



HAL
open science

Capacité d'un sédiment à se substituer à la fraction argileuse de la matière première de l'industrie des liants hydrauliques

Antoine Faure

► **To cite this version:**

Antoine Faure. Capacité d'un sédiment à se substituer à la fraction argileuse de la matière première de l'industrie des liants hydrauliques. Matériaux. Université de Limoges, 2017. Français. NNT : 2017LIMO0079 . tel-02428648

HAL Id: tel-02428648

<https://theses.hal.science/tel-02428648v1>

Submitted on 6 Jan 2020

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.

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (ED 522)

LABORATOIRE

Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR CNRS 7315)

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

DISCIPLINE : **Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue par

Antoine FAURE

Le 12 décembre 2017

**Capacité d'un sédiment à se substituer à la fraction
argileuse de la matière première de l'industrie des
liants hydrauliques**

Thèse dirigée par Agnès SMITH

JURY :

Rapporteurs :

Mme Céline CAU-DIT-COUMES, Ingénieur-Chercheur, CEA, Marcoule

M. Daniel LEVACHER, Professeur, Université de Caen

Examineurs :

M. Horacio COLINA, Directeur Pôle Recherche, ATILH, Paris-La Défense

Mme Coryse COUDRAY, Ingénieur-Chercheur, EDF R&D, Les Renardières

M. Martin CYR, Professeur, Université de Toulouse

Mme Isabelle MOULIN, Directrice Comité Scientifique, LERM, Paris

Mme Agnès SMITH, Professeur, ENSIL-ENSCI, Limoges

M. Philippe THOMAS, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire SPCTS, Limoges

Invités :

M. Baptiste ANGER, Ingénieur-Chercheur, EDF R&D, Les Renardières

Mme Laury BARNES-DAVIN, Directrice département R&D, Vicat, L'Isle d'Abeau

M. Laurent IZORET, Directeur délégué ATILH – Pôle Produits et Applications, ATILH, Paris-La-Défense

Mme Gisèle LECOMTE, Maître de conférences, ENSIL-ENSCI, Limoges

M. Noureddine RAFAÏ, Expert durabilité des matériaux, Direction Scientifique, LERM, Arles

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Céline Cau-dit-Coumes ainsi que Daniel Levacher pour avoir accepté de relire et être rapporteurs de ce manuscrit de thèse. Cette version finale du document intègre les remarques précieuses et pertinentes qu'ils m'ont formulées. Ma réflexion a également été enrichie grâce aux observations apportées par Martin Cyr, examinateur, et Philippe Thomas, président du jury. Je tiens également à les remercier vivement.

Mes sincères remerciements vont à ma directrice de thèse, Agnès Smith, qui m'a suivi pendant les trois années de thèse. Ses conseils et sa disponibilité ont été très appréciables. Outre l'encadrement dans la durée, je tiens aussi à souligner sa contribution intense et son dévouement conséquent dans les toutes dernières phases de la thèse avec des relectures multiples du document, d'où le rendu final. Je joins à mes remerciements mes co-encadrantes universitaires, Claire Peyratout et Gisèle Lecomte, examinatrice lors de la soutenance.

Je désire désormais exprimer ma reconnaissance envers mon encadrement au sein de la branche recherche et développement du groupe EDF. Je souhaite tout d'abord manifester ma gratitude envers mes co-encadrants Coryse Coudray et Baptiste Anger. Le suivi du projet de thèse de leur part a été indéfectible et constant et ce, malgré la distance. Leurs conseils avisés sur des thématiques techniques, scientifiques mais aussi organisationnelles et logistiques ont été des plus bénéfiques. Ce fut un réel plaisir de mener cette thèse sous leur encadrement. Je mentionne à présent que le sujet de thèse a été bâti, instruit et mis sur pied par François Théry. Je veux donc exprimer toute ma reconnaissance à son égard. Merci à lui pour la construction de ce beau projet et merci également de m'avoir fait confiance pour le conduire. Ce manuscrit s'inscrit dans une démarche plus large visant à gérer de manière durable et pérenne les déchets du groupe EDF. A ce titre, je souhaite remercier Agathe Le Bocq, chef du projet GEODDESIE. Bernard Maestrali, chef du groupe Territoires et Économie Circulaire ainsi que la hiérarchie du département TREE font également partie des personnes vers qui sont tournés mes remerciements. Malgré mon nombre de jours réduit passé aux Renardières durant les trois années de thèse, mes séjours ont toujours été des plus agréables. Merci à tous pour l'accueil chaleureux qui m'était réservé lors de mes venues. J'adresse également tout ma sympathie à Gaëtan qui a conduit sa thèse en parallèle de la mienne. Ce fut très plaisant de travailler à ses côtés et de se retrouver, parfois, du côté des Renardières.

Je manifeste ensuite toute ma reconnaissance envers Isabelle Moulin. Son expérience, son expertise sur les matériaux cimentaires et sa disponibilité ont continuellement fait progresser mon travail et ma réflexion. Elle a su répondre à nombre de mes interrogations et m'a permis de mener à bien de multiples essais et expérimentations dans les laboratoires du LERM à Arles, grâce à une planification minutieuse de mes séjours. Je remercie en outre Jean-Pierre Commène et Noureddine Rafaï pour m'avoir fait part de leurs connaissances dans l'interprétation de mes résultats expérimentaux. Je tiens à souligner l'accueil enthousiaste et agréable que j'ai reçu lors de chacun de mes passages au laboratoire arlésien et je mentionne l'implication particulière de Béatrice, Claude, Dominique Fontaine et Dominique Rossini, Fabien, Françoise, Jean-Luc et Touria.

En tant que quatrième partenaire de thèse, je souhaite mentionner toute ma gratitude envers Horacio Colina de l'ATILH. Il a su prendre en main le sujet et m'apporter nombre de conseils précieux. Cela a permis de donner un éclairage complémentaire à mes réflexions. Sa pleine implication a été capitale et m'a notamment permis d'échanger directement avec la profession cimentière. J'associe à mes remerciements Laurent Izoret qui a contribué à la construction du projet et a apporté son point de vue d'expert lors de la soutenance. Je profite de ce paragraphe pour remercier vivement Mme Laury Barnes-Davin, directrice du département R&D de la société Vicat, pour avoir accepté de participer en tant qu'invitée au jury de thèse. Cela a permis d'apporter un point de vue industriel et technique des plus bénéfiques.

Remerciements

Au sein du laboratoire SPCTS, je tiens à saluer l'aide apportée dans les manipulations par l'ensemble du personnel dont Héloïse, Jean-Michel, Mickaël, Nicolas, Patrice, Richard, Sandra, Sébastien, Stéphane, Sylvestre et Yann. J'en profite pour remercier par la même occasion les étudiants ayant manipulé à mes côtés avec Amandine, Dorota, Emma, Sandy et Théo. Ce fut un réel plaisir de travailler en leur compagnie.

La thèse aura également été l'occasion de tisser des liens amicaux et de passer des bons moments au sein du labo de Limoges et en dehors. Mes remerciements vont notamment à Elmas, Rémi, Yassine, Sofien, Marie, Jérémy, Colin ainsi qu'à ceux qui ont terminé leur séjour au SPCTS avant moi (Laeticia, Sylvain ou encore William). La vie de thèse et la vie limougeaude plus largement auraient été fondamentalement différentes sans eux. Bien évidemment, je termine avec une pensée particulièrement émue pour Jérémie, protagoniste majeur dans le débat public.

Je garde un peu d'espace pour citer des personnes plus lointaines géographiquement mais qui m'ont également soutenu et demandé des nouvelles de façon régulière. J'ai des pensées toutes particulières pour Anthony, Rémi, Sarah, Thomas et Vincent.

Enfin, je réserve mon dernier paragraphe pour ma famille : ma sœur, tout d'abord, dont la présence à quelques encablures de Limoges était des plus appréciables ; mes parents, ensuite, pour tout ce qu'ils ont pu faire pour moi pendant ces trois années, et toutes celles qui précèdent.

Table des matières

Table des matières	I
Table des figures	V
Table des tableaux	XII
Glossaire.....	XVI
Chapitre introductif	1
I. Production hydroélectrique	3
A. Chiffres clés relatifs à la production hydroélectrique	3
B. Typologie des barrages	3
II. Sédiments fins dans les retenues hydroélectriques.....	4
A. Transport sédimentaire par les cours d'eau.....	4
B. Dépôt et accumulation de particules fines	5
III. Impacts et modalités de gestion des sédiments	7
A. Divers impacts liés à l'accumulation de sédiments fins.....	7
B. Modes de gestion des sédiments fins dans les retenues hydroélectriques	8
IV. Voies de valorisation durables pour les sédiments fins.....	11
A. Options étudiées dans la littérature	11
B. Approfondissement de la filière ciment	16
C. Objectifs de l'étude	18
D. Partenariat de thèse	20
V. Descriptif du contenu du manuscrit.....	20
Chapitre 1 : État de l'art et synthèse bibliographique	23
I. Ciment Portland.....	25
A. Ciment : définition, rappel historique et chiffres clés	25
B. Procédé cimentier.....	26
C. Phases minérales et chimie du ciment Portland anhydre	29
D. Hydratation du ciment Portland	36
E. Normes et catégorisation des ciments	42
F. Enjeux environnementaux et stratégies pour la réduction des impacts.....	43
II. Pouzzolanes : définitions, activation de la réactivité et avantages environnementaux	49
A. Historique et définitions.....	49
B. Méthodologies pour l'évaluation de la réactivité pouzzolanique	50
C. Pouzzolanes naturelles et artificielles et matériaux à réactivité hydraulique latente .	54

Table des matières

D.	Avantages environnementaux des constituants principaux autres que le clinker dans la production de ciments	66
III.	Substitution aux matières premières du cru cimentier	66
A.	Matériaux alternatifs usuels	66
B.	Sédiments fins issus de dragage	68
IV.	Matériaux utilisés en tant que constituants pouzzolaniques du ciment.....	74
A.	Matériaux alternatifs usuels	74
B.	Sédiments fins	75
V.	Conclusion et ouverture	82
	Chapitre 2 : Méthodes expérimentales	83
I.	Protocoles de prétraitement des matières premières	87
A.	Prélèvement et référencement des sédiments fins de barrage	87
B.	Prétraitement des sédiments de barrage	89
C.	Prétraitement des matières premières usuelles de cimenterie	89
D.	Utilisation des sédiments dans chacune des filières.....	90
II.	Méthodes de caractérisation des sédiments de barrage et des autres matières premières	90
A.	Caractérisations physico-chimiques.....	90
B.	Caractérisation minéralogique	94
C.	Morphologie des particules par imagerie MEB	97
III.	Traitements thermiques	99
A.	Clinkérisation en laboratoire	99
B.	Calcination des sédiments de barrage	100
IV.	Analyse des produits de cuisson anhydres	101
A.	Analyse des clinkers de laboratoire.....	102
B.	Analyse des sédiments calcinés	105
V.	Hydratation des produits de cuisson.....	107
A.	Volet clinkérisation	107
B.	Volet pouzzolanicité.....	109
VI.	Essais avancés sur deux compositions	111
A.	Préparation des ciments.....	112
B.	Essais normalisés	113
VII.	Conclusion du chapitre.....	118
	Chapitre 3 : Caractéristiques des sédiments et des matières premières de cimenterie .	119
I.	Caractérisation des sédiments	121
A.	Caractérisations physiques	121
B.	Caractérisations chimiques : compositions élémentaires.....	125
C.	Caractérisations minéralogiques	127

Table des matières

D.	Imagerie MEB des sédiments.....	137
II.	Caractérisation des matières premières issues de l'industrie cimentière	140
A.	Caractérisations physiques	140
B.	Caractérisations chimiques.....	143
C.	Caractérisations minéralogiques	145
III.	Caractérisation des matières premières utilisées pour l'étude de la pouzzolanité ...	150
A.	Caractérisations physiques	151
B.	Caractérisations chimiques.....	154
C.	Caractérisations minéralogiques	156
IV.	Caractérisation du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais avancés	158
A.	Caractérisation chimique.....	158
B.	Caractérisation minéralogique	159
V.	Mise en perspective pour une valorisation dans l'industrie cimentière	160
A.	Valorisation dans le cru.....	160
B.	Valorisation après calcination comme constituant pouzzolanique en ciment composé	160
Chapitre 4 : Valorisation de sédiments fins de barrage dans le cru cimentier.....		163
I.	Synthèse de clinkers « binaires »	165
A.	Modalités de formulation des mélanges crus	165
B.	Caractérisation des clinkers « binaires » anhydres	168
C.	Caractérisation des ciments « binaires » en pâtes cimentaires durcies	186
II.	Synthèse de clinkers « ternaires »	192
A.	Modalités de formulation des mélanges crus	192
B.	Caractérisation des clinkers « ternaires » anhydres	194
III.	Résultats des essais avancés	204
A.	Demande en eau et temps de prise	204
B.	Résistances mécaniques	206
C.	Chaleur d'hydratation.....	209
D.	Variations dimensionnelles	211
IV.	Conclusions	213
A.	Synthèse des résultats du chapitre.....	213
B.	Typologie des sédiments	216
C.	Mise en œuvre pratique.....	216
Chapitre 5 : Valorisation de sédiments fins de barrage comme constituant du ciment Portland composé		219
I.	Caractéristiques et propriétés des sédiments calcinés	221
A.	Évolution des propriétés physiques avec la calcination.....	222

Table des matières

B.	Évolution des caractéristiques minéralogiques des sédiments avec le traitement thermique.....	227
C.	Essais chimiques de consommation de chaux.....	235
D.	Synthèse sur la caractérisation des sédiments calcinés.....	241
II.	Étude des propriétés des ciments incorporant des sédiments calcinés aux états frais et durcis.....	243
A.	État frais et demande en eau.....	243
B.	Propriétés mécaniques en compression.....	245
C.	Caractérisation minéralogique des pâtes cimentaires.....	250
III.	Résultats des essais approfondis.....	252
A.	Demande en eau et temps de prise.....	253
B.	Chaleur d'hydratation.....	256
C.	Résistances mécaniques.....	259
D.	Variations dimensionnelles.....	264
IV.	Conclusions.....	265
A.	Synthèse des résultats du chapitre.....	265
B.	Typologie des sédiments.....	268
C.	Pistes d'évolution vers une mise en œuvre pratique.....	268
	Chapitre conclusif.....	271
I.	Conclusion générale.....	273
A.	Caractérisation détaillée des sédiments bruts.....	273
B.	Réponses aux objectifs du volet clinker.....	273
C.	Réponses aux objectifs du volet développement de la réactivité pouzzolanique.....	275
D.	Logigrammes décisionnels.....	276
II.	Ouvertures et perspectives.....	279
A.	Thématique clinkérisation.....	279
B.	Thématique constituant du ciment.....	281
	Bibliographie.....	283
	Annexes.....	307

Table des figures

Chapitre introductif

Figure i-1 : Modes de transport sédimentaire (adapté de [Nichols, 2009]).....	4
Figure i-2 : Diagramme de Hjulström représentant la mobilité des sédiments au sein d'un cours d'eau suivant sa vitesse et le diamètre des particules solides (adapté de [Thomas et Goudie, 2000])	5
Figure i-3 : Accumulation de sédiments dans un lac de barrage (adapté de [Boillat et Pougatsch, 2000])	6
Figure i-4 : Diversité des ressources géologiques à l'échelle du territoire français (d'après [Ministère de la Transition Écologique et Solidaire, 2017a])	7
Figure i-5 : Rubriques ICPE selon la qualification du sédiment et la fonction de l'installation classée.....	11
Figure i-6 : Hiérarchie dans les modes de gestion des déchets telle que définie par la directive européenne sur les déchets de 2008	16
Figure i-7 : Découpage et organisation du manuscrit de thèse.....	21

Chapitre 1 : État de l'art et synthèse bibliographique

Figure 1-1 : Procédé cimentier en voie sèche (d'après [Abdo, 2014]).....	27
Figure 1-2 : Quatre procédés principaux de fabrication de ciment Portland.....	28
Figure 1-3 : Polymorphes de C ₃ S en fonction de la température (d'après [Taylor, 1990])	30
Figure 1-4 : Polymorphes de C ₂ S en fonction de la température (d'après [Taylor, 1990])	30
Figure 1-5 : Évolutions minéralogiques et transformations chimiques depuis le cru jusqu'au clinker (adapté de [Aïtcin, 2016a])	31
Figure 1-6 : Évolution des silicates de calcium en fonction du LSF (adapté de [Moir, 2003]).....	33
Figure 1-7 : Représentation schématique du dégagement de chaleur lors de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire (d'après [Aïtcin, 2016a])	40
Figure 1-8 : Cinétique d'hydratation et de consommation des phases anhydres du clinker (d'après [Odler, 2004]).....	41
Figure 1-9 : Cinétique de formation des hydrates pour un ciment Portland ordinaire (d'après [Odler, 2004]).....	41
Figure 1-10 : Principe de substitution du clinker par d'autres constituants principaux.....	42
Figure 1-11 : Classification des méthodes d'évaluation de la réactivité pouzzolanique	50
Figure 1-12 : Courbe ATG / DTG d'un ciment hydraté (adapté de [Frankeová et Slížková, 2016])	53
Figure 1-13 : Classification courante des pouzzolanes (d'après [Massazza, 1976])	55
Figure 1-14 : Représentation schématique de la production de fumées de silice dans l'industrie du silicium (adapté de [Siddique et Khan, 2011]).....	56
Figure 1-15 : Représentation schématique de la production de cendres volantes dans une centrale thermique (adapté de [Xu, 1997]).....	57
Figure 1-16 : Représentation schématique de la production de laitier de hauts-fourneaux	59

Figure 1-17 : Représentation schématique d'une couche tétraédrique organisée en réseau hexagonal (adapté de [Grim, 1953]).....	61
Figure 1-18 : Représentation schématique d'une couche octaédrique (adapté de [Grim, 1953])	61
Figure 1-19 : Arrangements foliaires des argiles et distances basales correspondantes (adapté de [Brigatti et al., 2006]).....	62
Figure 1-20 : Évolution des résistances en compression en fonction du temps de pâtes cimentaires utilisant du ciment Portland fabriqué avec des sédiments et du ciment Portland commercial (d'après [Aouad et al., 2012])	70
Figure 1-21 : Résistances en compression à 28 jours sur mortiers en fonction de la nature du sédiment, de la température de calcination et du taux d'introduction (d'après [Dang, 2011]).	77
Figure 1-22 : Contraintes à la rupture de mortiers incorporant des sédiments calcinés (d'après [Laoufi et al., 2016])	80

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Figure 2-1 : Approche expérimentale développée au cours de la thèse	86
Figure 2-2 : Localisation des prélèvements sédimentaires étudiés dans le manuscrit de thèse	87
Figure 2-3 : Diversité des modalités d'échantillonnage des sédiments fins de barrage	88
Figure 2-4 : Évolution de l'aspect du sédiment STA au cours du prétraitement	89
Figure 2-5 : Évolution de l'aspect du calcaire de carrière au cours du prétraitement	90
Figure 2-6 : Principe de l'analyse granulométrique par diffraction laser	91
Figure 2-7 : Phénomène de diffraction selon la loi de Bragg (adapté de [Fultz et Howe, 2008])	94
Figure 2-8 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	98
Figure 2-9 : Émissions liées aux interactions faisceau d'électrons - surface échantillon (adapté de [Ruste, 2013]).....	98
Figure 2-10 : Étapes successives de préparation des clinkers en laboratoire.....	100
Figure 2-11 : Évolution visuelle du sédiment ISE après différentes températures de calcination	101
Figure 2-12 : Représentation graphique des cycles thermiques utilisés pour la calcination des sédiments.....	101
Figure 2-13 : Schéma synthétique du protocole d'essai Frattini.....	106
Figure 2-14 : Schéma synthétique du protocole de chaux saturée	106
Figure 2-15 : Schéma récapitulatif du protocole expérimental de préparation des éprouvettes et de caractérisation des résistances mécaniques sur pâtes cimentaires.....	108
Figure 2-16 : Représentation schématique de la formulation de ciments composés selon la norme NF EN 197-1	110
Figure 2-17 : Description des manipulations approfondies conduites sur deux compositions cimentaires incorporant des sédiments de barrage dans les laboratoires de la société LERM (Arles).....	111
Figure 2-18 : Opération de broyage du clinker de laboratoire	112
Figure 2-19 : Appareillage de mesure de résistances en flexion pour éprouvettes 4x4x16 ...	114
Figure 2-20 : Appareillage de mesure des résistances en compression pour éprouvettes 4x4x16	114

Figure 2-21 : Appareil de Vicat avec sonde de consistance..... 115
 Figure 2-22 : Représentation schématique d'un calorimètre de Langavant 116
 Figure 2-23 : Variation volumique due à la contraction le Chatelier (adapté de [Zhutovsky et Kovler, 2010])..... 117

Chapitre 3 : Caractéristiques des sédiments et des matières premières de cimenterie

Figure 3-1 : Distribution granulométrique des sédiments étudiés – Fraction volumique en fonction du diamètre des particules..... 122
 Figure 3-2 : Distribution granulométrique des sédiments étudiés – Passant cumulé en fonction du diamètre des particules 122
 Figure 3-3 : Diagramme ternaire de classification des sédiments selon la texture et position des sédiments étudiés (adapté de [Campy et Meybeck, 1995])..... 123
 Figure 3-4 : Représentation graphique de la corrélation entre la teneur en matière organique des sédiments bruts et leur masse volumique réelle 124
 Figure 3-5 : Localisation des sédiments étudiés dans le diagramme CaO-SiO₂-Al₂O₃ (adapté de [Lothenbach et al., 2011]) 127
 Figure 3-6 : Diffractogramme sur poudre des sédiments étudiés et identification des pics de réflexion 128
 Figure 3-7 : Représentation graphique de la corrélation entre la teneur en CaO des sédiments de barrage bruts et la teneur en minéraux carbonatés déterminée par affinement de Rietveld 130
 Figure 3-8 : Représentation de la minéralogie des sédiments en diagramme ternaire [Phyllosilicates – Carbonates – Autres minéraux silicatés] 131
 Figure 3-9 : Représentation de la minéralogie des sédiments en diagramme ternaire [Phyllosilicates – Feldspaths – Quartz] 131
 Figure 3-10 : Représentation de la minéralogie des sédiments en diagramme ternaire [Phyllosilicates+Microcline – Albite – Quartz] 131
 Figure 3-11 : Semi-quantification des minéraux argileux contenus dans les sédiments de barrage 132
 Figure 3-12 : Représentation du cortège de minéraux argileux des sédiments en diagramme ternaire..... 133
 Figure 3-13 : Courbes ATG et ATD des sédiments étudiés..... 133
 Figure 3-14 : Comparaison des teneurs en calcite obtenues par deux méthodologies différentes 136
 Figure 3-15 : Morphologie des grains sédimentaires pour les 8 sédiments de barrage..... 138
 Figure 3-16 : Particules d'origine biologique présentes dans les sédiments ISE, RAN, RHI et STA 139
 Figure 3-17 : Distribution granulométrique des matières premières de carrière de cimenterie – Fraction volumique en fonction du diamètre des particules 140
 Figure 3-18 : Distribution granulométrique des matières premières de carrière de cimenterie – Passant cumulé en fonction du diamètre des particules 141
 Figure 3-19 : Représentation des matières premières extraites de carrières en diagramme ternaire chaux-silice-alumine 145
 Figure 3-20 : Diffractogrammes sur poudre du calcaire de cimenterie étudié et identification des pics de réflexion..... 146

Figure 3-21 : Diffractogrammes sur poudre des argiles de cimenterie étudiées et identification des pics de réflexion.....	146
Figure 3-22 : Courbes ATG et ATD du calcaire de cimenterie commun à l'ensemble des crus	148
Figure 3-23 : Courbes ATG et ATD des roches argileuses de cimenterie utilisées comme matières premières dans la synthèse de clinker.....	149
Figure 3-24 : Distribution granulométrique des matières premières de référence du volet pouzzolanité - Fraction volumique en fonction du diamètre des particules.....	151
Figure 3-25 : Distribution granulométrique des matières premières de référence du volet pouzzolanité - Passant cumulé en fonction du diamètre des particules	151
Figure 3-26 : Morphologie des particules de filler calcaire et de cendre volante en microscopie électronique à balayage	154
Figure 3-27 : Diffractogramme RX de la cendre volante employée dans le volet pouzzolanité	156
Figure 3-28 : Diffractogramme RX du filler calcaire employé dans le volet pouzzolanité	156
Figure 3-29 : Diffractogramme RX du ciment CEM I employé dans le volet pouzzolanité de la thèse.....	157
Figure 3-30 : Position des cendres volantes sur le diagramme ternaire SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ (adapté de [Snellings et al., 2012])	157
Figure 3-31 : Diffractogramme RX du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais approfondis.....	159

