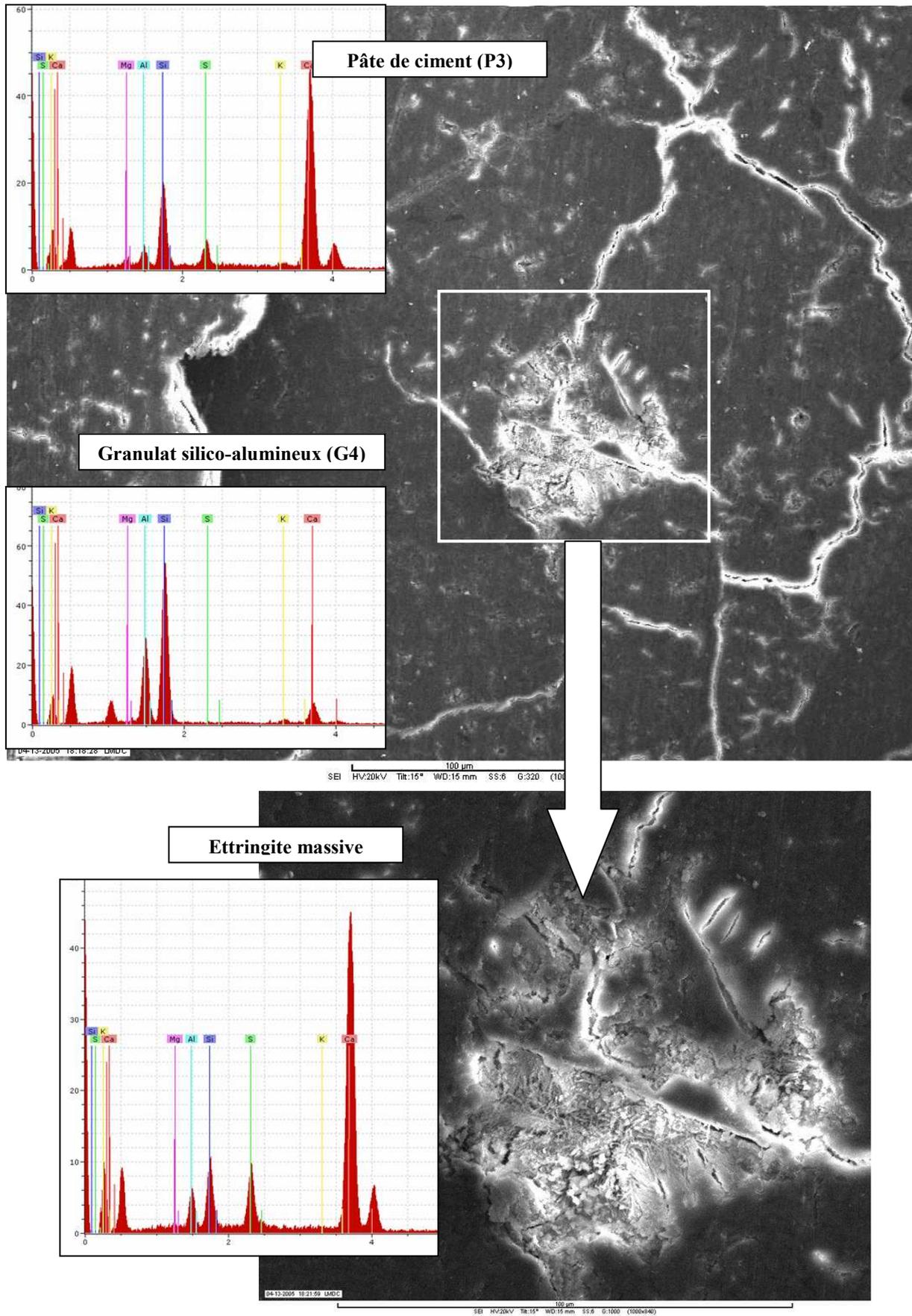
Nous avons ensuite voulu confirmer la présence d'ettringite autour des granulats, observée précédemment au microscope optique.



Photographie 14 : Observation au MEB d'une interface pâte - granulat (n°2)

Sur cette photographie, on observe une bande (I) à l'interface d'un granulat siliceux (G3) et de la pâte de ciment (P2). La composition chimique de l'interface (I) contient une plus grande quantité d'alumine que celle de la pâte de ciment (P2), ce qui suggère une formation préférentielle d'ettringite à l'interface. **Cette bande riche en sulfate et en alumine, observée dans plusieurs cas, confirme nos observations au microscope optique : l'ettringite semble effectivement cristalliser préférentiellement à l'interface pâte - granulat.**

Sur la photographie 15 suivante, on observe un trou rempli de cristaux d'ettringite mal cristallisés (ettringite dite « massive »), situé à un point de l'interface entre le granulat G4 et la pâte de ciment P3. **Ce type de trou a été observé à de très nombreuses reprises, toujours situé à la périphérie d'un granulat.** Il semble être le point de départ de nombreuses fissures.



Photographie 15 : Observation au MEB d'une interface pâte - granulat (n°3)

3. COMPORTEMENT DES BETONS POUR D'AUTRES MODES DE CONSERVATION

1. Conservation à l'air

Les précautions à prendre pour prévenir le gonflement dans l'eau des bétons étant définies, d'autres modes de conservation vont être étudiées. En effet, bien que le gonflement dans l'eau constitue le principal frein à la valorisation des cendres LFC, ce type de conservation n'est pas représentatif des conditions réelles de conservation des ouvrages en béton. **C'est pourquoi le retrait à l'air, véritable indicateur du comportement des bétons à l'échelle des constructions, a été étudié.**

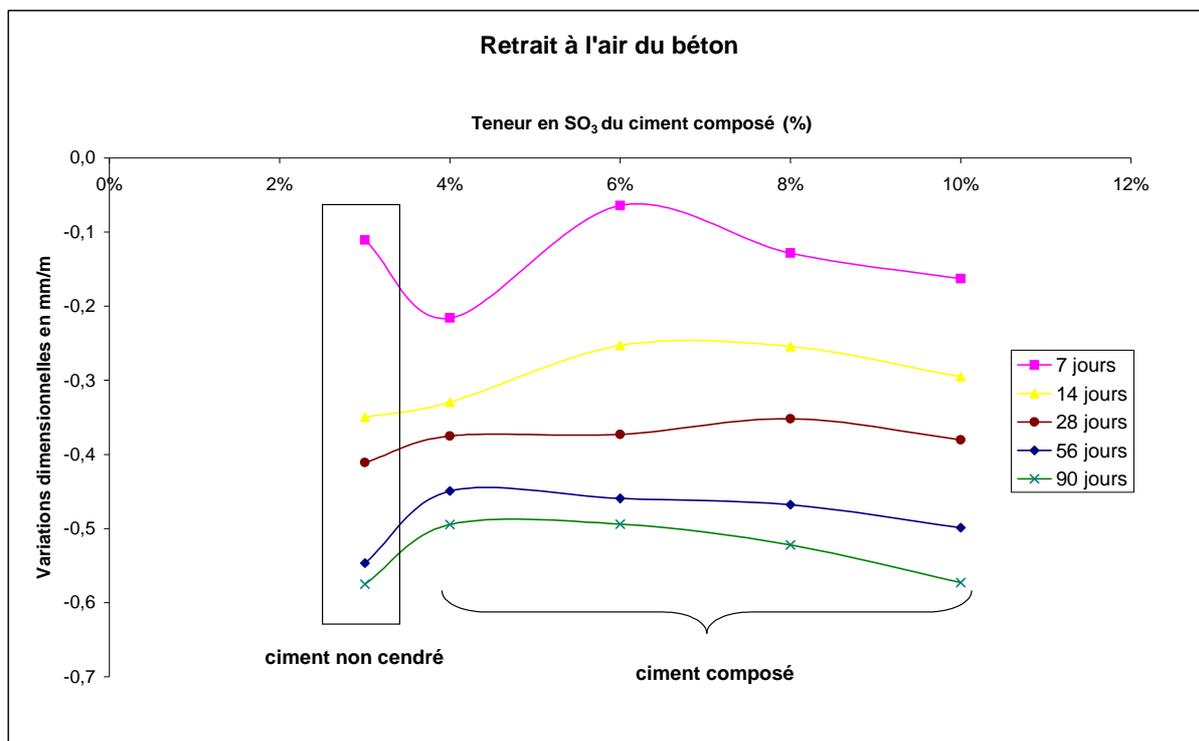


Figure 29 : Retrait à l'air des bétons à l'âge de 28 jours

Le retrait à l'air des bétons ne semble pas être influencé par la teneur en sulfate des cendres LFC. Il est du même ordre que le béton confectionné sans cendre volante.

2. Conservation endogène

Le dernier mode de conservation étudié est le retrait endogène, appelé aussi retrait protégé. Dans ce mode, il n'y a aucun échange entre le matériau et le milieu ambiant. Les échantillons de béton ont été recouverts d'un film de papier en aluminium pour empêcher tout départ d'eau. Puisqu'il n'y a pas d'apport d'eau extérieure, l'eau contenue dans la matrice cimentaire est donc l'eau de gâchage résiduelle.

Les variations dimensionnelles associées à ce mode de conservation sont reportées sur la figure 30.

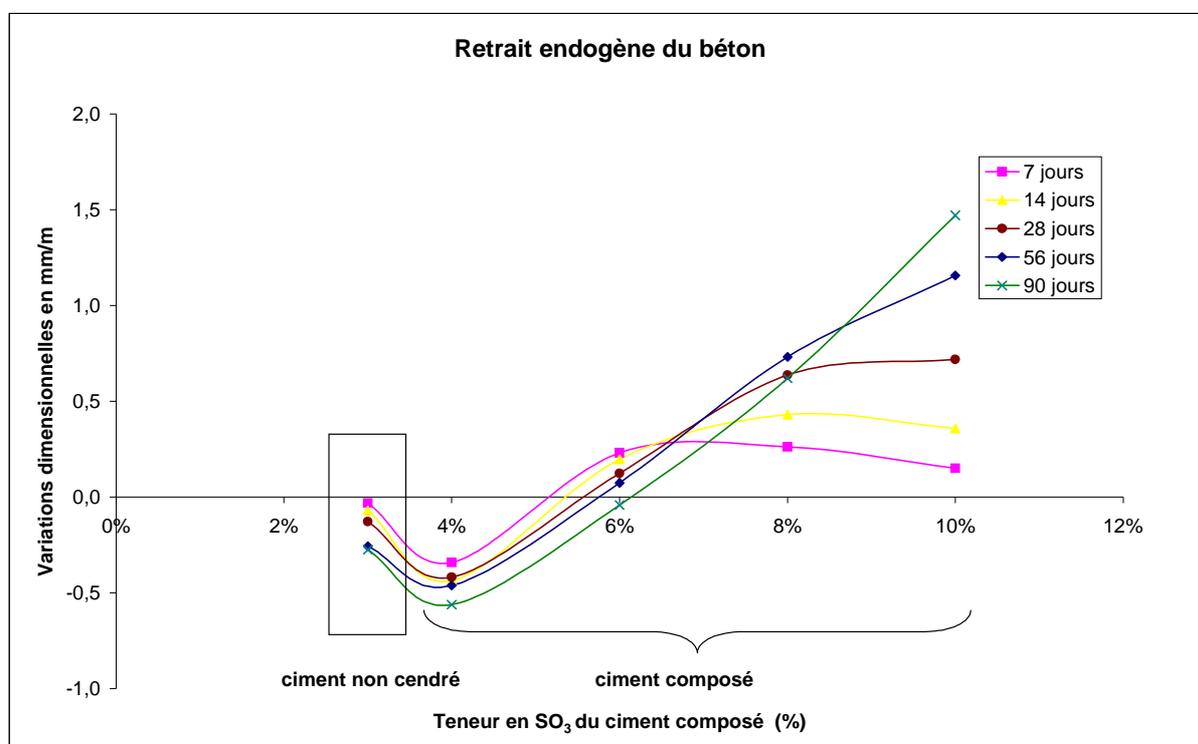


Figure 30 : Retrait endogène des bétons

Comme pour la conservation dans l'eau, les variations dimensionnelles sont dépendantes de la teneur en sulfate du ciment. Une teneur en SO_3 égale ou inférieure à 5% garantit un retrait, assez similaire au béton non cendré. Une teneur en SO_3 supérieure conduit à un gonflement du béton.

3. Discussion des résultats

La figure 31 compare les variations dimensionnelles d'un béton (ciment composé à 8% en SO_3) conservé à l'air, dans l'eau et préservé de l'évaporation (retrait endogène).

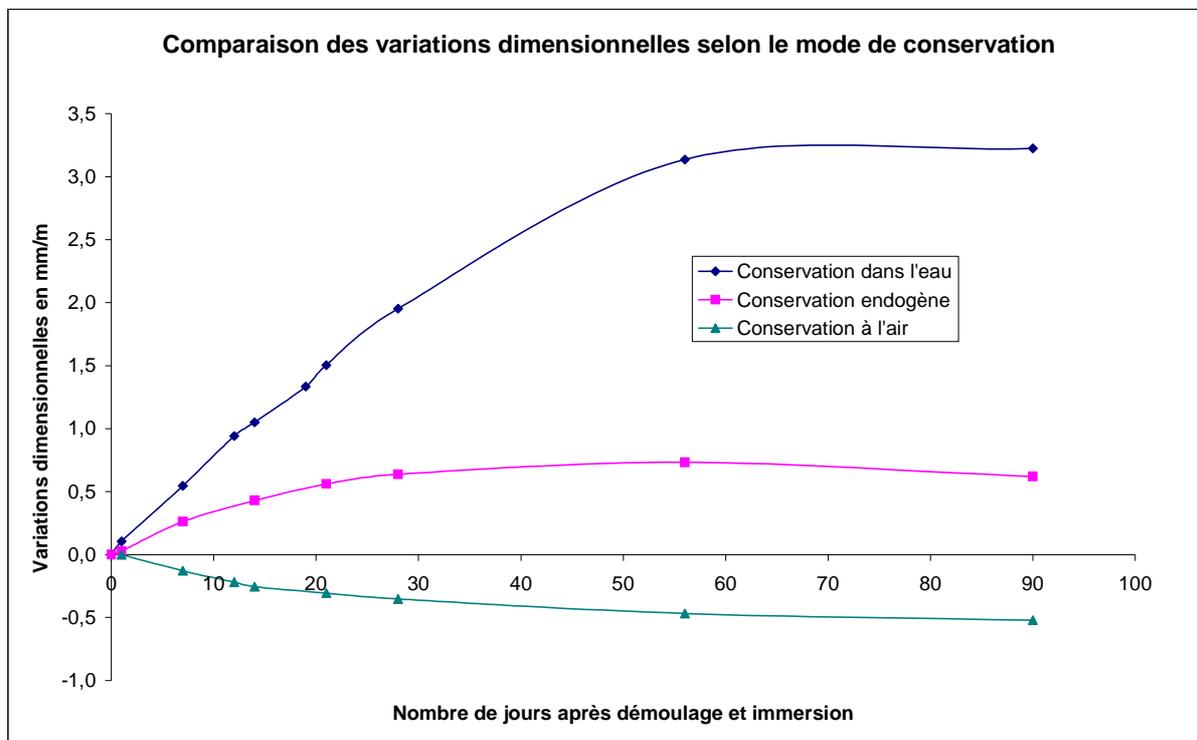


Figure 31 : Comparaison des variations dimensionnelles pour différents modes de conservation

Le gonflement des éprouvettes conservées dans l'eau est largement supérieur à celui obtenu lors de l'essai de retrait endogène. L'eau de gâchage ne suffit donc pas pour former toute l'ettringite potentiellement cristallisable. Sans eau extérieure et a fortiori soumises à l'évaporation, les éprouvettes ont des variations dimensionnelles faibles et négatives, la quantité d'ettringite formée est alors probablement faible.

La figure 31 démontre donc que **la durée et la vitesse de gonflement sont dictées par la quantité d'eau disponible dans la matrice cimentaire pour cristalliser l'ettringite.**

Le rôle de l'eau extérieure sur le gonflement avait déjà été confirmé par la relation entre les fortes variations dimensionnelles et l'augmentation de masse des éprouvettes de mortiers de cendre (figure 13, page 81).

Les variations de masse des éprouvettes de béton conservées dans l'eau sont reportées sur la figure 32. Comme pour les mortiers de ciment composé (figure 19 à la page 7), la relation entre gonflement et gain de masse est moins visible.

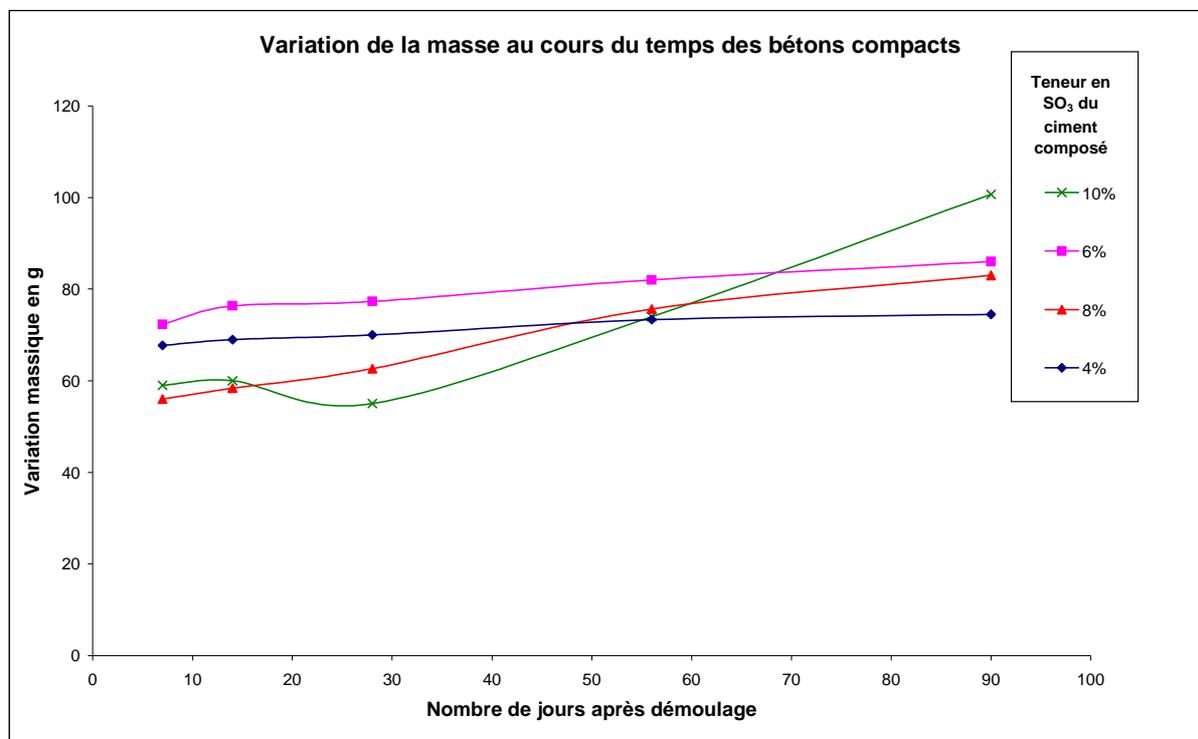


Figure 32 : Variation de masse des éprouvettes de béton conservées dans l'eau

Ces résultats soulignent le rôle de l'apport d'eau dans le gonflement ettringitique et permettent aussi de proposer des explications au phénomène de gonflement observé :

L'arrêt du gonflement correspond à l'épuisement d'un des constituants de l'ettringite dans la matrice cimentaire. Dans les conditions étudiées, pour lesquelles la teneur en sulfate est comprise entre 3 et 10%, l'oxyde de calcium et l'alumine sont en excès et rapidement disponibles. **La stabilisation des variations dimensionnelles correspond donc à l'épuisement du sulfate contenu dans le ciment, ou de l'eau disponible dans la matrice cimentaire.**

D'après nos essais de diffraction des rayons X, le sulfate contenu dans la cendre est entièrement solubilisé dès les premiers jours de l'hydratation. Nous en concluons que **la vitesse de gonflement est dictée par l'arrivée d'eau supplémentaire à celle du gâchage.**

III. CONCLUSION DU CHAPITRE

L'utilisation d'un ciment portland à teneur réduite en C_3A , de préférence spécifié pour travaux en eau à haute teneur en sulfate (norme XP P15-319 de septembre 1995), et une teneur en sulfate totale (SO_3) limitée à 5%, sont des spécifications suffisantes pour confectionner un ciment composé de cendre volante LFC destiné à un usage industriel. Cette étude a démontré qu'un béton contenant ce ciment composé présente un comportement sain, quelque soit le milieu de conservation.

Il existe plusieurs possibilités pour respecter cette teneur limite en SO_3 . La plus simple consiste à produire une cendre faiblement sulfatée, telle que la cendre LFC de charbon sud-africain. Mais pour cela, il est nécessaire d'utiliser des combustibles peu soufrés, ce qui peut être en contradiction avec la politique de choix du combustible menée par l'exploitant. EDF a réalisé un logiciel permettant la prévision des compositions chimiques des cendres LFC à partir des paramètres inhérents à la chaudière, aux conditions d'exploitation et au combustible. Ce logiciel, associé aux spécifications proposées dans cette étude, offre la possibilité aux exploitants de chaudière LFC de connaître à l'avance le potentiel de valorisation de la cendre qu'un combustible pourrait produire.

Une fois la cendre produite, le respect de cette teneur limite peut être aussi obtenu en réduisant le taux de cendre LFC dans le ciment composé, et/ou en mélangeant la cendre volante LFC avec une autre moins sulfo-calciqque, de chaudière LFC ou de chaudière à charbon pulvérisé (les mélanges avec une cendre de chaudière CP sont détaillés dans l'annexe 6 à la page 172). Cette solution nécessite la mise en œuvre de moyens techniques pour procéder aux différents mélanges, ainsi que le contrôle régulier de la composition chimique des cendres produites.

Bien qu'elles aient identifié les causes du gonflement, la diffraction des rayons X et l'analyse thermodifférentielle ne sont pas suffisantes pour relier la quantité d'ettringite formée avec la valeur du gonflement. L'interprétation des variations dimensionnelles et massiques des éprouvettes a cependant mis en évidence certains aspects du gonflement ettringitique.

La valeur finale du gonflement ettringitique est dépendante de la quantité de sulfate contenu dans le ciment composé, mais aussi de la quantité d'eau disponible pour cristalliser l'ettringite. En effet, l'eau, qui représente 46% de la masse totale de l'ettringite, est indispensable à sa cristallisation. Ainsi, dans le cas d'une conservation à l'air, pour laquelle la quantité d'eau est très réduite du fait du séchage des éprouvettes, on observe un retrait. Lorsque les éprouvettes sont préservées de l'évaporation, leur gonflement dépend de la quantité de sulfate du ciment composé. Toutefois, la valeur de ce gonflement est très inférieure à celle observée lorsque les éprouvettes sont conservées dans l'eau.

Les essais de variations dimensionnelles ont ainsi mis en relief le rôle de **l'eau supplémentaire à celle du gâchage, sur la cinétique de gonflement.** En effet, les autres constituants de l'ettringite, l'alumine, le sulfate et l'oxyde de calcium, sont des produits de l'hydratation du ciment composé, disponibles à court terme, dès la première semaine après le gâchage.

Pour les ciments composés contenant 25% de cendre et 75% de ciment portland, l'alumine nécessaire à la cristallisation de l'ettringite a pour principale origine la dissolution du C_3A du ciment. La quantité d'alumine dans la cendre LFC a une influence plus modérée sur le gonflement. Dans le cas des mélanges avec un ciment portland à teneur nulle en C_3A , cette influence devient même négligeable. L'oxyde de calcium, sous forme de portlandite, est lui aussi issu de l'hydratation du ciment. Le sulfate à l'origine des gonflements provient, par contre, de l'anhydrite contenue dans la cendre volante. Ce sulfate de calcium, propre à la cendre, vient s'ajouter au sulfate de calcium, « régulateur de prise », déjà présent dans le ciment portland. Les résultats de diffraction des rayons X n'ont mis en évidence aucun problème de solubilité de l'anhydrite ou de la chaux vive dans la cendre lorsqu'elle est mélangée au ciment.

La porosité du matériau est susceptible de réduire le gonflement, comme le montrent clairement les différences de gonflement et de porosité entre mortier et béton. Nous l'expliquons en considérant que l'ettringite cristallise préférentiellement dans les vides, où elle ne provoque pas d'expansion. Pour les teneurs en SO_3 supérieures à 4%, nous avons observé un coefficient de proportionnalité entre les valeurs de gonflement des bétons et des mortiers. Ce coefficient semble dépendre de la porosité du béton, et d'une manière plus globale, de sa formulation.

A partir des données expérimentales, des abaques ont été réalisés pour évaluer la valeur de gonflement sur mortier des mélanges de ciment et de cendre, en fonction du taux de cendre du mélange, du rapport SO_3 / Al_2O_3 de la cendre et de la teneur en C_3A du ciment. La valeur de gonflement correspondante au béton peut être déduite de cette valeur sur mortier, si l'on connaît le coefficient de proportionnalité expliqué précédemment.

La différence de gonflement entre mortier et béton, ainsi que le rôle de l'eau extérieure sur les variations dimensionnelles, **apporte un nouvel éclairage concernant l'étude de la microstructure par diffraction des rayons X et analyse thermique**. Pour éviter les raies de diffraction des rayons X du sable normalisé, les échantillons de cette étude ne sont pas les éprouvettes de mortier utilisées pour déterminer les variations dimensionnelles. Ce sont des éprouvettes de pâtes pures, conservées dans l'eau puis réduites en poudre par broyage et séchées à l'aide de plusieurs solvants et d'une étuve à 40°C. D'une part, les variations dimensionnelles de ces pâtes pures sont très certainement différentes de celles des mortiers normalisés; et d'autre part, il est vraisemblable que le séchage des échantillons diminue la quantité d'ettringite formée. Tous ces facteurs sont suffisants pour comprendre les raisons pour lesquelles nous n'avons pas pu mettre en évidence une relation de proportionnalité entre les variations dimensionnelles des éprouvettes et la cristallisation d'ettringite.

Enfin, des observations au microscope optique et électronique à balayage semblent vérifier la formation préférentielle de l'ettringite à l'interface granulats – pâte, zone de porosité accrue ainsi que dans les fissures. A l'aide du microscope optique, nous avons suivi le développement des fissures dans un ciment composé fortement sulfaté. Les cristaux d'ettringite, en croissant perpendiculairement au plan de fissuration, semblent véritablement pousser de chaque côté des fissures, conduisant progressivement à la déstructuration du matériau.

CHAPITRE III Effets bénéfiques de la cendre LFC sur les matrices cimentaires

Introduction

Sous réserve de prendre en compte les restrictions proposées au chapitre II, la confection d'un ciment composé contenant de la cendre volante LFC est devenue réalisable. Ce dernier chapitre porte sur les **avantages techniques liés à l'utilisation de cette cendre**.

La confection de ciment composé, à partir de cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé et de ciment portland, est largement pratiquée par les cimentiers pour profiter de leurs propriétés pouzzolaniques. La pouzzolanité améliore la durabilité des matériaux cimentaires et réduit le coût financier et environnemental de la fabrication des ciments.

Cependant, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la minéralogie et la chimie des cendres volantes LFC sont différentes des cendres silico-alumineuses CP. C'est pourquoi, ce chapitre porte sur l'influence de ces différences sur l'effet pouzzolanique. Son objectif est de **justifier l'utilisation de la cendre LFC dans le domaine du génie civil** en présentant des résultats d'essai mécanique.

Ce chapitre débute par une définition de l'effet pouzzolanique, puis par une comparaison des indices d'activité de la cendre LFC et de la cendre CP. Enfin, il se conclut par une étude déterminant l'influence de la minéralogie et de la chimie de la cendre sur son indice d'activité.

I. ROLE DES POUZZOLANES DANS UN CIMENT COMPOSE

L'ajout de cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé au ciment présente plusieurs avantages. D'abord, l'incorporation de particules sphériques et vitrifiées dans un béton améliore la maniabilité et réduit la demande en eau. Cela n'est cependant pas le cas des additions minérales très fines comme la fumée de silice, ou de forme non sphérique, tels que la cendre volante LFC et la métakaolinite.

Les pouzzolanes diminuent aussi la chaleur d'hydratation dégagée du béton, la chaleur d'hydratation des ajouts pouzzolaniques étant égale à environ la moitié de celle du ciment Portland. Cette diminution diminue les risques de fissuration d'origine thermique. C'est pour bénéficier de cette propriété que les cendres volantes et le laitier granulé de haut fourneau sont souvent utilisés dans les bétons de masse lors de la construction de barrages ou d'ouvrages massifs.

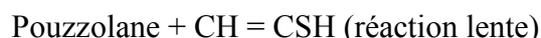
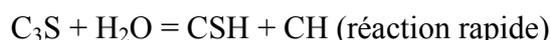
L'amélioration des résistances mécaniques due aux pouzzolanes n'est pas liée exclusivement à l'effet pouzzolanique. Il existe aussi **des effets physiques**, en relation avec leur finesse et leur morphologie [MINOUX94], [NAPROUX94], [CYR03]. Les grains de cendre vont notamment accélérer l'hydratation du ciment portland, sous l'effet de la **germination hétérogène**, conduisant à une amélioration de la résistance mécanique du matériau, du moins au jeune âge. Leur finesse améliore aussi la compacité des bétons (effet filler). [LAWRENCE00]

Enfin, l'utilisation de pouzzolanes améliore les propriétés mécaniques et la durabilité du béton.

Par définition, l'effet pouzzolanique d'un matériau est lié à son aptitude à fixer de la chaux en milieu aqueux, avec production de phases nouvelles ayant le caractère de liant. Ainsi, mélangées au ciment portland, les pouzzolanes consomment de la portlandite (hydroxyde de calcium) un hydrate du ciment portland, pour former un gel silico-calcique ($\text{CaO}_x\text{-SiO}_2\text{ y - H}_2\text{O}_z$) qui constitue la phase principale du ciment hydraté. Le bénéfice de cette réaction est double puisque d'une part, la formation de ce gel est à l'origine des résistances mécaniques du ciment et d'autre part, la disparition de la portlandite renforce la durabilité du ciment composé. En effet, la portlandite, hydrate le plus soluble et le plus apte à se carbonater parmi les hydrates du ciment constitue un point faible pour la durabilité des bétons.

Au final, un ciment composé comprenant des cendres volantes silico-alumineuses de chaudière à charbon pulvérisé, possède une résistance mécanique proche de celle d'un ciment portland, ainsi qu'une meilleure durabilité.

En terme de cinétique, les réactions d'hydratation du ciment et des pouzzolanes sont très différentes. En effet, la première est terminée en quelques jours tandis que la seconde dure pendant plusieurs mois. Elles peuvent être schématisées ainsi :



II. INFLUENCE DE LA MINERALOGIE DE LA CENDRE SUR SES PROPRIETES POUZZOLANIQUES

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Présentons les principales pouzzolanes utilisées en génie civil, en précisant leur minéralogie et leur effet :

La pouzzolanité de la **cendre volante silico-alumineuse CP** est associée au verre silico-alumineux qu'elle contient. Sa morphologie particulière, sous forme de billes pleines ou creuses, améliore l'ouvrabilité des bétons.

La **fumée de silice** est un coproduit de la production de silicium et d'alliage de ferro-silicium. C'est un matériau d'une très grande finesse. Issu de la réduction du quartz, il est constitué de silice amorphe ce qui lui confère une forte réactivité.

La **métakaolinite** fait partie des argiles calcinées. La pouzzolanité de ce matériau a été étudiée par E. Garcia Diaz [GARCIA95]. Etant constituée d'agglomérats poreux de plaquettes, elle n'a pas les propriétés fluidifiantes de la cendre silico-alumineuse CP. Sa surface spécifique élevée tend même à augmenter la demande en eau. Cependant, elle est une addition minérale très intéressante en terme du gain de résistance et de durabilité. De nombreux auteurs ont étudiés ses propriétés [CABRERA98] [PERA98] [KHATIB01] [BALAGURU01]

Nous avons vu dans le chapitre I que la **cendre LFC est partiellement constituée de métakaolinite**, associée à d'autres argiles calcinées, de quartz, d'hématite, et d'une fraction sulfo-calciqque de chaux et d'anhydrite. La métakaolinite de la cendre est obtenue par calcination à 850°C de la kaolinite contenue dans le combustible. Dans la partie expérimentale de ce chapitre, les indices d'activité de la cendre LFC ont été comparés avec ceux de la métakaolinite dans le but de déterminer le rôle de la fraction sulfo-calciqque de la cendre dans l'effet pouzzolanique.

Comparons ensuite la réactivité de ces additions minérales :

C. He et al. [HE95] ont comparé les résistances mécaniques de ciment composé contenant plusieurs additions minérales : les cendres volantes silico-alumineuses conventionnelles, la fumée de silice, le laitier de haut fourneau et plusieurs argiles calcinées dont la métakaolinite. Cette étude a été réalisée sur mortier avec des mélanges de 30% d'addition minérale et 70% de ciment portland. La masse d'eau de gâchage est égale à la moitié de celle du ciment. Les éprouvettes de mortier sont conservées durant 28 jours dans une eau à 40°C. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 38. L'indice d'activité est défini comme le ratio de la résistance mécanique (compression ou flexion) du ciment composé, sur la résistance du ciment portland sans addition, à une échéance donnée. Par exemple, un indice d'activité de 1 signifie que l'addition minérale confère au ciment composé les mêmes caractéristiques mécaniques que le ciment portland de référence.

Additions minérales	Température optimale de calcination	Résistance à la compression (Mpa)		Indice d'activité (%)	
		Non calcinée	Calcinée à la température optimale	Non calcinée	Calcinée à la température optimale
Kaolin	650°C	37.5	84.6	54	122
Illite	930°C	38.5	54.6	56	79
Ca-mont. ¹	830°C	53.6	86.7	77	125
Na-mont. ²	830°C	29.8	78.1	43	113
Interstratifiés ³	960°C	25.2	77.9	36	113
Sépiolite	830°C	14.2	58.3	20	84
Fumée de silice		78.4		113	
Laitier		77.0		111	
Cendre CP		61.1		88	
CEM I		69.2		100	

Tableau 38 : Résistances à la compression de mortiers contenant des argiles calcinées à différentes températures et des matériaux de référence [HE95]

D'après ce tableau, l'activité pouzzolanique à 28 jours de la métakaolinite (1.22) est supérieur à celui du laitier (1.11) et même de la fumée de silice (1.13). Par contre, la pouzzolanicité de la cendre volante silico-alumineuse n'est pas suffisante pour que les résistances mécaniques soient équivalentes à celles du ciment portland de référence.

Par ailleurs, la calcination confère des propriétés pouzzolaniques à d'autres minéraux silico-alumineux que la kaolinite, tels que la montmorillonite, l'illite, les argiles interstratifiées ou la sépiolite.

La fraction silico-alumineuse de la cendre volante LFC est souvent constituée de métakaolinite, associée à d'autres minéraux silico-alumineux, ainsi que du quartz. Il est donc possible que dans certains cas, la métakaolinite ne soit pas la seule espèce silico-alumineuse à l'origine de la pouzzolanicité de la cendre. La seule incertitude concerne la température du foyer, qui pourrait ne pas être suffisante pour déshydroxyler certains minéraux. En effet, les illites par exemple, ont une température de calcination supérieure (930°C) à celle du foyer de la chaudière LFC.

¹ montmorillonite calcium, ² montmorillonite sodium, ³ illite-smectite interstratifiées

2. DETERMINATION DES PROPRIETES POUZZOLANIQUE DE LA CENDRE LFC

1. Pouzzolanité des cendres LFC faiblement sulfo-calciques

Pour évaluer la pouzzolanité des cendres LFC, des ciments composés ont été confectionnés avec les cendres SA et CO (25% de ciment substitué par la cendre) puis soumis à des essais de résistance mécanique sur mortier réalisés selon la norme 196-1. Ces ciments composés ont un gonflement dans l'eau comparable au ciment portland.

Les valeurs des résistances mécaniques ainsi que les indices d'activité sont regroupées dans les tableaux 39 et 40. Les valeurs indiquées correspondent à la moyenne de six essais pour la résistance à la compression et de trois pour la résistance à la flexion. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux écart-types. A et A' sont deux échantillons du même ciment. A' est sans doute partiellement éventé.

Référence du mortier	Résistance à la compression à 28 jours (MPa)	Indice d'activité à 28 jours (%)	Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	Indice d'activité à 90 jours (%)
Ciment A+SA	66.7 (1.4)	102	71.4 (1.5)	99
Ciment A'+CO	54.9 (3.09)	113	64.5 (1.87)	96
Ciment A	65.6 (1.53)	100	72.2 (1.36)	100
Ciment A'	48.5 (6.76)	100	66.5 (1.63)	100

Tableau 39 : Résistance à la compression des mortiers de ciment composé

Référence du mortier	Résistance à la flexion à 28 jours (MPa)	Indice d'activité à 28 jours (%)	Résistance à la flexion à 90 jours (MPa)	Indice d'activité à 90 jours (%)
Ciment A+SA	8.4 (0.15)	111	8.7 (0.52)	114
Ciment A'+CO	4.7 (0.02)	105	8.1 (0.09)	102
Ciment A	7.6 (0.49)	100	7.7 (0.55)	100
Ciment A'	4.4 (0.58)	100	7.9 (0.22)	100

Tableau 40 : Résistance à la flexion des mortiers de ciment composé

Les résistances mécaniques des ciments composés sont proches de celles du ciment portland A. **Les cendres LFC faiblement sulfo-calciques, c'est-à-dire de rapport SO_3/Al_2O_3 inférieur à 1, présente un comportement pouzzolanique.** Nous allons à présent comparer leurs indices d'activité avec ceux des cendres volantes silico-alumineuses de chaudière à charbon pulvérisé.

2. Comparaison avec les propriétés pouzzolanique d'autres pouzzolanes

Le même protocole a été utilisé pour déterminer l'indice d'activité de deux autres pouzzolanes, la cendre volante CP de Cordemais (référéncée « CP ») et une métakaolinite (« MK »). **La cendre volante de Cordemais est représentative des additions minérales utilisées** pour la confection de ciment composé. La métakaolinite MK n'est pas industrielle, elle a été confectionnée au LMDC afin que la température de calcination de la kaolinite soit équivalente à celle du foyer des chaudières LFC. Elle a été élaborée en chauffant à 850°C, pendant une demi-heure, une kaolinite pure pour laboratoire. Une diffraction des rayons X a certifié que sa déshydroxylation était complète. **L'indice d'activité lié à cette addition va indiquer qu'elle serait celui d'une cendre LFC constituée uniquement de métakaolinite.**

	Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	Indice d'activité à 90 jours (%)	Résistance à la flexion à 90 jours (MPa)	Indice d'activité à 90 jours (%)
Ciment A	72.2 (1.36)	100	7.67 (0.55)	100
75% ciment A + 25% CP	63.3 (2.85)	88	8.20 (0.29)	107
75% ciment A + 25% MK	78.4 (2.97)	109	8.96 (0.61)	117

Tableau 41 : Indices d'activité de ciment composé avec ajout de cendre volante CP et métakaolinite MK

En ce qui concerne la résistance en compression, l'indice d'activité des cendres SA et CO (99% et 96%, voir tableau 39) est supérieur à celui de la cendre silico-alumineuse CP et inférieur à celui de la métakaolinite.

3. INFLUENCE DE L'ORIGINE DU COMBUSTIBLE SUR LA POUZZOLANICITE DE LA CENDRE

Dans le chapitre I, nous avons vu que la fraction silico-alumineuse de la cendre SA et de CO était constituée de métakaolinite et de quartz, ce qui donne une explication à leur pouzzolanicité. Cependant, la minéralogie de la fraction silico-alumineuse de la cendre peut varier en fonction des conditions géologiques de formation du combustible. C'est pourquoi, il était primordial de déterminer quelle est l'influence de la nature du combustible sur la pouzzolanicité de la cendre.

Pour cela, d'autres cendres industrielles vont être utilisées, en faisant en sorte que leur rapport SO_3/Al_2O_3 soit toujours le même, inférieur à 1 :

Nous avons mélangé les autres cendres industrielles (LdP, SA-PC, LdP-M, LdP-G et PC) avec la cendre SA de telle sorte que le rapport SO_3/Al_2O_3 du mélange des deux cendres soit égal à 0.7. Ces cendres artificielles ont été ajoutées au ciment A, à hauteur de 75% de ciment et 25% de cendre, pour réaliser des essais de résistance mécanique. La teneur en SO_3 des ciments composés confectionnés est comprise entre 5 et 7%. Le gonflement dans l'eau de ces mortiers est inférieur à $500\mu m/m$.

Le tableau 42 regroupe les valeurs de résistance à la compression et d'indice d'activité des différents mélanges.