Chapitre 4 : Valorisation de sédiments fins de barrage dans le cru cimentier

Figure 4-1 : Teneurs en chaux libre des clinkers binaires.....	169
Figure 4-2 : Diffractogrammes RX des clinkers binaires.....	172
Figure 4-3 : Identification du polymorphe M ₃ entre 36,0 et 38,0 °2θ sur les clinkers binaires	173
Figure 4-4 : Identification des polymorphes de l'alite entre 55,5 et 57,5 °2θ sur les 9 clinkers binaires	174
Figure 4-5 : Représentation graphique de la relation entre les teneurs en SO ₃ et MgO des clinkers et les transformations polymorphiques de l'alite et localisation des clinkers binaires produits en laboratoire (adapté de [Maki et Goto, 1982]).....	174
Figure 4-6 : Identification des polymorphes de C ₂ S sur les clinkers binaires entre 30,5 et 32,0 °2θ	175
Figure 4-7 : Identification des polymorphes de C ₂ S sur les clinkers binaires entre 32,7 et 33,6 °2θ	176
Figure 4-8 : Effet de Na ₂ O et d'autres éléments mineurs sur la température d'inversion de la bélite- α vers la bélite β (d'après [Newman et Wells, 1946])	178
Figure 4-9 : Identification des polymorphes de C ₃ A sur les clinkers binaires entre 18,0 et 22,5 °2θ	178
Figure 4-10 : Identification des polymorphes de C ₃ A sur les clinkers de laboratoire binaires entre 47,0 et 48,0 °2θ.....	179
Figure 4-11 : Cartographie EDS des éléments Silicium, Aluminium et Sodium sur sections polies de clinkers ARG1-Bin et ISE-Bin	182
Figure 4-12 : Position du pic relatif à C ₄ AF autour de 12,1°2θ pour les clinkers binaires	183

Table des figures

Figure 4-13 : Observations de clinkers binaires en microscopie optique sur sections polies	185
Figure 4-14 : Résistances en compression des pâtes cimentaires aux échéances 2, 7 et 28 jours préparées avec les clinkers binaires synthétisés en laboratoire	187
Figure 4-15 : Représentation des résistances mécaniques des pâtes cimentaires binaires en fonction du temps	188
Figure 4-16 : Diffractogrammes RX des pâtes cimentaires après 28 jours de cure produites avec les clinkers binaires	190
Figure 4-17 : Assemblages argile et sédiment dans la constitution des mélanges ternaires	193
Figure 4-18 : Teneurs en chaux libre des clinkers ternaires et évolution par rapport aux crus binaires	195
Figure 4-19 : Identification du polymorphe M_3 entre $36,0$ et $38,0$ $^{\circ}2\theta$ sur les clinkers ternaires	197
Figure 4-20 : Identification des polymorphes de l'alite entre $55,5$ et $57,5$ $^{\circ}2\theta$ sur les 8 clinkers ternaires	197
Figure 4-21 : Représentation graphique de la relation entre les teneurs en SO_3 et MgO des clinkers et les transformations polymorphiques de l'alite et localisation des clinkers ternaires produits en laboratoire	198
Figure 4-22 : Identification des polymorphes de C_2S sur les clinkers ternaires entre $30,5$ et $32,0$ $^{\circ}2\theta$	199
Figure 4-23 : Identification des polymorphes de C_2S sur les clinkers binaires entre $32,7$ et $33,6$ $^{\circ}2\theta$	199
Figure 4-24 : Identification des polymorphes de C_3A sur les clinkers de laboratoire ternaires entre $47,0$ et $48,0$ $^{\circ}2\theta$	201
Figure 4-25 : Observations de clinkers ternaires en microscopie optique sur sections polies	203
Figure 4-26 : Temps de début et fin de prise Vicat du ciment FLU-Ter et du ciment Portland témoin	205
Figure 4-27 : Eprouvettes prismatiques $4x4x16$ cm de mortier FLU-Ter destinées aux essais mécaniques	206
Figure 4-28 : Histogramme représentant les résistances en flexion 3 points du mortier préparé avec le ciment FLU-Ter aux échéances 2, 7 et 28 jours et comparaison au mortier témoin CEM I	207
Figure 4-29 : Histogramme représentant les résistances en compression uniaxiale du mortier préparé avec le ciment FLU-Ter aux échéances 2, 7 et 28 jours et comparaison au mortier témoin CEM I	208
Figure 4-30 : Représentation graphique de l'évolution de la résistance en compression uniaxiale du mortier préparé avec le ciment FLU-Ter en fonction du temps et comparaison au mortier témoin CEM I	208
Figure 4-31 : Chaleurs cumulées générées lors de l'hydratation de mortiers normalisés produits avec le ciment FLU-Ter et le ciment Portland témoin	210
Figure 4-32 : Échauffement des mortiers FLU-Ter et du mortier témoin en fonction du temps	210
Figure 4-33 : Retrait sur mortier en fonction du temps pour le ciment FLU-Ter et le CEM I témoin	211
Figure 4-34 : Variations massiques sur mortier en fonction du temps pour le ciment FLU-Ter et le CEM I témoin	212

Figure 4-35 : Localisation des ressources sédimentaires dans deux diagrammes ternaires et prédiction du comportement lors de la clinkérisation 216

Figure 4-36 : Proposition d'organisation logistique pour la valorisation de sédiments fins dans le cru cimentier..... 217

Chapitre 5 : Valorisation de sédiments fins de barrage comme constituant du ciment Portland

Figure 5-1 : Évolution de la masse volumique des sédiments en fonction de la température de calcination 222

Figure 5-2 : Évolution de la surface spécifique BET des sédiments en fonction de la température de calcination..... 224

Figure 5-3 : Évolution du diamètre médian d_{50} des particules de sédiment en fonction de la température de calcination 226

Figure 5-4 : Évolution minéralogique du sédiment ROM en fonction de la température de calcination 228

Figure 5-5 : Évolution minéralogique du sédiment STA en fonction de la température de calcination 228

Figure 5-6 : Évolution minéralogique avec la température de calcination des sédiments FLU, ISE, RHI et ROM 229

Figure 5-7 : Évolution minéralogique avec la température de calcination des sédiments RAN, SEP et STA..... 230

Figure 5-8 : Évolution de la couleur du sédiment STA au cours de la montée en température 232

Figure 5-9 : Résultats des essais Frattini de pouzzolanité pour les sédiments FLU, ISE, RAN et RHI calcinés après des temps de cure de 7 et 28 jours..... 236

Figure 5-10 : Résultats des essais Frattini de pouzzolanité pour les sédiments ROM, SEP et STA calcinés après des temps de cure de 7 et 28 jours 237

Figure 5-11 : Consommation de CaO à 28 jours selon l'essai de chaux saturée 240

Figure 5-12 : Corrélations entre les consommations de chaux selon les deux protocoles de mesure directe de la pouzzolanité 241

Figure 5-13 : Rapports E/C à consistance équivalente pour les ciments préparés avec 20 % de sédiment 243

Figure 5-14 : Évolution morphologique du sédiment STA lors de la montée en température 245

Figure 5-15 : Synthèse des résistances en compression aux différentes échéances pour un taux d'introduction de 35 % en masse 246

Figure 5-16 : Résistances en compression des pâtes cimentaires contenant le sédiment FLU à hauteur de 6 % massique 248

Figure 5-17 : Évolution des résistances mécaniques à 28 jours en fonction du taux d'introduction 248

Figure 5-18 : Corrélations entre les essais mécaniques sur pâtes cimentaires et les résultats de consommation de chaux selon l'essai Frattini 249

Figure 5-19 : Corrélations entre les essais mécaniques sur pâtes cimentaires et les résultats de consommation de chaux selon l'essai de chaux saturée 249

Table des figures

Figure 5-20 : Identification des espèces cristallines hydratées sur les pâtes cimentaires à 28 jours CV 35 %, FC 35 %, RAN 850 35 % et STA 900 35 %	250
Figure 5-21 : Rapports E/C à consistance équivalente selon l'addition cimentaire incorporée à hauteur de 19 %	253
Figure 5-22 : Morphologie des particules des matières utilisées comme additions cimentaires	254
Figure 5-23 : Temps de prise Vicat du ciment incorporant 19 % de sédiment RAN 850 comparativement au ciment non substitué et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire	255
Figure 5-24 : Échauffement de l'échantillon RAN 850-19% en calorimétrie semi-adiabatique en comparaison au ciment témoin et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire	257
Figure 5-25 : Chaleur générée par l'échantillon RAN 850-19% en calorimétrie semi-adiabatique en comparaison au ciment témoin et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire	257
Figure 5-26 : Chaleur générée par l'échantillon RAN 850-19% en calorimétrie semi-adiabatique en comparaison au ciment témoin et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire en tenant compte de l'effet de dilution.....	258
Figure 5-27 : Aspect des éprouvettes de mortier pour essais mécaniques à t = 24 h	259
Figure 5-28 : Résistances mécaniques en flexion 3 points du mortier selon l'addition cimentaire introduite à hauteur de 19 % et indice d'activité par rapport au témoin CEM I	260
Figure 5-29 : Résistances mécaniques en compression sur mortier selon l'addition cimentaire introduite à hauteur de 19 % et indice d'activité par rapport au témoin CEM I	261
Figure 5-30 : Évolution des résistances mécaniques en compression sur mortier en fonction du temps de cure – Étude du sédiment RAN 850 et comparaison par rapport au témoin CEM I et aux autres additions cimentaires	261
Figure 5-31 : Distribution granulométrique en volume de particules pour les quatre ciments étudiés dans les essais approfondis du volet pouzzolanité	263
Figure 5-32 : Passant cumulé pour les ciments étudiés dans le volet pouzzolanité de la thèse	263
Figure 5-33 : Retrait entre 1 et 28 jours de séchage de l'échantillon RAN 850-19% en comparaison au ciment témoin CEM I et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire	264

Chapitre conclusif

Figure c-1 : Relations entre caractéristiques initiales du sédiment et effet sur les caractéristiques du clinker.....	274
Figure c-2 : Logigramme sur l'utilisation des sédiments en tant que matière première au cru cimentier.....	277
Figure c-3 : Logigramme sur l'utilisation des sédiments en tant que constituant du ciment. .	278
Figure c-4 : Localisation des cimenteries sur le territoire français comparativement aux ouvrages hydroélectriques gérés par le groupe EDF.....	279

Table des tableaux

Chapitre introductif

Tableau i-1 : Conséquences du dépôt et de l'accumulation de sédiments fins dans les retenues hydroélectriques	8
---	---

Chapitre 1 : État de l'art et synthèse bibliographique

Tableau 1-1 : Compositions minéralogiques observées pour des clinkers Portland traditionnels	29
Tableau 1-2 : Gammes de valeurs adéquates pour les trois modules cimentiers principaux ...	34
Tableau 1-3 : Définition des cinq types principaux de ciments au titre de la norme NF EN 197-1	42
Tableau 1-4 : Prescriptions sur les constituants des ciments courants au titre de la norme NF EN 197-1	43
Tableau 1-5 : Catégorisation des déchets pouvant être utilisés comme combustibles alternatifs dans l'industrie cimentière (d'après [Alsop et al., 2007]).....	45
Tableau 1-6 : Récapitulatif bibliographique de la réactivité pouzzolanique des argiles calcinées en fonction du type d'argile et du traitement thermique.....	65
Tableau 1-7 : Compositions chimiques en oxydes majeurs des sédiments marins issus du port de New-York / New-Jersey obtenues par fluorescence X (d'après [Weimer et al., 2003]).....	69
Tableau 1-8 : Composition chimique en éléments majeurs du sédiment du Canal de la Scarpe (d'après [Aouad et al., 2012])	69
Tableau 1-9 : Compositions chimiques en éléments majeurs des sédiments issus des retenues de San Giuliano et Camastra (d'après [Valenti et al., 2003])	71
Tableau 1-10 : Compositions chimiques en oxydes majoritaires des sédiments GAR, ISE et RHI provenant de retenues hydroélectriques françaises (d'après [Anger et al., 2017])	72
Tableau 1-11 : Compositions minéralogiques des clinkers incorporant des sédiments fins de barrage hydroélectrique par analyse semi-quantitative DRX (d'après [Anger et al., 2017]) ..	72
Tableau 1-12 : Composition chimique en éléments majeurs des sédiments de la retenue de Fergoug (d'après [Mazouzi et al., 2011])	73
Tableau 1-13 : Concentrations en éléments majeurs des sédiments L et M (d'après [Dang, 2011])	76
Tableau 1-14 : Composition chimique en oxydes majoritaires des sédiments du Port d'Anvers par ICP-AES (d'après [Snellings et al., 2016]).....	78
Tableau 1-15 : Composition minéralogique par semi-quantification de Rietveld sur diffractogrammes RX (d'après [Snellings et al., 2016]).....	78
Tableau 1-16 : Composition chimique élémentaire du sédiment de la retenue de Fergoug (d'après [Laoufi et al., 2016])	79
Tableau 1-17 : Composition chimique en éléments majeurs des sédiments de la retenue de Fergoug (d'après [Semcha, 2006]).....	80
Tableau 1-18 : Composition chimique en éléments majeurs des sédiments de la retenue de Ksob (d'après [Chikouche et al., 2016])	81

Tableau 1-19 : Composition minéralogique semi-quantitative des sédiments de la retenue de Ksob (d'après [Chikouche et al., 2016])	81
---	----

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Tableau 2-1 : Localisation des manipulations expérimentales.....	85
Tableau 2-2 : Utilisation des ressources sédimentaires dans chacune des options de valorisation	90
Tableau 2-3 : Fenêtres angulaires pour l'identification des polymorphes de C ₃ S, C ₂ S et C ₃ A en DRX	104
Tableau 2-4 : Modalités étudiées dans les essais en compression sur pâtes cimentaires	110
Tableau 2-5 : Classes de résistance d'après la norme NF EN 197-1	113

Chapitre 3: Caractéristiques des sédiments et des matières premières de cimenterie

Tableau 3-1 : Valeurs caractéristiques issues des distributions granulométriques des sédiments	121
Tableau 3-2 : Masses volumiques des sédiments étudiés par pycnométrie hélium	124
Tableau 3-3 : Masses volumiques des minéraux majoritaires des sédiments	124
Tableau 3-4 : Surfaces spécifiques BET et Blaine des sédiments bruts.....	125
Tableau 3-5 : Compositions chimiques élémentaires des sédiments fins étudiés (% massique en oxyde).....	126
Tableau 3-6 : Semi-quantification par la méthode de Rietveld des phases cristallines des sédiments de barrage	129
Tableau 3-7 : Synthèse des pertes de masse en thermogravimétrie entre 105 et 1000 °C pour les 8 sédiments étudiés.....	134
Tableau 3-8 : Teneurs en carbonates déduites des pertes de masse observées en ATG entre 650 et 800 °C.....	135
Tableau 3-9 : Teneurs en carbonates des sédiments obtenues par calcimétrie Bernard.....	136
Tableau 3-10 : Teneurs en matière organique des sédiments fins étudiés (exprimées en pourcentages massiques)	137
Tableau 3-11 : Déciles d ₁₀ , d ₅₀ et d ₉₀ des trois matières premières de carrière après broyage	140
Tableau 3-12 : Masses volumiques des matières premières de cimenterie.....	142
Tableau 3-13 : Surfaces spécifiques Blaine et BET des matières premières de cimenterie...	142
Tableau 3-14 : Compositions chimiques élémentaires des matières premières utilisées dans les crus cimentiers.....	143
Tableau 3-15 : Semi-quantification par la méthode de Rietveld des phases cristallines des matières premières de cru cimentier.....	147
Tableau 3-16 : Synthèse des pertes de masse en thermogravimétrie entre 105 et 1000 °C pour les 3 matières premières de carrière de cimenterie.....	149
Tableau 3-17 : Teneurs en carbonates selon la méthode de calcimétrie Bernard des matières premières de carrière	150
Tableau 3-18 : 1 ^{er} , 5 ^{ème} et 9 ^{ème} décile des matières premières de référence utilisées dans le volet constituant pouzzolanique du ciment	152

Tableau 3-19 : Masses volumiques des matières premières de référence utilisées dans le volet constituant pouzzolanique du ciment	152
Tableau 3-20 : Surfaces spécifiques BET et Blaine des matières premières de référence utilisées dans le volet constituant pouzzolanique du ciment	153
Tableau 3-21 : Compositions chimiques élémentaires des matières premières de référence utilisées dans le volet pouzzolanité (% massique en oxyde).....	154
Tableau 3-22 : Teneurs minimales et maximales en oxydes élémentaires observées sur un panel de cendres volantes siliceuses (d’après [Siddique et Khan, 2011])	155
Tableau 3-23 : Caractérisation chimique du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais approfondis (en % massique)	158
Tableau 3-24 : Composition minéralogique du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais approfondis selon les formules de Bogue (en % massique).....	159

Chapitre 4 : Valorisation de sédiments fins de barrage dans le cru cimentier

Tableau 4-1 : Formulation des crus binaires (Pourcentages massiques).....	166
Tableau 4-2 : Modules cimentiers théoriques calculés à partir des formulations des crus binaires	167
Tableau 4-3 : LSF, MS et AF des matières premières utilisées dans les crus cimentiers	167
Tableau 4-4 : Analyses chimiques élémentaires des clinkers binaires et compositions minéralogiques potentielles selon les formules de Bogue.....	170
Tableau 4-5 : Compositions chimiques usuelles des clinkers Portland en oxydes majoritaires	170
Tableau 4-6 : Résumé de la polymorphie de C ₂ S pour les clinkers binaires	177
Tableau 4-7 : Résumé de la polymorphie de C ₃ A pour les clinkers binaires.....	179
Tableau 4-8 : Calcul de la teneur en Na ₂ O dans la phase C ₃ A.....	180
Tableau 4-9 : Polymorphisme théorique et issu de l’expérience de la phase C ₃ A en fonction de la teneur en Na ₂ O de la phase aluminat tricalcique	180
Tableau 4-10 : Masse volumique des clinkers binaires (g/cm ³).....	186
Tableau 4-11 : Finesse Blaine des ciments binaires (cm ² /g).....	186
Tableau 4-12 : Formulation des crus ternaires (% massiques).....	193
Tableau 4-13 : Modules cimentiers théoriques calculés à partir des formulations des crus ternaires	194
Tableau 4-14 : Analyses chimiques élémentaires des clinkers ternaires et compositions minéralogiques potentielles selon les formules de Bogue.....	196
Tableau 4-15 : Intensité du pic M ₃ à 36,7 °2θ (en nombre de coups).....	198
Tableau 4-16 : Synthèse de la polymorphie de C ₂ S pour les clinkers ternaires.....	200
Tableau 4-17 : Teneur en Na ₂ O de la phase C ₃ A des clinkers ternaires et structure théorique de l'aluminat tricalciques	201
Tableau 4-18 : Rapports Eau/Ciment à consistance équivalente du ciment FLU-Ter et du ciment Portland témoin	204
Tableau 4-19 : Résistances en flexion aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers FLU-Ter et témoin.....	207
Tableau 4-20 : Résistances en compression aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers FLU-Ter et témoin CEM I	209

Chapitre 5 : Valorisation de sédiments fins de barrage comme constituant du ciment Portland

Tableau 5-1 : Températures optimales de calcination tirées de l'essai Frattini	239
Tableau 5-2 : Résistances en flexion aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers RAN 850-19%, CV-19%, FC-19% et témoin CEM I	260
Tableau 5-3 : Résistances en compression aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers RAN 850-19%, CV-19%, FC-19% et témoin CEM I	261
Tableau 5-4 : Déciles caractéristiques issus des distributions granulométriques des quatre ciments étudiés dans les essais approfondis du volet pouzzolanité de la thèse.....	263

Glossaire

1. Notations cimentières

L'utilisation d'abréviations relatives aux différents oxydes permet la simplification des écritures dans le domaine cimentier.

Notation abrégée	Ecriture complète	Nom(s)
A	Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
C	CaO	Oxyde de calcium
C̄	CO ₂	Dioxyde de carbone
F	Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer
H	H ₂ O	Eau
K	K ₂ O	Oxyde de potassium
M	MgO	Oxyde de magnésium
N	Na ₂ O	Oxyde de sodium
S	SiO ₂	Oxyde de silicium
S̄	SO ₃	Trioxyde de soufre

2. Phases cimentaires

A l'aide des notations précédemment exposées, les phases contenues dans les liants hydrauliques peuvent être abrégées.

Notation abrégée	Ecriture complète	Nom(s)
C ₃ S	3CaO.SiO ₂	Silicate tricalcique, Alite
C ₂ S	2CaO.SiO ₂	Silicate bicalcique, Bélite
C ₃ A	3CaO.Al ₂ O ₃	Aluminate tricalcique, Célite
C ₄ AF	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Aluminoferrite tétracalcique, Ferrite
C̄S	CaSO ₄	Anhydrite
C̄SH _{0,5}	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	Bassanite
C̄SH ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O	Gypse
CA	CaO,Al ₂ O ₃	Aluminate monocalcique
C ₁₂ A ₇	12CaO.7Al ₂ O ₃	Hepta-aluminate de dodéca-calcium, Mayenite
C ₄ A ₃ S̄	4CaO.3Al ₂ O ₃ .SO ₃	Ye'elinite
C̄C̄	CaO.CO ₂	Carbonate de calcium, Calcite
M̄C̄	MgO.CO ₂	Carbonate de magnésium, Magnésite
C ₂ MS ₂	2CaO.MgO.2SiO ₂	Akermanite
C ₂ AS	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	Gehlénite
K̄S̄	K ₂ O.SO ₃	Arcanite
N̄S̄	Na ₂ O.SO ₃	Thénardite
K _{4-x} N _x S ₄	(K ₂ O) _{4-x} .(Na ₂ O) _x .(SO ₃) ₄	Aphthitalite
KC ₂ S̄ ₃	(K ₂ O).(CaO) ₂ .(SO ₃) ₃	Langbéinite calcique

3. Phases hydratées

Les phases cimentaires générées par les réactions d'hydratation peuvent également être nommées suivant cette nomenclature.

Notation abrégée	Ecriture complète	Nom(s)
AH ₃	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	Hydroxyde d'aluminium, Gibbsite
C-S-H	xCaO.ySiO ₂ .zH ₂ O	Silicates de calcium hydratés
C-A-S-H	wCaO.xAl ₂ O ₃ .ySiO ₂ .zH ₂ O	Aluminosilicates de calcium hydratés
CH	Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium, Portlandite
CAH ₁₀	CaO.Al ₂ O ₃ .10H ₂ O	Aluminate de calcium décahydraté
C ₂ AH ₈	2CaO.Al ₂ O ₃ .8H ₂ O	Aluminate dicalcique octahydraté
C ₃ AH ₆	3CaO.Al ₂ O ₃ .6H ₂ O	Aluminate tricalcique hexahydraté, Hydrogrenat, Katoite
C ₄ AH ₁₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .13H ₂ O	Aluminate tétracalcique hydraté
C ₂ ASH ₈	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .8H ₂ O	Strätlingite
C ₄ A \bar{S} H ₁₂	3CaO.Al ₂ O ₃ .CaSO ₄ .12H ₂ O	Monosulfoaluminate de calcium hydraté
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂	3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O	Ettringite
C ₄ A \bar{C} H ₁₁	4CaO.Al ₂ O ₃ .CO ₃ .11H ₂ O	Mono-carboaluminate hydraté
C ₄ A \bar{C} _{0,5} H ₁₂	4CaO.Al ₂ O ₃ .0,5CO ₃ .12H ₂ O	Hémi-carboaluminate hydraté
MH	Mg(OH) ₂	Hydroxyde de magnésium, Brucite

4. Autres phases minérales

Les autres phases minérales citées dans le manuscrit sont répertoriées.

Minéral – Nom(s)	Formule chimique
Albite	NaAlSi ₃ O ₈
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Calcite	CaCO ₃
Chlorite (groupe)	(Fe,Mg,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Chaux « vive » – Oxyde de calcium	CaO
Cristobalite	SiO ₂
Diopside	CaMgSi ₂ O ₆
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
Gehlénite	Ca ₂ Al(AlSi) ₇ O ₇
Hématite	Fe ₂ O ₃
Illite	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Magnésite	MgCO ₃
Métakaolin	Al ₂ Si ₂ O ₅
Microcline	KAlSi ₃ O ₈
Mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Paragonite	NaAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
Périclase	MgO
Pyrite	FeS ₂
Pyroxènes (groupe)	Formule générique : AB(Si ₂ O ₆) A : Ca, Mg, Fe, Mn, Na, Li et B : Mg, Fe, Al, Mn, Ti
Quartz	SiO ₂
Smectite (Montmorillonite)	(Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Wollastonite	CaSiO ₃

5. Techniques expérimentales

Abréviation	Technique
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Brunauer – Emmett – Teller (surface spécifique)
DTG	Analyse ThermoGravimétrique Dérivée
DRX	Diffraction des Rayons X
XRF	Fluorescence des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage

Chapitre introductif

Le chapitre introductif de thèse a vocation à replacer le manuscrit et les travaux de recherche dans divers contextes et à extraire les enjeux et objectifs de cette étude. D'un point de vue organisationnel, les éléments suivants sont détaillés :

- Le contexte de la production hydroélectrique ;
- Des éléments relatifs au transport sédimentaire, l'accumulation de sédiments dans les retenues hydroélectriques et la nécessité de les gérer de manière durable et pérenne ;
- Les voies de valorisation matière répertoriées dans la littérature pour les sédiments fins issus d'opérations de dragage ainsi que les travaux antérieurs et en cours effectués en Recherche & Développement à EDF ;
- Les objectifs de la thèse au regard du contexte et des enjeux qui auront été exposés.