Référence des mortiers	M1	M2	M3	M4	M5	Témoin
Référence cendre 1	LdP	SA-PC	LdP-M	LdP-G	PC	-
Rapport SO ₃ /Al ₂ O ₃ de la cendre 1	1.30		1.32	1.92	18.14	-
Référence cendre 2	SA	SA	SA	SA	SA	
Masse SA / masse (cendre 1+SA) (%)	43.5	65.6	43.5	53.2	77.5	
Teneur en SO ₃ (%)	5.20	6.57	5.12	5.48	5.62	
Rapport SO ₃ /Al ₂ O ₃ du mélange de cendres	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	-
Résistance à la compression à 28 jours (MPa)	63.9	-	64.2	60.3	67	65.6
Ecart-type	0.80	-	1.93	1.55	1.57	1.52
Indice d'activité à 28 jours (%)	97	-	98	92	102	100
Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	69.1	67.3	65.9	61.6	74.9	72.2
Ecart-type	1.74	2.81	3.20	4.31	1.48	1.36
Indice d'activité à 90 jours (%)	96	93	91	85	104	100

Tableau 42 : Résistances mécaniques à la compression des ciments cendrés (cendres traitées)

Les indices d'activité à 90 jours de ces ciments composés sont proches de 1. La résistance mécanique des ciments composés est donc équivalente à celle du ciment sans cendre.

D'après ces résultats, seules ou en mélange, les cendres de l'étude possèdent des propriétés pouzzolaniques. On peut conclure que le type de combustible, et intrinsèquement la minéralogie de la cendre, n'influe pas sur la pouzzolanicité de la cendre volante LFC.

Ces résultats suggèrent ainsi que l'indice d'activité des cendres LFC pourrait être plus relié à un effet physique, c'est-à-dire à leur surface spécifique et leur finesse, qu'à la présence éventuelle de métakaolinite.

III. INFLUENCE DE LA FRACTION SULFO-CALCIQUE DE LA CENDRE SUR SES PROPRIETES POZZOLANIKUES

Les cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant se distinguent d'autres pouzzolanes (cendre silico-alumineuse de chaudière à charbon pulvérisé et métakaolinite) par leurs compositions chimiques plus ou moins sulfo-calciques. Cette fraction sulfo-calcique est d'ailleurs à l'origine de l'hydraulicité de la cendre LFC. En effet, contrairement aux autres pouzzolanes, la cendre LFC constitue un véritable matériau hydraulique, comme nous avons pu le démontrer avec les mortiers de cendre réalisés dans le chapitre II (tableau 19, page 70). L'anhydrite et la chaux de la cendre, par réaction avec la fraction silico-alumineuse, conduisent à la formation d'hydrates tels que le gel silico-calcique ou l'ettringite, qui sont à l'origine de la solidification du matériau. Ce phénomène, sous le nom d'« activation sulfo-calcique des pouzzolanes », a été étudié par de nombreux auteurs [GOMES98], [AGBODJAN87], [MEASSON81].

Lorsque la cendre est mélangée avec du ciment portland, cette fraction sulfo-calcique est susceptible d'améliorer les résistances mécaniques des ciments composés. C'est pour éclaircir l'influence de cette fraction sur les résistances mécaniques, que nous allons mener cette dernière étude expérimentale.

Des ciments composés ont été confectionnés, à partir de cendre artificielle (mélange de SA et de PC) et de ciment portland A, avec des teneurs en sulfate et en chaux croissantes. En comparant les résistances mécaniques de ces ciments, **nous allons déterminer l'influence du caractère sulfo-calcique de la cendre sur les résistances mécaniques des ciments composés.**

Les cendres artificielles utilisées sont élaborées de telle sorte que leur rapport SO_3 / Al_2O_3 est égal à 0.5, 0.7 et 0.9. Les résistances mécaniques développées par ces mélanges figurent dans les tableaux 43 et 44.

Référence du mortier	Rapport SO_3/Al_2O_3 de la cendre	SO_3 du ciment (%)	Résistance à la compression à 28 jours (MPa)	Indice d'activité à 28 jours (%)	Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	Indice d'activité à 90 jours (%)
Témoin	-	3.02	65.6 (1.53)	100	72.2 (1.36)	100
SA	0.28	3.8	66.7 (1.41)	102	71.4 (1.50)	99
LFC 1	0.50	4.79	65.8 (2.35)	100	72.8 (2.01)	101
LFC 2	0.70	5.48	67.0 (1.58)	102	74.9 (1.48)	104
LFC 3	0.90	6.05	65.2 (0.97)	99	74.3 (1.47)	103

Tableau 43 : Résistance à la compression des mortiers de ciment cendré (mélange de cendre SA et PC)

Référence du mortier	Rapport SO_3/Al_2O_3 de la cendre	SO_3 du ciment (%)	Résistance à la flexion à 28 jours (MPa)	Indice d'activité à 28 jours (%)	Résistance à la flexion à 90 jours (MPa)	Indice d'activité à 90 jours (%)
Témoin	-	3.02	7.58 (0.49)	100	7.67 (0.55)	100
SA	0.28	3.8	8.43 (0.15)	111	8.72 (0.52)	114
LFC 1	0.50	4.79	8.24 (0.65)	109	7.28 (0.81)	95
LFC 2	0.70	5.48	8.18 (0.32)	108	9.37 (0.59)	122
LFC 3	0.90	6.05	8.03 (0.28)	106	8.75 (0.40)	114

Tableau 44 : Résistance à la flexion des mortiers de ciment composé (mélange de cendre SA et PC)

D'après ces résultats, **une augmentation de la fraction sulfo-calcique dans la cendre ne conduit pas à une baisse des résistances mécaniques du liant**. Le rapport SO_3/Al_2O_3 de 0.7 (SO_3 du ciment composé égal à 5.5%) semble représenter un optimum dans le développement des résistances mécaniques en flexion.

D'après ces essais performanciels, dans les limites du non gonflement, la fraction sulfo-calcique de la cendre LFC ne constitue pas un désavantage vis-à-vis des autres pouzzolanes.

En vue de comparer ces résultats avec les autres additions minérales, nous avons déterminé l'influence d'une fraction sulfo-calcique sur les résistances mécaniques de mélanges de cendre silico-alumineuse CP, métakaolinite, et de ciment portland. Pour cela, de la cendre PC a été rajoutée au mélange de pouzzolane et de ciment, dans des proportions telles que le rapport SO_3/Al_2O_3 (R) soit égal à 0.7.

	Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	Indice d'activité en compression (%)	Résistance à la flexion à 90 jours (MPa)
75% ciment A + 25% CP	63.3 (2.85)	90	8.2 (0.29)
75% ciment A + 25% (CP + PC avec R : 0.7)	60.8 (5.41)	80	7.9 (0.25)

Tableau 45 : Activation sulfo-calcique de la cendre volante silico-alumineuse CP

	Résistance à la compression à 90 jours (MPa)	Indice d'activité en compression (%)	Résistance à la flexion à 90 jours (MPa)
75% ciment A + 25% MK	78.4 (2.97)	110	8.9 (0.61)
75% ciment A + 25% (MK + PC avec R : 0.7)	79.9 (5.15)	110	10.2 (0.79)

Tableau 46 : Activation sulfo-calcique de la métakaolinite

L'addition de cendre de pet coke diminue les performances mécaniques du mélange de ciment et de cendre silico-alumineuse. Par contre, dans le cas des mélanges de ciment et de métakaolinite, les résistances mécaniques sont inchangées. L'indice d'activité obtenu pour ce mélange, 110%, est proche de celui du mélange de ciment et de cendre LFC (104%), pour un même ratio SO_3/Al_2O_3 (0.7). Dans le chapitre I, le diffractogramme de son combustible suggère que la cendre LFC de charbon sud-africain est composée en grande partie de métakaolinite. La comparaison de l'indice d'activité de cette cendre avec celui de la métakaolinite, pour un même rapport SO_3/Al_2O_3 , semble vérifier cette hypothèse.

IV. CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre explique la pouzzolanité de la cendre LFC par le biais de sa nature minéralogique, c'est-à-dire de la présence d'argiles activées (métakaolinite). Les résultats obtenus suggèrent que les indices d'activité associés aux cendres LFC sont aussi reliés à leurs surfaces spécifiques élevées et leurs finesses.

Pour éclaircir le rôle de la surface spécifique de la cendre, qui approche parfois 10000 cm²/g, et plus généralement la distinction entre les gains de résistance d'origine chimique et physique, des études complémentaires sont nécessaires. D'autant plus que selon P. Lawrence, « l'activité d'une addition minérale est assez différente dans le mortier et le béton correspondant » et il « n'est pas satisfaisant de transcrire l'activité d'une addition dans le béton à partir de son activité dans le mortier correspondant, même si le ciment est identique. » [LAWRENCE00]

Au final, les résultats de cette étude démontrent clairement que les indices d'activité associés aux cendres volantes LFC sont suffisamment élevés pour entrer dans la composition d'un ciment composé, sous réserve que le caractère sulfo-calciqie des cendres soit contrôlé. **En outre, les indices d'activité ne sont pas susceptibles de varier en fonction de la chimie ou de la provenance de la cendre.**

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire contribue à une meilleure compréhension de la nature chimique et minéralogique de la cendre volante de chaudière à lit fluidisé circulant. Il s'attache aussi à comprendre la réactivité de la cendre seule ou en mélange avec du ciment, avec comme objectif final, la valorisation de ce co-produit dans la filière du génie civil.

L'introduction générale pose la problématique de la valorisation des co-produits des centrales thermiques, et plus particulièrement de la cendre LFC. La valorisation de cette cendre pourrait représenter un enjeu important dans le développement d'un parc thermique du futur combinant productivité et respect de l'environnement. Actuellement, la cendre LFC est insuffisamment utilisée. C'est pourquoi, la mise au point d'un ciment composé à partir de cendre LFC est une étape importante dans sa valorisation.

Le premier chapitre détaille la diversité chimique et minéralogique de la cendre volante LFC. Cette étude a été réalisée sous l'angle de la filiation minéralogique et chimique entre cendre et combustible. Elle nous a conduit à mieux appréhender l'influence du combustible et du procédé de combustion sur les différentes caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques de la cendre.

Du point de vue chimique, l'apparition d'une fraction sulfo-calciqie différencie clairement la cendre LFC des additions minérales utilisées en génie civil, notamment de la cendre volante silico-alumineuse CP. Cette fraction parfois très importante peut constituer plus de 90% de la somme des oxydes, dans le cas des combustibles les plus soufrés. Or, pour que la filière des chaudières à lit fluidisé circulant se pérennise, la valorisation des cendres doit être complète : il est indispensable de valoriser l'ensemble des cendres volantes, mêmes les plus sulfo-calciques.

En terme de minéralogie, la température du foyer, de l'ordre de 850°C, conduit à l'apparition de phases minérales spécifiques, proches de celles du combustible. Cela nous a amené à étudier la formation des minéraux contenus dans les charbons d'un point de vue géologique. Par le biais de cette étude bibliographique, nous avons dressé un inventaire des minéraux

potentiellement présents dans la cendre. Une part importante de ces minéraux, les argiles, perdent leur cristallinité et ne sont plus identifiables par diffraction des rayons X sous l'effet de la montée en température. Leur identification dans la cendre nécessite alors la caractérisation des minéraux contenus dans le combustible.

A l'aide de la diffraction des rayons X, et d'un logiciel de traitement des données par la méthode de Rietveld, les phases minéralogiques contenues dans les charbons et les cendres peuvent être quantifiées. Ce type d'analyse présente l'avantage d'être plus rapide et plus adapté que ceux utilisés jusqu'à maintenant pour caractériser la cendre.

Conformément à la littérature, la kaolinite est la phase minérale silico-alumineuse la plus représentée dans les charbons étudiés. On peut en conclure que les quatre phases principales rencontrées dans les cendres volantes LFC sont le quartz, la métakaolinite, l'anhydrite et la chaux vive.

Contrairement aux cendres volantes CP, de forme sphérique, les cendres volantes LFC sont sous la forme de plaquettes non vitrifiées. Cette différence a pour origine l'écart de température entre les deux types de combustion (850°C contre 1400°C). Cette morphologie et l'état de surface de la cendre ont pour conséquence un accroissement de la demande en eau des ciments composés.

Le deuxième chapitre débute par une présentation des aspects les plus défavorables de la cendre pour son utilisation en génie civil. Parmi ces aspects, la quantité de sulfate de calcium contenu dans la cendre et le gonflement dans l'eau qui lui est associé, peuvent être considérés comme les principales difficultés à gérer.

Un mortier constitué de cendre, de sable et d'eau est un liant développant des résistances mécaniques faibles mais intéressantes pour des travaux routiers ou des comblements de cavité. Pour rester dans un domaine de variations dimensionnelles acceptables, le rapport SO_3/Al_2O_3 de la cendre doit être inférieur à 1.

Des spécifications permettant la confection de ciment composé contenant la cendre LFC ont été proposées à partir des résultats expérimentaux. Ces spécifications garantissent des variations dimensionnelles modérées quelque soit le mode de conservation.

En ce qui concerne la cendre, le facteur le plus important à prendre en compte est sans conteste la teneur en sulfate dans le ciment composé. D'après l'étude réalisée sur béton, une

Conclusion générale

teneur en SO_3 limitée à 5% est une précaution suffisante pour prévenir de trop fortes variations dimensionnelles. Une part importante des cendres volantes, les moins sulfo-calciques, pourra être ainsi mélangée directement au ciment. Toutefois, cette teneur limite n'interdit pas de valoriser des cendres plus sulfo-calciques. En effet, le reste des cendres peut être utilisé en veillant à limiter le taux de remplacement du ciment, ou bien en procédant à des mélanges de cendre.

En ce qui concerne le ciment, le C_3A constitue la source d'alumine responsable du gonflement ettringitique. Ainsi, l'utilisation de ciment à faible teneur en C_3A est une précaution supplémentaire garantissant des variations dimensionnelles modérées, quelque soit le mode de conservation. Cette précaution est la même que celle appliquée dans le cas des attaques sulfatiques externes, où les bétons sont soumis à des environnements riches en sulfates.

La porosité d'un béton réduit le phénomène de gonflement car l'ettringite qui se forme dans les vides ne provoque pas d'expansion. Cela a été clairement démontré en comparant les différences de gonflement entre mortier et béton.

Une étude au microscope optique et électronique à balayage suggère que l'interface entre pâte et granulats constitue une zone préférentielle pour la cristallisation de l'ettringite. Au contact des granulats, des tapis de cristaux d'ettringite bien cristallisés et de taille variable ont été observés.

Les essais performanciels du troisième chapitre avaient pour objectif de justifier l'utilisation de la cendre dans les voies de valorisation du génie civil.

Les indices d'activité des cendres volantes LFC utilisés sont supérieurs à ceux d'une cendre volante silico-alumineuse CP. La cendre LFC permettrait donc d'économiser une plus grande quantité de ciment que cette cendre.

Ces essais ont montré aussi que la nature minéralogique et chimique des cendres LFC n'influençait pas les indices d'activité des ciments composés dont les variations dimensionnelles sont maîtrisées. Concernant les résistances mécaniques, il n'y a donc pas de précautions à prendre en plus de celles relatives aux variations dimensionnelles.

Conclusion générale

A partir de ces résultats, nous pensons que ces travaux ont répondu efficacement au problème de la valorisation de ce co-produit industriel. Cette étude a en effet rendu techniquement réalisable une voie de valorisation très consommatrice de cendre. Il est dorénavant possible de confectionner un ciment composé de cendre LFC et de ciment, sous réserve de prendre en compte les spécifications que nous venons de proposer. De plus, l'élaboration d'un ciment composé « LFC » est justifiée par l'économie de ciment portland que sous-entend l'utilisation de la cendre.

Dans une perspective plus large, cette étude contribue aussi à la compréhension du phénomène de gonflement ettringitique et plus précisément de l'attaque sulfatique endogène. Nous avons étudié l'influence de la nature chimique et minéralogique de la cendre et du ciment sur ce phénomène, et mis en évidence d'autres facteurs tels que l'apport d'eau supplémentaire à celle du gâchage et la porosité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AFREM97]

Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, 11 et 12 décembre 1997

[AGBODJAN87]

W. PRINCE AGBODJAN- Etude de la réactivité de matériaux naturels activés par voie thermique ou mécanique en vue de leur utilisation comme liant, thèse de doctorat à l'Université UPS de Toulouse 1987

[ANTHONY97-1]

E.J.ANTHONY, A.P.IRIBARNE, J.V.IRIBARNE, L.LIA - Reuse of landfilled FBC residues, Fuel volume 76, No7, pp 603-606, 1997

[ANTHONY 97-2]

E.J.ANTHONY, A.P.IRIBARNE, J.V.IRIBARNE- Reactivity of calcium sulfate from FBC systems, Fuel volume 76 No4, pp321-327, 1997

[ANTHONY99]

E.J.ANTHONY, L.LIA, M.CARIS, F.PRETO, S.BURWELL- An examination of the exothermic nature of fluidized bed combustion (FBC) residues, Waste management No 19, 1999, pp 293-305

[ANTHONY 01]

J.V.IRIBARNE, A.P.IRIBARNE, E.J.ANTHONY, J.BLONDIN- Hydration of combustion ashes-a chemical and physical study, J, dans fuel No80, pp 773-784, 2001

[ANTHONY02]

E.J. ANTHONY, E.E. BERRY, J. BLONDIN, E.M. BULEWICZ, S. BURWELL -Advanced ash management technologies for CFBC ash, Waste Management 2002, pp14, 2002

[ATHIL04]

M. MORANVILLE, D. DAMIDOT - Physique, chimie et mécanique des matériaux cimentaires, Ecole thématique CNRS-ATHIL de novembre 2004, Exposé « la pathologie des bétons »

[BALAGURU01]

P. BALAGURU- Properties of normal and high strength concrete containing metakaolin"

Volume 2, 2001, p623 Seventh CANMET/ACI International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 2001, India (2 volumes and supplementary papers)

[BARBARULO02]

R. BARBARULO, H. PEYCELON (CEA), S. PRENET (EDF)- The role of CSH and temperature in delayed ettringite formation, Publications de la RILEM 2002, Internal sulfate attack and delayed ettringite formation, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany, page 155-166

[BARON96]

« La durabilité des bétons » Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées (1 septembre 1996) Collection de l'Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, ISBN : 2859781846

[BLAND88]

A.E.BLAND, C.E.JONES, J.G.ROSE, J.L.HARNESS - Performance characteristics of concrete produced with FBC ash residue. 1988

[BLONDIN02]

J.BLONDIN- Utilisation et mise en décharge des cendres (2002) Fond documentaire EDF

[BLONDIN90]

J.BLONDIN - Caractérisation des sous produits résultants de la combustion en lit fluidisé circulant (1990) CERCHAR, Fond documentaire EDF

[BLONDIN93]

J.BLONDIN - Extinction de la chaux vive des cendres LFC (1993) Fond documentaire EDF

[BLONDIN94]

BLONDIN J.; AKMAN S.; ANTHONY E.J. -A hydration process to improve qualities of silico and sulfocalcic ashes (1994), Fond documentaire EDF

[BLONDIN97]

BLONDIN J, ANTHONY E.J- Use of FBC ashes in no-cement mortars, 14th Conference on Fluidized Bed Combustion, Canada, le 11 au 14 mai 1997

[BLONDIN-1]

J. BLONDIN - Caractérisation des sous-produits résultant de la combustion en lit fluidisé : comparaison et discussion des modes opératoires appliqués Fond documentaire EDF

[BLONDIN-2]

J. BLONDIN - Détermination de la teneur en silice soluble et chaux libre Fond documentaire EDF

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[BLONDIN98]

J. BLONDIN- Solidification of municipal wastes incinerated residues by using coal ashes,
ECSC Workshop: Solid waste from coal utilization Vienne 27-28 octobre 1998.

[BLONDIN98']

BLONDIN J. - Hydration treatment applied to high lime coal ashes no-cement mortar demonstration dans
ECSC Workshop : Solid waste from coal utilization – Vienne 27-28 octobre 1998.

[BRANDSTETR98]

P.V.KRIVENKO, J.BRANDSTETR, G.S.ROSTOVSKAYA -Effective binders and concrete with solid residue
of fluidized coal combustion, de, pp 657-666 CANMET 1998 Thaïlande (fly ash)

[BRUNELLO99]

J.M. BRUNELLO - Maîtrise environnementale de la valorisation des cendres volantes de charbon en usage
routier, Exposé présenté au Salon POLLUTEC 99 – Villepinte 21 septembre 1999.

[BRINDLEY89]

G.W.BRINDLEY, G.BROWN- Crystal structure of clay minerals and their X-Ray Identification, de Oxford
University Press, 1989.

[BURSI98]

JM BURSI- Analyse et modélisation d'une chaudière à Lit Fluidisé Circulant, Thèse soutenue le 08/07/1998 pour
l'obtention du doctorat de l'Université de Provence - Ecole doctorale de Mécanique Energétique, Note
EDF/SEPTEN référence EN M EC/ 98.028 A, 1998

[CABRERA98]

J.G.CABRERA, S.G.NWAUBANI - The microstructure and choride ion diffusion characteristic of cement
containing metakaolin and fly ash, par; Volume 1, 1998, p997. Six CANMET/ACI International conference on
Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 1998, Thailand

[CARLES-GIBERGUES78]

A.CARLES-GIBERGUES- Propriétés hydrauliques des cendres volantes sulfo-calciques de Gardanne- Bulletin
de liaison des ponts et chaussées n°93, 1978

[CLASTRES88]

P. CLASTRES- Hydratation et expansion sous contrainte d'un ciment expansif, thèse de doctorat de l'INSA de
Lyon soutenu en 1988

[CONSEIL DE L'EUROPE05]

« Vulnérabilité croissante de l'Europe en matière d'énergie » 22 février 2005, Assemblée parlementaire du conseil de l'Europe, site Internet : <http://assembly.coe.int/Documents/WorkingDocs/Doc05/FDOC10458.htm>

[CYR05]

MARTIN CYR, PHILIPPE LAWRENCE, ERICK RINGOT - Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration" de dans Cement and Concrete Research, en presse, disponible à partir du 30 Novembre 2004

[CYR03]

PHILIPPE LAWRENCE, MARTIN CYR AND ERICK RINGOT -Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration, Cement and Concrete Research, Volume 33, Issue 12, December 2003, Pages 1939-1947

[DAMIDOT92]

D.DAMIDOT, F.P.GLASSER -Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O, Cement and concrete research, vol23, pp221-238.

[DIVET98]

L. DIVET, F. GUERRIER, G. LE MESTRE- Existe-t-il un risque de développement d'une activité sulfatique d'origine endogène dans les pièces en béton de grande masse, Le cas du pont d'Ondes, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, janvier février 1998, page 59-72.

[DIVET02]

L. DIVET, A. PAVOINE- Delayed ettringite formation in massive concrete structures : and account of some studies of degraded bridges, Publications de la RILEM 2002, Internal sulfate attack and delayed ettringite formation, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany, page 98-126

[DREUX90]

G.DREUX, J.FESTA -Nouveau guide du béton, 7^{ème} édition, édition Eyrolles, 1990

[DRON87]

DRON- Mécanisme de prise du laitier granulé sous activation alcaline,. Laboratoire des ponts et chaussée, 1987.

[FERRAND98]

D. FERRAND. - Cendres volantes, lits fluidisés circulants, charbons, Thèse de doctorat soutenue en 1998 à l'Université Montpellier II.

[FILIPPIDIS96]

A.FILIPPIDIS, A.GEORGAKPOULOS, A.KASSOLI-FOURNARAKI -Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece ; International journal of Geology 30 (1996) pp303-314

[FOURCY00]

P. FOURCY- Stabilisation / Solidification de REFION par une cendre volante de lit fluidise : Performance et mécanisme de transfert, Thèse de doctorat de l'Université des sciences et technologie de Lille soutenue en 2000

[FOUSSAT02]

C. FOUSSAT -Valorisation dans la filière béton des cendres LFC sur une formulation de béton B25 avec addition de cendre volante, Rapports d'étude interne EDF 2002

[FULLPROF90]

J. RODRIGUEZ-CARVAJAL,- FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).

<http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>

[GARCIA95]

E. GARCIA-DIAZ -Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites, Thèse de doctorat de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne et de l'Institut national polytechnique de Grenoble soutenue en 1995.

[GLASSER02]

F.P. GLASSER- the stability of ettringite, university of Aberdeen, scotland-, Publications de la RILEM 2002, Internal sulfate attack and delayed ettringite formation, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany, pages 43-64

[GOMES98]

S. GOMES -Caractérisation et compréhension des processus d'hydratation des cendres volantes thermiques françaises équipées d'un système de désulfuration, thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, soutenue en 1998

[GOODARZI02]

GOODARZI - Mineralogy, elemental composition and mode of occurrence of elements in Canadian feed-coals ; Fuel 81 (2002) pp1199-1213

[GRIM68]

GRIM R. E. - Clay Mineralogy, (1968), McGraw-Hill International Series in the Earth and Planetary Sciences, McGraw-Hill Book Company

[HAVLICA98-a]

J.HAVLICA, J.BRANDSTETR, I.ODLER-Possibilities of utilizing solid residues from pressured fluidized bed combustion (PSBC) for the production of blended cements . Cement and Concrete Research, 1998, volume 28, No 2, pp299-307

[HAVLICA98-b]

J.BRANDSTETR, J.HAVLICA- Properties and some possibilities of the utilization of solid residue of fluidized bed combustion of coal and lignite,. 1998 CANMET pp133-158

[HE95]

C. HE, B. OSBAECK, E. MAKOVIKY- Pozzolan reactions of six principal clay minerals : activation, reactivity, assessments and technological effects, R et D division, Laboratoire F.L. Simth &CO. dans Cement and concrete research, volume 25, N°8 pp1691-1702, 1995.

[JOHANSEN02]

V.JOHANSEN, B.OSBAECK - Ettringite needed in gaps, Publications de la RILEM 2002, Internal sulfate attack and delayed ettringite formation, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany, page 173-177

[KHATIB01]

J.M.KHATIB, J.J.HIBBERT - Mechanical properties of concrete containing slag and metakaolin, Supplementary papers 2001, p47 Seventh CANMET/ACI International conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 2001, India (2 volumes and supplementary papers)

[KLEIN98]

C KLEIN -Etude bibliographique internationale sur la valorisation des cendres de LFC en trois volumes : Asie, Europe, Amérique du Nord (1998) Rapport interne EDF

[LAUQUET95]

G. LAUQUET, MULLER, J.P. MALENGREAU, N. AMOURIC - Evidence of Fe- and Ti-nanophases in kaolinite. Their use as environmental tracers, M .- Eur. J. Mineral. Beih. 1, 7, 148, Stuttgart. 1995

[LAWRENCE00]

P. LAWRENCE - Sur l'activité des cendres volantes et des additions minérales chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires, thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier (Toulouse) soutenue en 2000

[LERM02]

LERM- Caractérisation d'une cendre calcaire LFC en vue d'une valorisation dans la filière cimentière (2001-2002), Rapport interne EDF/TEGG 2002

[LEGUEVEL03]

T. LEGUEVEL, P. THOMAS - Fuel flexibility and petroleum coke combustion at provence 250MW CFB, ,
Proceedings of FBC17 : International conference on fluidized bed combustion, mai 2003, Jacksonville, Floride
USA.

[MANDILE95]

A.J. MANDILE, A.C. HUTTON - Quantitative X-Ray diffraction analysis of minerals and organic phases in
organic-rich rocks Coal Geology 28 (1995) , Department Geology of Wollongong, Australia.

[MEASSON81]

M. MEASSON- Etude de l'activité pouzzolanique de matériaux naturels traités thermiquement, en vue de la
réalisation de liants hydrauliques, thèse de doctorat de, à l'Université UPS de Toulouse 1981.

[MINOUX94]

Marie Agnès MINOUX - Cendres volantes et microcendres : procédés d'obtention, conséquences physiques et
chimiques sur le système microcendres-ciments-eau, 1994, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences
Appliquées de Toulouse

[MOORE70]

A.E.MOORE, H.F.W TAYLOR -Crystal structure of ettringite, Acta crystallographica, 1970, B26, pp386-393.

[NAPROUX94]

P. NAPROUX - Les microcendres (cendres volantes traitées) et leurs emplois dans les bétons hydrauliques, thèse
présentée devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en 1994

[NEVILLE00]

Adam M.NEVILLE – Propriétés des bétons, éditions Eyrolles 2002, CRIB Centre de recherche interuniversitaire
sur le béton, traduction de « properties of concrete » de A.M. Neville.

[NEVILLE04]

Adam M.NEVILLE – The confused world of sulfate attack on concrete, Cement and concete research 34, 2004
pp 1275-1296.

[ORSETTI97]

S.ORSETTI - Influence des sulfates sur l'apparition et le développement de pathologies dans les matériaux de
génie civil traités ou non aux liants hydrauliques, thèse de doctorat de l'Université de Paris VI soutenue en 1997

[OLLIVIER75]

Jean-pierre OLLIVIER – Etude de la liaison entre la pâte de ciment portland et les granulats par observation directe au microscope électronique à transmission, thèse de l'université Paul Sabatier de Toulouse en novembre 1975.

[OLLIVIER81]

Jean-pierre OLLIVIER – Contribution à l'étude de l'hydratation de la pâte de ciment portland au voisinage des granulats, thèse de l'université Paul Sabatier de Toulouse en 1981.

[PERA98]

J.PERA, E.BANNIN, M.CHABANNET- Immobilisation of wastes by metakaolin-blended cement et - Pozzolanic properties of metakaolin obtained from paper sludge". Volume 1, 1998, p1007 Six CANMET/ACI International conference on Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 1998, Thailand

[PELLISSIER90]

C. PELLISSIER- Cendres volantes de LFC, Note d'étude de Claude Pellissier pour EDF-REP en 1990. Numéro de dossier : E/PE/TN/90.01 A, Archive EDF-TEGG

[PELLISSIER92]

C. PELLISSIER- Utilisation d'un ternaire comportant CV-chaux-phosphogypse pour la fabrication d'un liant routier, Note d'étude, Rapport interne EDF de 1992, Archive EDF-TEGG

[POON01]

C.S.POON, S.C.KOU, L.LAM, Z.S.LIN- Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO_4), Cement and Concrete Research vol 31, 2001, pp873-881

[RATHBONE01]

THOMAS ROBL, ROBERT RATHBONE - Backfilling of Highwalls for improved coal recovery, Université de Kentucky, site de l'Université de Kentucky, document internet

[RIETVELD69]

H.M. RIETVELD, Acta Cryst. 22, 151 (1967); H.M. Rietveld, J. Applied Cryst. 2, 65 (1969)

[RILEM02]

Workshop on Internal sulphate attack and delayed ettringite formation, 4-6 septembre 2002, Publications de la RILEM, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany

[ROSZCZYNIALSKI01-a]

ROSZCZYNIALSKI, W. ET AL.- Fly ash from fluidized bed coal combustion as complex cement addition, American Concrete Institute, SP, 2001, (202)

[ROSZCZYNIALSKI01-b]

W. ROSZCZYNIALSKI, M.GAWLICKI ET J.DYCZEK- Les déchets du secteur de l'énergie professionnel en tant que régulateurs de temps de prise du ciment non conventionnels », de, traduit du tchègue, 2002, bulletin de l'Union des entreprises des produits connexes de la combustion, fond documentaire EDF.

[SALAIN01]

I M A K. SALAIN- Réactivité des cendres de combustion en lit fluidisé circulant et des mélanges de laitiers de haut fourneau , thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001

[SAMSON02]

E. SAMSON, J. MARCHAND, B. ZUBER, J.P. SKALNY- Ettringite in air voids ,Publications de la RILEM 2002, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany pages 239-258

[SCHERER02]

G.W. SCHERER - Factors affecting crystallization pressure, USA Publications de la RILEM2002, PRO35, édité par K.Scrivener et J. Skany.

[SEXLAL]

Fabrication du ciment SEXLAL (1993) Fond documentaire EDF / TEGG

[SNET]

« Le charbon dans le monde », document Internet de la SNET 2003 : <http://www.snet-electricite.fr/snet/fr/charbon.html>

[SPEARS00]

D.A. SPEARS- Role of clay minerals in UK coal combustion , Applied Clay Science (2000) de, Center for analytical sciences, University of Sheffield, UK.

[TASSART98]

A. TASSART -Valorisation en génie civil de scories L.D. et de résidus calciques issus des centrales thermiques équipées de système de désulfuration , Thèse de doctorat de l'Université d'Artois soutenue par en 1998.

[TIKALSKY01]

P.J Tikalsky, D. Roy, B. Scheetz, T. Krize – Redefining cement characteristics for sulphate-resistant Portland cement, Cement and concrete research 02, pp1239-1246.

[TRAORE03]

Mr. TRAORE - Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, Ceramics international 2003

[TURCRY04]

P. TURCRY - Retrait et fissuration des bétons autoplaçants. Influence de la formulation, Thèse de doctorat de l'école de centrale de Nantes et de l'Université de Nantes soutenue par le 3 février 2004

[VASSILEV 95]

S.V.VASSILEV - Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition, Fuel vol 75, pp1537-1542

[VASSILEV 96]

S.V.VASSILEV, C.G.VASSILEVA- Occurrence, abundance and origin of minerals in coals and coal ashes, Fuel Processing technology 48; pp85-106

[VASSILEV 97]

S.V.VASSILEV, C.G.VASSILEVA- Comparative chemical and mineral characterization of some bulgarian coals, Fuel Processing technology 97; pp55-69

[WARD 99]

C.R.WARD- Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin , New South Wales, Australia, International journal of geology 40; pp281-308

[WARD 02]

R.A.J.WUST, C.R.WARD, R. M. BUSTIN, M.I.HAWKE- Characterisation and quantification of inorganic constituents of tropical peats and inorganic-rich deposit from Tasek Bera (Peninsular Malaysia) : implications for coal ; International journal of coal geology 49 (2002), pp215-249 et "Analysis and significance of mineral matter in coal seams". International journal of coal geology 50 (2002), pp135-168

[WINPLOT00]

T. ROISNEL, J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL.- WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer

Sites internet:

[CdF]

charbonnage de France :

http://www.groupecharbonnages.fr/version_francaise/Saga/Economie/reserve_de_puissance.html

[CEA]: http://www.cea.fr/fr/pedagogie/Energie_ms/energie_environnement_reserves.htm

[SURSCHISTE] : <http://www.surschiste.com>

[AFNOR] : <http://www.boutique.afnor.fr>

[ECOBA] : <http://www.ecoba.com/index.html> et <http://www.ccuji.or.jp/seika/kokusai2002/prgm3-1.PDF>

[ACAA]: <http://www.aaa-usa.org/>

[KEMA] : <http://www.kema.nl/live/ShowObject.html>

[IEA] : <http://www.eia.doe.gov/iea/>

[CCUJ] : <http://www.ccuji.or.jp/index-e.htm>

Liste des sites d'organisme œuvrant pour la valorisation : <http://www.ukqaa.org.uk/Links/LINKS.HTM>

[WINPLOT00] : <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>

TABLE DES ILLUSTRATIONS

- **Figures**

Figure 1 : Ressources naturelles dans le monde [CEA05]	7
Figure 2 : Voies de valorisation de la cendre de chaudière à charbon pulvérisé en Europe en 2002 [ECOBA].....	9
Figure 3 : Résidus de procédé thermique produits en Europe en 2002 [ECOBA].....	9
Figure 4 : Schéma de fonctionnement des chaudières à lit fluidisé circulant	21
Figure 5 : Variations dimensionnelles après démoulage et immersion des mortiers de cendre industrielle.....	64
Figure 6 : Variation de masse après démoulage et immersion des mortiers de cendre industrielle.....	64
Figure 7 : Variations dimensionnelles après démoulage et conservation à l'air des mortiers de cendre industrielle	65
Figure 8 : Variation de masse après démoulage et conservation à l'air des mortiers de cendre industrielle.....	65
Figure 9 : Variations dimensionnelles dans l'eau des mortiers de 75% ciment A + 25% cendre volante	72
Figure 10 : Gonflement dans l'eau des mélanges de 75% ciment A + 25% cendre volante bis	73
Figure 11 : Gonflement dans l'eau des mortiers de cendres artificielles	80
Figure 12 : Variations de masse liées au gonflement dans l'eau des mortiers de cendres artificielles.....	81
Figure 13 : Gonflement dans l'eau en fonction de la variation de masse des mortiers.....	81
Figure 14 : Etalonnage de l'ettringite synthétique	87
Figure 15 : Formation de l'ettringite dans les liants de cendre par ATD.....	87
Figure 16 : Gonflement dans l'eau des mélanges de 75% ciment A + 25% cendre artificielle.....	90
Figure 17 : Gonflement dans l'eau des mélanges de 75% ciment A + 25% cendre artificielle.....	91
Figure 18 : Gonflement des ciments composés en fonction du temps et de leur teneur en SO ₃ (8.2%, 8.5%, 9.0% et 10.4%)	92
Figure 19 : Variation de la masse des ciments composés (SO ₃ de 4.2%, 4.4, 9.0% et 10.4%).....	93
Figure 20 : Durée du gonflement des mélanges 75% ciment A + 25 % cendre artificielle	93
Figure 21 : Comparaison entre valeur et durée du gonflement dans l'eau.....	94
Figure 22 : Comparaison des variations dimensionnelles sur mortier des ciments C+C ₃ A et C+C ₄ AF mélangés à la cendre PC.....	101
Figure 23 : Gonflement dans l'eau à 90 jours des mélanges des ciments A, B et C avec la cendre artificielle.....	102
Figure 24 : Gonflement dans l'eau des mélanges de 75% ciment B - C et 25% de cendre artificielle en fonction du rapport SO ₃ /Al ₂ O ₃ des cendres artificielles	103
Figure 25 : Gonflement dans l'eau des bétons en fonction de la teneur en SO ₃ du ciment composé.....	110
Figure 26 : Gonflement du béton en fonction du gonflement du mortier	111
Figure 27 : Vitesse de gonflement des bétons en fonction de la teneur en SO ₃	114
Figure 28 : Durée de gonflement des bétons en fonction de la teneur en SO ₃	114
Figure 29 : Retrait à l'air des bétons à l'âge de 28 jours.....	125
Figure 30 : Retrait endogène des bétons	126

Figure 31 : Comparaison des variations dimensionnelles pour différents modes de conservation	127
Figure 32 : Variation de masse des bétons plongés dans l'eau	128
Figure 33 : Granulométrie laser de la cendre SA	165
Figure 34 : Granulométrie laser de la cendre 3SA+PC	165
Figure 35 : Granulométrie laser de la cendre SA-PC	166
Figure 36 : Granulométrie laser de la cendre PC	166
Figure 37 : Granulométrie laser de la cendre LdP	166
Figure 38 : Granulométrie laser de la cendre LdP-G	167
Figure 39 : Granulométrie laser de la cendre LdP-M	167
Figure 40 : Granulométrie laser de la cendre CO	167
Figure 41 : Granulométrie d'une cendre de foyer	168
Figure 42 : Granulométrie des granulats	168
Figure 43 : Gonflement dans l'eau en fonction du taux de cendre dans le ciment composé .	171
Figure 44 : Gonflement dans l'eau des mélanges 75% ciment A + 25% cendre artificielle (cendre LFC de coke de pétrole + cendre CP de Cordemais)	172
Figure 45 : Abaque de prévision des risques de gonflement (forte teneur en C_3A)	173
Figure 46 : Abaque de prévision des risques de gonflement (teneur moyenne en C_3A)	174
Figure 47 : Abaque de prévision des risques de gonflement (teneur nulle en C_3A)	174
Figure 48 : Gonflement dans l'eau du mélange 75% ciment B - 25% cendre volante	175
Figure 49 : Gonflement dans l'eau du mélange 75% ciment C - 25% cendre volante	175
Figure 50 : Gonflement dans l'eau du mélange 65% ciment C - 35% cendre volante	176
Figure 51 : Gonflement dans l'eau du mélange 90% ciment B - 10% cendre volante	176
Figure 52 : Gonflement dans l'eau du mélange 65% ciment A - 35% cendre volante	177
Figure 53 : Gonflement dans l'eau du mélange 50% ciment A - 50% cendre volante	177
Figure 54 : Gonflement dans l'eau du mélange 25% ciment A - 75% cendre volante	177
Figure 55 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en $SO_3 = 4,18\%$	178
Figure 56 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en $SO_3 = 4,79\%$	178
Figure 57 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en $SO_3 = 5,48\%$	179
Figure 58 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en $SO_3 = 6,74\%$	179

- **Tableaux**

Tableau 1 : Teneur en carbone et âge de formation	16
Tableau 2 : Minéraux contenus dans la fraction minérale des charbons	17
Tableau 3 : Compositions chimiques des cendres volantes de l'étude expérimentale (perte au feu incluse)	33
Tableau 4 : Composition chimique obtenue par le calcul des mélanges de cendre SA et PC .	35
Tableau 5 : Minéraux caractérisés dans la cendre	38
Tableau 6 : Minéraux caractérisés dans le combustible	39
Tableau 7 : Nature cristalline des phases utilisées par FULLPROF	49
Tableau 8 : Quantification des phases minérales des cendres volantes obtenue par le logiciel FULLPROF (pourcentage massique)	50
Tableau 9 : Paramètres résiduels pour les cendres volantes en % obtenus par le logiciel FULLPROF	50
Tableau 10 : Nature cristalline des phases utilisées par FULLPROF	51
Tableau 11 : Quantification des phases minérales des combustibles obtenue par FULLPROF (pourcentage massique)	51
Tableau 12 : Paramètres résiduels pour les combustibles en % obtenus par FULLPROF	51