I. Production hydroélectrique

A. Chiffres clés relatifs à la production hydroélectrique

L'hydroélectricité se présente, au niveau mondial, comme la première source d'électricité renouvelable. D'après les chiffres de 2014 produits par l'Agence Internationale de l'Energie [2016], cette ressource contribue à hauteur de 16,4 % dans le mix énergétique global. Les autres énergies renouvelables sont largement inférieures pour ce qui est de l'électricité générée puisque, regroupées, elles comptent pour 6,3 % seulement de la production électrique totale. En ce qui concerne le territoire français, sur la même année 2014, la part de l'hydraulique s'élève à 12,5 % selon les données du gestionnaire de réseau RTE, ce qui en fait la première source d'électricité renouvelable à l'échelle nationale. L'entreprise EDF, opérateur de 622 ouvrages et 436 centrales hydroélectriques, gère 20 GW de puissance installée. La production de gaz à effet de serre pour cette énergie est relativement limitée : le bilan affiché, calculé selon la méthode d'analyse du cycle de vie (ACV), est de 6 g de CO₂ par mégawattheure.

B. Typologie des barrages

D'un point de vue technique, plusieurs types de barrages hydroélectriques coexistent sur le territoire français en lien avec la topographie locale (relief montagneux ou plaine) et les caractéristiques des cours d'eau (débit, vitesse, profondeur). Trois grands modèles se distinguent : les barrages de haute chute, les barrages au fil de l'eau et les stations de transfert d'énergie par pompage [El-Sharkawi, 2013].

1. Les barrages de haute chute se situent dans des régions au relief marqué. La mise en place de ces ouvrages conduit à la formation de lacs de barrage, en amont de la retenue. Le potentiel hydroélectrique de ce type d'ouvrage tient au débit ainsi qu'à la hauteur de la colonne d'eau et la pression qui en résulte. Des systèmes de galeries et conduites forcées permettent d'accroître encore la hauteur de chute en lien direct avec la puissance de la centrale.
2. Les barrages au fil de l'eau, ou barrages de basse chute, sont essentiellement localisés dans des zones de plaine. Installées sur des cours d'eau à fort débit tels que des fleuves, les centrales hydroélectriques au fil de l'eau produisent de l'électricité en continu grâce au courant du cours d'eau.
3. Les stations de transfert d'énergie par pompage présentent deux bassins : l'un en amont, l'autre en aval. Cela offre au système deux modes de fonctionnement en circuit fermé. De jour, lorsque la demande en énergie est élevée, l'eau est turbinée, depuis le bassin amont vers le bassin aval. Ce fonctionnement est analogue à ce qui a été décrit précédemment pour les barrages de haute chute. En période de demande faible, l'eau stockée dans le bassin aval est pompée pour retourner dans le bassin amont, d'où un fonctionnement en cycle fermé.

Les lacs de barrage peuvent par ailleurs avoir d'autres fonctions que la seule production d'électricité : stockage d'eau douce pour l'irrigation par exemple, contrôle des crues sur le bassin versant et plan d'eau pour activités récréatives, telles que la pêche et la baignade.

II. Sédiments fins dans les retenues hydroélectriques

A. Transport sédimentaire par les cours d'eau

Sur un bassin versant, l'altération physico-chimique d'une roche mère conduit à la formation de sols. Ces derniers, en raison des précipitations et des ruissellements générés, tendent à s'éroder. Les phénomènes d'érosion sont généralement assez lents. Les particules solides atteignent le cours d'eau au sein duquel elles sont transportées selon trois modes de déplacement : saltation, roulement/chariage et suspension [Fort et al., 2015]. Comme le montre la figure i-1, certains regroupements sont parfois effectués. Ainsi, les déplacements par roulement et saltation peuvent être rassemblés sous le terme générique de charriage (« bedload » en anglais). Ces deux modes de déplacement ont comme point commun un contact continu ou à intervalle régulier avec le lit du cours d'eau. A l'inverse, un transport en suspension est caractérisé par une absence de contact avec le lit de la rivière sur des durées prolongées.

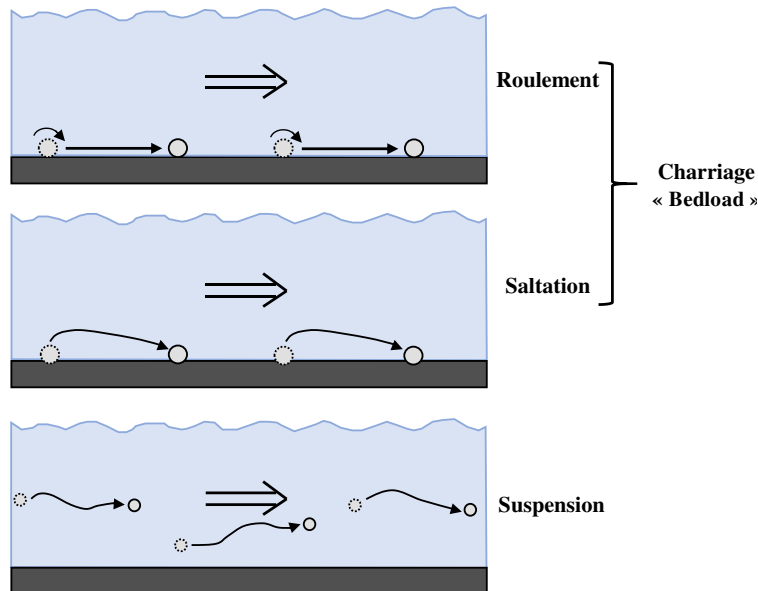


Figure i-1 : Modes de transport sédimentaire (adapté de [Nichols, 2009])

En fonction de la taille des particules, Hjulström a défini de façon empirique en 1935 des vitesses minimales de cours d'eau nécessaires à la mise en mouvement des particules solides du lit de la rivière [Hjulström, 1935]. Les résultats des travaux peuvent être synthétisés selon le diagramme de Hjulström donné en figure i-2.

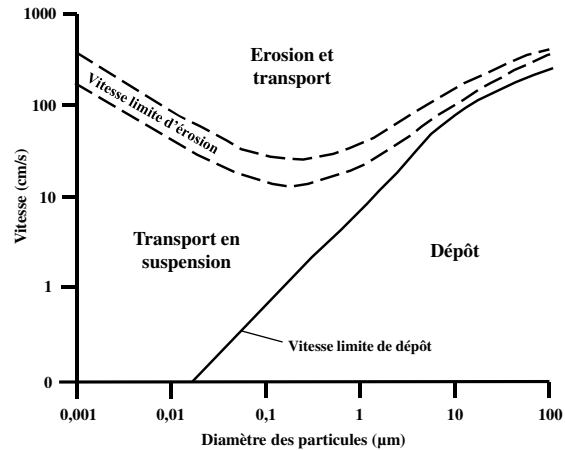


Figure i-2 : Diagramme de Hjulström représentant la mobilité des sédiments au sein d'un cours d'eau suivant sa vitesse et le diamètre des particules solides (adapté de [Thomas et Goudie, 2000])

D'après le diagramme de Hjulström, les phénomènes de mise en mouvement, notés « Erosion et transport », sont limités à la fois pour les particules les plus grossières (sables et graviers) et pour les plus fines (argiles). Dans le premier cas, la masse élevée des particules est le facteur limitant dans la mise en place des processus érosifs. En ce qui concerne les particules les plus fines, l'entraînement est restreint du fait des propriétés cohésives de ces matériaux. Les sédiments fins tendent à s'agréger, d'où une érosion réduite [Thomas et Goudie, 2000]. En ce qui concerne le dépôt sédimentaire, la figure i-2 montre que l'interaction des deux paramètres que sont la granulométrie et la vitesse du courant jouent un rôle dans le transport en suspension et le dépôt des particules.

B. Dépôt et accumulation de particules fines

a. Modalités de dépôt des sédiments dans les retenues hydroélectriques

La présence d'un ouvrage génère une retenue d'eau pouvant faire l'objet de différents usages, dont la production d'hydroélectricité. Concernant les particules solides, elles tendent à être piégées par le barrage, d'où une modification de l'équilibre sédimentaire à l'échelle du bassin versant. D'un point de vue du transport solide au sein de la retenue, différents phénomènes peuvent être observés en lien notamment avec la granulométrie des particules. Comme l'indique la figure i-3, la diminution de la vitesse du courant conduit à la formation d'un delta en entrée de retenue au niveau duquel s'accumulent des particules grossières, sables et graviers en particulier. Pour les particules de tailles plus réduites, plusieurs phénomènes sont observés : d'une part la création de courant de turbidité en fond de retenue et, d'autre part, un transport sédimentaire en suspension (courant non-stratifié) [Morris et Fan, 1998]. Comme le rappelle le diagramme de Hjulström, les argiles (diamètre < 2 μm) et limons (diamètre compris entre 2 et 63 μm) peuvent demeurer en suspension malgré des vitesses de courant réduites. Ces sédiments fins achèvent leur course en se déposant dans les zones les plus profondes de la retenue, à proximité du mur de barrage [Munir, 2011].

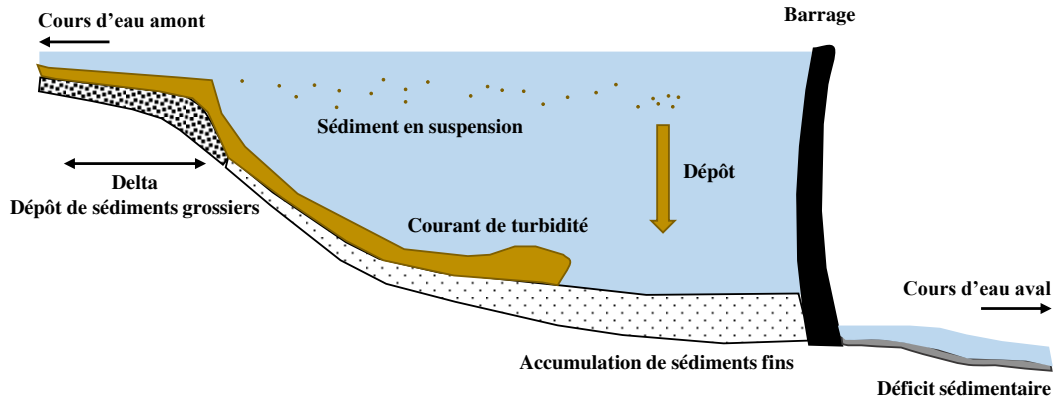


Figure i-3 : Accumulation de sédiments dans un lac de barrage (adapté de [Boillat et Pougatsch, 2000])

Outre leur mobilité au sein des cours d'eau, les sédiments grossiers et fins ont des fonctions assez différentes. Les premiers cités donnent au cours d'eau sa structure et constituent souvent des sites privilégiés pour la vie aquatique. Bien qu'ils puissent jouer un rôle dans la morphologie des cours d'eau, les sédiments fins ont quant à eux un rôle dans le transport de nutriments et dans la turbidité [Kondolf et al., 2014].

b. Variabilité quantitative et qualitative des apports sédimentaires

i. Variabilité quantitative

Depuis les processus d'érosion des sols jusqu'au dépôt des sédiments fins dans les retenues, une variabilité spatio-temporelle existe sur le plan quantitatif [Vercruyssen et al., 2017]. Elle est spatiale dans le sens où les quantités de sédiments varient entre les bassins versants, les cours d'eau et les retenues de barrage. La variabilité est également temporelle puisque, suivant la période, les volumes mis en jeu sont différents. Les quantités de sédiments transportées et accumulées dans les retenues dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels :

1. Des facteurs hydro-météorologiques, en particulier le régime de précipitations ;
2. Des facteurs liés à la source des sédiments avec entre autres la géologie locale, la topographie du bassin versant, la couverture des sols et leur érodabilité ;
3. Des perturbations rares et extrêmes, notamment les glissements de terrain et les feux de forêt ;
4. Des facteurs en lien avec les activités humaines, particulièrement l'imperméabilisation des sols.

Rapporté aux ouvrages hydroélectriques gérés par EDF sur le territoire français, il apparaît nettement que les flux solides sont différents d'une retenue à l'autre. Ainsi, les vitesses d'accumulation de sédiments seront variables d'un barrage à l'autre.

ii. Variabilité qualitative

Outre la variabilité spatiale sur le plan quantitatif, des différences sont également à attendre sur des aspects qualitatifs. En effet, les contextes géologiques sont éminemment différents à l'échelle du territoire français comme cela est représenté en figure i-4. Les processus d'orogénèse anciens ou récents, de volcanisme, de métamorphisme et la formation de bassins sédimentaires au cours des ères géologiques ont amené à une grande variété de roches visibles à l'affleurement de nos jours.

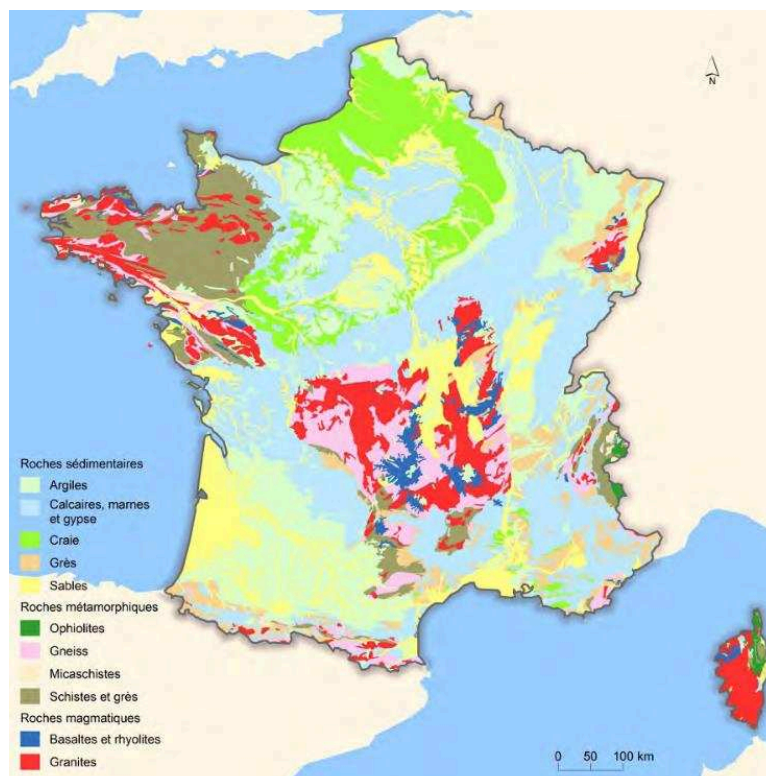


Figure i-4 : Diversité des ressources géologiques à l'échelle du territoire français (d'après [Ministère de la Transition Écologique et Solidaire, 2017a])

Les sols développés par altération de ces différentes roches présentent donc des caractéristiques minéralogiques et chimiques diverses. Cette même variabilité sera également à attendre pour les sédiments issus de l'érosion des sols des bassins versants et accumulés dans les barrages hydroélectriques. Or, dans une logique de recherche de matières premières pour l'industrie, la connaissance des paramètres géologiques locaux et des propriétés des ressources minérales en présence est prépondérante.

III. Impacts et modalités de gestion des sédiments

A. Divers impacts liés à l'accumulation de sédiments fins

La présence d'un barrage sur un cours d'eau a une influence sur les quantités d'apports sédimentaires en exutoire du bassin versant du fait du piégeage des matériaux solides au sein de la retenue [World Commission on Dams, 2000]. A l'échelle du globe, il est estimé que 50 % des sédiments sur les bassins versants régulés demeurent retenus par des barrages [Vörösmarty et al., 2003]. Toujours au niveau mondial, la perte de la capacité de stockage des réservoirs du fait de l'accumulation de sédiments est estimée entre 0,5 et 1 % par an [Schleiss et al., 2016]. Le dépôt et l'accumulation de matériaux solides induisent par ailleurs un certain nombre d'impacts que ce soit en amont, du fait du surplus de matériaux solides, ou en aval de l'ouvrage, en raison de la carence en apports terrigènes. Les perturbations engendrées par l'accumulation de sédiments dans les retenues hydroélectriques sont multiples et peuvent être réparties en plusieurs catégories :

- Impacts sur l'exploitation de l'hydroélectricité ;
- Impacts pour les usagers du cours d'eau et les riverains ;
- Impacts sur l'environnement.

Ces diverses conséquences de l'accumulation de sédiments dans les barrages hydroélectriques sont détaillées dans le tableau i-1 qui suit.

Tableau i-1 : Conséquences du dépôt et de l'accumulation de sédiments fins dans les retenues hydroélectriques

Opérateur	Riverains et usagers
<ul style="list-style-type: none">- Capacité de stockage d'eau réduite- Diminution du potentiel de production hydroélectrique- Problématiques de sûreté	<ul style="list-style-type: none">- Désagréments causés par l'accumulation pour les usages récréatifs des plans d'eau- Gènes pour les riverains liées aux poussières, aux odeurs ou aux altérations du paysage

Concernant les impacts sur l'environnement, les problématiques sont principalement en lien avec le déséquilibre sédimentaire créé par le piégeage des sédiments dans la retenue. Surplus et manque de sédiments ont tous deux des effets écologiques notables.

B. Modes de gestion des sédiments fins dans les retenues hydroélectriques

a. Opérations de gestion

Étant donné les impacts listés précédemment, des opérations durables de gestion des particules solides sédimentaires sont nécessaires sur les retenues hydroélectriques. Kondolf et al. [2014] proposent de classer les modes de gestion en trois catégories. Le premier d'entre eux est préventif. Il s'agit de limiter les flux solides en réduisant la génération de sédiments, par un meilleur contrôle de l'érosion par exemple. La seconde stratégie consiste à développer et mettre en place des systèmes assurant le transit sédimentaire malgré la présence de l'ouvrage, notamment par des techniques de « by-pass ». D'un point de vue du transfert des matières solides, ces mécanismes s'avèrent relativement efficaces [Sumi et Kantoush, 2011]. L'amélioration de la connectivité entre l'amont et l'aval du barrage est démontrée. Toutefois, l'amplitude et la fréquence des opérations de « by-pass » doivent être affinées de manière à limiter les perturbations écologiques dues aux apports sédimentaires soudains [Martíns et al., 2017]. Enfin, la troisième et dernière stratégie correspond à des opérations locales et ponctuelles de retrait des sédiments. Des techniques « naturelles », mécaniques et hydrauliques peuvent être mises en œuvre. Ces différentes options sont détaillées par la suite.

i. Retrait « naturel »

Des techniques pouvant être qualifiées de « naturelles » sont mises en œuvre afin de diminuer les quantités de sédiments accumulées dans les ouvrages hydroélectriques. Elles portent le nom de chasse et de transparence. Les opérations de transparence sont principalement réalisées sur des périodes durant lesquelles le débit et la vitesse du cours d'eau sont importants, d'où un transport sédimentaire conséquent. Lors des manœuvres de transparence, le barrage s'efface et devient transparent. Le cours d'eau retrouve son lit et son écoulement naturel par ouverture de vannes et organes de fond de l'ouvrage. Outre ces opérations en période de crue, des chasses ponctuelles avec maintien du niveau de l'eau au-dessus de la cote minimale peuvent être envisagées en libérant les organes de fond. Ces chasses s'avèrent toutefois moins efficaces que les opérations de transparence en termes de volumes solides transférés en aval comparativement aux opérations de transparence. Ces procédés de retrait naturel des sédiments et d'entraînement par le cours d'eau assurent un transit des particules solides vers l'aval et une préservation de la continuité sédimentaire. Toutefois, ce transfert brusque et momentané de sédiments peut engendrer des problématiques écologiques : augmentation de la turbidité et diminution de l'oxygène dissous.

ii. Retrait hydraulique

Des techniques hydrauliques, c'est-à-dire des dragages par pompage, sont également envisageables afin de retirer les sédiments accumulés dans les barrages hydroélectriques. Les sédiments pompés peuvent alors faire l'objet d'une restitution par dilution dans le cours d'eau en aval de l'ouvrage hydroélectrique. Cette technique prend le nom de pompage-dilution. En outre, les sédiments extraits peuvent être dirigés vers un site de stockage temporaire permettant la réduction de leur teneur en eau. Il s'agit alors d'une gestion à terre des matériaux.

iii. Retrait mécanique

Un retrait mécanique des sédiments peut être considéré. Dans ce cas, les matériaux solides sont extraits de la retenue et viennent à être gérés à terre. Suivant le niveau de la retenue, les modes d'extraction peuvent prendre différentes formes [Task Committee on Guidelines for Retirement of Dams and Hydroelectric Facilities of the Hydropower Committee of the Energy Division of the American Society of Civil Engineers, 1997].

- Lors d'une opération de curage, après vidange de la retenue, le lit du réservoir peut être suffisamment sec et portant d'un point de vue géotechnique pour accueillir des appareillages de chantier tels que des bulldozers et des pelles mécaniques.
- Les retraits de sédiments peuvent se faire sans assèchement de la retenue, par utilisation d'une drague ou pelle mécanique placée sur une barge. Avant un éventuel transport, ces matériaux ainsi extraits nécessitent un ressuyage/séchage afin de diminuer la teneur en eau.

b. Contexte réglementaire et législatif associé

La gestion des sédiments fins de barrage touche à différents domaines législatifs et réglementaires :

- Celui de l'eau et des milieux aquatiques ;
- Celui des déchets ;
- Celui des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE).

i. Droit sur l'eau et les milieux aquatiques

Le Droit de l'Environnement relatif aux milieux aquatiques, qu'il soit communautaire ou français, a une incidence majeure quant aux modes de gestion des sédiments fins pour l'opérateur d'ouvrages hydroélectriques. A l'échelle européenne, la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE [Union Européenne, 2000] fixe les objectifs à atteindre pour un « bon état » des cours d'eau de l'UE. Ce texte indique qu'une rivière en très bon état ne doit pas être « perturbée par des activités anthropogéniques et permettre une migration non perturbée des organismes aquatiques et le transport des sédiments ». Cette directive étant transposée dans le droit français par l'intermédiaire de la loi n°2004-338 [JORF, 2004], les notions de transport et continuité sédimentaires sont inscrites dans le droit national. De plus, la France se dote d'un second outil législatif afin de mettre en application les prescriptions de la Directive Cadre sur l'Eau : la loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) [JORF, 2006]. Au titre de l'article L214-17 du Code de l'Environnement et instauré par la LEMA, « le transport suffisant des sédiments » doit être assuré au long du cours d'eau.

En accord avec ces prérogatives, la majorité des sédiments de barrage piégés dans les retenues hydroélectriques opérées par EDF est gérée de sorte à restituer au cours d'eau aval la charge sédimentaire accumulée dans les retenues hydroélectriques. Toutefois, des raisons opérationnelles ou environnementales peuvent conduire l'opérateur à s'écarter des solutions usuelles de gestion. Cela se traduit par une gestion à terre de ces matériaux solides.

ii. Droit sur les déchets

La Directive de l'Union Européenne n°2008/98/CE [Union Européenne, 2008a] relative aux déchets trace les contours de la politique européenne sur ce sujet. Dans le chapitre 1 de ce texte, le champ d'application est défini. Il est explicitement mentionné que « les sédiments déplacés au sein des eaux de surface à des fins de gestion des eaux et des voies d'eau, de prévention des inondations, d'atténuation de leurs effets ou de ceux des sécheresses ou de mise en valeur des terres » sont exclus de la directive. Ainsi, des sédiments gérés au fil de l'eau par des opérations de chasse ponctuelle, transparence ou encore pompage-dilution ne sont pas concernés par la directive sur les déchets et ne sont pas considérés comme tels.

A l'inverse, des sédiments extraits d'une retenue hydroélectrique et gérés à terre adoptent le statut de déchet, avec toutes les implications qui en découlent. Suivant le niveau de contamination, deux rubriques leurs sont dédiées dans la liste européenne des déchets :

- 17 05 05 : boues de dragage contenant des substances dangereuses ;
- 17 05 06 : boues de dragage autres que celles visées à la rubrique 17 05 05.

iii. Droit des ICPE

Comme cela a été exposé précédemment, les sédiments non remis en suspension en aval de l'ouvrage hydroélectrique sont régis par la réglementation sur les déchets. Or les installations de gestion des déchets relèvent des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement. Différentes rubriques sur les ICPE coexistent. Leur classement est fondé sur :

- Le caractère inerte, non-inerte non-dangereux ou dangereux du matériau ;
- La fonction de l'installation : transit, stockage, traitement thermique ou traitement non-thermique.

- Qualification du sédiment issu de dragage : caractère inerte et dangerosité

Un sédiment extrait d'une retenue hydroélectrique et relevant du statut de déchet doit être qualifié sur son caractère inerte ou sa dangerosité. En ce qui concerne le caractère inerte du matériau, ce sont les critères utilisés pour les déchets inertes au sens large qui sont employés. Ainsi, pour être considérés comme inertes, les sédiments doivent satisfaire aux exigences de l'arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes (ISDI) [JORF, 2010]. Les seuils concernent les teneurs en métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le zinc, en chlorure, fluorure, sulfates ainsi que les polluants organiques comme les PCB et les HAP. Tout sédiment en dehors des critères d'admission d'un déchet en ISDI est considéré comme non inerte.

L'évaluation de la dangerosité du matériau issu de dragage est quant à elle effectuée selon 15 propriétés de danger notées HP1 à HP15, codifiées H1 à H15 avant 2014. L'ensemble de ces critères sont synthétisés au sein du règlement de l'UE n°1357/2014 [Union Européenne, 2008b]. En ce qui concerne les sédiments, la propriété qui apparaît centrale est celle de l'écotoxicité HP14. Depuis 2017, le règlement n°2017/735 de l'Union Européenne précise et encadre la méthodologie d'évaluation de l'écotoxicité. Des sédiments dont les caractéristiques sont en dehors de celles des déchets inertes et de celles des déchets dangereux sont alors qualifiés de « non inertes non dangereux ».

- Fonction de l'installation classée

Outre la qualification du sédiment selon sa dangerosité et son caractère inerte, le second paramètre qu'il est nécessaire de considérer est la fonction de l'installation prenant en charge les sédiments. Une fois sortis de l'eau, les matériaux dragués peuvent faire l'objet d'un entreposage temporaire. Si le site ne fait l'objet d'aucune autre opération que le dépôt et la reprise de sédiments, il s'inscrit dans la nomenclature comme une installation de transit. Un tel site peut assurer la déshydratation et le ressuyage « naturel » des matériaux, de façon par

exemple à les rendre transportables [Ministère de la Transition Écologique et Solidaire, 2017b]. Selon le devenir de la matière en transit, l'entreposage des sédiments est limité à 1 an et à 3 ans selon que le sédiment est respectivement destiné à une élimination ou une valorisation matière. L'élimination par stockage de sédiments fins issus de dragage a été intégrée au champ des ICPE. Une installation spécifiquement dédiée au dépôt définitif de sédiments non inertes est soumise à autorisation et une rubrique spécifique a été prévue au sein de la nomenclature des installations classées : la rubrique 2760. Les prescriptions quant à la construction et la gestion dans le temps de ces sites dédiés au stockage des sédiments issus de dragage non inertes non dangereux sont définies dans un arrêté spécifique datant de février 2016 [JORF, 2016]. La figure i-5 synthétise les rubriques ICPE relatives à la gestion des sédiments suivant leur qualification et l'objet du site classé.

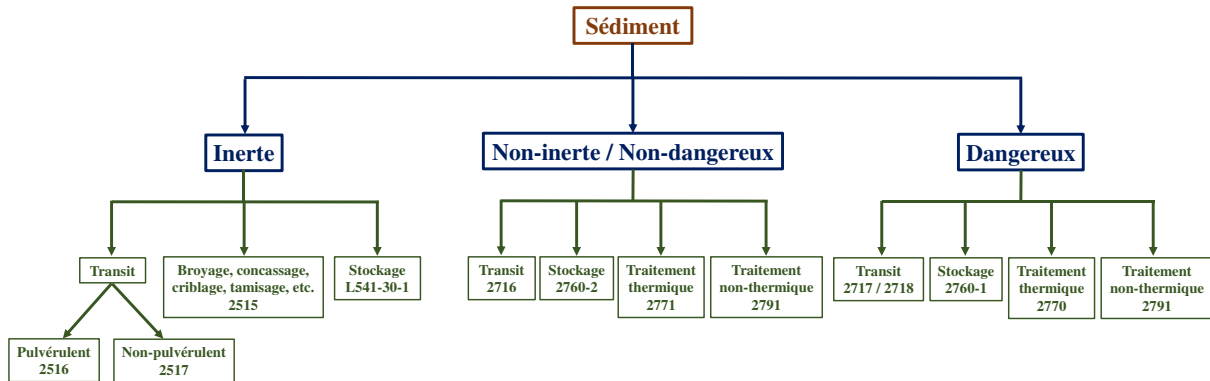


Figure i-5 : Rubriques ICPE selon la qualification du sédiment et la fonction de l'installation classée

IV. Voies de valorisation durables pour les sédiments fins

Comme cela a été mentionné au sein de la section (II), des particules de granulométrie très variable s'accumulent dans les retenues hydroélectriques. Un seuil à 63 µm est défini par Owens et al. [2005] entre les sédiments qualifiés de « fins » et ceux auxquels le qualificatif de « grossiers » peut être attribué. C'est également ce diamètre limite qui sera retenu dans la présente étude. Notons que cette valeur seuil entre fraction fine et fraction grossière peut toutefois varier suivant la profession et le domaine scientifique. A titre d'exemple, les géotechniciens classent comme fines les particules dont le diamètre est inférieur non pas à 63 mais à 80 µm. En ce qui concerne la fraction grossière, les exploitants maîtrisent sa gestion ainsi que les modalités de réutilisation dans le secteur du BTP, notamment comme granulats. En revanche, pour la fraction fine, aucune utilisation courante n'existe de nos jours. Les travaux de valorisation de ces matériaux fins demeurent au stade des essais expérimentaux.

A. Options étudiées dans la littérature

Plusieurs filières de valorisation matière ont été suggérées et étudiées dans la littérature pour les sédiments fins gérés à terre. Précisons que les exemples donnés dans cette section concernent à la fois des sédiments marins, estuariens et continentaux. Les voies de réutilisation possibles des sédiments peuvent être regroupées en différents secteurs économiques et industriels.

a. Agriculture/Agronomie

Plusieurs modes de réutilisation des sédiments fins peuvent être regroupés sous la bannière agronomique : la construction de sols fertiles d'une part et l'amendement de sites existants d'autre part. En ce qui concerne la construction de terres arables à partir de sédiments issus de dragage, une première référence bibliographique de Sheehan et al. [2010a] considère des

sédiments d'un port maritime irlandais. 14 mélanges sont testés avec différents pourcentages massiques de sédiments fins, grossiers et de matière organique afin de déterminer une composition optimale. Le principal facteur limitant l'utilisation de ces matériaux est la nécessaire réduction de la salinité, préalable à une valorisation en tant que sol construit. Outre l'aptitude purement technique, ces mêmes auteurs intègrent des considérations économiques et environnementales [Sheehan et al., 2010b]. Avec 4 scénarios distincts, ils démontrent que les modalités d'extraction et de transport des sédiments jusqu'à leur site d'utilisation conditionnent grandement la viabilité économique de la réutilisation ainsi que les émissions de CO₂ générées par l'opération. Par ailleurs, dans le cadre des travaux de R&D conduits à EDF, une thèse de doctorat débutée en 2015 par Gaëtan Fourvel vise à la réutilisation de sédiments fins de barrage hydroélectrique en construction de sols pour des aménagements paysagers tels que la mise en place d'espaces verts ou la restauration de friches industrielles. Ces travaux s'intéressent particulièrement à la question de la fertilité physique des sols construits mais également à leur fertilité chimique et biologique, tout en évaluant leur innocuité environnementale [Fourvel et al., 2018].

Aux Etats-Unis, Koropchak et al. [2016] suggèrent quant à eux une mise en place de sédiments dans des bassins afin de laisser la matière mûrir : diminution de la teneur en eau et réduction de la salinité. Ils démontrent ensuite que cette matière est utilisable pour la confection de sols fertiles en milieu agricole et indiquent également que la technique pourrait être applicable à des sols urbains. Enfin le dernier exemple de la bibliographie qui peut être proposé est l'utilisation de sédiments de dragage dans le contrôle des phénomènes de subsidence des sols aux Pays-Bas par Oliveira et al. [2017a ; 2017b]. De nouveau, l'étape jugée cruciale pour la valorisation matière est le séchage et la maturation biochimique du matériau. Il est montré que les sédiments évoluent de façon satisfaisante : la teneur en eau diminue et la matière organique prend des formes plus stables.

b. Technique routière

La construction de chaussées routières est consommatrice de matières premières minérales. L'évaluation de l'aptitude de matériaux alternatifs pour une utilisation en tant que couche routière repose essentiellement sur des critères d'ordre mécanique et géotechnique. L'utilisation de matières sableuses est généralement assez aisée. En revanche, la valorisation de sédiments fins apparaît plus complexe et mérite des travaux de recherche. Les publications de Kamali et al. [2008] puis Dubois et al. [2009] concernent la réutilisation de sédiments fins prélevés dans le Grand Port Maritime de Dunkerque. Ces références bibliographiques insistent sur la nécessité (i) de diminuer la teneur en eau des sédiments, (ii) de contrebalancer la problématique de la finesse des sédiments par l'utilisation d'un complément sableux et (iii) de traiter les sédiments avec de la chaux vive ou du ciment Portland avec des ratios massiques qui soient économiquement viables. Des essais, publiés par Le Guern et al. [2017], ont également été effectués avec des sédiments bretons et normands dans le cadre du projet européen SETARMS pour « Sustainable, Environmental Treatment And Reuse of Marine Sediment ». Les sédiments marins ont démontré leur aptitude à une utilisation en tant que couche de fondation en technique routière. Toutefois, cette utilisation est conditionnée par l'utilisation de liants hydrauliques et d'un correcteur granulométrique, à savoir des sables de dragage, afin de compenser l'apport de fines par le sédiment. De plus, la mise en œuvre pratique s'avère délicate et demande un certain nombre d'ajustements dans les pratiques usuelles. Enfin, Saussaye et al. [2017] se sont exclusivement intéressés à l'effet du traitement de stabilisation sur la matière sédimentaire. Les caractéristiques relevées sur les sédiments bruts pouvant poser problème en vue d'une utilisation en technique routière sont les teneurs importantes en espèces argileuses et matière organique comparativement aux matériaux usuellement utilisés. Après un traitement à la chaux vive (3 % massique) et au ciment Portland (6 % massique), les propriétés mécaniques du

matériau apparaissent améliorées. Toutefois, les réactions entre la matière première sédimentaire et le traitement de stabilisation ne sont pas clairement identifiées. Pour la filière technique routière, il est possible de se référer au guide des terrassements routiers publié en 2000 et l'appliquer aux sédiments [Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2000].

c. Industrie de la terre cuite

Étant donné les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des sédiments, les sédiments fins peuvent être rapprochés des matières premières argileuses utilisées dans la confection de céramiques traditionnelles : tuiles et briques en terre cuite par exemple. Afin de réduire les prélèvements de matières premières non renouvelables, Haurine et al. [2016] suggèrent une utilisation des atterrissements sédimentaires. Plusieurs dizaines de dépôts français sont ainsi caractérisés, avec une attention particulière portée sur le cortège argileux. Une gamme de compositions minéralogiques nécessaires et suffisantes des sédiments fins pour une réutilisation des matériaux est donnée, d'où la production d'un « cadre minéralogique de référence ». Des essais de production de briques en terre cuite sont enfin proposés afin de démontrer, par l'expérience, la validité du « cadre minéralogique de référence ». Aucun échantillon ne présente de défaut particulier en termes de retrait à la cuisson et d'absorption d'eau. Dans une seconde référence bibliographique, Mezencevova et al. [2012] conçoivent en laboratoire des briques en terre cuite par extrusion préparées avec un apport minéral composé à 100 % de sédiments fins prélevés dans un port maritime. Les échantillons préparés répondent aux exigences de la norme américaine relative aux briques en terre cuite. Par ailleurs, Hamer et Karius [2001] démontrent que l'utilisation de sédiments fins extraits d'un port maritime allemand pour la production de briques en terre cuite à une échelle industrielle est possible. Les problématiques environnementales apparaissent maîtrisées puisque les métaux lourds et l'arsenic sont décrits comme stabilisés par le traitement thermique. Enfin, Samara et al. [2009] utilisent quant à eux des sédiments belges préalablement stabilisés par le procédé Novosol® de la société Solvay, qui consiste en une phosphatation à l'acide phosphorique H_3PO_4 . Les sédiments ainsi traités sont alors introduits dans le mélange de matières premières destiné à la production de briques en terre cuite à hauteur de 15 % massique. Les produits de cuisson satisfont les attentes sur les briques en terre cuite. Comparativement aux briques témoins fabriquées sans sédiment, les briques alternatives démontrent de meilleures résistances en compression et une porosité diminuée, en accord avec l'observation d'un retrait de cuisson accru. Chiang et al. [2008], sur des briques mises en forme par pressage, démontrent également une densification accrue par l'utilisation de sédiments fins de barrage, d'où des résistances en compression améliorées. Enfin, ajoutons que des essais ont été conduits par la branche R&D du groupe EDF pour une valorisation de sédiments fins de retenue hydroélectrique en tant que matière première pour l'industrie de la terre cuite traditionnelle [Anger et al., 2013]. Trois sédiments ont été étudiés. L'un d'entre eux a pu être utilisé sans ajout minéral complémentaire. Pour les deux autres, des ajouts de plastifiant de type kaolin et, dans un cas, un tri granulométrique, ont été nécessaires pour l'obtention de produits de cuisson aux propriétés satisfaisantes.

d. Liants non-Portland

La littérature démontre une valorisation possible de sédiments fins de barrage comme précurseur minéral aux réactions de polycondensation, d'où la production de liants géopolymères. Ferone et al. [2013] calcinent des sédiments prélevés dans deux lacs de barrage italiens et démontrent que ces derniers peuvent être une ressource silico-alumineuse dans la synthèse de géopolymères. De plus, des travaux menés à EDF R&D ont démontré la possibilité d'utiliser jusque 50 % de sédiments bretons calcinés à 650 °C dans une matrice géopolymère Farges et al. [2016 ; 2017].

e. Industrie cimentière et du béton

La valorisation matière de sédiments fins dans l'industrie du ciment et du béton peut s'envisager sous plusieurs formes :

- Comme matière première du cru cimentier ;
- Comme charge minérale sans calcination préalable du matériau ;
- Comme constituant du ciment chimiquement réactif après calcination en substitution partielle au clinker ;
- En tant que granulats légers d'argile expansée (« lightweight aggregate » en anglais)

Les deux premiers modes de valorisation cités sont le cœur même de la thèse, ils seront donc abordés plus longuement dans les sous-sections suivantes.

i. Charge minérale du béton

Plusieurs références bibliographiques mentionnent une utilisation de sédiments sans traitement thermique préalable. Suivant la granulométrie des matériaux issus d'opérations de dragage, ils peuvent être utilisés (i) comme granulats ou (ii) comme filler en remplacement partiel de ciment Portland. La présence de fines argileuses dans les granulats est considérée comme délétère puisque ces dernières diminuent la capacité de liaison entre les hydrates cimentaires et les grains de gros diamètre [Graves, 2006], d'où une réduction des performances mécaniques. En conséquence, pour une utilisation de sédiments issus de dragage comme granulats, il est préférable qu'ils contiennent une fraction sableuse importante. C'est le cas notamment des sédiments étudiés par Limeira et al. [2011]. Parmi les matériaux issus de dragage étudiés, le plus fin d'entre eux ne contient que 14 % de limons et argiles granulométriques (< 63 µm). Les auteurs démontrent que les bétons fabriqués avec un remplacement des granulats fins (0-4 mm) par des sédiments marins sableux ne présentent pas de défaut à l'état frais (ouvrabilité) et à l'état durci (performances mécaniques). Couvidat et al. [2016] confirment qu'une utilisation de sédiments marins en tant que substitut au sable de mortier est possible sous réserve de conserver la fraction grossière des sédiments, à savoir les particules de diamètre supérieur à 80 µm. Pour les sédiments étudiés, la fraction inférieure à cette limite de 80 µm est de 60 %. Dans la préparation de mortier, le remplacement total de sable par ces sédiments génère alors (i) une demande en eau accrue et une ouvrabilité réduite et (ii) des performances mécaniques en compression diminuées. Ozer-Erdogan et al. [2016] comparent également des remplacements de sable siliceux dans la confection de béton par des sédiments avec ou sans correction granulométrique. La correction consiste à éliminer la fraction granulométrique inférieure à 63 µm, ce qui représente un tiers de l'échantillon de sédiment. Des résultats mécaniques proches du témoin sont observés lorsque la substitution est effectuée après un tri granulométrique tandis qu'ils sont nettement dégradés quand le sédiment est utilisé tel quel. Millrath [2003] relève une diminution de l'ouvrabilité par l'utilisation de sédiment en tant que substitut au granulats sableux usuel, d'où l'emploi de superplastifiant permettant une réduction de la demande en eau. Par ailleurs, une observation identique sur la maniabilité est faite lorsque le sédiment issu de dragage est utilisé comme filler, en remplacement partiel de ciment Portland. Comme cela a été fait par Millrath, Junakova et al. [2014] envisagent les deux utilisations pour des matériaux prélevés dans un lac de barrage slovaque. Deux ressources sont employées : un sédiment fin échantillonné à proximité du barrage et un autre plus grossier et provenant de la queue de la retenue. La substitution de 20 % des granulats de référence par des sédiments grossiers, dont la fraction sableuse est de 41 %, modifie peu les performances mécaniques du béton. A l'inverse, un remplacement du ciment par 40 % en masse de sédiment brut conduit à une résistance en compression du matériau durci 50 % inférieure par rapport au témoin. Enfin, il est possible de citer une dernière référence bibliographique, celle de Kazi Aoual-Benslafa et al. [2015] qui emploient également des sédiments fins de port maritime en substitution au ciment. La dégradation des résistances mécaniques en compression sur mortier est assez

conséquente puisque des substitutions entre 5 et 20 % massique amènent à une réduction entre 12 et 33 % de la contrainte à la rupture en compression à une échéance de 90 jours par rapport à un mortier témoin confectionné sans sédiment de dragage.

ii. Granulats légers d'argile expansée

Utilisés dans le génie civil, les granulats d'argile expansée permettent une réduction de la densité des structures en béton. Traditionnellement, les granulats d'argiles expansées sont produits par traitement thermique d'un mélange de matières premières contenant des argiles ainsi que des additifs. Plusieurs critères fondamentaux ont été mis en évidence concernant les caractéristiques des matières premières avec d'un point de vue minéral la présence de montmorillonite et d'un point de vue chimique, la teneur suffisante en fer. Dans la littérature, différents auteurs ont démontré qu'une substitution des matières premières usuelles par des sédiments fins est possible. Premièrement, Hamer et al. [2003] utilisent des sédiments contaminés du port de Brême à hauteur de 60 % massique dans le mélange de matières premières. Ils démontrent que les bétons légers intégrant ces granulats alternatifs satisfont les normes de construction allemandes. Toutefois, la mobilité des polluants, en particulier l'arsenic, est à considérer. Le pH doit être suffisamment élevé afin de limiter les risques de migration de cet élément polluant. Par la suite, Hung et Hwang [2007] ont démontré qu'un sédiment fin de barrage taïwanais granulé et traité thermiquement entre 1200 et 1300 °C pouvait générer des granulats légers aux propriétés intéressantes. Wei et al. [2008] proposent quant à eux plusieurs mélanges préparés à partir de deux sédiments : un sédiment fin de barrage et un autre de port maritime taïwanais. Les mixtures sont mises en forme et calcinées entre 1050 et 1150 °C. Les agrégats ainsi produits satisfont les exigences en termes de densité apparente et de capacité d'absorption d'eau pour des granulats légers. Enfin, la publication de Liu et Coffman [2016] démontre la possibilité de fabriquer, avec des sédiments issus de dragage, des granulats expansés ayant une autre fonction que le génie civil : une utilisation comme support de culture pour toitures végétalisées. Suivant le sédiment valorisé et la température employée pour le traitement thermique, la capacité d'absorption d'eau varie entre 11 et 23 % ce qui est comparable au matériau utilisé traditionnellement sur les toitures végétalisées.

Comme le font remarquer Rakshith et Singh [2017], les exemples de valorisation des sédiments issus de dragage sont nombreux et variés. Toutefois, ils se rapportent bien souvent à des cas d'étude précis et une approche englobante et holistique pourrait être bienvenue. De plus, les auteurs précisent qu'une valorisation matière de la ressource sédimentaire n'est envisageable qu'en allant au-delà des préoccupations purement techniques. La dimension géographique et économique doit, selon eux, entrer en ligne de compte.

f. Critères de présélection des filières d'utilisation pour les sédiments fins de barrage hydraulique

Comme cela a été développé dans la section (I) du présent chapitre, l'entreprise EDF a en gestion des ouvrages hydroélectriques. De nos jours, les volumes de sédiments extraits de retenues et gérés à terre sont très faibles et relativement marginaux comparativement aux quantités gérées au fil de l'eau. Néanmoins, afin d'anticiper un futur dans lequel des volumes potentiellement plus importants de matériaux issus de dragage viendraient à être gérés à terre, des travaux ont été entrepris au sein de la branche Recherche & Développement de la société afin d'identifier et tester des solutions durables et pérennes de valorisation de ces matériaux. EDF s'inscrit ainsi dans une démarche vertueuse de gestion des déchets en accord avec la hiérarchisation dans les modes de gestion des déchets instaurée via la directive européenne de 2008 [Union Européenne, 2008a]. Cette hiérarchie est résumée en figure i-6.

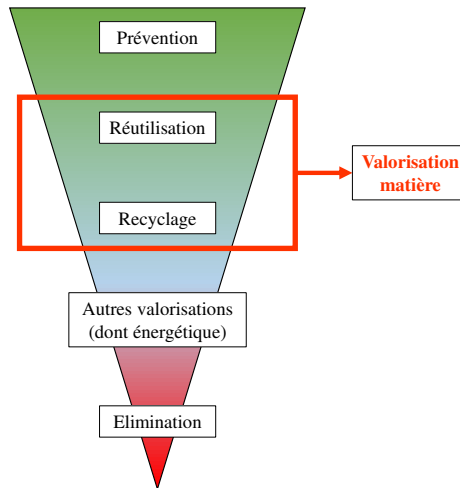


Figure i-6 : Hiérarchie dans les modes de gestion des déchets telle que définie par la directive européenne sur les déchets de 2008

La présente thèse s'inscrit dans la continuité des travaux engagés à la R&D d'EDF à partir de 2011 à travers la thèse de doctorat de Baptiste Anger soutenue en 2014 [Anger, 2014]. Elle a permis d'identifier cinq filières pertinentes pour la valorisation matière des sédiments fins de barrage : l'utilisation agronomique, l'élaboration de matériaux céramiques de type terre cuite, la confection de couches routières, l'incorporation en tant que charge minérale au mortier sans calcination préalable et la fabrication de clinker. La synthèse bibliographique a permis, pour chacune des filières étudiées, de sélectionner un certain nombre de critères pertinents à évaluer sur le sédiment brut. Selon les attentes de chacune des professions en termes de caractéristiques des matières premières, ces paramètres permettent de juger de l'aptitude technique d'un sédiment à entrer dans une filière de valorisation donnée. Ces travaux ont abouti à la construction d'un outil d'aide à la décision pour le gestionnaire de sédiments. Selon ses caractéristiques, un sédiment se voit attribuer un indice d'aptitude à l'utilisation pour chaque filière considérée. L'emploi de cet outil pour 3 sédiments a démontré pour chacun des indices élevés d'aptitude à la valorisation dans le cru cimentier. Par conséquent, explorer de manière plus détaillée cette solution de valorisation apparaît pertinent.