Tableau 13 : Détermination par le calcul du pourcentage de la phase amorphe de la cendre volante.....	52
Tableau 14 : Demande en eau des mortiers de cendre	56
Tableau 15 : Granulométrie des cendres de l'étude	56
Tableau 16 : Composition chimique des cendres de l'étude (perte au feu comprise).....	66
Tableau 17 : Minéraux caractérisés dans la cendre anhydre	67
Tableau 18 : Minéraux caractérisés dans la cendre hydratée	67
Tableau 19 : Résistances mécaniques des mortiers de cendre	70
Tableau 20 : Caractéristiques du ciment A	71
Tableau 21 : Composition des éprouvettes de mortier	72
Tableau 22 : Température maximale (°C) correspondante à la déshydratation des hydrates rencontrés dans notre étude expérimentale	75
Tableau 23 : Composition chimique obtenue par le calcul des mélanges de cendre PC et SA des cendres artificielles	79
Tableau 24 : Formulation des ciments cendrés (75% ciment A + 25% cendre artificielle).....	95
Tableau 25 : Comparaison des teneurs en C_3A et en Al_2O_3 des ciments A, B et C.....	98
Tableau 26 : Caractéristiques du ciment A, B et C	99
Tableau 27 : Composition chimique calculée des mélanges de ciment C, de C_3A et de C_4AF	100
Tableau 28 : Teneurs en C_3A et C_4AF des mélanges de ciment C, de C_3A et de C_4AF	100
Tableau 29 : Comparaison des gonflements dans l'eau des ciments cendrés en fonction de la teneur en C_3A du ciment portland.....	102
Tableau 30 : Gonflement dans l'eau G1 en $\mu m/m$ des mélanges 75% ciment + 25% cendre PC	104
Tableau 31 : Comparaison des gonflements en $\mu m/m$ associés à l'alumine de la cendre et celle du ciment.....	105
Tableau 32 : Formulation théorique des bétons à 4, 6, 8 et 10% en SO_3	108
Tableau 33 : Formulation théorique des bétons à 5 et 7% en SO_3 (utilisés seulement pour la figure 26).....	109
Tableau 34 : Caractéristiques des bétons à l'état frais	109
Tableau 35 : Quantité de pâte de ciment dans le béton et le mortier	111
Tableau 36 : Porosité d'un mortier et d'un béton conservés à l'air et confectionné avec du ciment composé (teneur en SO_3 égal à 4%)	112
Tableau 37 : Porosité des béton conservés dans l'eau	113
Tableau 38 : Résistances à la compression de mortiers contenant des argiles calcinées à différentes températures et des matériaux de référence [HE95]	136
Tableau 39 : Résistance à la compression des mortiers de ciment composé	137
Tableau 40 : Résistance à la flexion des mortiers de ciment composé	137
Tableau 41 : Indices d'activité de ciment composé avec ajout de cendre volante CP et métakaolinite MK.....	138
Tableau 42 : Résistances mécaniques à la compression des ciments cendrés (cendres traitées)	140
Tableau 43 : Résistance à la compression des mortiers de ciment cendré (mélange de cendre SA et PC).....	142
Tableau 44 : Résistance à la flexion des mortiers de ciment composé (mélange de cendre SA et PC).....	142
Tableau 45 : Activation sulfo-calcique de la cendre volante silico-alumineuse CP	143
Tableau 46 : Activation sulfo-calcique de la métakaolinite	143
Tableau 47 : Pourcentage de ciment résiduel après traitement	169

- **Photographies**

Photographie 1 : Cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé	28
Photographie 2 : Cendre volante de chaudière LFC	28
Photographie 3 : Cendre volante de chaudière à charbon pulvérisé (MEB)	29
Photographie 4 : Cendre volante de chaudière à lit fluidisé circulant (MEB)	29
Photographie 5 : Teintes de mortiers de ciment composé.....	57
Photographie 6 : Pâte de ciment autour d'un granulats dans l'échantillon de béton.....	116
Photographie 7 : Trou laissé par un granulats déchaussé de la pâte, dans l'échantillon de béton	117
Photographie 8 : Observation des parois du trou dans l'échantillon de béton	117
Photographie 9 : Observation d'un « tapis » d'ettringite dans le trou laissé par un granulats dans l'échantillon de mortier.....	118
Photographie 10 : Formation de fissures dans l'éprouvette de mortier.....	119
Photographie 11 : Elargissement des fissures	120
Photographie 12 : Désolidarisation de la pâte dans l'échantillon de mortier.....	121
Photographie 13 : Observation au MEB d'une interface pâte - granulats (n°1).....	122
Photographie 14 : Observation au MEB d'une interface pâte - granulats (n°2).....	123
Photographie 15 : Observation au MEB d'une interface pâte - granulats (n°3).....	124

- **Analyses thermiques**

Analyse thermodifférentielle 1 : Mélanges 75% ciment A + 25% cendre volante industrielle	76
Analyse thermodifférentielle 2 : Cendres artificielles hydratées conservées dans l'eau durant 90 jours.....	85
Analyse thermodifférentielle 3 : Cendre artificielle hydratée ($SO_3/Al_2O_3=2$) conservée dans l'eau.....	85
Analyse thermodifférentielle 4 : Phases hydratées des mélanges de ciment A et de cendre artificielle conservées dans l'eau durant 90 jours	96

- **Diffraction des rayons X**

Diffractogramme 1 : Charbon sud-africain	39
Diffractogramme 2 : Cendre SA de charbon sud-africain.....	40
Diffractogramme 3 : Charbon du Gard	40
Diffractogramme 4 : Cendre de charbon du Gard.....	41
Diffractogramme 5 : Charbon colombien	41
Diffractogramme 6 : Cendre de charbon colombien.....	42
Diffractogramme 7 : Charbon de Provence n°1	43
Diffractogramme 8 : Charbon de Provence n°2.....	43
Diffractogramme 9 : Cendre LdP du charbon de Provence	44
Diffractogramme 10 : Coke de pétrole.....	45
Diffractogramme 11 : Cendre de pet coke	45
Diffractogramme 12 : Affinement Rietveld de la cendre 3SA+PC	49
Diffractogramme 13 : Hydratation de la cendre SA, faiblement sulfo-calcique.....	68
Diffractogramme 14 : Hydratation de la cendre LdP-G de composition chimique intermédiaire	68
Diffractogramme 15 : Hydratation de la cendre PC, essentiellement sulfo-calcique	69

Diffractogramme 16 : Mélanges 75% ciment A + 25% cendre volante (SA, CO, 3SA+PC, LdP-M)	77
Diffractogramme 17 : Mélanges 75% ciment A + 25% cendre volante (LdP-G, SA-PC, PC)	77
Diffractogramme 18 : Cendres artificielles (rapport SO_3/Al_2O_3 de 0.5, 0.7, 1 et 2) conservées dans l'eau durant 90 jours	84
Diffractogramme 19 : Ettringite de synthèse	86
Diffractogramme 20 : Phases hydratées et anhydres des mélanges de ciment A et de cendre artificielle conservées dans l'eau durant 90 jours	95
Diffractogramme 21 : Ciment A traité	169
Diffractogramme 22 : Ciment B traité	170
Diffractogramme 23 : Ciment C traité	170

- **Diagrammes ternaires de composition chimique**

Diagramme ternaire 1: Composition chimique des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant	25
Diagramme ternaire 2 : Composition chimique des cendres volantes de chaudière à charbon pulvérisé	30
Diagramme ternaire 3 : Composition chimique des cendres volantes de l'étude expérimentale	34
Diagramme ternaire 4 : Composition chimique des cendres volantes artificielles obtenues par mélange des cendres SA et PC	36

ANNEXES**1. GRANULOMETRIE LASER DES CENDRES VOLANTES**

La forme non sphérique des cendres limite la précision du granulomètre laser (machine CILAS Granulomètre 715 E743) pour les tailles de grains les plus faibles. Aussi, même si ces figures permettent de constater la finesse de la cendre, il faut rester très prudent en ce qui concerne leur interprétation. Le liquide utilisé pour disperser les grains de cendre est l'éthanol.