B. Approfondissement de la filière ciment

La thèse de doctorat présentée dans ce manuscrit vise à approfondir la filière de valorisation des sédiments fins dans l'industrie cimentière.

a. Déchets dans l'industrie cimentière

L'industrie cimentière, à divers égards, adopte des comportements vertueux d'un point de vue environnemental. La valorisation de déchets et la mise en place de stratégies de type économie circulaire prend deux formes avec d'une part l'utilisation de certains déchets comme combustibles alternatifs et, d'autre part, en tant que matières premières nouvelles pour la fabrication de clinker. De plus, ce secteur s'inscrit dans une logique de réduction des émissions de gaz à effets de serre. Deux filières de valorisation matière de déchets peuvent alors être abordées avec d'une part une utilisation comme matière première du cru cimentier et, d'autre part, l'incorporation dans des ciments en substitution au clinker.

i. Valorisation de déchets dans la fabrication de clinker

Dans le cas d'une valorisation matière de déchets minéraux, la présence d'oxydes utiles à la synthèse de clinker (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) est à considérer. L'oxyde majoritaire, CaO , est principalement apporté par une ressource calcaire tandis que les autres éléments (Si, Al et Fe)

sont amenés par des roches argileuses. Étant donné les températures atteintes dans le procédé cimentier, des transformations avancées se déroulent avec notamment la présence d'une phase liquide résultant de la fusion partielle des matériaux. Les températures élevées et les modifications poussées de la matière rendent le procédé adaptable à de nombreuses ressources silico-alumineuses. Sur le plan environnemental, de tels remplacements dans le cru permettent conjointement de (i) réduire l'élimination de déchets en proposant des solutions nouvelles de recyclage et (ii) diminuer les prélèvements dans des gisements minéraux nobles et non renouvelables. En d'autres termes, des ressources secondaires sont potentiellement adaptées et utilisables dans une logique d'économie circulaire. De plus, ce mode de valorisation des déchets pourrait également contribuer à la réduction de la demande en énergie du procédé industriel (extraction et préparation des matières premières de carrière). Cela nécessite des études énergétiques approfondies.

ii. Valorisation de déchets comme constituant du ciment

La substitution partielle de clinker par des constituants alternatifs, qu'ils aient ou non une réactivité (pouzzolanique ou hydraulique), apparaît comme un levier parmi les moins coûteux et les plus efficaces pour réduire l'impact environnemental des liants hydrauliques. En effet, l'incorporation moindre de clinker contribue à elle seule à réduire les émissions de CO₂ ainsi que les consommations énergétiques de l'industrie. Preuves de l'intérêt de la profession cimentière pour les produits mixtes [clinker + autres constituants du ciment], les chiffres de 2015 relatifs à la production de ciment en France montrent que seulement ¼ des produits élaborés sont des CEM I [Cimbéton, 2016], catégorie qui correspond au ciment presque exclusivement composé de clinker (> 95 % massique). En d'autres termes, la demande et l'intérêt pour des ciments incorporant des ajouts cimentaires sont importants et croissants.

Pour considérer l'utilisation de constituants minéraux alternatifs du ciment, la question de la réactivité pouzzolanique de la matière, sa capacité à former des hydrates additionnels et son influence sur les propriétés des liants aux états frais et durci doivent être investiguées. Ces propriétés doivent être mises en parallèle avec les attentes de l'utilisateur et les applications souhaitées pour le ciment. Concernant les matériaux contenant des espèces argileuses, la calcination est susceptible de développer une réactivité pouzzolanique vis-à-vis de la chaux d'où une utilisation potentielle comme ajout cimentaire.

b. Pertinence de la filière ciment pour la valorisation de sédiments

La valorisation de sédiments dans l'industrie cimentière revêt plusieurs intérêts. Premièrement, comme cela a été mentionné par la sous-section précédente, ce secteur industriel est fortement impliqué dans la valorisation des déchets et la diminution de l'empreinte environnementale des liants hydrauliques. Dans la mesure où les substitutions de matières traditionnelles par des matériaux alternatifs tels que des déchets sont assez courantes, les procédés cimentiers apparaissent suffisamment souples pour utiliser des sédiments de barrage. Il y a en définitive une certaine « habitude » à la valorisation de déchets. L'autre paramètre intéressant à prendre en compte pour l'utilisation de sédiments de barrage dans l'industrie cimentière est la quantité de matière première employée. Chaque année, chaque site cimentier français produit plusieurs centaines de milliers de tonnes de cru. Une substitution, même à faible pourcentage massique, de ressources géologiques usuelles par des sédiments dans la préparation de cru ouvre donc la voie vers une valorisation de quantités conséquentes de sédiments. De façon similaire, les quantités de constituants du ciment autres que le clinker consommées à l'échelle du territoire français s'établissent à plusieurs centaines de milliers de tonnes. A titres d'exemples, 1,2 Mt de calcaire et 0,3 Mt de cendres volantes ont été utilisées en tant qu'ajouts cimentaires en 2015 [Cimbéton, 2016]. Les volumes de matières premières alternatives pouvant être valorisés dans cette filière industrielle sont donc potentiellement importants.

L'implication de la profession cimentière dans la valorisation de déchets, l'adaptabilité de leurs procédés ainsi que les volumes de sédiments fins qui pourraient être valorisés par ce biais rendent cette industrie pertinente et digne d'intérêt.

C. Objectifs de l'étude

Étant donné les éléments de contexte scientifique et industriel exposés précédemment, l'industrie cimentière pourrait éventuellement être une solution durable et appropriée de valorisation des sédiments fins issus du dragage de retenues hydroélectriques. Toutefois, plusieurs enjeux et sujets à approfondir persistent. Ils sont investigués dans le cadre de cette thèse. Il s'agit de démontrer que les sédiments fins de barrage peuvent être considérés comme une matière première pour ce secteur industriel, faisant ainsi l'économie de ressources naturelles. Les objectifs de la thèse, sur les deux volets de valorisation, sont détaillés au sein de cette sous-section (C).

a. Valorisation dans le cru cimentier

Des investigations préalables conduites à la R&D d'EDF et des essais publiés dans la littérature ont avancé l'idée que des sédiments fins pouvaient entrer dans la composition des crus cimentiers, en remplacement notamment des ressources géologiques argileuses porteuses de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. Toutefois, rarement un panel large (> 3 sédiments) a été sondé. Une approche élargie doit permettre d'approfondir les connaissances scientifiques au sujet de l'effet des sédiments fins de barrage sur les caractéristiques et propriétés des clinkers Portland. Par ailleurs, du fait des variabilités physico-chimiques des matériaux issus de dragage à l'échelle du territoire français, il apparaît pertinent d'avoir une réflexion sur le regroupement de sédiments par typologies. Il s'agit prioritairement d'établir un lien entre les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques du matériau brut et les propriétés du clinker obtenu. Les sédiments fins de barrage pourront être comparés à des matières premières traditionnelles argileuses auxquelles ils peuvent se substituer. Des points de convergence et des différences de compositions chimiques et minéralogiques pourront être mis en évidence entre les matières premières usuelles et les matières premières alternatives, avec une incidence sur :

- Les taux d'introduction potentiels dans le cru ;
- L'appétitude à la cuisson du mélange cru ;
- Les phases anhydres du clinker obtenu ainsi que leur polymorphisme ;
- La réactivité de ces phases cristallines.

En termes de stratégies pour la formulation des crus, deux aspects semblent pertinents à étudier. Au plan scientifique, une maximisation du taux d'incorporation de sédiments fins apparaît pertinente afin de mettre en exergue leurs effets éventuels sur la cuisson du clinker. D'autre part, cette proportion de matériaux pourra être réduite de manière à se rapprocher de conditions « industrielles » et démontrer qu'il est possible de produire des clinkers homogènes et sans spécificité en conservant des taux d'introduction tout de même assez élevés. Le taux de substitution a priori idéal est celui qui est suffisamment élevé pour le gestionnaire hydroélectrique EDF et qui, dans le même temps, n'induit pas de perturbation pour l'entreprise cimentière.

D'un point de vue des protocoles et des manipulations présents dans la littérature scientifique, rarement à une échelle de laboratoire, des quantités de plusieurs dizaines de grammes de clinker ont été produites. C'est ce que se propose de mettre en place cette thèse afin d'effectuer des essais d'hydratation des ciments alternatifs. Plusieurs enjeux sont donc d'ordre pratique et expérimental avec notamment :

- L'installation d'un protocole stable et régulier de préparation des échantillons, de mise en forme des crus et de cuisson des mélanges, fondé sur les travaux de la littérature et sur les besoins de l'étude ;
- La nécessité d'effectuer des refroidissements rapides de type trempe à l'air afin de se rapprocher de ce qui se fait à l'échelle industrielle.

Enfin, d'après les éléments bibliographiques qui seront exposés dans le chapitre 1, aucun auteur n'a approfondi les études de clinkers alternatifs synthétisés avec des sédiments jusqu'à l'étude des propriétés mécaniques à l'état durci sur mortier et à l'état frais avec la consistance équivalente et le temps de prise Vicat. L'objectif de ce dernier niveau de l'étude est de s'assurer de la totale aptitude d'un clinker alternatif fabriqué avec incorporation de sédiments fins de barrage à être utilisé comme clinker. Un point particulièrement intéressant sera la détermination de la classe de résistance associée.

Du point de vue de la mise en œuvre pratique de la valorisation matière dans le cru cimentier, une attention particulière devra être portée sur la dimension géographique. La réutilisation de matériaux issus de dragage ne peut s'envisager qu'à l'échelle locale, avec des appariements deux à deux entre un site industriel et une ressource alternative. Chaque installation cimentière ayant des procédés et des attentes sur les matières premières qui lui sont propres, l'adéquation d'un sédiment donné avec ces prescriptions spécifiques devra être considérée.

b. Valorisation pouzzolanique

Des références bibliographiques ont été identifiées et mettent en évidence que certains sédiments traités thermiquement sont aptes à la réaction pouzzolanique, d'où des possibilités de valorisation matière. Cela correspond à la réaction de phases silico-alumineuses vitreuses ou mal cristallisées avec l'hydroxyde de calcium en présence d'eau, d'où la formation d'hydrates analogues à ceux produits par hydratation du ciment Portland. De façon similaire au volet clinkérisation, les travaux de recherche se veulent assez englobants en étudiant un large éventail de ressources sédimentaires.

D'un point de vue scientifique, le premier des objectifs sera la détermination de l'effet de la température de calcination sur les matériaux de dragage, en particulier l'impact sur la nature des phases, notamment la transformation des minéraux argileux au cours du traitement thermique, et sur les propriétés physiques des particules. Par ailleurs, un second objectif est la détermination de l'effet du traitement thermique sur la réactivité vis-à-vis de la chaux et sur le développement des résistances mécaniques. Plusieurs paramètres devront être intégrés à l'étude dont :

- La température de calcination du sédiment fin de barrage ;
- Le taux d'introduction de sédiments calcinés dans le ciment.

Cette approche doit permettre d'extraire :

- Le niveau de réactivité de chacun des sédiments testés ;
- La température, ou gamme de températures, optimale pour le développement de la réactivité pouzzolanique ;
- L'intérêt ou non de la calcination selon les propriétés initiales du matériau.

Comme cela avait été évoqué dans la sous-section (a) qui précède, l'accent devra être mis sur l'influence des caractéristiques du matériau brut, le sédiment sorti de l'eau, sur le produit fini, le sédiment calciné, susceptible de se substituer à du clinker dans la formulation de ciments composés. L'intérêt de la calcination sera notamment à déterminer en raison à la fois de l'évolution des minéraux argileux et de la dégradation des matières délétères pour une utilisation à l'état brut, en particulier la matière organique.

De façon à approfondir le sujet, les effets des incorporations de sédiments sur les états frais et durcis seront investigués de manière à mettre en évidence les bénéfices et limites liés à l'utilisation de sédiments fins en substitution de clinker.

D. Partenariat de thèse

Pour mener à bien ce projet de thèse industriel, quatre acteurs sont impliqués. Premièrement, le producteur d'électricité EDF, qui a en charge la gestion des sédiments issus de ses installations de production, est le porteur de ce projet de valorisation. Deuxièmement, le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) assure l'appui académique et expérimental au projet. Un troisième acteur, le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux (LERM) met également à disposition des moyens expérimentaux et apporte une expertise relative au ciment. Enfin, l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH), quatrième partenaire, offre la possibilité de faire le lien entre ce projet de recherche appliquée et la profession cimentière.

V. Descriptif du contenu du manuscrit

Le mémoire se décompose en 5 chapitres. Un schéma de l'organisation des différents chapitres et le contenu sommaire de chacun est exposé en figure i-7.

Le premier des chapitres constitue un travail de synthèse bibliographique supposé donner au lecteur les éléments théoriques relatifs au ciment, essentiels à la compréhension de la suite du manuscrit. Des précisions sont également apportées au sujet des autres constituants principaux utilisés dans la formulation de ciments Portland composés. Progressivement, l'utilisation de matières premières alternatives dans cette industrie vient à être abordée jusqu'à aboutir aux travaux de la littérature faisant état d'une valorisation de sédiments fins, soit comme matière première du cru cimentier, soit comme pouzzolanes après une opération de traitement thermique.

Le second chapitre détaille quant à lui les méthodologies et protocoles expérimentaux utilisés au cours de la thèse. Pour chaque outil ou chaque protocole, l'accent est mis sur ce qu'ils sont supposés apporter à l'étude.

Le troisième chapitre décrit quant à lui les caractéristiques des matières premières. Les sédiments fins de barrage sont bien entendu concernés, ainsi que les matières premières prélevées en carrières de cimenterie et utilisées dans les crus pour la production de clinker et les matériaux de référence employés dans le volet pouzzolanité de la thèse. Il est fondamental de connaître de façon détaillée les matières premières, notamment les sédiments. Cela permet ensuite d'interpréter les résultats des essais de valorisation et de juger de l'aptitude d'un sédiment pour l'une ou l'autre des applications cimentaires.

Le quatrième chapitre développe ensuite les résultats obtenus sur la valorisation de sédiments fins de barrage comme matière première du cru. Les stratégies pour la formulation des crus y sont décrites et les clinkers obtenus sont caractérisés. Pour un sédiment, 2,5 kg de clinker sont produits donnant la possibilité de proposer des essais « approfondis » et d'évaluer le ciment Portland alternatif au regard des normes en vigueur.

Le cinquième chapitre du mémoire a pour objectif premier d'exposer l'évolution des caractéristiques des sédiments fins lors d'une calcination. Ensuite, une utilisation de ces matières comme constituant du ciment est envisagée. Leurs réactivités pouzzolaniques sont évaluées et des formulations de ciment Portland composés sont testées à l'état durci. Comme dans le chapitre 4, des essais normés utilisant des quantités plus importantes de sédiments calcinés sont proposés.

Enfin, ce document se termine avec une conclusion étendue rappelant les principaux résultats et donnant une perspective industrielle et pratique aux travaux de recherche.

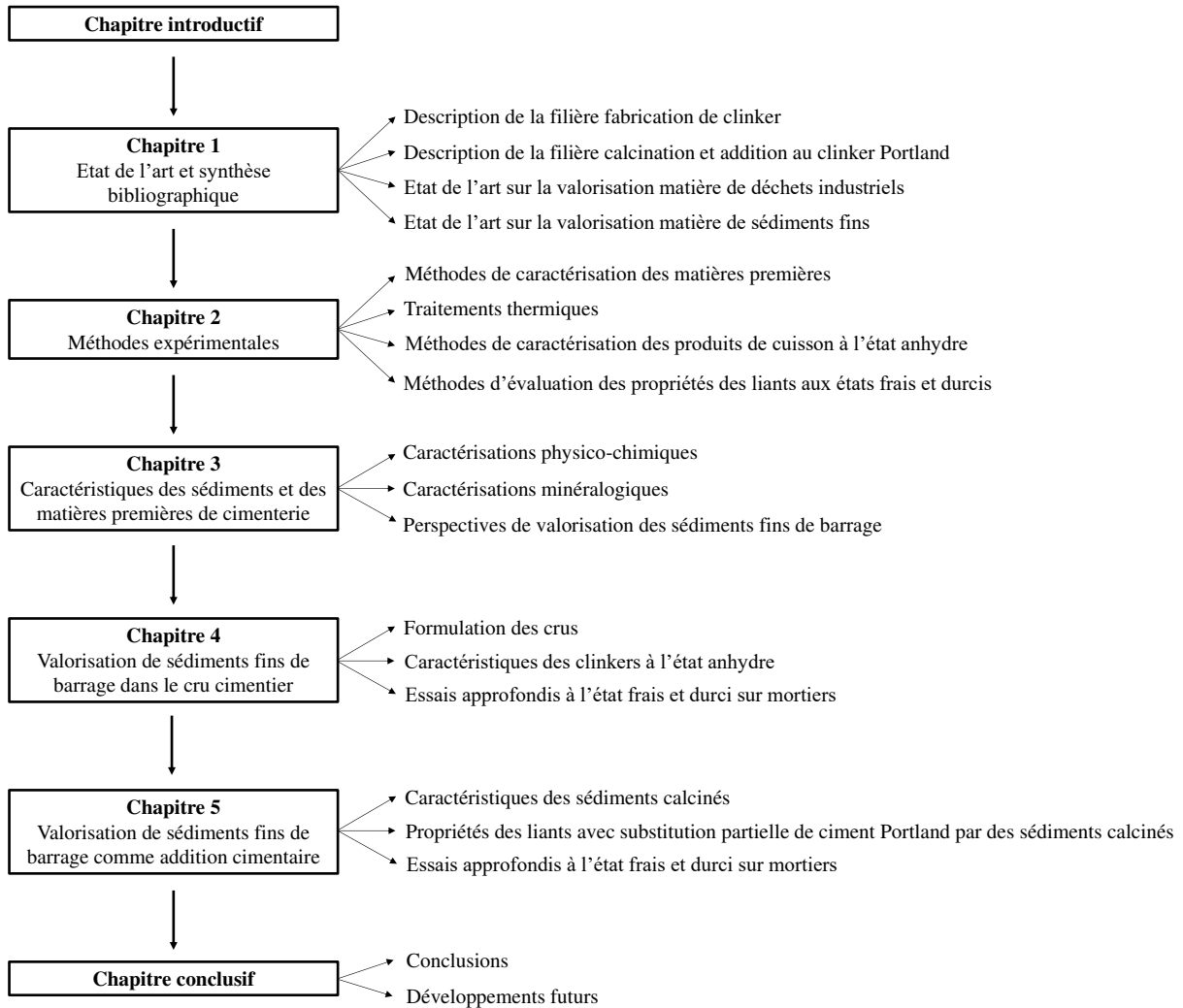


Figure i-7 : Découpage et organisation du manuscrit de thèse

Chapitre 1 : État de l'art et synthèse bibliographique

Les sections (I) et (II) du présent chapitre ont pour objectif de décrire successivement les deux filières de valorisation envisagées pour les sédiments :

- L'utilisation en tant que composant du cru cimentier ;
- La valorisation comme composant pouzzolanique dans le ciment.

Par la suite, au sein des sections (III) et (IV), les références bibliographiques relatives à des essais de valorisation de déchets dans chacune des filières sont explicitées, en insistant particulièrement sur les cas de valorisation matière de sédiments fins.

I. Ciment Portland

A. Ciment : définition, rappel historique et chiffres clés

Le ciment est le constituant principal du béton, matériau de construction le plus utilisé dans le monde. Il s'agit d'une matière pulvérulente qui, mélangée à de l'eau, va générer des réactions d'hydratation, d'où une prise du matériau. Ce phénomène de prise est suivi d'un durcissement de la matière. Les propriétés de résistance du matériau sont maintenues dans le temps, y compris sous eau. On parle de « caractère hydraulique ».

Dans le langage courant, le terme « ciment » se rapporte généralement au ciment Portland. Ce nom est associé à la roche de construction de l'île britannique de Portland à laquelle ressemblait le liant proposé par Joseph Aspdin au début du XIX^{ème} siècle. Ces travaux conduisirent à un brevet [Aspdin, 1824]. Bien que ce dépôt ait eu lieu dans les années 1820, la théorie de l'hydraulicité date de quelques années auparavant : 1818, par Louis-Joseph Vicat. Ce dernier détermina en effet les quantités de silice et de calcaire adéquates pour que, lors de la cuisson, soit obtenu un liant hydraulique [Vicat, 1818]. Toutefois, les températures proposées par Aspdin étaient plus faibles que celles utilisées encore aujourd'hui dans l'industrie cimentière. Le procédé Portland « moderne », par mélange de matières calcaires et argileuses suivi d'une cuisson à haute température avec fusion partielle du matériau, date de 1845 avec les essais conduits par Isaac Johnson [Neville, 2011]. Comparativement aux premiers liants hydrauliques suggérés quelques années auparavant, l'utilisation d'une température de cuisson plus élevée permit une réduction du temps de calcination ainsi qu'une maîtrise accrue de la prise et des résistances mécaniques développées par le liant [Gani, 1997]. Le procédé industriel connu, dans les décennies qui suivirent, plusieurs évolutions majeures dont l'introduction du four rotatif et du broyeur à boulets permettant de passer de la roche artificielle clinker à un matériau pulvérulent [Moir, 2003]. Le ciment Portland se développa alors en Europe de l'Ouest puis aux Etats-Unis. Sa consommation s'accrut nettement après 1945 [Van Oss et Padovani, 2002]. Il s'agit d'un matériau aujourd'hui largement diffusé, dont les propriétés sont connues finement et dont la fabrication est maîtrisée.

La France se positionne comme le 20^{ème} producteur mondial de ciment, avec une production de clinker de 14,2 millions de tonnes en 2012 et de 18,0 Mt de ciment [Syndicat Français de l'Industrie Cimentière, 2014]. La consommation s'est établie sur cette même année à 20,0 Mt, expliquant une balance entre importations et exportations négative. La production de ciment sur le territoire français se fait en cimenteries et en stations de broyage. Ces dernières sont, à ce jour, au nombre de 31 en 2015, réparties en 5 sociétés : LafargeHolcim, Vicat, Eqiom (filiale de Cement Roadstone Holdings – CRH), Ciments Calcia (groupe HeidelbergCement) et Kerneos, société spécialisée dans les ciments alumineux.

B. Procédé cimentier

Le clinker, constituant principal du ciment Portland, peut être présenté comme une roche artificielle. Les matières traditionnellement utilisées pour synthétiser ce matériau sont :

- une matière calcaire, à hauteur de 80 % massique environ : apport de chaux au mélange par décarbonatation de CaCO_3 ;
- une matière argileuse, à hauteur de 20 % massique environ : apport de silice, alumine et éventuellement d'oxyde de fer.

Il s'agit de matières premières minérales prélevées en carrières et situées en règle générale à proximité immédiate du lieu de consommation, la cimenterie. Pour atteindre la composition chimique du cru désirée, l'industriel pourra être amené à compléter le cru par un certain nombre de matières correctives telles que de la bauxite, pour l'apport d'alumine, ou de l'oxyde de fer quasi pur. L'utilisation de ces compléments, malgré des taux d'incorporation assez réduits, représente un poids financier pour l'entreprise cimentière.

Pour une raison d'efficacité énergétique, le procédé cimentier le plus courant de nos jours est dit « en voie sèche ». Préalablement au processus de clinkérisation proprement dit, les roches extraites en carrières sont concassées et pré-homogénéisées en visant la composition chimique du cru souhaitée. Le mélange est ensuite broyé de façon à obtenir la mouture, le cru cimentier. C'est durant cette même phase que la mouture est séchée, souvent par récupération des gaz chauds issus du four de clinkérisation [Locher, 2006]. Avant d'atteindre la température de clinkérisation de 1450°C , le mélange sous forme pulvérulente passe au travers d'un échangeur à cyclones qui utilise également les gaz produits dans le four rotatif terminal. Cette étape présente l'avantage d'améliorer le bilan énergétique et thermique et assure une décarbonatation totale de la matière calcaire avant l'entrée dans le four rotatif et les réactions de clinkérisation terminales. En effet, en sortie des cyclones, la température atteinte par le matériau est à minima de 800°C , d'où une transformation complète de la calcite en chaux vive CaO . A ce stade, le passant à 90 microns est d'environ 85 % [Costa, 2015]. Enfin, le mélange décarbonaté alimente un four rotatif cylindrique incliné de quelques degrés et d'une longueur généralement inférieure à 100 mètres en voie sèche. La matière poursuit alors sa montée en température pendant 30 à 45 minutes. Au-delà de 1250°C , température variable suivant la teneur en impuretés, une phase liquide apparaît. Les phases minérales du clinker sont alors formées, avec notamment une mobilisation de la chaux produite au cours de la calcination. Des combinaisons ont lieu avec les autres oxydes majoritaires SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Ces réactions dites de clinkérisation se déroulent à la fois en phase solide et liquide, mettant en jeu des processus de diffusion des espèces chimiques. La viscosité du mélange, l'inclinaison du four et les mouvements de rotation conduisent à la formation de granules de clinker. C'est sous cette forme de nodules denses et durs qu'apparaît le clinker en sortie de four rotatif. La formation de nodules peut être expliquée par des processus d'accrétion et de coalescence de particules solides sous l'action d'une phase liquide [Taylor, 1990]. Le clinker est rapidement refroidi selon un procédé de trempe à l'air. Cela permet de « figer » les phases minérales présentes à la température maximale de clinkérisation et, en conséquence, de contrôler la réactivité du produit final. Lors de l'hydratation, l'alite est la phase qui participe majoritairement au développement des résistances mécaniques. Or, ce minéral est instable et subit une décomposition vers un silicate de calcium moins réactif (bélite) lorsque la vitesse de refroidissement est lente. En outre, la réactivité de la bélite est également sensible à la vitesse de refroidissement. Il s'agit notamment d'éviter la transition vers la phase γ de C_2S théoriquement non-réactive.

Les étapes du procédé cimentier en voie sèche décrites dans le paragraphe précédent peuvent être représentées selon la figure 1-1.