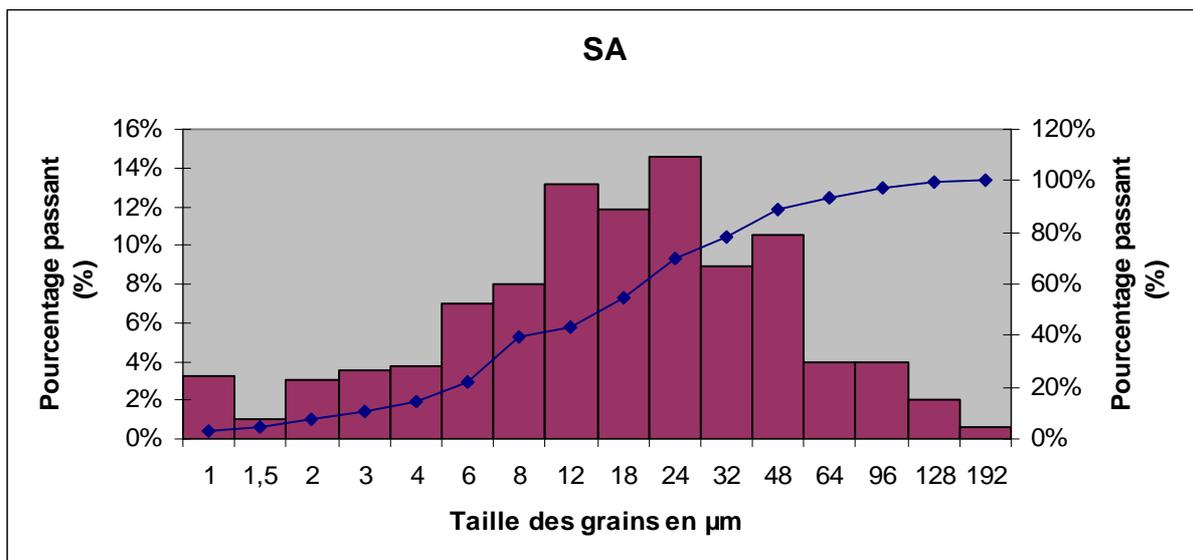


Figure 33 : Granulométrie laser de la cendre SA

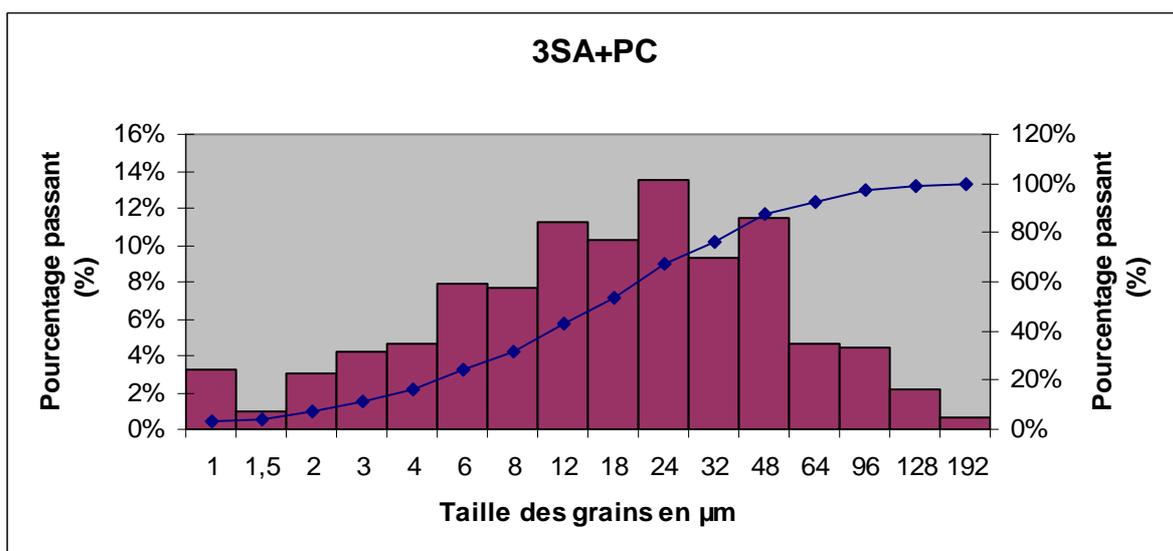


Figure 34 : Granulométrie laser de la cendre 3SA+PC

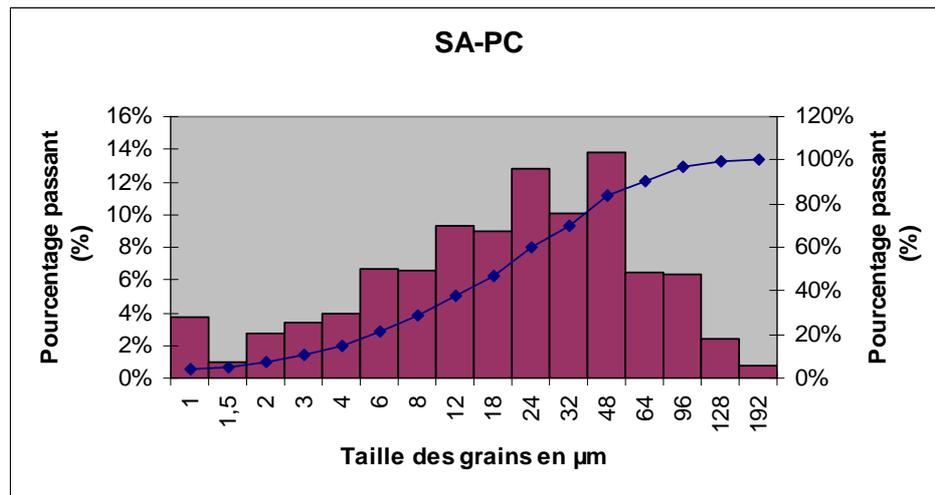


Figure 35 : Granulométrie laser de la cendre SA-PC

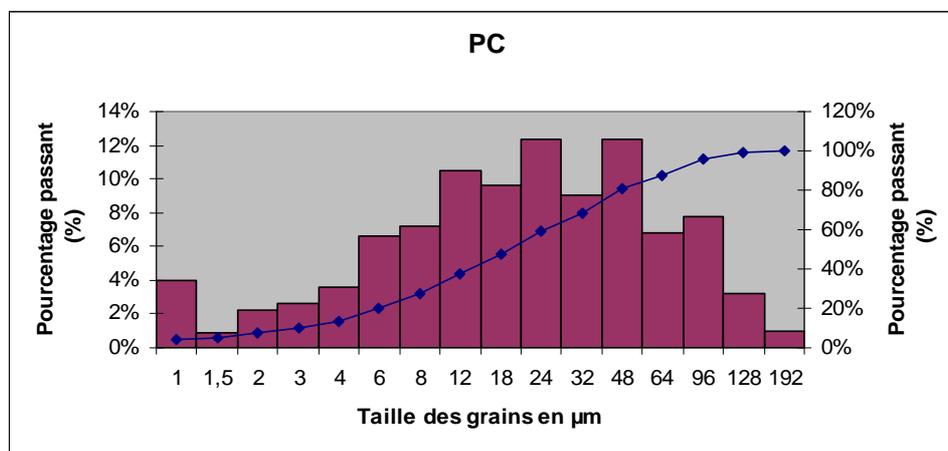


Figure 36 : Granulométrie laser de la cendre PC

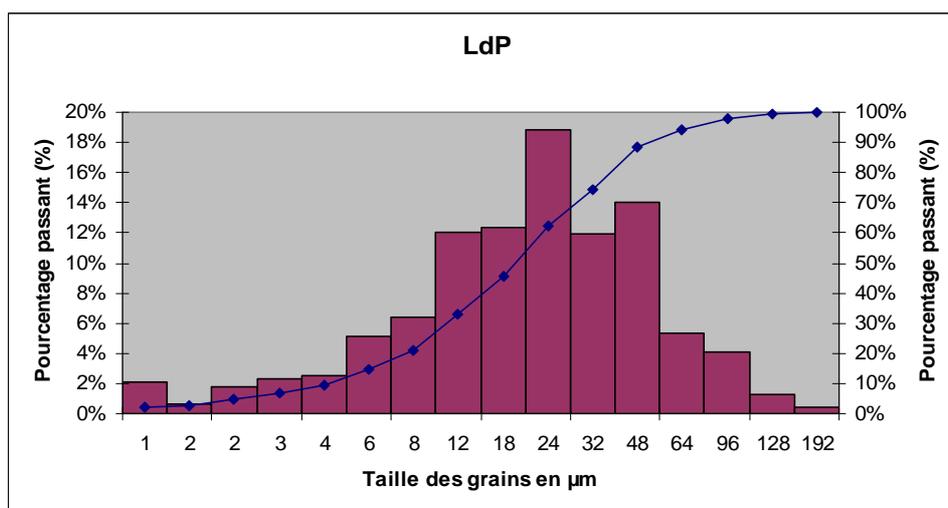


Figure 37 : Granulométrie laser de la cendre LdP

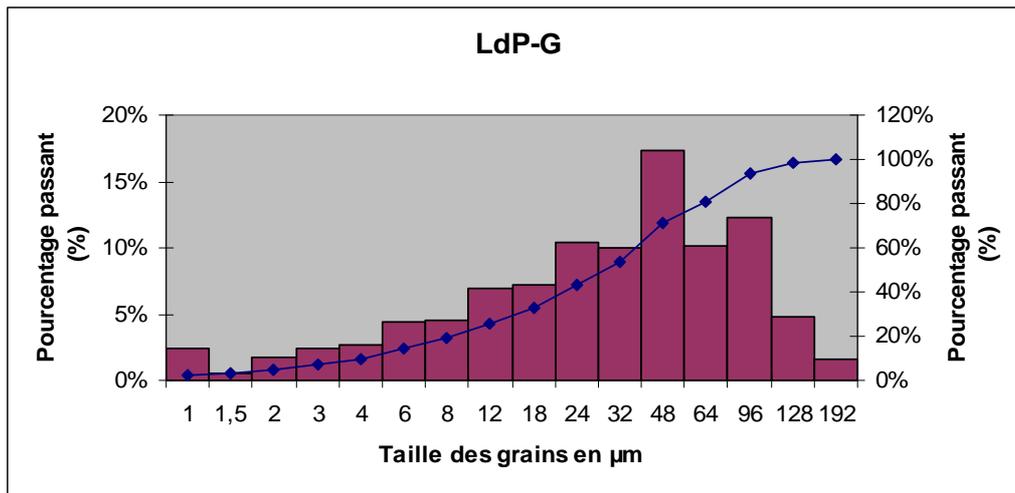


Figure 38 : Granulométrie laser de la cendre LdP-G

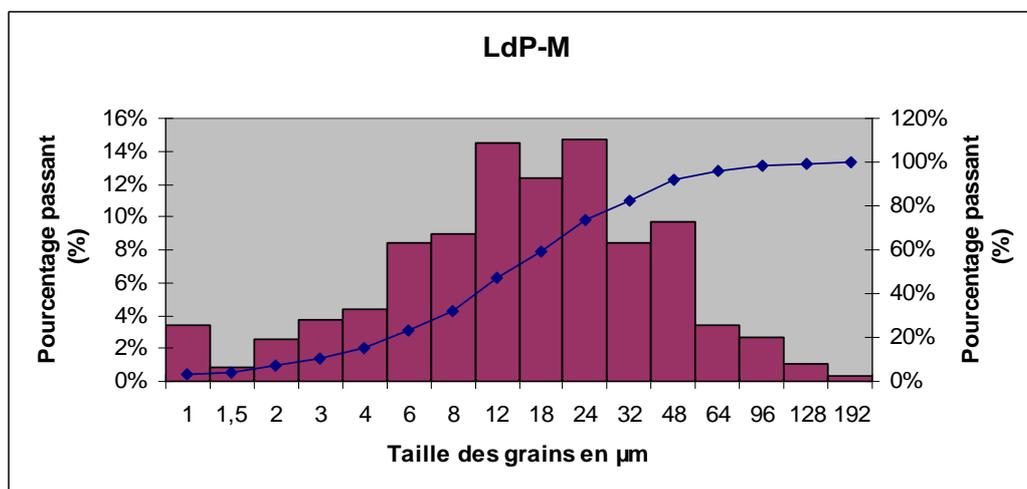


Figure 39 : Granulométrie laser de la cendre LdP-M

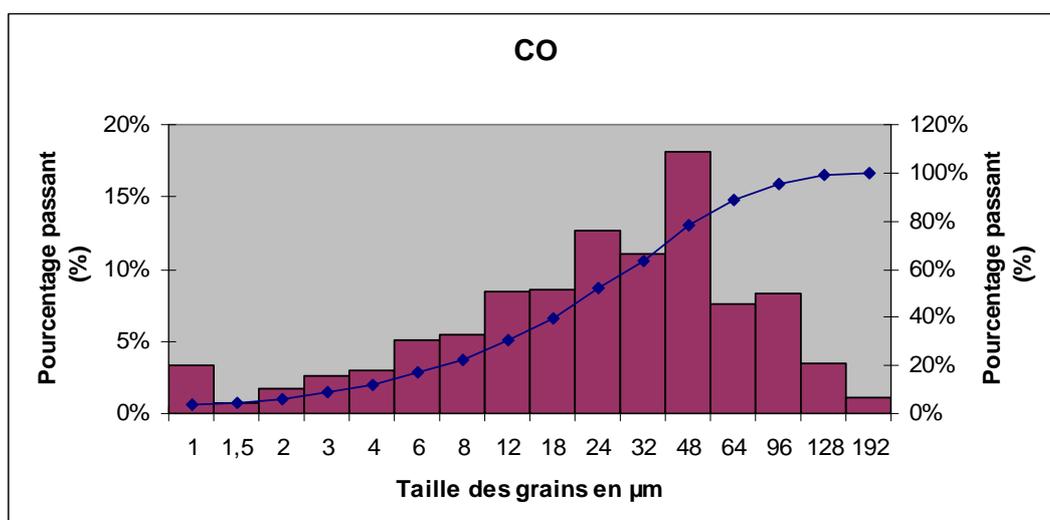


Figure 40 : Granulométrie laser de la cendre CO

2. GRANULOMETRIE D'UNE CENDRE DE FOYER

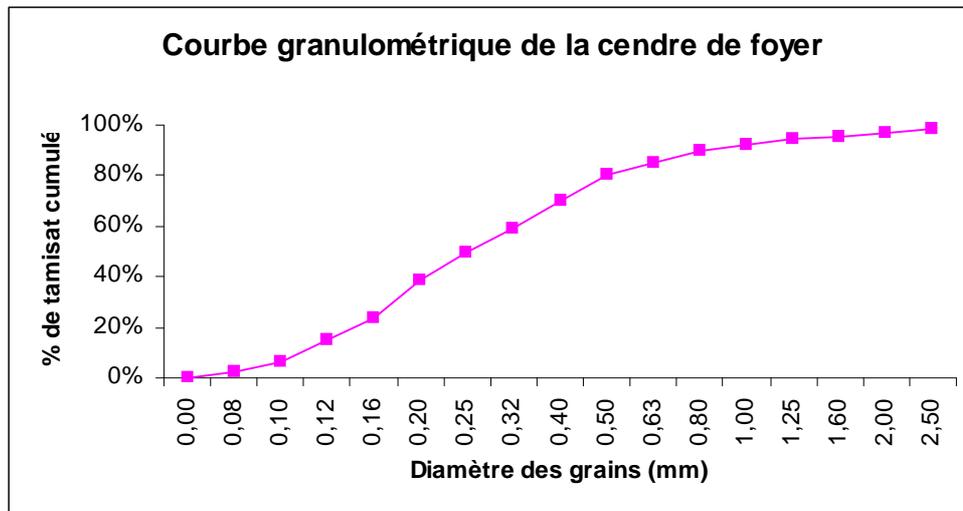


Figure 41 : Granulométrie d'une cendre de foyer

Alors que les grains les plus gros de la cendre volante ne dépassent pas 100 μ m, cette cendre de foyer contient des grains dont la dimension est supérieure à 1mm

3. GRANULOMETRIE DES GRANULATS UTILISES POUR CONFECTIONNER LES BETONS

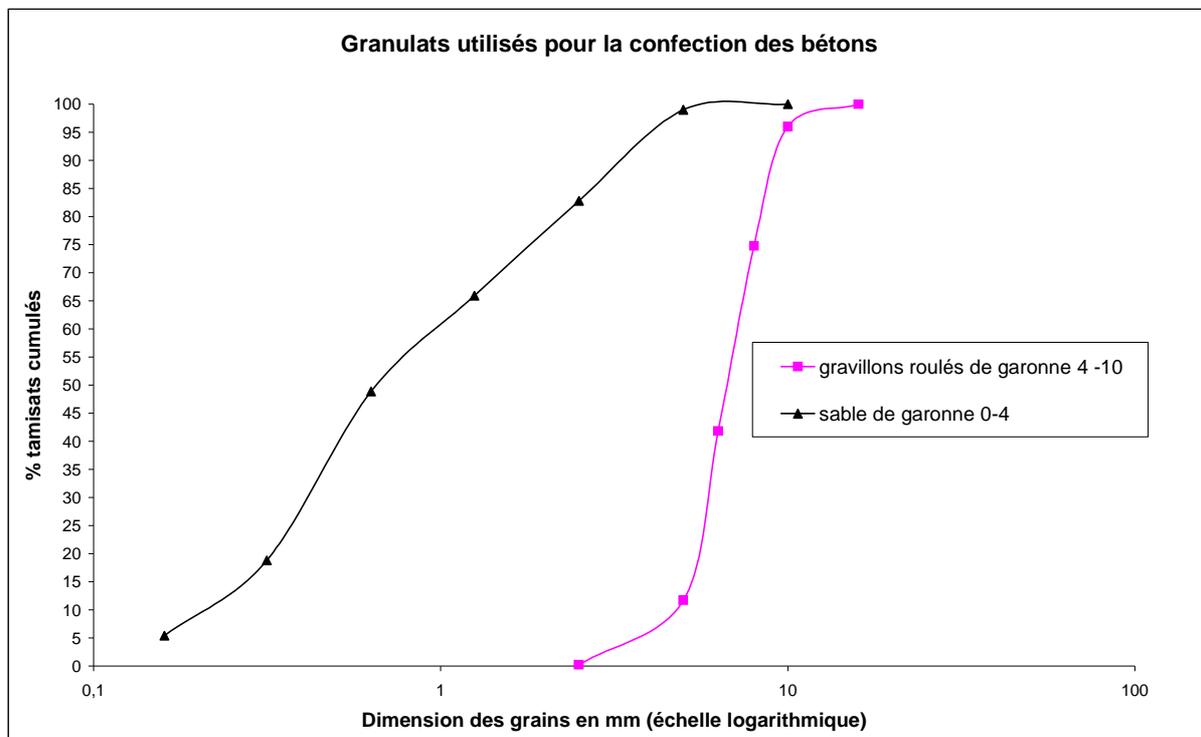


Figure 42 : Granulométrie des granulats

4. ETUDE MINÉRALOGIQUE DES CIMENTS A, B ET C

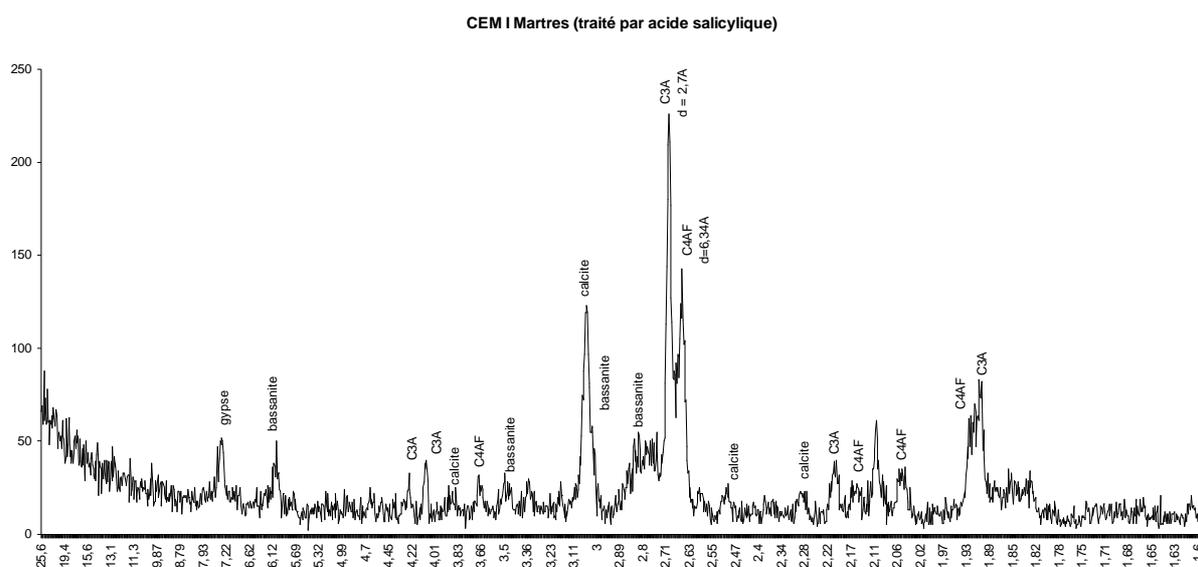
Les trois ciments utilisés ont été l'objet d'une étude minéralogique. Une première analyse a été réalisée avec un étalon interne de chlorure de sodium afin de comparer les différentes phases anhydres. Les phases identifiées dans les diffractogrammes sont celles attendues : C_3S , C_2S et en de moindre grandes quantités C_4AF et C_3A .

Seules les phases alumineuses et sulfatiques sont responsables de la cristallisation d'ettringite dans la matrice cimentaire. Aussi, nous avons procédé à la dissolution des silicates de calcium par l'intermédiaire d'un traitement spécifique, dont voici le protocole :

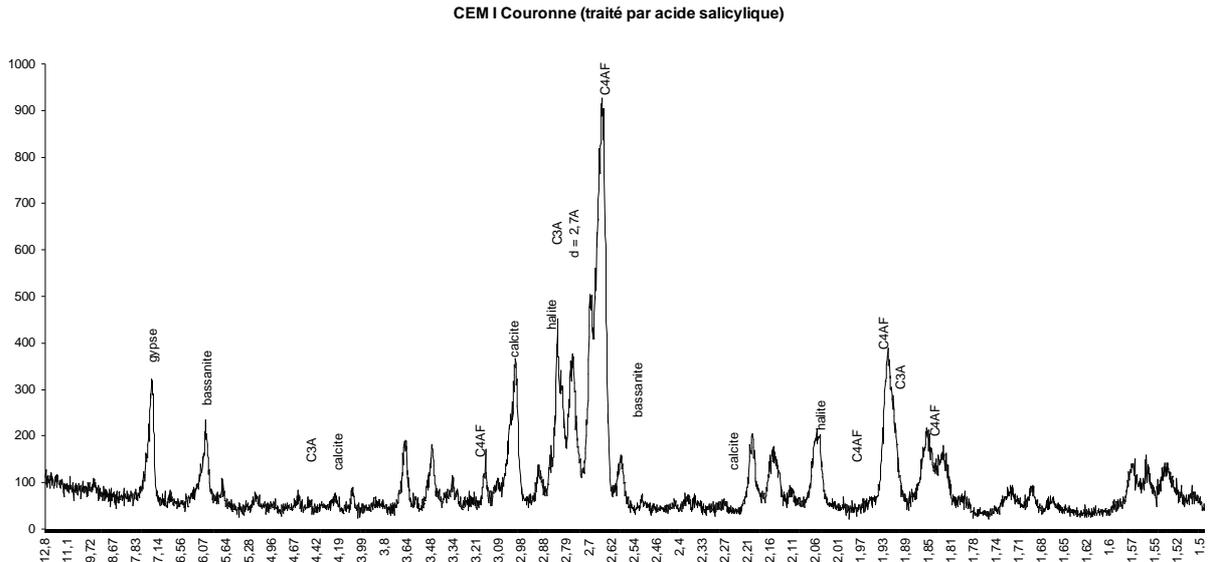
Les échantillons sont placés dans un mélange de méthanol et d'acide salicylique. Après agitation pendant 2 heures et filtrage, les résidus sont lavés au méthanol puis sécher à $50^{\circ}C$ jusqu'à poids constant. Chacun a été soumis à un traitement par un mélange d'éthanol et d'acide salicylique qui permet de lessiver sa fraction silico-calcique. Un ajout de chlorure de sodium permet de connaître avec précision la valeur des distances réticulaires. Les résidus de ciment obtenus après traitement ont été pesés. Le pourcentage massique de ciment résiduel est reporté dans le tableau 47.

Ciment traité	Ciment A	Ciment B	Ciment C
% masse de ciment résiduel	23.5%	19.5%	17.7%

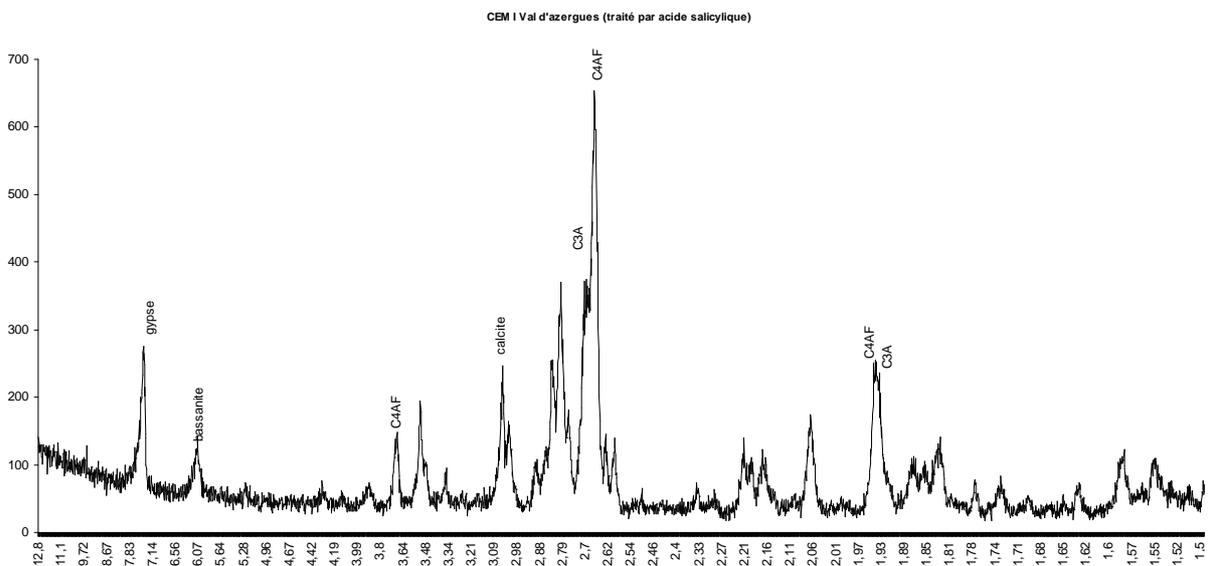
Tableau 47 : Pourcentage de ciment résiduel après traitement



Diffractogramme 21 : Ciment A traité



Diffractogramme 22 : Ciment B traité



Diffractogramme 23 : Ciment C traité

Dans les ciments, il existe trois formes différentes de C_3A : cubique, orthorhombique et monoclinique. D'après les diffractogrammes précédents, le C_3A du ciment A semble cubique. Cette phase est difficile à distinguer dans les ciments B et C car sa raie principale à $2,7 \text{ \AA}$ ngströms se confond avec la deuxième raie du C_4AF . La phase C_4AF , quant à elle, est clairement identifiable dans les trois ciments. Le sulfate de calcium est sous forme de gypse et de bassanite (sulfate de calcium demi-hydrate).

5. INFLUENCE DU TAUX DE CENDRE SUR LE GONFLEMENT DANS L'EAU

Plusieurs mélanges de ciment et de cendre ont confectionnés dans le but de démontrer qu'il était possible de limiter le gonflement dans l'eau en réduisant le taux de cendre dans le ciment composé. Chaque mélange est réalisé avec la même cendre artificielle, de rapport SO_3/Al_2O_3 égal à 2, pour des taux de substitutions différents. Les variations dimensionnelles relevées au cours du temps, en fonction du taux de cendre, sont reportées sur la figure 43.

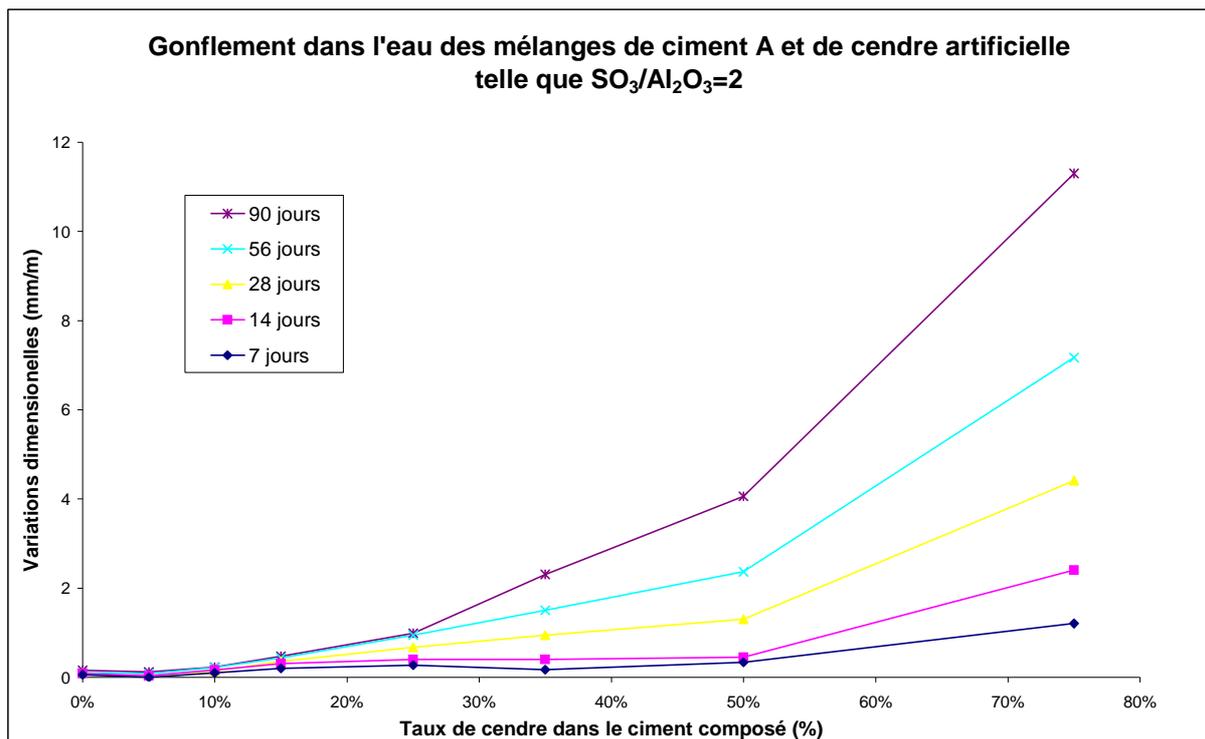


Figure 43 : Gonflement dans l'eau en fonction du taux de cendre dans le ciment composé

Le mélange composé de 10% de cendre et 90% de ciment A, présente une teneur en SO_3 égal à 5% et un gonflement dans l'eau de 234 $\mu m/m$ à 90 jours.

Pour un taux de cendre de 25% (25% de cendre et 75% de ciment), le ciment composé présente une teneur en SO_3 de 8% et un gonflement dans l'eau de 992 $\mu m/m$.

Cette figure vérifie que la diminution du taux de cendre dans le ciment constitue un moyen efficace pour réduire la teneur en SO_3 , et intrinsèquement le gonflement dans l'eau, des ciments composés.

6. VARIATIONS DIMENSIONNELLES DES MELANGES DE CIMENT A, CENDRES VOLANTES LFC ET CENDRES CP

Il a été démontré que le gonflement dans l'eau des cendres LFC sulfo-calciques peut être régulé en mélangeant la cendre avec une autre cendre volante LFC moins sulfo-calcique, telle que celle de charbon sud-africain. Afin de vérifier que la cendre SA de charbon sud-africain pouvait être remplacée par une autre pouzzolane, nous avons suivi les variations dimensionnelles de mélanges de ciment A, de cendre PC (cendre sulfo-calcique LFC de coke de pétrole) et d'une cendre volante silico-alumineuse issue de la chaudière à charbon pulvérisée de Cordemais.