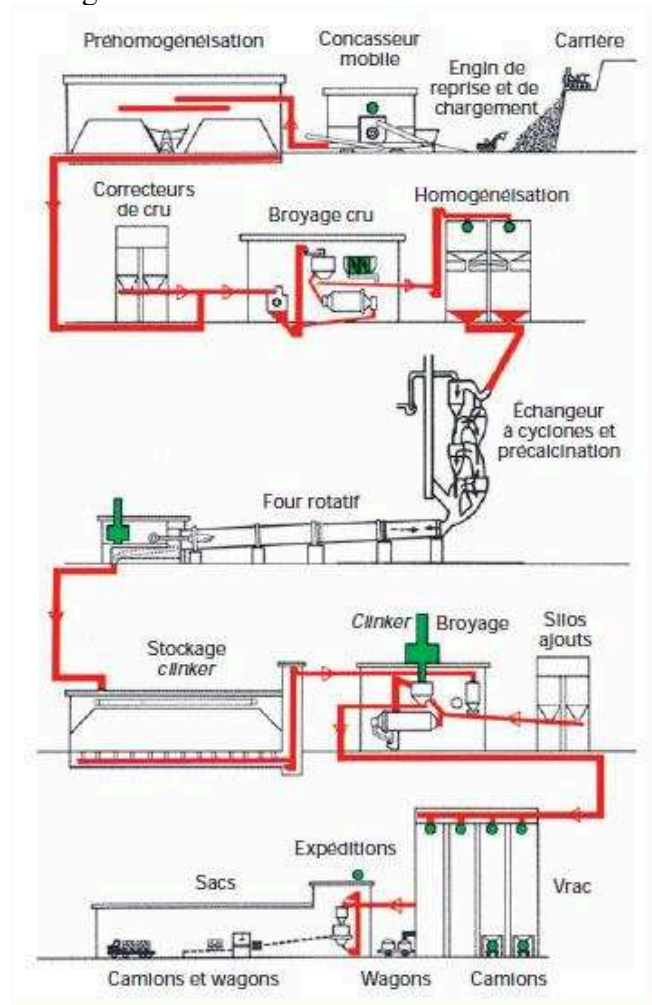


Figure 1-1 : Procédé cimentier en voie sèche (d'après [Abdo, 2014])

Outre la voie sèche, trois autres méthodes de fabrication de clinker industriel peuvent être citées : voie semi-sèche, semi-humide et humide. Bien que les matières premières minérales prélevées en carrières soient identiques, c'est l'état hydrique du cru à clinkeriser qui varie. Nous pouvons schématiser les quatre voies selon le diagramme en figure 1-2.

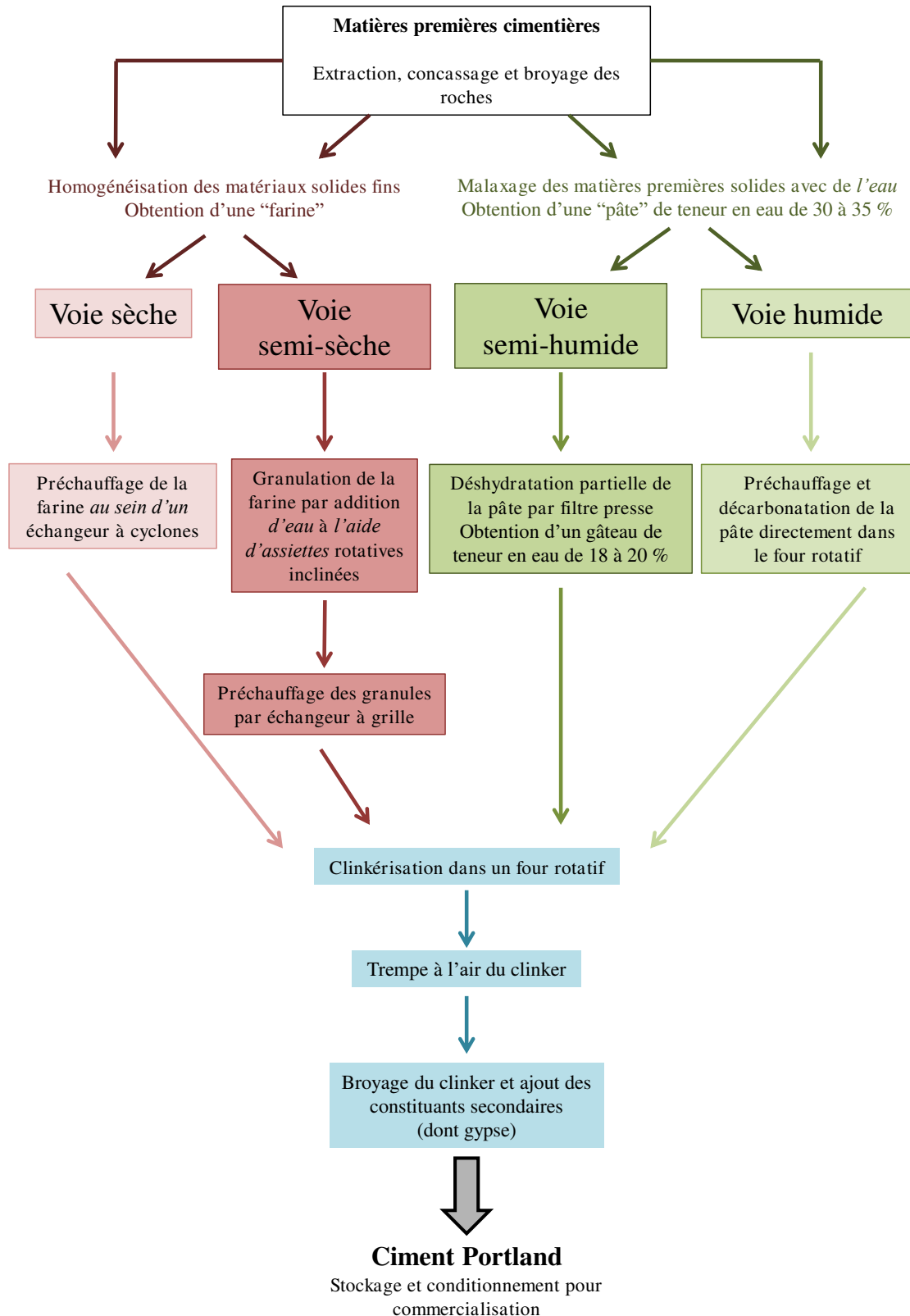


Figure 1-2 : Quatre procédés principaux de fabrication de ciment Portland

Selon la teneur en eau, la demande en énergie du procédé sera variable. L'évaporation de l'eau étant énergivore, plus la teneur en eau du mélange de matières premières est élevée, plus les besoins en énergie pour atteindre une température donnée du matériau sont importants. En conséquence, la voie sèche est la plus économe en énergie au contraire de la voie humide pour

laquelle la pâte subit, à son entrée dans le four rotatif, une phase de déshydratation. Les voies semi-sèches et semi-humides sont quant à elles intermédiaires. Les questions énergétiques et les enjeux environnementaux seront traités plus longuement dans le paragraphe F de cette même partie. Le principal avantage de la voie humide est l'homogénéisation facilitée des matières premières.

Le procédé industriel étant présenté, il est à présent nécessaire de faire une description de la matière alors fabriquée.

C. Phases minérales et chimie du ciment Portland anhydre

a. Phases principales du clinker

Le clinker obtenu en sortie de four rotatif constitue une roche artificielle, assemblage de 4 phases minérales majeures : le silicate de calcium tricalcique (C_3S – Alite), le silicate de calcium bicalcique (C_2S – Bélite), l'aluminate tricalcique (C_3A – Célite) et l'alumino-ferrite tetracalcique (C_4AF – Ferrite). Certains de ces minéraux peuvent se retrouver à l'état naturel dans des formations géologiques. On leur donne alors les noms d'hatrurite (C_3S), de larnite (C_2S) et de brownmillerite (C_4AF). Il a d'ailleurs été constaté que les conditions de formation naturelles d'hatrurite sont analogues à celles que l'on retrouve dans un four rotatif de cimenterie [Taylor, 1990]. Historiquement, ces quatre phases furent identifiées à la fin du XIX^{ème} siècle à la fois :

- par le suédois Törnebohm en 1897 [Törnebohm, 1897], selon une approche pétrographique : identification de minéraux par observation en microscopie optique en lumière transmise ;
- par le français Le Châtelier avec des travaux débutés dès 1883, également sur sections fines en microscopie optique [Le Châtelier, 1904].

Les teneurs ciblées pour chacune des phases sont répertoriées dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Compositions minéralogiques observées pour des clinkers Portland traditionnels

Phase cimentaire anhydre	C_3S $3CaO.SiO_2$	C_2S $2CaO.SiO_2$	C_3A $3CaO. Al_2O_3$	C_4AF $4CaO.Fe_2O_3.Al_2O_3$
Pourcentage massique moyen*	62	22	8	8
Gamme de teneurs observées (Pourcentages massiques)**	60 – 65	20 – 25	8 – 12	8 – 10

* : d'après [Cimbéton, 2005]

** : d'après [Baroghel-Bouny, 1994]

Successivement, les quatre phases majoritaires du clinker sont détaillées par la suite, en insistant notamment sur le polymorphisme et l'influence des impuretés.

i. Alite – C_3S

L'alite est la phase majoritaire du clinker, à la fois en termes de quantité (teneur classiquement supérieure à 55 % [Kurdowski, 2014] et en termes de participation à la résistance mécanique du matériau durci. Le silicate tricalcique pur présente 7 polymorphes différents, dont la formation dépend de la température : trois polymorphes tricliniques (notés T_1 , T_2 et T_3), 3 polymorphe monocliniques (M_1 , M_2 et M_3) et un polymorphe rhomboédrique (R). L'utilisation combinée de la Diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie optique et l'analyse thermique différentielle a permis l'identification de ces différentes structures. Les transitions d'un polymorphe vers l'autre sont réversibles et les températures associées sont exposées dans la figure 1-3.

iv. Aluminoferrite tétracalcique – $C_2(A,F)$ – C_4AF

L'aluminoferrite tétracalcique doit être considérée comme une solution solide contenant C_2A et C_2F , composés miscibles [Kurdowski, 2014], de formule chimique générique $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ avec $0 < x < 0,7$. La notation C_4AF constitue donc un abus de langage : il s'agit du cas particulier de la série où $x = 0,5$ [Taylor, 1990]. La limite maximale pour x est donnée à 0,7, et non 1, du fait de l'instabilité de C_2A dans des conditions normales de pression [Bye, 1999]. La ferrite est classiquement de symétrie orthorhombique mais des variations dans la structure peuvent intervenir du fait de substitutions ioniques. Ti^{4+} , Si^{4+} et Mg^{2+} font partie des impuretés les plus courantes. L'ion magnésium peut entrer dans le cristal par substitution de Fe^{3+} et de Ca^{2+} [Kurdowski, 2014].

b. Évolution minéralogique et mécanismes réactionnels au cours de la clinkérisation

Les processus réactionnels intervenant lors de la synthèse du clinker et permettant, après refroidissement, l'obtention des quatre phases minérales citées précédemment, sont relativement complexes. Les évolutions minéralogiques du mélange et les transformations chimiques se déroulant lors du procédé cimentier sont principalement influencées par la composition chimique du mélange en oxydes majoritaires (système $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$) mais aussi par d'autres facteurs tels que la composition minéralogique (espèces portant les oxydes principaux), la composition chimique en éléments mineurs, la finesse de la mouture et le traitement thermique appliqué [Ghosh, 1983].

Suivant la température étudiée, les réactions se font en phase solide ou en phase liquide [Ghosh, 1983]. La séquence réactionnelle et la composition du mélange au cours de la montée en température sont représentées dans la figure 1-5 ci-après.

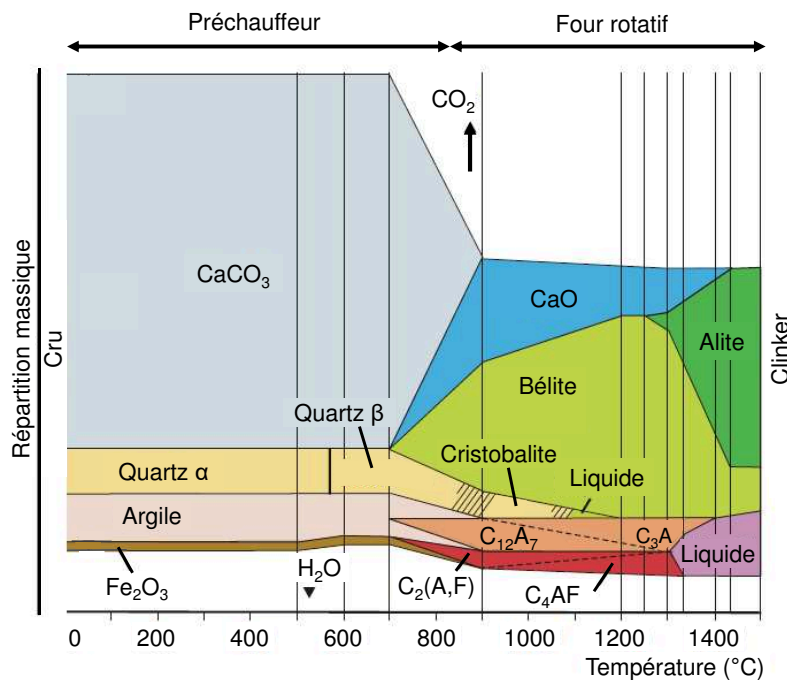


Figure 1-5 : Évolutions minéralogiques et transformations chimiques depuis le cru jusqu'au clinker (adapté de [Aïtcin, 2016a])

Le mélange cru passe de la température ambiante à 1450 °C dans le procédé industriel. Les principales réactions observées lors de la montée en température sont décrites ci-après. Entre la température ambiante et 100 °C, l'eau libre contenue dans le mélange est évaporée. Suivant le procédé de fabrication de clinker en place, la perte de masse varie fortement : jusqu'à 45 % pour la voie humide et moins de 1 % pour la voie sèche [Locher, 2006]. Entre 100 et 250 °C,

l'eau physiquement adsorbée est perdue. Pour des températures comprises entre 500 et 700 °C, la déshydroxylation des argiles s'opère, d'où une destruction de la matrice des minéraux argileux. Parallèlement, dès 500 à 600 °C, la dissociation des carbonates s'amorce. La calcite CaCO_3 est transformée en chaux CaO tandis que le traitement thermique de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ conduit à la formation additionnelle de périclase MgO . L'opération de décarbonatation est la réaction la plus endothermique du procédé cimentier : 1782 kJ par kilogramme de clinker [Panda, 2016]. En présence des autres constituants minéraux du cru, le quartz suit quant à lui une évolution thermique différente de celle qu'il aurait dans un système où il serait seul. La cristobalite est en effet obtenue dès 1000 °C alors que sa température de formation théorique est de 1470 °C. En d'autres termes, vers 1000 °C, aucun des constituants minéraux initiaux du cru n'est présent dans sa forme originelle.

A des températures supérieures à 800 °C, l'oxyde de calcium formé par décarbonatation de la calcite est intimement mélangé aux porteurs silico-alumineux : quartz et/ou produits de décomposition des minéraux argileux. La présence de toutes ces espèces assure le début de formation de C_2S . Parallèlement, pour les aluminates de calcium, des phases transitoires sont couramment observées avant la formation de C_3A . Il s'agit notamment de l'aluminate monocalcique CA et de la mayenite C_{12}A_7 [Taylor, 1990]. La phase ferritique est en revanche présente assez tôt en mélange. Les réactions de formation de nouvelles espèces cristallines présentées sont de nature solide-solide : c'est par le contact à l'état solide entre des particules de silice et de chaux que se forme initialement C_2S , bien que la présence d'alcalins, sulfates et fluorures puisse engendrer l'apparition d'une faible proportion de phase de liquide [Bye, 1999]. Les réactions de type solide-solide demeurent majoritaires jusqu'à 1200 °C.

La clinkérisation proprement dite correspond aux réactions se déroulant en présence d'une phase liquide. Elles s'opèrent au-delà de 1300 °C. En l'occurrence, ce sont les phases aluminoferritiques et une fraction de la bélite qui passent en phase liquide. La cuisabilité, c'est-à-dire la facilité avec laquelle la chaux est combinée, dépend de plusieurs paramètres dont la quantité de matière fondue aux températures de clinkérisation. Cela s'explique par les mécanismes réactionnels mis en jeu. La chaux libre rémanente se présente sous forme de clusters entourés d'une phase liquide et de cristaux de bélite. La diffusion de CaO depuis les clusters vers les cristaux de C_2S au travers de la phase liquide va permettre la formation de C_3S . La cinétique de réaction de synthèse de C_3S est donc gouvernée par la vitesse de diffusion de Ca^{2+} en phase liquide [Taylor, 1990]. A la différence de ce qui avait été décrit pour les réactions précédentes à l'état solide, la formation de C_3S met en jeu un processus solide-liquide.

D'un point de vue physique, la présence de la phase liquide va également assurer la formation de nodules de clinker dans le four cylindrique rotatif, par des phénomènes d'accrétion et de coalescence.

c. Equations de contrôle de la qualité du clinker : modules cimentiers et formules de Bogue

i. Modules cimentiers

La profession cimentière, en vue d'obtenir des clinkers qui, stœchiométriquement, ont des teneurs en oxydes adéquates pour l'obtention des phases intéressantes du clinker, a défini un certain nombre de modules et ratios. Ils permettent de rendre compte de la qualité d'un clinker produit et/ou, en amont d'une cuisson, de formuler des crus. Ils donnent par ailleurs la possibilité d'obtenir des informations sur la quantité de liquide formée et, en conséquence, sur la vitesse de réactions entre les constituants en mélange. A partir de résultats scientifiques et d'observations empiriques, des limites ont été définies pour chacun des indices au-delà desquelles les clinkers produits n'auront a priori ni les bonnes caractéristiques, ni les bonnes

propriétés une fois hydratés. Les formules les plus couramment utilisées sont présentées successivement avec les équations 1-1, 1-2 et 1-3 [Taylor, 1990].

- Le facteur de saturation à la chaux (Lime Saturation Factor – LSF) :

$$LSF = \frac{\% \text{ CaO}}{2,80 \times \% \text{ SiO}_2 + 1,20 \times \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \% \text{ Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Équation 1-1}$$

Précisons que, dans la littérature, la formule du LSF peut également se trouver écrite avec un facteur multiplicateur de 100. Ce ratio est le seul des trois proposés dans cette section qui intègre le pourcentage massique en chaux. Il rend compte de la quantité maximale de chaux qui peut être combinée avec les trois autres oxydes majoritaires [Lawrence, 2004a]. Il permet également le contrôle du rapport entre les quantités de C_2S et C_3S , comme indiqué en figure 1-6, ainsi que de la teneur en CaO libre du clinker [Peray, 1979]. Un facteur de saturation à la chaux inférieur à la valeur seuil de 100 permettra de prévenir la présence de chaux libre, cette dernière ayant notamment des effets délétères lors de l'hydratation.

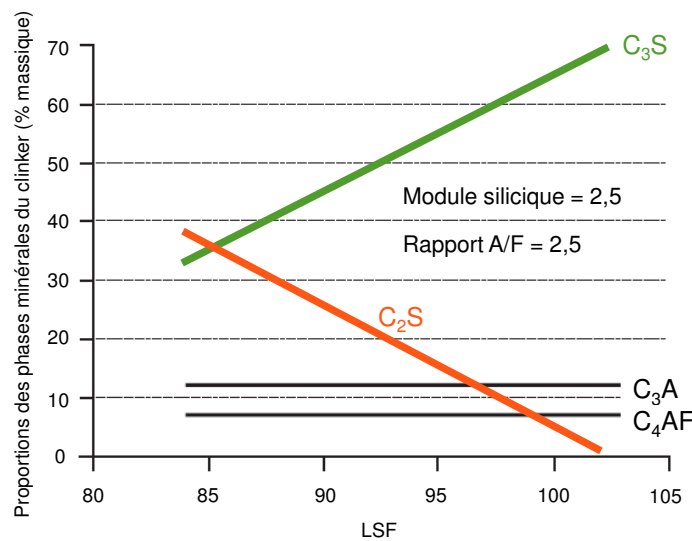


Figure 1-6 : Évolution des silicates de calcium en fonction du LSF (adapté de [Moir, 2003])

- Le module silicique – MS (Silica Ratio – SR) :

$$MS = \frac{\% \text{ SiO}_2}{\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Équation 1-2}$$

Le module silicique permet de contrôler la proportion de phases silicatées dans le mélange par rapport aux phases interstitielles alumineuses et ferreuses [Taylor, 1990]. Cela a une importance capitale dans la facilité à cuire le mélange. Plus le module silicique est élevé, plus le mélange est difficile à cuire du fait de la richesse en silice et de la faible teneur en liquide assurant les processus de diffusion à l'origine des réactions solide-liquide et liquide-liquide. De plus, d'un point de vue industriel, l'augmentation du module silicique rend plus difficile la formation d'un croûtage protecteur sur les réfractaires du four [Peray, 1979] et la coalescence des matières sous la forme de nodules [Moir, 2003]. Outre la question de l'aptitude à la cuisson, ce rapport entre les phases silicatées et alumineuses a également des implications sur les propriétés des clinkers, en particulier le phénomène de prise et la durabilité du matériau.

- Le module alumino-ferrique – AF (Alumina Ratio – AR) :

$$AF = \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3}{\% \text{ Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Équation 1-3}$$

Ce dernier rapport, entre les pourcentages massiques des oxydes métalliques (fer et aluminium), rend compte de la composition de la phase liquide mais aussi de la teneur en matière fondue. En effet, un rapport AF de 1,38 est connu pour maximiser le pourcentage de phase liquide à 1338 °C [Taylor, 1990] et, en conséquence, être favorable aux transformations chimiques pour lesquels la présence d'une phase liquide est nécessaire. De plus, puisque ce rapport permet de gouverner la composition minérale de la phase interstitielle, son utilisation sera également pertinente dans la production de clinkers pour lesquels la teneur en C₃A doit être limitée, notamment pour la résistance vis-à-vis des sulfates [Lawrence, 2004b].

Pour chacun de ces indices principaux, des gammes de valeurs appropriées pour les clinkers peuvent être définies avec des variations suivant les auteurs, en particulier sur l'amplitude de l'intervalle. Elles sont présentées dans le tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Gammes de valeurs adéquates pour les trois modules cimentiers principaux

Modules	[Taylor, 1990]	[Moir, 2003]	[Locher, 2006]*	[Gani, 1997]
LSF	0,92 – 0,98	0,95 – 0,97	0,90 – 1,04	0,92 – 0,96
MS	2,0 – 3,0	2,4 – 2,6	1,6 – 4,1	2,3 – 2,5
AF	1,0 – 4,0	1,5 – 1,8	1,4 – 3,7	~ 2,0

* Observations faites sur des clinkers industriels allemands

ii. Autres équations utilisées pour l'ajustement des compositions

D'autres expressions empiriques permettent l'ajustement des compositions et l'anticipation de la qualité des clinkers produits. Parmi elles, nous pouvons citer :

- Le module hydraulique de Michaelis – MH (Hydraulic Ratio – HR) :

$$MH = \frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Équation 1-4}$$

D'après les travaux de Michaelis, ce ratio doit être compris dans l'intervalle [1,8 ; 2,2] pour assurer la combinaison adéquate des oxydes SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ avec CaO. Toutefois, ce quotient est aujourd'hui rarement utilisé comparativement au LSF [Peray, 1979].

- Plusieurs critères faisant référence à la cuisabilité du mélange :

La cuisabilité d'un mélange de matières premières peut être définie comme la facilité (ou difficulté) avec laquelle la teneur en chaux libre peut être réduite à une valeur acceptable dans le four [Taylor, 1990], autrement dit la facilité avec laquelle CaO est combinée afin de former les phases du clinker. Ce comportement du mélange lors du frittage est notamment géré par les teneurs en éléments majeurs. Plus le LSF est élevé, plus la quantité de chaux à combiner est importante. Parallèlement, un MS élevé induit un pourcentage de phase liquide. Les transformations chimiques sont limitées par cette teneur réduite en phase fondue, d'où un mélange de matières premières plus difficile à cuire.

Plusieurs critères, reliés à cette notion de cuisabilité ont été définis dans la littérature. Le premier pouvant être cité est l'indice d'aptitude à la cuisson IAC (Burnability Index – BI), défini en équation 1-5 à partir de la composition minéralogique du clinker théorique [Peray, 1979 ; Souza Oliveira, 1992] :

$$IAC = \frac{\% \text{ C}_3\text{S}}{\% \text{ C}_3\text{A} + \% \text{ C}_4\text{AF}} \quad \text{Équation 1-5}$$

Plus la valeur de l'IAC est élevée, plus le mélange de matières premières est jugé difficile à cuire.

Le second critère identifié est le facteur d'aptitude à la cuisson FAC (Burnability Factor – BF), calculé à partir de la composition chimique des matières premières, dont l'expression est donnée en équation 1-6 [Peray, 1979] :

$$\text{FAC} = \text{LSF} + 10 \times \text{MS} - 3 \times (\% \text{MgO} + \% \text{K}_2\text{O} + \% \text{Na}_2\text{O}) \quad \text{Équation 1-6}$$

Outre les oxydes majoritaires, pris en compte avec le facteur de saturation en chaux et le module silicique, cette écriture permet de faire intervenir les teneurs en oxyde de magnésium ainsi que la teneur en alcalins. MgO contribue à la diminution de la température d'apparition de la phase liquide et peut, au moins partiellement, s'y dissoudre [Odler, 1991]. Les alcalins, quant à eux, ont également un effet fondant positif aux basses températures en favorisant la formation d'eutectiques locaux [Kurdowski, 2014]. La cuisabilité du mélange est reliée aux caractéristiques et propriétés de la phase liquide, notamment sa quantité, sa tension superficielle, sa viscosité ou encore sa composition. Cette même phase liquide joue un rôle dans le phénomène de croûtage, c'est-à-dire le dépôt sur les réfractaires d'une couche protectrice de composition variable suivant la zone du four. Dans la zone de clinkérisation, ce processus met en jeu la phase liquide.

Enfin, il est à noter que d'autres paramètres que les compositions chimiques des mélanges de matières premières peuvent être prises en compte dans les formules empiriques d'aptitude à la cuisson. C'est le cas notamment des fractions grossières du quartz (> 44 µm) et de la calcite (> 125 µm) avec l'expression proposée par Fundal [1979] et donnée en équation 1-7.

$$X = 0,33 \text{LSF} + 0,018 \text{MS} + 0,056 \text{K} + 0,93 \text{Q} - 0,346 \quad \text{Équation 1-7}$$

Notons que dans l'équation 1-7 les paramètres K et Q correspondent respectivement à la fraction massique des particules de calcite dont le diamètre est inférieur à 125 µm et à la fraction massique des particules de quartz de diamètre inférieur à 44 µm. Plusieurs autres auteurs et formules pourraient être intégrées dans cette sous-section, le concept d'aptitude à la cuisson ayant été largement discuté dans la littérature.

iii. Formules empiriques de Bogue

Dans des travaux publiés en 1929, Bogue décrit une méthode calculatoire permettant d'obtenir une composition minéralogique dite « potentielle » [Bogue, 1929]. L'obtention des pourcentages massiques en chacune des phases du clinker nécessite quatre hypothèses préalables [Taylor, 1990] :

1. L'oxyde de soufre se combine entièrement avec la chaux sous forme de sulfate de calcium $\text{C}\bar{\text{S}}$;
2. L'oxyde de fer est entièrement incorporé dans la phase C_4AF (équation 1-8) ;
3. L'oxyde d'aluminium restant entre dans la formation de C_3A (équation 1-9) ;
4. Le reste de CaO (n'apparaissant ni sous forme C_4AF , C_3A ou chaux libre) est incorporé dans deux phases C_3S et C_2S , les proportions étant calculées par résolution simultanée d'un système d'équations (1-10 et 1-11).

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,0432 \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Équation 1-8}$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2,6504 \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Équation 1-9}$$

$$\text{C}_2\text{S} = -3,0710 \text{CaO} + 8,6024 \text{SiO}_2 + 5,0683 \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,0785 \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Équation 1-10}$$

$$\text{C}_3\text{S} = 4,0710 \text{CaO} - 7,6024 \text{SiO}_2 - 6,7187 \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Équation 1-11}$$

Une hypothèse fondamentale des équations de Bogue est la pureté des phases minérales du clinker et la non-incorporation d'ions étrangers. Cela explique pourquoi la somme des pourcentages massiques, en tenant également compte de la chaux libre, n'atteint pas 100 % [Taylor, 1990]. Un second biais d'importance est la différence entre l'équilibre réactionnel théorique et la réalité du refroidissement [Taylor, 1990]. Des comparaisons ont été effectuées entre les pourcentages massiques obtenus par analyse quantitative (microscopie et diffraction des rayons X) et les compositions potentielles fournies par les calculs de Bogue. Des différences dans les teneurs sont relevées, en particulier en ce qui concerne le rapport C_3S/C_2S [Taylor, 1990 ; Jackson, 2004 ; Snellings, 2016]. Toutefois, du fait de leur simplicité de mise en œuvre, les formules de Bogue sont largement utilisées, en connaissance des biais induits.

D. Hydratation du ciment Portland

Dès la mise en contact de la poudre cimentaire anhydre avec de l'eau, les réactions d'hydratation débutent. Des techniques conductimétriques (étude des conductivités ioniques en solution) et calorimétriques (étude des échanges de chaleur) permettent le suivi des phénomènes d'hydratation et la mise en évidence de différentes phases qui se succèdent dans le temps et conduiront au développement de la résistance du matériau. De nouvelles phases minérales sont formées, génériquement appelées hydrates. Ces réactions chimiques et le système qui en découlent sont complexes. Le mécanisme de dissolution-précipitation proposé à la fin du XIX^{ème} siècle par Le Châtelier continue de faire foi de nos jours. Suite à l'opération de gâchage, les espèces anhydres passent en solution et ce, jusqu'à sur-saturation entraînant une précipitation brutale des hydrates moins solubles que les phases anhydres. Sur des échéances allant de quelques heures à quelques mois, voire des années, la consommation des phases anhydres se poursuit. Par la suite, les processus d'hydratation de chacune des phases anhydres sont décrits.

a. Hydratation de l'aluminate tricalcique et régulation de la prise du ciment Portland par le gypse

i. Hydratation de C_3A en l'absence de gypse

En l'absence de sulfates de calcium, les cristaux de C_3A réagissent dès le gâchage de façon violente et exothermique avec les molécules d'eau, et font prise. Le dépôt des aluminates de calcium hydratés à la surface des grains de clinker induit un blocage des réactions d'hydratation des silicates de calcium. Ce phénomène est connu sous le nom de « prise flash ». Les équations 1-12 et 1-13 donnent les réactions de formation des aluminates de calcium hydratés en l'absence de régulateur de prise.



Selon l'humidité relative, le nombre de molécules x d' H_2O incorporées dans la formule C_4AH_x est variable. L'hydrate C_4AH_{13} est fréquemment mentionné comme le produit d'hydratation de C_3A . Toutefois, C_4AH_{19} peut également être indiqué dans la littérature [Odler, 2004], notamment lorsque l'humidité relative est supérieure à 88 % [Gartner et al., 2002]. Au contraire des phases hexagonales C_2AH_8 et C_4AH_x , l'hydrate cubique C_3AH_6 , aussi appelé hydrogrenat, est thermodynamiquement stable. Il constitue l'hydrate final de la réaction, après conversion des phases métastables [Costa, 2015]. La résistance mécanique qu'il confère au matériau est faible. En conséquence, cette prise rapide par hydratation de C_3A doit être évitée.

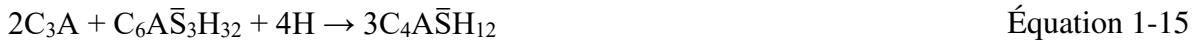
ii. Régulation de la prise et formation de sulfoaluminates de calcium hydratés

Lors du broyage du clinker, du gypse est ajouté entre 2 et 6 % massique. Cette matière agit comme régulateur de prise du ciment. Le pourcentage massique incorporé dépend en particulier de la pureté du gypse. La présence de sulfates en solution permet la cristallisation de sulfoaluminates de calcium hydratés, dans un premier temps le trisulfoaluminate de calcium (ou ettringite primaire). Cette réaction alternative à la « prise flash » s'écrit selon l'équation 1-14.



L'ettringite appartient à une vaste famille d'hydrates notée AF_t pour aluminoferrite trisubstituée et de formule générique [Ca₃(Al,Fe)(OH)₆·12H₂O]₂·X₃·xH₂O. Le groupement substituant X des AF_t peut être SO₄²⁻ (ettringite), CO₃²⁻ ou encore H₂SiO₄²⁻ [Dyer, 2014]. La formation d'une barrière protectrice composée d'ettringite autour des grains de C₃A a pu être proposée par certains auteurs pour expliquer l'hydratation plus lente de l'aluminate tricalcique en présence de gypse comparativement à un système chimique sans sulfate. Toutefois, des études microscopiques et cinétiques ont démontré que cette hypothèse ne pouvait être retenue. La théorie aujourd'hui admise est l'adsorption d'ions sulfates sur les sites de dissolution de C₃A, d'où une limitation du phénomène de dissolution [Minard et al., 2007].

Si l'espèce C₃A est en excès dans la réaction, l'ettringite est consommée pour former du monosulfoaluminate de calcium de structure hexagonale [Taylor, 1990]. Cette réaction s'écrit selon l'équation 1-15.



Comme l'ettringite, le monosulfoaluminate peut également être rattaché à une famille plus large d'hydrates, celle des aluminoferrites monosubstituées ou AF_m de formule générique [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆·X·xH₂O] où le groupement X correspond soit à un anion monochargé, soit à un demi-anion portant deux charges négatives (SO₄²⁻ et CO₃²⁻ par exemple) [Taylor, 1990].

Dans des démarches d'économie circulaire, d'autres sources de sulfates, tels que des sous-produits ou des déchets industriels, peuvent également être envisagées en substitution au gypse naturel. Des références bibliographiques mettent par exemple en évidence la possibilité de substituer la roche prélevée en carrière par des déchets de gypse [Chandara et al., 2009] ou encore des précipités sulfatés de type jarosite utilisés dans l'extraction des métaux par l'industrie minière [Katsioti, 2005].

b. Hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique

La seconde phase interstitielle du ciment Portland, C₄AF, réagit plus lentement en présence d'eau et de gypse que C₃A. Historiquement moins étudiée que les trois autres phases anhydres, il est admis que le processus d'hydratation de C₄AF est analogue à celui de l'aluminate tricalcique. En l'absence de gypse, l'hydrate stable est donc C₃(A,F)H₆, après passage par des phases transitoires métastables de formules C₄(A,F)H₁₉ et C₂(A,F)H₈ [Gartner et al., 2002]. En revanche, en présence de CaSO₄·2H₂O, des espèces de type AF_t et AF_m sont formées. Comparativement aux phases ettringite et monosulfoaluminate de calcium hydraté formées par l'hydratation de C₃A, des substitutions de l'aluminium par le fer sont observées. La vitesse à laquelle cette phase du ciment s'hydrate est liée à sa composition chimique : plus elle est riche en atomes de fer, plus la cinétique apparaît lente [Ramachandran et Beaudoin, 2001].

c. Hydratation des silicates de calcium

L'hydratation des silicates de calcium revêt une importance particulière puisque les silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui en résultent sont les principaux contributeurs à la résistance mécanique du matériau final. Cela s'explique par la formation d'un réseau et de liaisons entre les C-S-H et par les liaisons formées entre les C-S-H et les granulats incorporés dans les

formulations mortiers et béton. Cinq étapes consécutives, illustrées par suivi calorimétrique en figure 1-7 (voir page 37), doivent être distinguées pour expliquer l'hydratation des silicates tri et bicalciques :

1. Phase de gâchage (ou de pré-induction)

Par l'ajout d'eau, des dissolutions s'opèrent suivies de deux réactions vives de germination à partir des ions passés en solution. Peuvent être observées : (i) la formation d'ettringite dont la réaction a été évoquée ci-avant et (ii) la dissolution de C_3S puis une précipitation de C-S-H à la surface des grains de ciment. Le dépôt de ces espèces hydratées à la surface des grains de ciment anhydres, agissant comme une barrière, conduit à un ralentissement progressif de cette phase d'hydratation précoce [Odler, 2004]. Cette théorie de la couche protectrice longtemps retenue a toutefois été remise en cause récemment, avec la proposition d'une théorie géochimique [Scrivener et al., 2015]. Dans cette nouvelle approche, la vitesse de dissolution est seulement gouvernée par la sous-saturation de la solution aqueuse. La présence d'une couche de surface hydratée autour des grains anhydres d'alite n'est pas remise en cause. Toutefois, sa nature, à savoir une modification du matériau anhydre plutôt que des C-S-H, et son rôle de barrière semblent à nuancer.

2. Phase dormante (ou d'induction)

Pendant cette période, d'une durée de quelques heures, la vitesse des réactions d'hydratation (formation de C-S-H et d'ettringite) diminue, de même que le flux de chaleur observé en calorimétrie. La solution voit son pH et la concentration en ions Ca^{2+} s'accroître. La différence de potentiel entre la solution et les grains de ciment anhydres tendant à se réduire, le phénomène de dissolution devient de plus en plus limité. A l'issue de cette deuxième période, on atteint une sursaturation de la solution en chaux et/ou en cations calcium. En d'autres termes, les concentrations en HO^- et Ca^{2+} sont au-delà de ce qui est théoriquement possible par la thermodynamique.

3. Phase d'accélération (ou de post-induction)

La rupture de la phase dormante est brutale : les espèces présentes en sursaturation, c'est-à-dire Ca^{2+} et HO^- , dans la solution précipitent pour former de la portlandite (ou hydroxyde de calcium) $Ca(OH)_2$. La consommation des ions en solution va permettre une dissolution accrue de tous les composants du ciment puis une précipitation, notamment sous forme de silicates de calcium hydratés. L'entrée dans cette troisième période coïncide avec une élévation soudaine du flux de chaleur, qui atteint un maximum après un temps inférieur à 12 heures [Costa, 2015]. La formation de C-S-H durant cette période et leur connectivité conduisent également à une diminution de la plasticité et une rigidification du matériau. Les particules de ciment, grâce aux hydrates, sont reliées les unes aux autres. On parle de phénomène de prise. Le début et la fin de la prise peuvent être déterminés à l'aide d'un prisomètre Vicat. La récente théorie géochimique, uniquement fondée sur la concentration en ions de la phase aqueuse, permet également de donner une explication à cette étape d'accélération. Les vitesses de dissolution des grains anhydres et de précipitation des hydrates reposent alors sur un équilibre dynamique du système. Dès que des ions sont consommés pour la formation des hydrates, une sous-saturation locale est générée qui est compensée par une dissolution accrue des C_3S voisins [Scrivener et al., 2015]. En ce qui concerne la nature des C-S-H formés durant cette période, il s'agit principalement de C-S-H en aiguilles dont la nucléation et la croissance s'opèrent autour des grains anhydres (outer C-S-H en anglais). Le maximum de chaleur correspond schématiquement au remplissage maximal de cette zone de réaction externe.

4. Phase de décélération (ou de durcissement)

La phase de décélération débute après que le flux de chaleur ait atteint son maximum. La vitesse des réactions d'hydratation diminue progressivement au cours de cette quatrième période. La précipitation des silicates de calcium hydratés se poursuit. Toutefois, le mode de formation ainsi que la morphologie diffèrent comparativement à la phase d'accélération. En effet, si dans l'étape précédente les C-S-H se déposent à l'extérieur des grains anhydres de ciment Portland, les nouveaux composés hydratés précipitent à l'intérieur même des gangues précédemment formées. Ces C-S-H internes (inner C-S-H en anglais) remplacent spatialement les composés anhydres. En calorimétrie, un épaulement peut toutefois être observé lors de cette phase de diminution globale du flux de chaleur. Lors de la formation d'ettringite primaire, le gypse est souvent en défaut par rapport à l'aluminate tricalcique. Une fois l'apport initial en $C\bar{S}H_2$ totalement consommé, l'ettringite est dégradée pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté en se combinant au C_3A rémanent. Les propriétés de résistance mécanique du matériau s'accroissent au cours de la période grâce à la poursuite de la formation de liaisons entre les particules hydratées. Cette quatrième phase est considérée comme achevée après 24 heures.

5. Phase de ralentissement (ou de diffusion)

La cinquième et dernière phase peut parfois ne pas être distinguée de la précédente. Il est alors considéré qu'une seule et même phase vient conclure le processus d'hydratation : phase unique de post-accélération [Gartner et al., 2002]. Au cours de cette dernière phase, la diminution de la vitesse des réactions d'hydratation est plus marquée encore. Cela s'explique par le fait qu'elles sont à présent uniquement contrôlées par le phénomène lent de diffusion des molécules d'eau à travers la couche d'hydrates pour atteindre les composés anhydres encore présents et issus du ciment initial. Le phénomène limitant d'un point de vue cinétique est donc le remplissage du volume par les hydrates. La formation lente de C-S-H internes à partir de β - C_2S principalement se poursuit. Le matériau continue le développement de sa résistance mécanique tandis que la porosité se réduit. Si l'apport d'eau est maintenu, l'hydratation de la fraction anhydre restante peut théoriquement durer plusieurs années, voire décennies.

Selon les conditions d'hydratation et les caractéristiques du ciment anhydre notamment, les réactions d'hydratation des silicates tri et bi-calciques initiaux conduisent à un gel C-S-H de composition variable. La valeur moyenne souvent retenue pour le rapport CaO/SiO_2 du composé issu de l'hydratation de C_3S est de 1,7 mais, dans des conditions de cure à température ambiante, cette valeur peut être comprise entre 1,4 et 2,0 [Odler, 2004]. Le silicate de calcium hydraté C-S-H, du fait de sa germination rapide, conduit à un composé mal défini et dont le degré de cristallinité est faible, expliquant d'ailleurs l'appellation de « gel » [Baroghel-Bouny, 1994]. Un moyen de prendre en compte cette variabilité est l'écriture des réactions sous forme générique avec utilisation de coefficients stoechiométriques x, y et z non-entiers, selon les équations 1-16 et 1-17. A titre indicatif, dans l'équation 1-16, la somme x + z est fréquemment égale à 3 tandis qu'elle est couramment voisine de 2 dans l'équation 1-17. Pour les deux équations, le coefficient y est quant à lui souvent proche de 4.



Le coproduit de la formation du gel C-S-H est la portlandite CH, formée en quantité plus importante lors de l'hydratation de C_3S par rapport à celle de C_2S . La cinétique de synthèse de CH suit donc celle de l'hydratation de C_3S , d'où une formation qui se fait majoritairement pendant la période d'accélération et au début de la période de décélération. Sur les temps longs, la contribution de C_2S devient prépondérante, d'où une production de portlandite relativement moindre. La contribution de CH à la résistance mécanique du matériau final est négligeable voire nulle. En effet, du fait de la forme des cristaux (plaquettes hexagonales de tailles

importantes), ils limitent la compacité, en opposition à la structure dense et enchevêtrée des C-S-H. Néanmoins, du fait de son produit de solubilité élevé, la portlandite au sein d'un béton aura tendance à se dissoudre dans la solution liquide contenue dans les pores et contribuera au pH élevé de cette dernière, généralement compris entre 12,5 et 13,2. Ce rôle de tampon est primordial dans la passivation des armatures métalliques contenues dans les bétons armés. Inversement, la portlandite est sensible aux attaques acides et à la carbonatation par le CO₂ (formation de calcite). Ces réactions, en l'absence de réserves suffisantes de portlandite, conduisent à une diminution du pH de la solution et, potentiellement, une dépassivation des armatures. Si la passivation n'est pas une propriété particulièrement recherchée, du fait des multiples faiblesses induites par la présence de portlandite dans la matrice, il peut être pertinent de diminuer sa teneur. Une possibilité est l'introduction de pouzzolane en substitution de clinker. La réaction pouzzolanique conduit en effet à une consommation de l'hydroxyde de calcium formé par hydratation du ciment Portland. Cela engendre la formation de nouvelles phases hydratées, dont des C-S-H additionnels, pouvant contribuer à la résistance mécanique du matériau. Ces notions de réactivité pouzzolanique seront abordées plus amplement dans la section (II) de ce chapitre.

En synthèse de cette sous-section relative aux réactions d'hydratation, les figures numérotées 1-7, 1-8 et 1-9 peuvent être proposées. Elles permettent de rendre compte de l'état du système au cours du temps avec la représentation de :

- L'évolution du flux de chaleur (figure 1-7) ;
- La réactivité des phases anhydres (figure 1-8) ;
- Les teneurs en hydrates (figure 1-9).

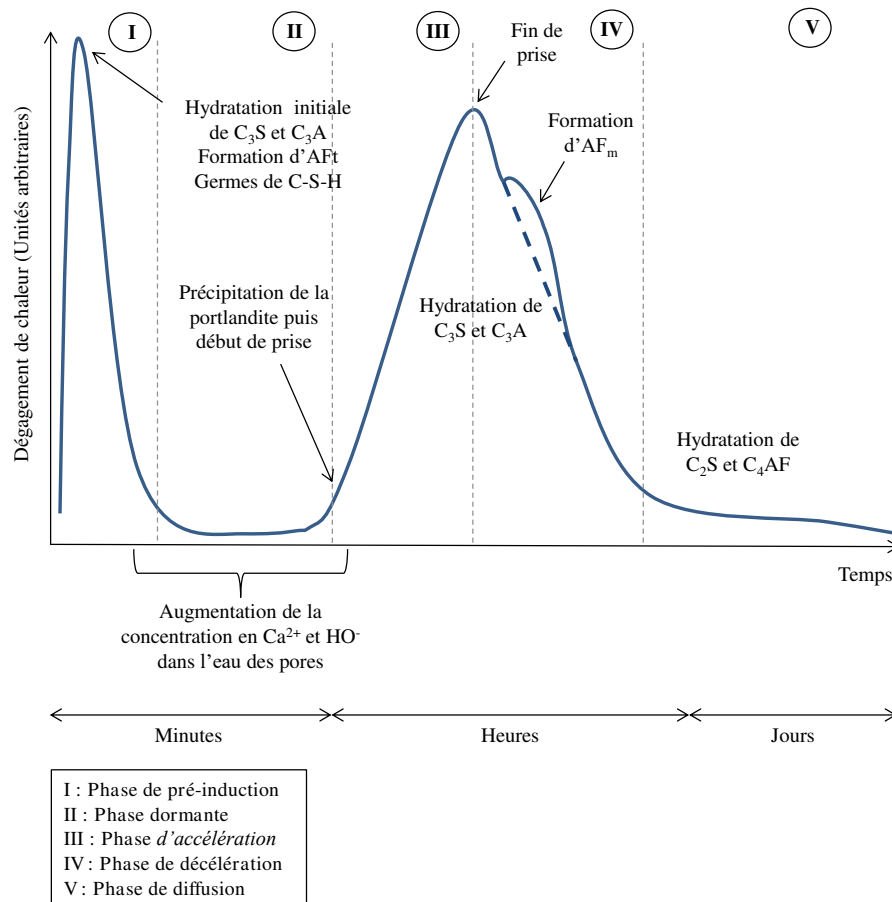


Figure 1-7 : Représentation schématique du dégagement de chaleur lors de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire (d'après [Aïtcin, 2016a])

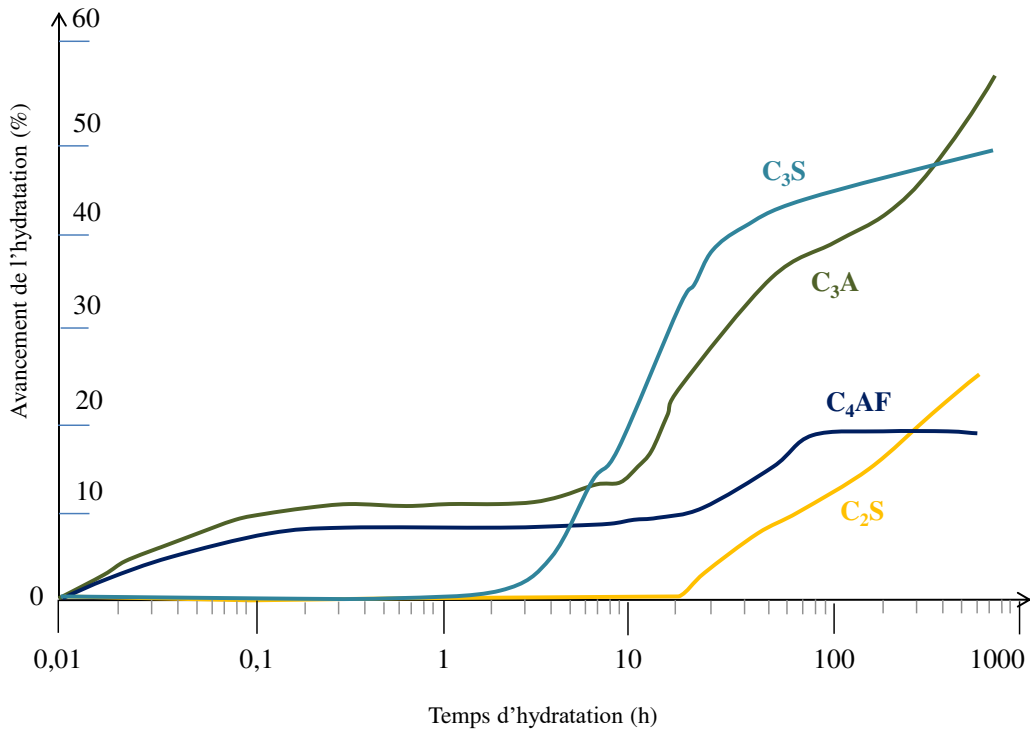


Figure 1-8 : Cinétique d'hydratation et de consommation des phases anhydres du clinker (d'après [Odler, 2004])

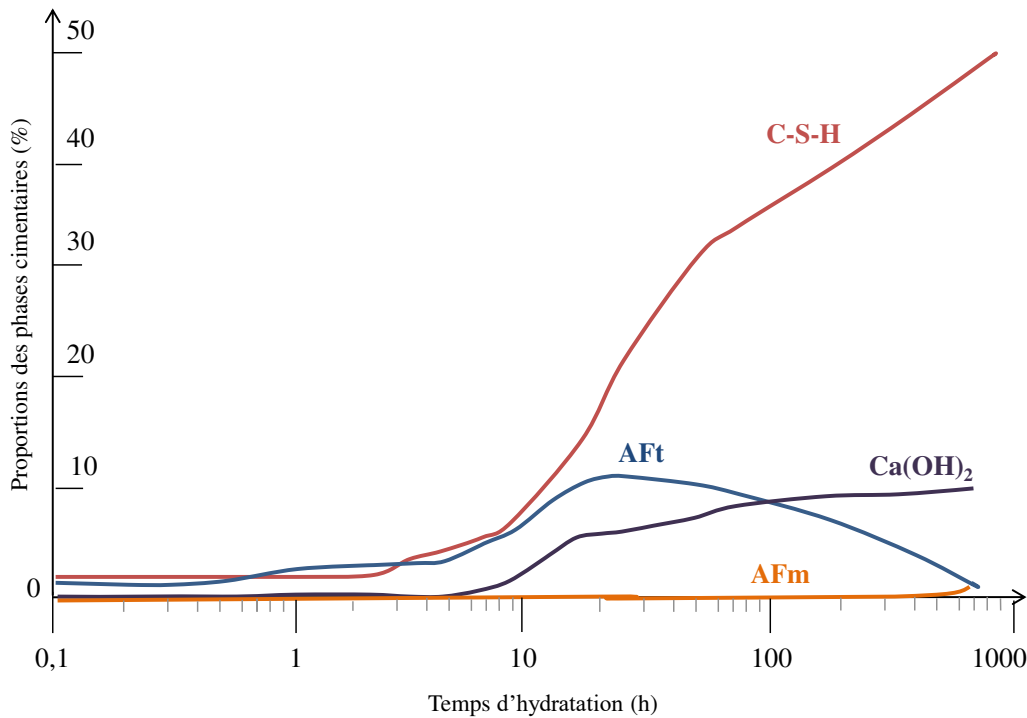


Figure 1-9 : Cinétique de formation des hydrates pour un ciment Portland ordinaire (d'après [Odler, 2004])

Les réactions d'hydratation et l'évolution complexe du système cimentaire après le gâchage concernent le cas générique du ciment Portland, constitué exclusivement de clinker et de quelques ajouts dont du gypse. Toutefois, la profession a normalisé un certain nombre de constituants, utilisés en substitution de clinker.