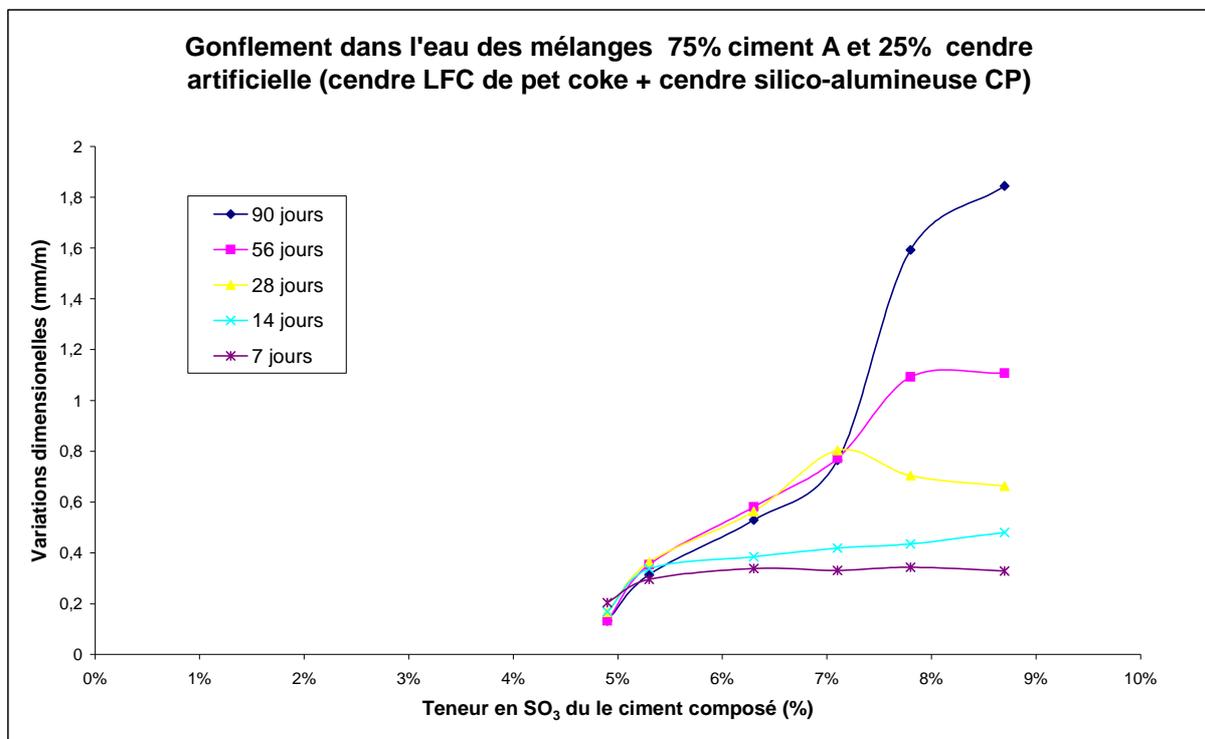


Figure 44 : Gonflement dans l'eau des mélanges 75% ciment A + 25% cendre artificielle (cendre LFC de coke de pétrole + cendre CP de Cordemais)

Ces résultats démontrent que les cendres LFC sulfo-calciques peuvent être traitées par mélange avec une cendre silico-alumineuse de chaudière à charbon pulvérisé.

7. ABAQUES DE PREVISION DES RISQUES DE GONFLEMENT DANS L'EAU DES MORTIERS

Ces abaques sont des outils destinés à évaluer la valeur de gonflement d'un mélange de ciment et de cendre, à partir des données expérimentales de cette étude. Chaque abaque correspond à une teneur en C_3A de ciment.

Les valeurs présentées sont des variations dimensionnelles de mortier. Pour déterminer les variations dimensionnelles relatives au béton, il est nécessaire de connaître le coefficient de proportionnalité entre béton et mortier qui dépend de la porosité et de la formulation de chaque béton.

Les variations dimensionnelles des mortiers de cendre et de ciment composé ont été reportées sur un graphique dont l'ordonnée correspond au taux de cendre et l'abscisse au rapport SO_3/Al_2O_3 de la cendre volante. Un trait rouge précise les mélanges de cendre et de ciment dont le gonflement dans l'eau est proche de $500 \mu m/m$.

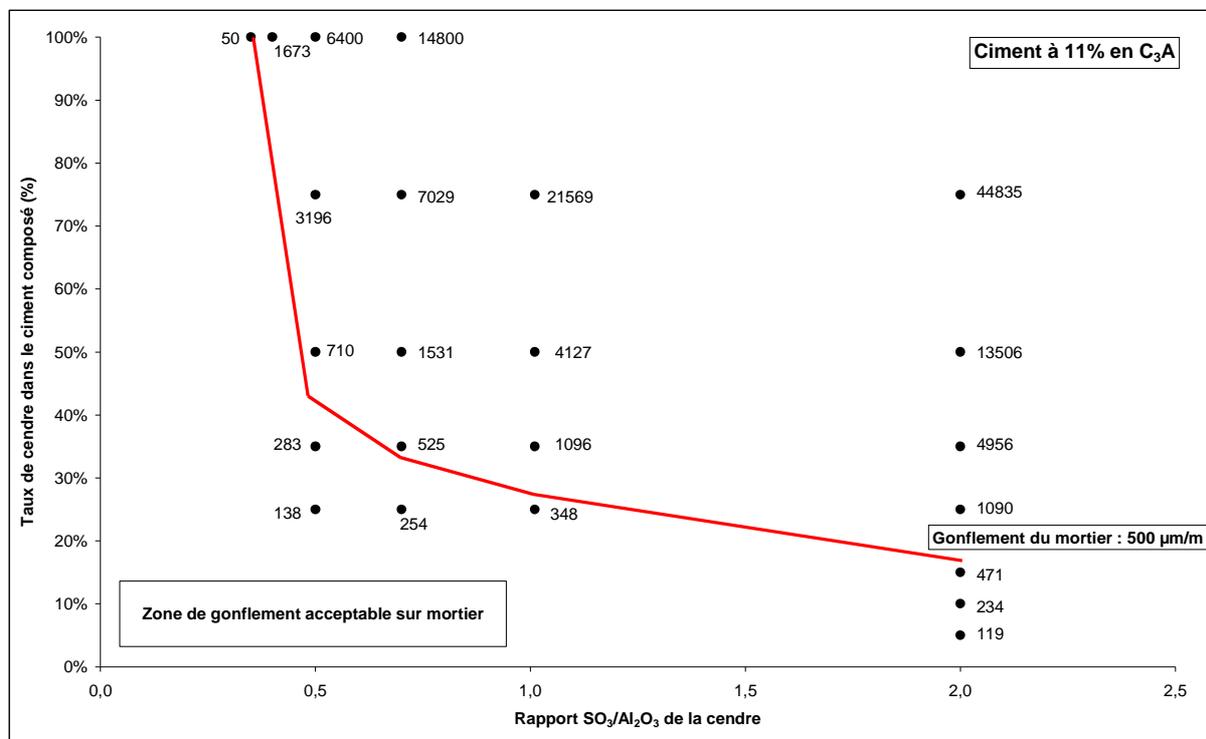


Figure 45 : Abaque de prévision des risques de gonflement (forte teneur en C_3A)

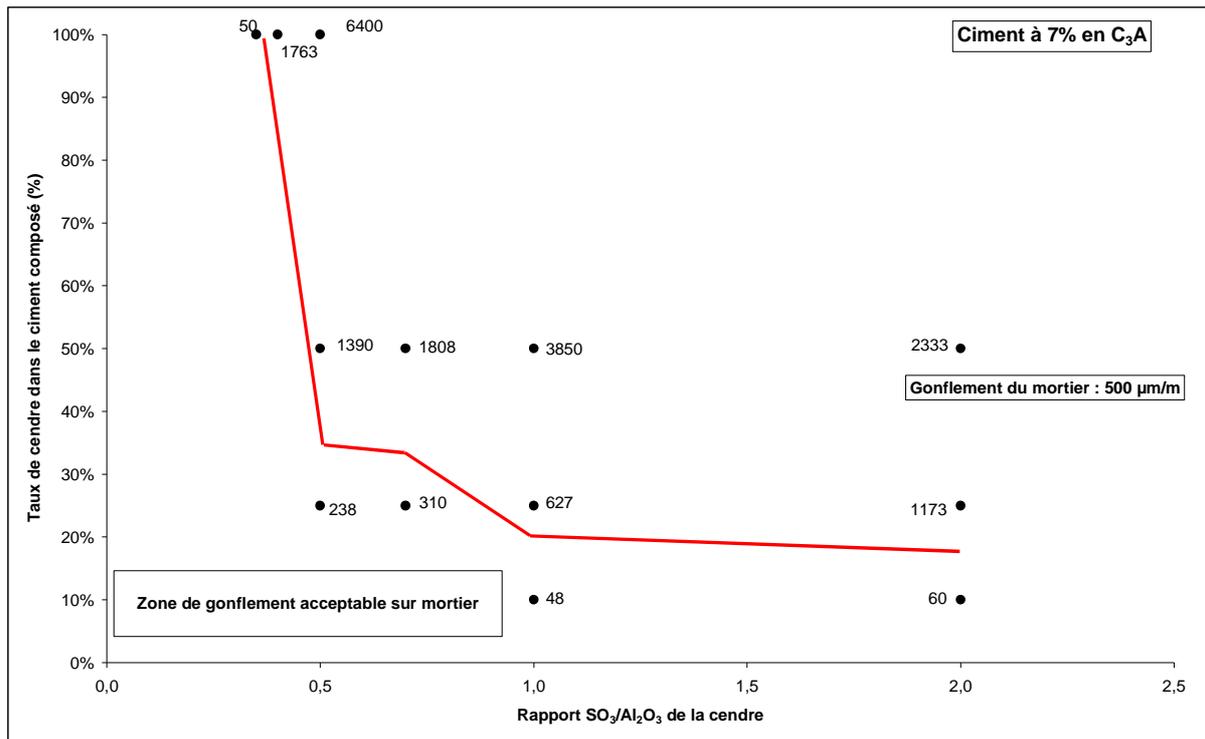


Figure 46 : Abaque de prévision des risques de gonflement (teneur moyenne en C₃A)

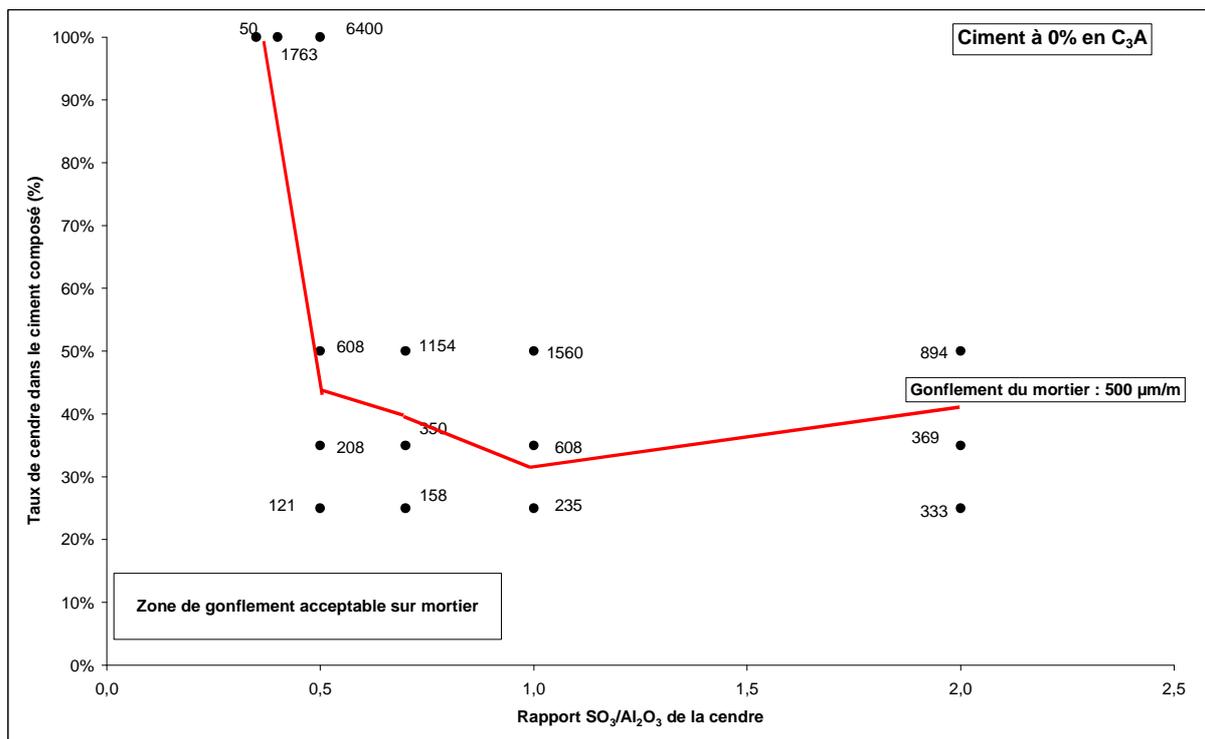


Figure 47 : Abaque de prévision des risques de gonflement (teneur nulle en C₃A)

8. VARIATIONS DIMENSIONNELLES POUR D'AUTRES TAUX DE SUBSTITUTION

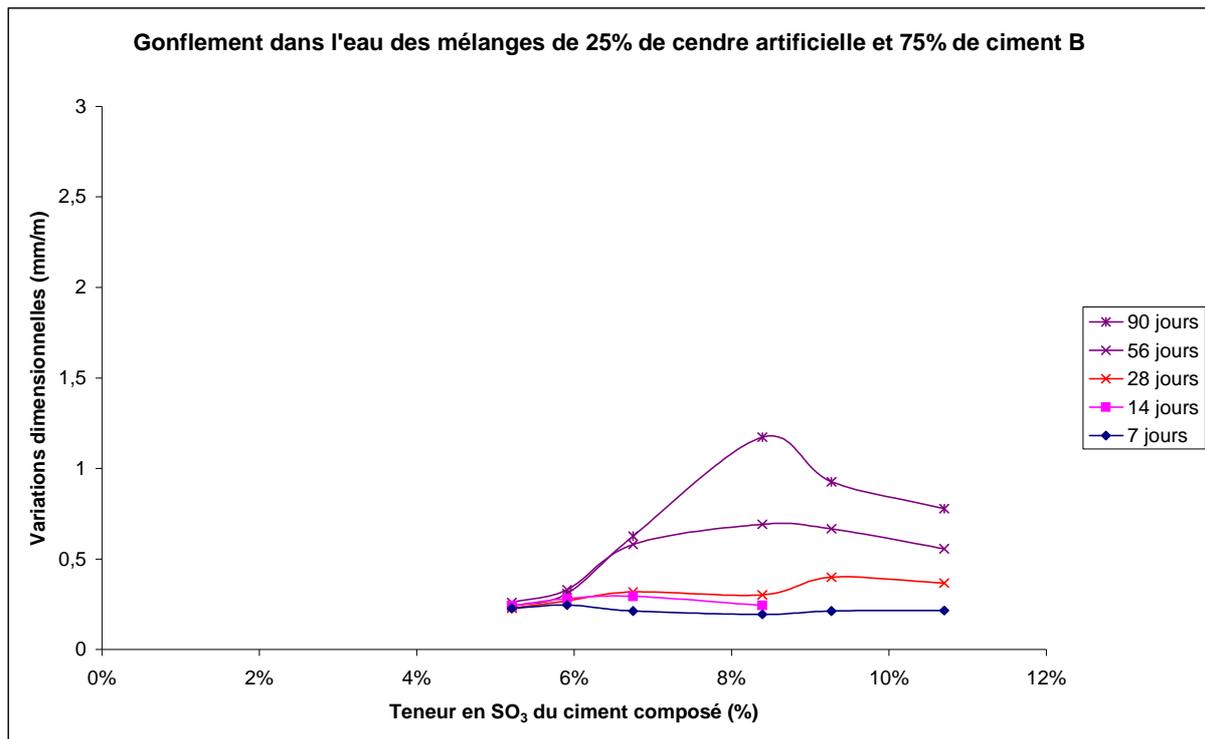


Figure 48 : Gonflement dans l'eau du mélange 75% ciment B - 25% cendre volante

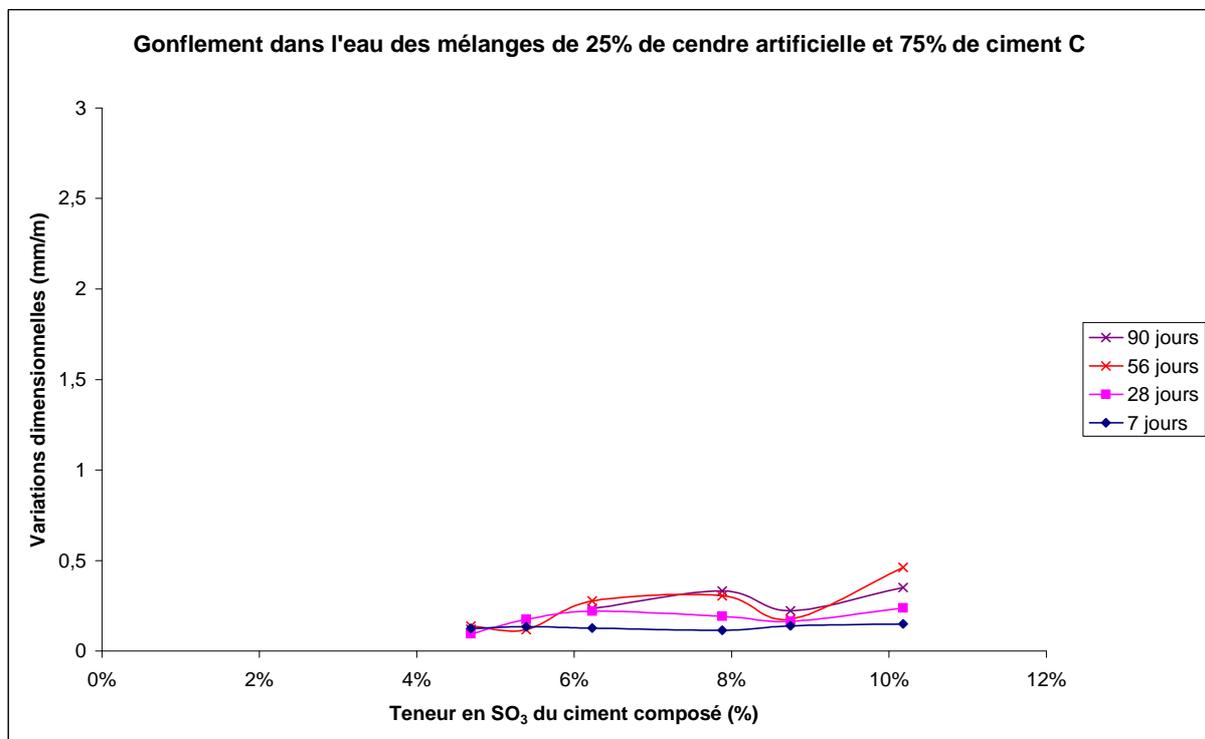


Figure 49 : Gonflement dans l'eau du mélange 75% ciment C - 25% cendre volante

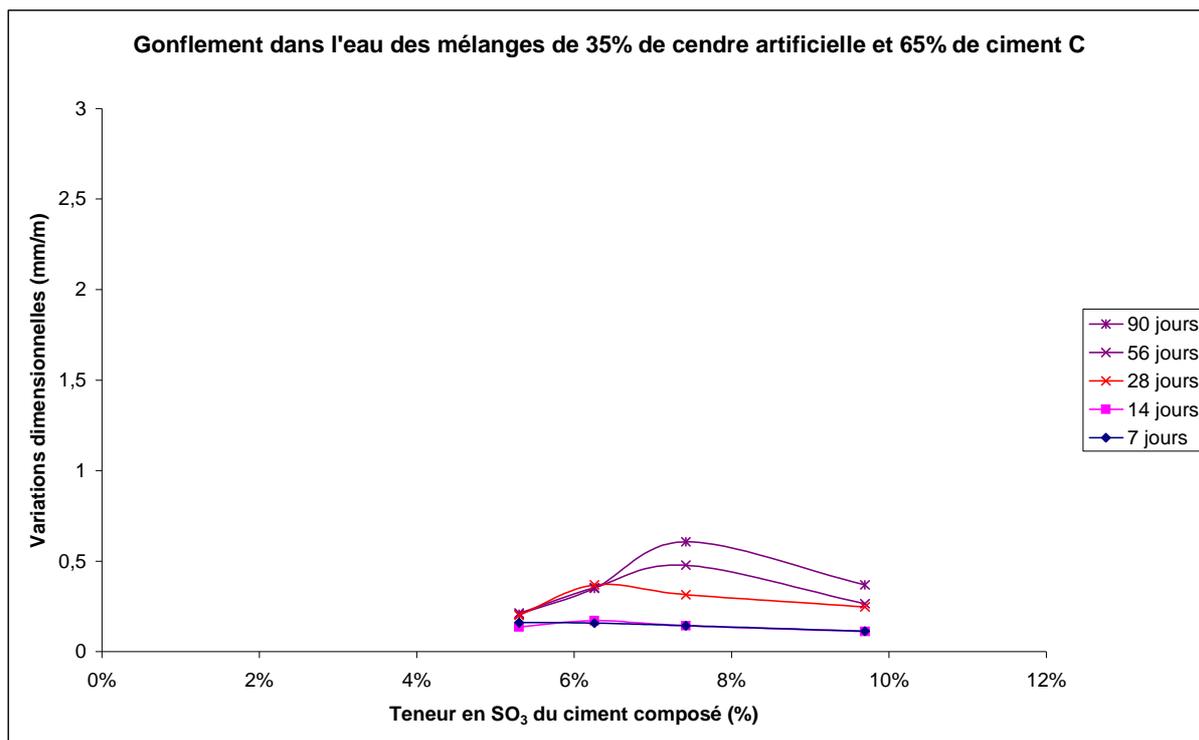


Figure 50 : Gonflement dans l'eau du mélange 65% ciment C - 35% cendre volante

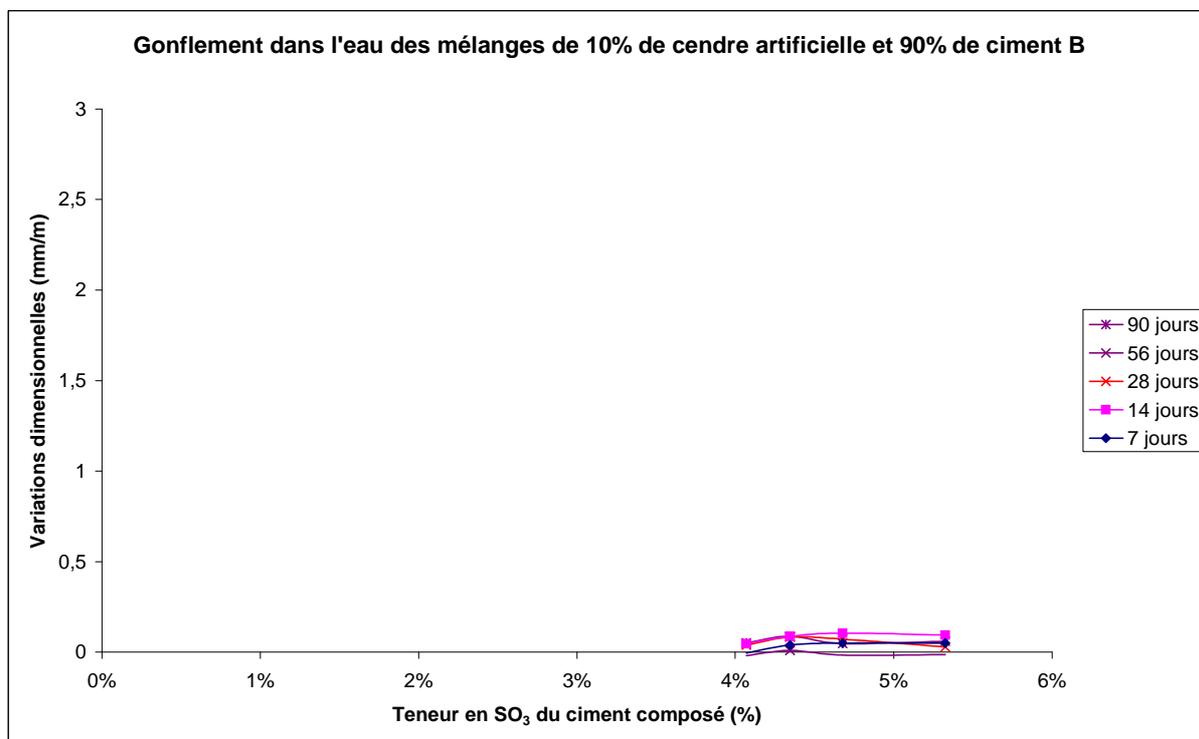


Figure 51 : Gonflement dans l'eau du mélange 90% ciment B - 10% cendre volante

Les variations dimensionnelles des mélanges supplémentaires avec le ciment A sont reportées sur les figures suivantes.

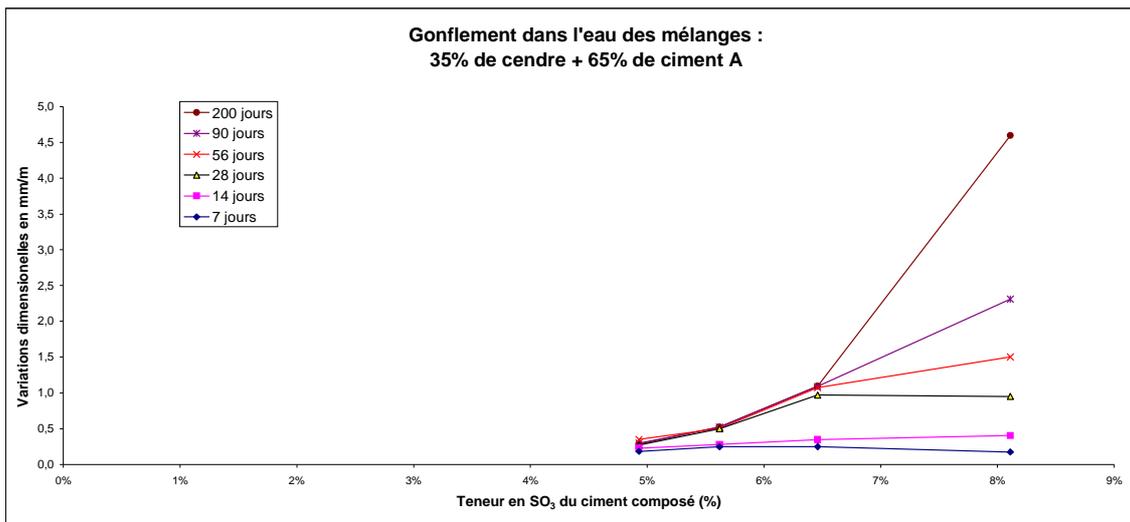


Figure 52 : Gonflement dans l'eau du mélange 65% ciment A - 35% cendre volante

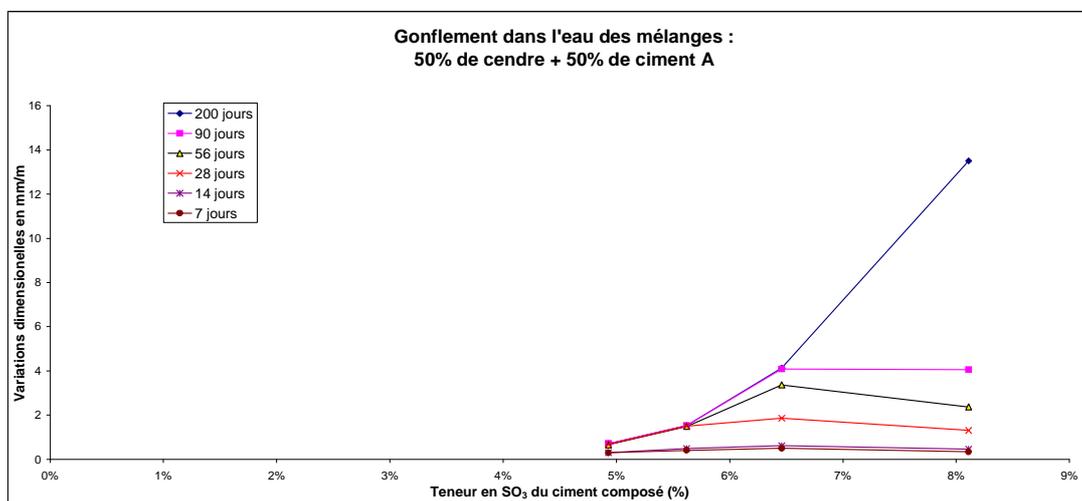


Figure 53 : Gonflement dans l'eau du mélange 50% ciment A - 50% cendre volante

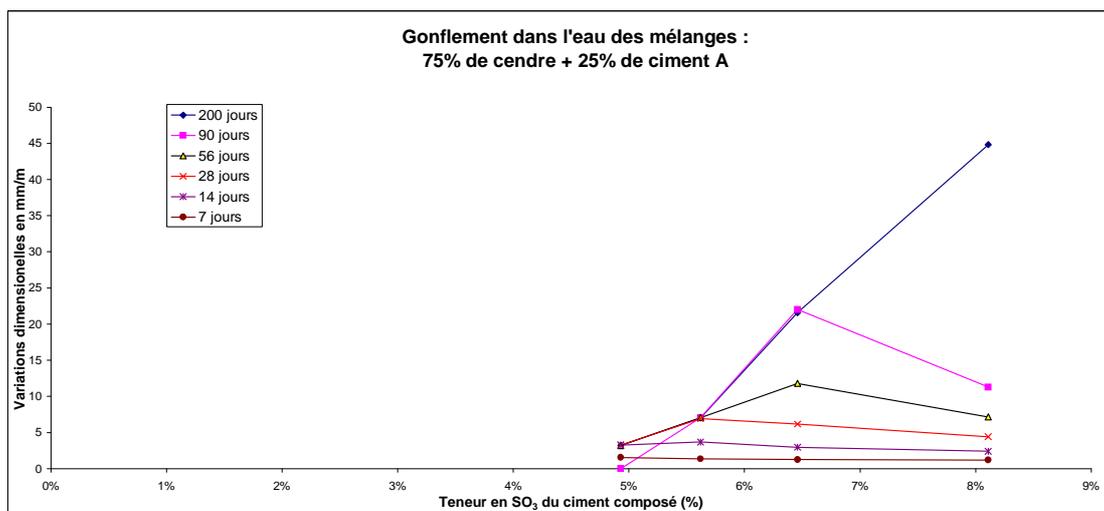


Figure 54 : Gonflement dans l'eau du mélange 25% ciment A - 75% cendre volante

9. ANALYSE THERMODIFFERENTIELLE DES CIMENTS COMPOSES

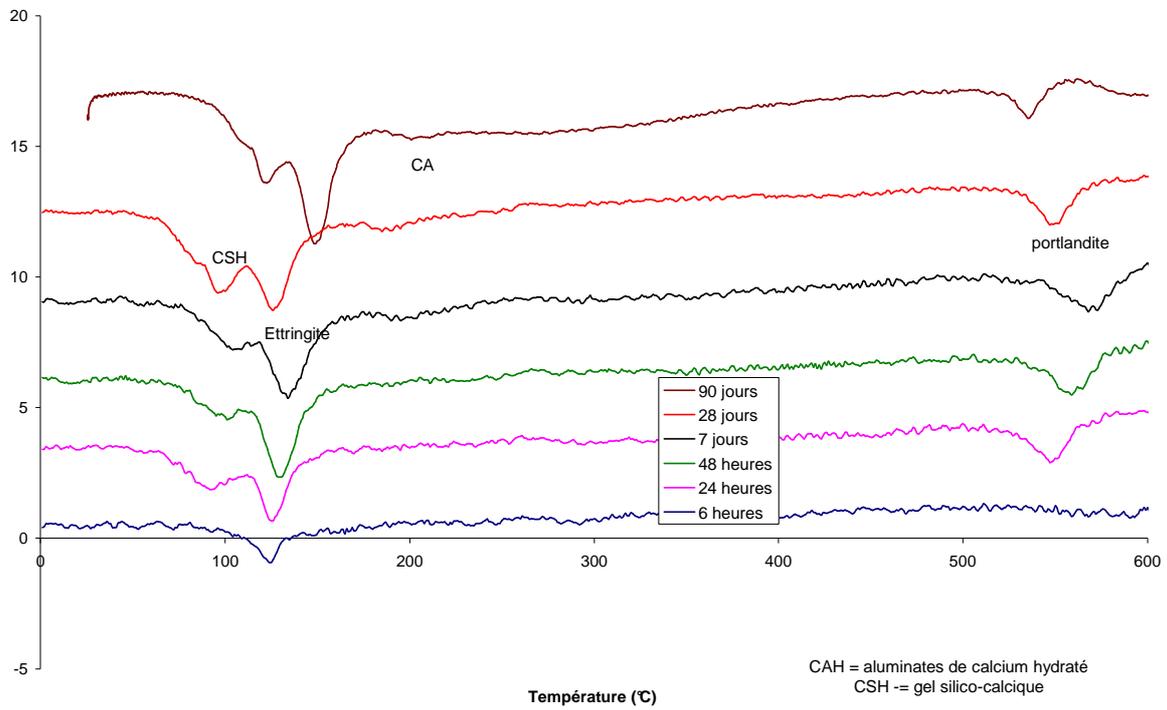


Figure 55 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en SO₃ = 4,18%

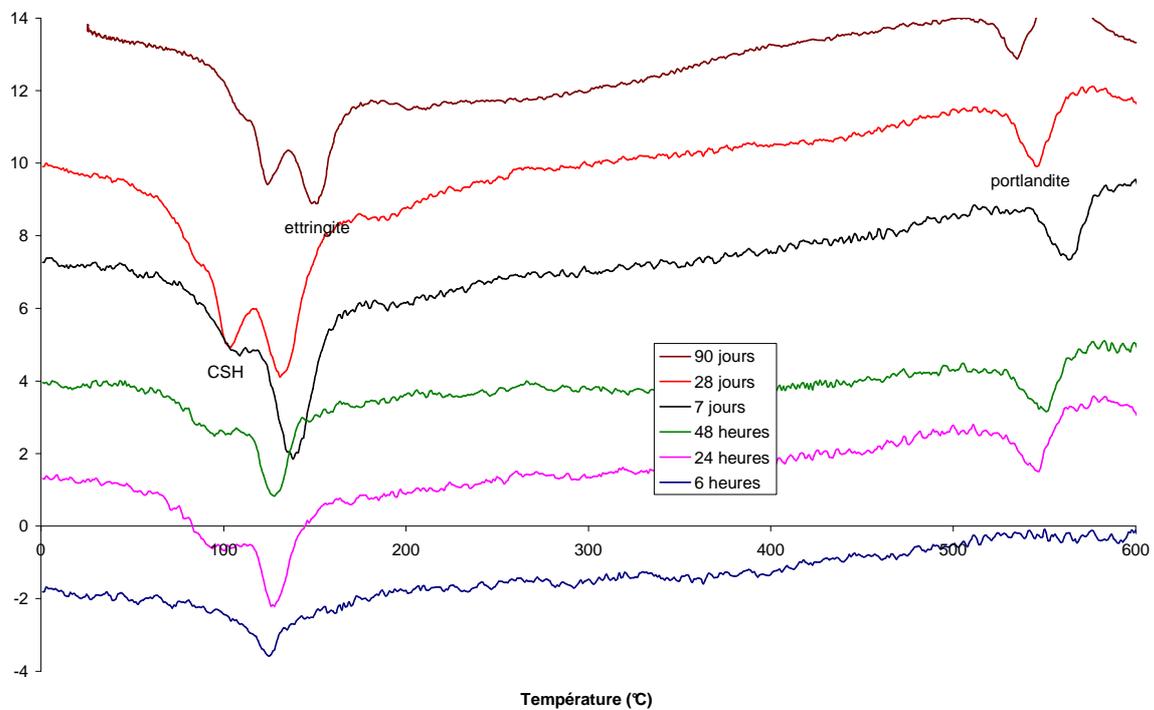


Figure 56 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en SO₃ = 4,79%

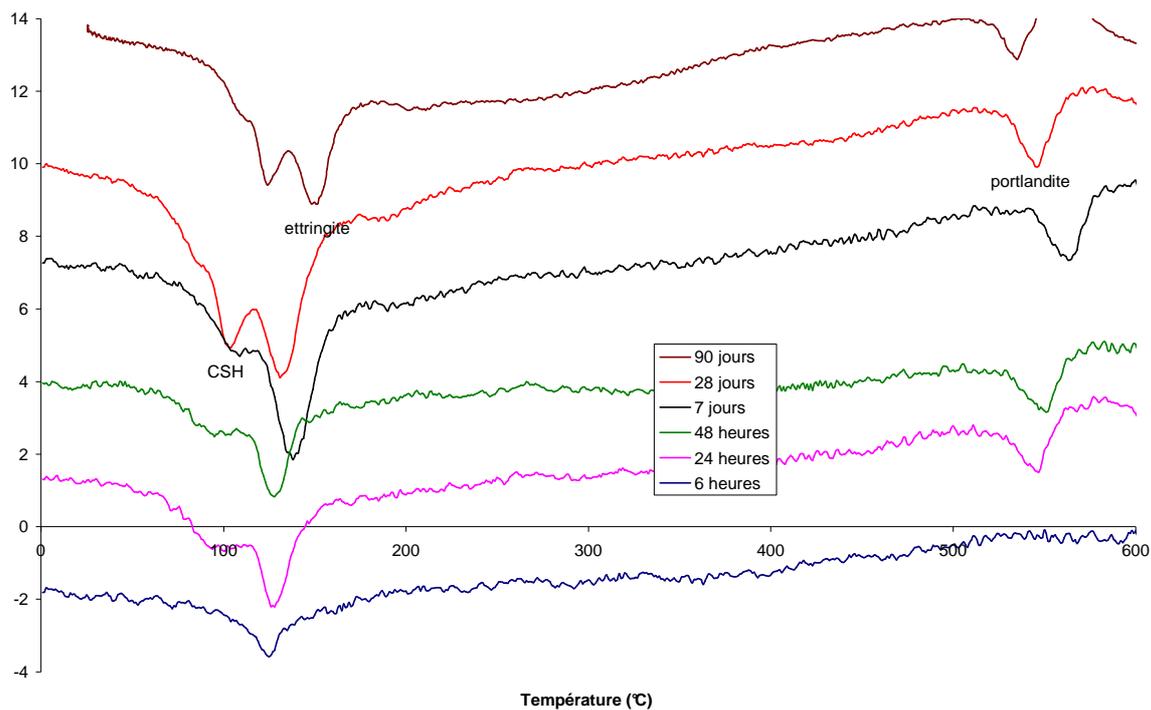


Figure 57 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en SO₃ = 5,48%

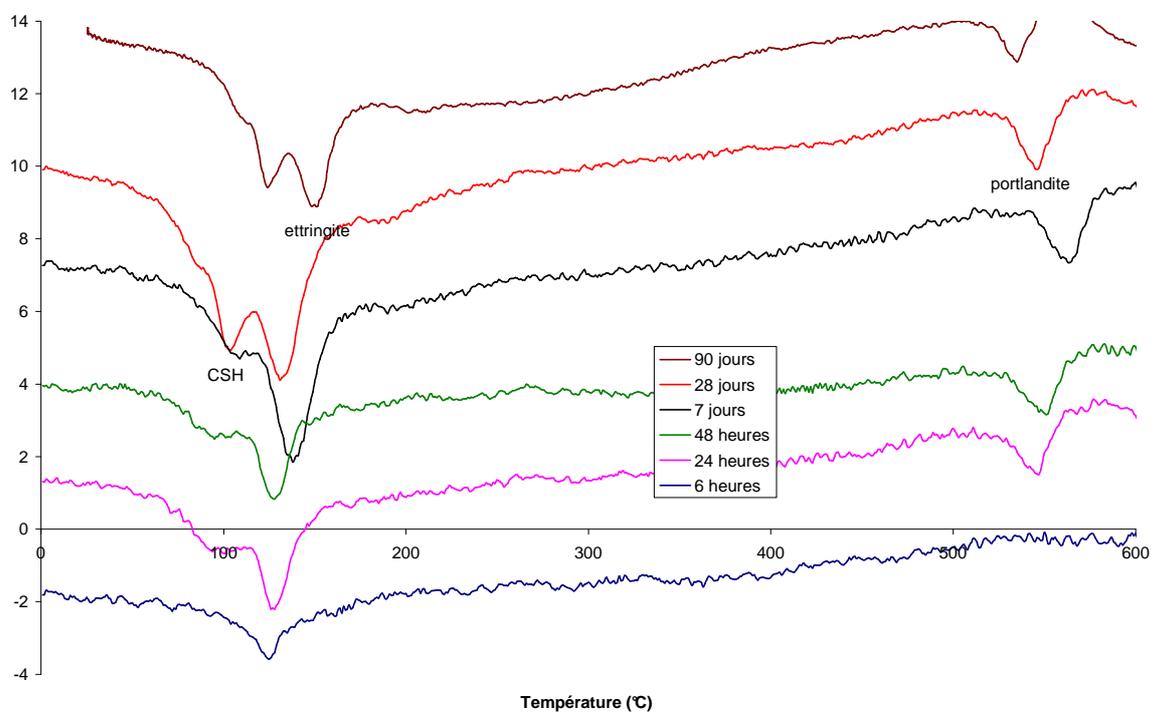


Figure 58 : Analyse thermodifférentielle du ciment composé à teneur en SO₃ = 6,74%