E. Normes et catégorisation des ciments

Le liant dont nous avons précédemment explicité le procédé de fabrication, les phases minérales et les modalités d'hydratation est le ciment Portland, dénommé CEM I dans la norme NF EN 197-1 [AFNOR, 2012a] régissant les compositions, spécifications et critères de conformité des ciments courants. Par introduction d'autres constituants en substitution du clinker, 26 autres ciments courants sont normalisés. Ce principe de substitution du clinker peut être schématisé selon la figure 1-10.

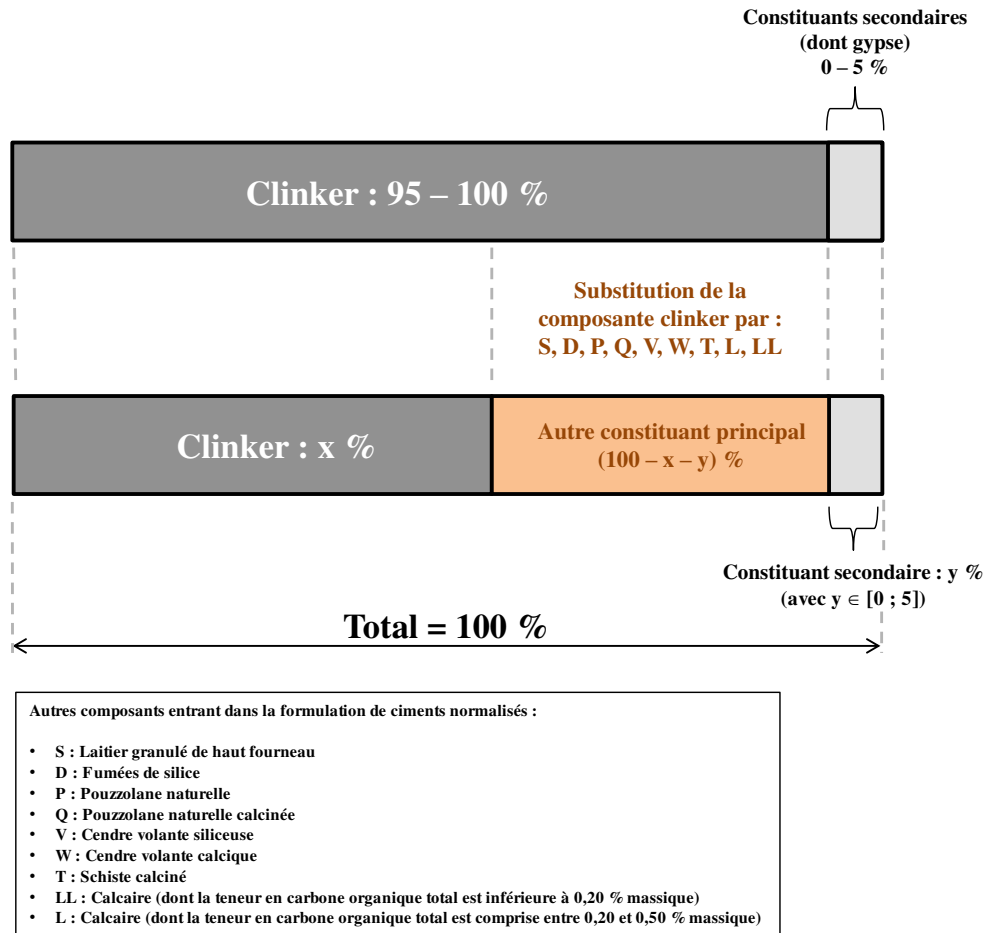


Figure 1-10 : Principe de substitution du clinker par d'autres constituants principaux

Le type de ciment courant dépend de deux facteurs : (i) la nature du (ou des) composant(s) et (ii) leur(s) taux d'introduction dans la formulation. Des regroupements peuvent être effectués au titre de la norme, d'où 5 grands types de ciment identifiés de I à V tels qu'indiqués dans le tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Définition des cinq types principaux de ciments au titre de la norme NF EN 197-1

Dénomination NF EN 197-1	Type de ciment
CEM I	Ciment Portland
CEM II	Ciment Portland composé
CEM III	Ciment de haut-fourneau
CEM IV	Ciment pouzzolanique
CEM V	Ciment composé

Pour chacun des composants des ciments courants, la norme NF EN 197-1 définit un certain nombre de prescriptions. Les contraintes relatives aux constituants qui nous intéresseront dans la suite de l'étude sont rappelées au sein du tableau 1-4.

Tableau 1-4 : Prescriptions sur les constituants des ciments courants au titre de la norme NF EN 197-1

Constituant du ciment	Prescription
Clinker (K)	<ul style="list-style-type: none"> • Teneur en C₂S et C₃S supérieure à 66 % massique • Rapport CaO/SiO₂ supérieur à 2,0 • Teneur en MgO inférieure à 5,0 % massique • Pour les CEM I résistants aux sulfates, selon la classe de résistance, la teneur en C₃A du clinker ne doit pas dépasser 0, 3 ou 5 %, ciments notés respectivement SR 0, SR 3 et SR 5 • Pour les CEM IV résistants aux sulfates, la teneur en C₃A du clinker ne doit pas dépasser 9 %
Pouzzolanes naturelle (P) et naturelle calcinée (Q)	<ul style="list-style-type: none"> • Teneur en silice réactive supérieure ou égale à 25 % en masse
Cendre volante siliceuse (V)	<ul style="list-style-type: none"> • Teneur en CaO inférieure à 10 % en masse • Teneur en CaO libre inférieure à 1 % en masse ou 2,5 % si l'expansion d'un mélange 70 % CEM I / 30 % cendre volante siliceuse ne dépasse pas 10 mm • Teneur en silice réactive supérieure ou égale à 25 % en masse
Calcaire (L, LL)	<ul style="list-style-type: none"> • Teneur en calcite supérieure ou égale à 75 % massique • Teneur en argile inférieure à 1,20 g/100 g • Teneur en carbone organique total inférieur à 0,20 % massique pour calcaire LL et 0,50 % pour calcaire L

F. Enjeux environnementaux et stratégies pour la réduction des impacts

a. Identification des enjeux environnementaux

L'industrie cimentière est pleinement concernée par les efforts globaux de réduction de l'impact environnemental et, particulièrement, des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Deux composantes doivent être intégrées dans les émissions de dioxyde de carbone CO₂ :

- (i) La décomposition thermique du calcaire, conduisant à la formation d'une mole de CO₂ par mole de carbonate de calcium dégradée.
- (ii) Les émissions de CO₂ liées aux besoins énergétiques : fonctionnement des appareillages industriels (fours et séchoirs par exemple) et des engins motorisés utilisés pour l'extraction des matières premières en carrières. Ces techniques requièrent généralement des combustibles fossiles, émetteurs de CO₂.

Ainsi, la fabrication d'une tonne de clinker engendre en France l'émission de 0,89 t de CO₂ [MEDDE, 2015]. Les composantes notées (i) et (ii) comptent chacune pour environ 50 % des émissions de dioxyde de carbone de l'industrie du ciment [Allwood et Cullen, 2012]. Au niveau mondial, la fabrication de ciment contribue à hauteur de 5 % environ aux émissions de CO₂ [Agence Internationale de l'Énergie, 2009]. Cela en fait le deuxième secteur industriel le plus émetteur de dioxyde de carbone atmosphérique après la production d'acier.

Outre les émissions de gaz à effet de serre, deux autres impacts environnementaux sont associés à la production de ciment : la consommation de ressources géologiques non-renouvelables sur une échelle de temps humaine et les besoins en eau, lors de l'étape de gâchage du ciment

anhydre [Meyer, 2009]. Ce dernier impact peut également constituer un frein au développement de la technologie cimentière dans des régions du monde faiblement pourvues en eau douce. En relation avec la croissance démographique et le développement économique de certains pays, des besoins de matériaux de construction sont à attendre dans les prochaines décennies (habitations et infrastructures notamment). Selon l'Agence Internationale de l'Énergie, la consommation de ciment est estimée entre 3,69 et 4,40 milliards de tonnes par an à l'horizon 2050 alors qu'elle était de 2,55 milliards de tonnes en 2006, d'où un accroissement de la demande compris entre 45 et 73 % sur la première moitié du 21^{ème} siècle [Agence Internationale de l'Énergie, 2009].

Afin de prendre en compte ces problématiques environnementales et assurer un développement durable de la technologie cimentière, plusieurs stratégies peuvent être suggérées [Gartner et Hirao, 2015] :

- Une optimisation des procédés industriels cimentiers ce qui passe, notamment, par une meilleure efficacité énergétique et l'utilisation de combustibles alternatifs ;
- Une substitution partielle des matières premières prélevées en carrières par des matériaux alternatifs (déchets et sous-produits industriels) ;
- Une réduction de la quantité de clinker introduite dans la formulation des ciments commerciaux par l'introduction d'ajouts cimentaires ;
- Une utilisation de liants ne mettant pas en jeu des clinkers Portland.

Ces quatre axes de développement sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

b. Optimisation des procédés industriels cimentiers

L'optimisation des procédés industriels passe essentiellement par une amélioration de l'efficacité énergétique. Plusieurs paramètres peuvent entrer en ligne de compte, dont l'efficacité des équipements en eux-mêmes et la mise en place de solutions de récupération de chaleur (en particulier celle issue du four rotatif). Elle peut notamment être récupérée à des fins de production d'électricité : génération de vapeur d'eau et entraînement d'une turbine [Schneider et al. 2011]. Par ailleurs, une optimisation du procédé peut passer par une réduction du temps de résidence de la matière nécessaire à la combinaison complète des oxydes majoritaires dans le cadre des réactions de clinkérisation.

En outre, les industriels cherchent à se tourner vers les voies cimentières les plus économes en énergie, comme la voie sèche. L'objectif est de limiter la quantité d'eau à évaporer donc l'énergie nécessaire à cette évaporation. Ainsi, des conversions ont été observées et sont à prévoir depuis des procédés humides ou intermédiaires (semi-humide et semi-sec) vers la voie sèche, aux coûts énergétiques réduits [Triantafyllou et Komnitsas, 2004]. A titre d'exemple, en France, les usines en voie sèche comptent pour près de 2/3 des fours en fonctionnement, l'autre tiers correspondant à des installations en voie semi-sèche ou semi-humide [Global Cement, 2012]. Ne demeure qu'un site en voie humide situé à Lumbres (62) et exploité par la société Eqiom. Les consommations énergétiques ainsi que les émissions de gaz à effet de serre ont pu être réduites en voie sèche par l'introduction au cours du XX^{ème} siècle de systèmes de préchauffage et de précalcination. Ainsi, entre un four rotatif long utilisé en voie humide et un procédé en voie sèche avec préchauffeur et précalcinateur, les besoins énergétiques peuvent être réduits de moitié : 6,34 GJ/t de clinker en moyenne pour le procédé humide contre 3,38 GJ/t de clinker pour la voie sèche [Cement Sustainability Initiative, 2009].

Par ailleurs, des efforts sont conduits quant aux combustibles utilisés dans le four rotatif pour porter la matière minérale à la température de clinkérisation de 1450 °C. Les combustibles fossiles historiquement utilisés sont le gaz naturel, le pétrole et le charbon. Afin d'optimiser l'efficacité environnementale du procédé industriel, une première option consiste à hiérarchiser les combustibles fossiles usuels selon la quantité de dioxyde de carbone émise par une unité de

matière dégradée, par exemple privilégier le gaz naturel plutôt que le charbon. Deuxièmement, la valorisation énergétique de matières alternatives peut être envisagée, en particulier des déchets, coproduits et sous-produits industriels. Parmi les matières les plus couramment utilisées pour une valorisation énergétique en Europe, figurent le coke de pétrole, les pneus et solvants usagés, les déchets ménagers ou encore des biogaz issus d'installations de stockage de déchets [Livesey, 1996]. Alsop et al. [2007] référencent les combustibles alternatifs suivant l'état de la matière (gazeux, liquide ou solide). Sa classification est donnée dans le tableau 1-5.

Tableau 1-5 : Catégorisation des déchets pouvant être utilisés comme combustibles alternatifs dans l'industrie cimentière (d'après [Alsop et al., 2007])

Etat du déchet	Exemples	
Liquide	Bitume Résidus de distillation Huiles usagées Déchets pétrochimiques Déchets de peinture	Déchets chimiques Solvants usagers Suspensions de cire Coulis bitumineux Boues d'hydrocarbures
Solide	Déchets papier Boues papetières Coke de pétrole Résidus plastiques Déchets ménagers Résidus d'hydrocarbures Terres imprégnées d'hydrocarbures	Résidus de caoutchouc Pneus usagers Enveloppes de batteries Déchets bois Paille de riz Coques de noix Boues d'épuration
Gazeux	Gaz de décharge	Gaz de pyrolyse

Afin de déterminer la capacité d'une matière à être utilisée comme combustible alternatif, plusieurs paramètres doivent être pris en considération dont :

- La composition chimique de la matière, des cendres volantes générées et les éventuelles interactions dans les réactions de clinkérisation (stabilité du procédé et du produit). L'attention sera notamment portée sur les espèces nocives pour l'homme et l'environnement. Les problématiques concernent principalement les métaux lourds et les éléments volatils tels que le soufre, le chlore, le sodium et le potassium. Lors d'oxydations incomplètes, ces éléments circulants peuvent être libérés à l'intérieur même du four par les combustibles. Une partie peut alors intégrer les phases du clinker, la seconde circuler en phase gaz au sein du procédé industriel et se déposer dans des zones plus froides de l'usine [Cortada Mut et al., 2015].
- Les performances calorifiques du nouveau combustible.
- La viabilité économique de la substitution.

En résumé, l'introduction de combustibles alternatifs présente l'avantage de diminuer l'utilisation de matières carbonées fossiles et peut assurer un meilleur bilan carbone pour l'industriel. Grâce à cette valorisation énergétique, les quantités de déchets enfouis sont réduites. En revanche, les effets sur le procédé (qualité du produit), les prétraitements des matières (en particulier pour les déchets solides), leur hétérogénéité et leur énergie intrinsèque généralement plus faible que les combustibles fossiles traditionnels (d'où des quantités de cendres plus importantes par unité énergétique) constituent les principaux enjeux de la valorisation des déchets comme combustibles alternatifs [Horsley et al., 2016].

c. Substitution des ressources géologiques prélevées en carrière par des matières premières alternatives

La valorisation de déchets industriels dans le cru cimentier, considérés comme des matières premières alternatives, offre la possibilité de limiter les prélèvements de ressources géologiques nobles en carrière. Une telle démarche d'économie circulaire permet parallèlement de limiter les coûts économiques et environnementaux liés à l'élimination dudit déchet. Cette stratégie de réduction de l'impact environnemental lié la fabrication de liants hydrauliques faisant partie intégrante de la thèse, une étude bibliographique approfondie est proposée en section (III).

d. Utilisation d'ajouts cimentaires

Le clinker est une matière dont la fabrication est énergivore et émettrice de CO₂. L'utilisation d'ajouts cimentaires, réactifs ou non, permet de diminuer le pourcentage massique en clinker du liant, donc son impact environnemental. De façon similaire au point (c), l'utilisation de déchets comme constituant du ciment étant au cœur du projet de recherche, cet aspect sera développé en section (IV).

e. Liants alternatifs

L'ultime stratégie de réduction des impacts environnementaux de l'industrie des liants est de se tourner vers des liants « non-Portland », au sens où ils ne font pas appel à une combinaison d'oxydes de calcium, de silicium, d'aluminium et de fer, à une température de 1450 °C. Dès lors, les liants proposés n'ont plus nécessairement des propriétés hydrauliques. Plusieurs ciments peuvent alors être suggérés [Imbabi et al., 2012] :

- Ciments sulfoalumineux : Bien que plusieurs types de ciments sulfoalumineux puissent être identifiés, le point commun est la présence de ye'elimite de formule abrégée $C_4A_3\bar{S}$. La production de cette phase réactive requiert des températures de cuisson inférieures à 1250 °C, d'où des consommations de combustibles réduites comparativement au ciment Portland. De plus, le clinker produit est plus tendre que le Portland, d'où une opération de broyage plus aisée. Les gains énergétiques se font donc sur l'ensemble du procédé industriel. Outre la consommation énergétique réduite, la teneur en CaCO₃ du cru est réduite par rapport au procédé Portland, d'où une diminution de la quantité de CO₂ émise par la décarbonatation [Zhou et al., 2006]. Le mélange clinkerisé comprend des porteurs de calcium (roche calcaire), d'aluminium (bauxite) et de soufre (gypse – anhydrite). Outre la ye'elimite, d'autres phases anhydres sont régulièrement contenues dans les ciments sulfoalumineux dont C₂S et C₄AF ainsi que des aluminates de calcium tels que CA et C₁₂A₇. Certains auteurs ont également observé la gehlénite (C₂AS), l'aluminate tricalcique (C₃A), la chaux, le périclase et d'autres composés contenant du soufre comme le sulfosilicate de calcium (C₅S₂ \bar{S}) ou le sulfate de calcium (C \bar{S}) [Álvarez-Pinazo et al., 2012 ; Andaç et Glasser, 1994]. En comparaison aux clinkers Portland, la principale différence concerne les teneurs en alite nulles, ou très faibles, observées pour les clinkers sulfoalumineux. Le principal hydrate produit par hydratation de la ye'elimite est l'ettringite, de formule C₆A \bar{S} ₃H₃₂. Concernant la réactivité, le temps de prise est relativement court et associé à un développement rapide de la résistance du matériau.
- Ciments alumineux : Les ciments alumineux sont obtenus par un traitement thermique d'un mélange de calcaire et de bauxite. Dans le procédé le plus couramment utilisé pour l'obtention de ciment alumineux, la fusion des matières premières est complète, au contraire de la fabrication de clinker pour laquelle la fusion n'est que partielle [Neville, 2011]. Les principales phases réactives sont des aluminates de calcium de formules abrégées CA et C₁₂A₇. Ces liants, découverts au début du XX^{ème} siècle, présentent une

prise et un durcissement rapides ainsi qu'une résistance aux attaques sulfatiques [Gani, 1997]. Contrairement aux ciments Portland, l'hydratation de ce liant ne donne pas lieu à la formation de portlandite. D'un point de vue de durabilité, cela peut avoir un intérêt lorsque le matériau est utilisé dans des environnements agressifs, notamment acides, comme les industries laitières et papetières [Aïtcin, 2008]. Le principal inconvénient de ce liant est la réaction dite « de conversion ». En effet, les hydrates initialement produits par l'hydratation de CA et $C_{12}A_7 - C_2AH_8$ et CAH_{10} – sont métastables à température ambiante et se transforment en hydrate stable C_3AH_6 suivant les équations 1-18 et 1-19.



Ces transitions constituent des réarrangements cristallographiques, depuis des hydrates hexagonaux vers C_3AH_6 cubique. Les masses volumiques des espèces hydratées primaires hexagonales ($1,78 \text{ g/cm}^3$ pour CAH_{10} et $1,95 \text{ g/cm}^3$ pour C_2AH_8) sont plus faibles que celles de C_3AH_6 et AH_3 (respectivement $2,53$ et $2,40 \text{ g/cm}^3$). Étant donné que la réaction de conversion se produit au sein d'une matrice solide, le remplacement de phases peu denses par des phases ayant une densité supérieure crée de la porosité [Kurdowski, 2014]. La conséquence immédiate est une perte de résistance mécanique [Gambhir, 2009]. Toutefois, ce phénomène est de nos jours parfaitement connu et maîtrisé. Les liants alumineux présentent des performances élevées en termes de développement des résistances mécaniques et de résistance aux attaques chimiques notamment [Taylor, 1990]. Leur utilisation apparaît pertinente dans certains marchés et pour certaines applications, notamment lorsque les propriétés réfractaires de ces ciments sont recherchées.

- Ciments sursulfatés : Ces ciments sont produits en mélangeant des laitiers de hauts-fourneaux granulés (propriétés hydrauliques latentes) à hauteur de 80-85% avec du gypse (10-15%) et une faible proportion de clinker [Imababi et al., 2012]. Grâce à la proportion importante de coproduits industriels incorporés, ce procédé présente l'avantage de minimiser l'empreinte carbone du liant [Claisse, 2015].
- Ciments magnésiens : Les liants magnésiens s'appuient sur la carbonatation et l'hydratation de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, aussi appelée brucite (MH en notation cimentière). Au contact de l'air ambiant, l'hydroxyde de magnésium tend à se carbonater, d'où la formation de fibres donnant une résistance mécanique au matériau. Les réactions de carbonatation et d'hydratation des ciments magnésiens conduisent à des composés hydratés tels que la nesquéhonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$), la dypingite ($4MgCO_3Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$) ou encore l'hydromagnésite ($4MgCO_3Mg(OH)_2$) [Habert, 2014]. De façon analogue au carbonate de calcium $CaCO_3$, la magnésite $MgCO_3$ peut être décarbonatée par un traitement thermique entre 620 et $650^\circ C$ [Földvári, 2011] d'où l'obtention de périclase MgO , pouvant ensuite être réhydratée avec obtention de $Mg(OH)_2$. Ce composé réactif, en s'hydratant et se recarbonatant, produit les phases liantes magnésiennes présentées précédemment. Les températures faibles nécessaires au traitement thermique, en comparaison au procédé Portland, font que ces liants sont relativement moins émetteurs de CO_2 . Toutefois, afin de rendre le procédé plus vertueux encore sur le plan environnemental, il a été proposé de modifier le précurseur de l'oxyde de magnésium en utilisant un minéral non carbonaté, en l'occurrence l'olivine magnésienne forstérite Mg_2SiO_4 . Cette espèce peut être carbonatée volontairement, d'où la formation de carbonate de magnésium $MgCO_3$ et de silice SiO_2 . La magnésite

ainsi obtenue est décomposée par traitement thermique, d'où la libération d'oxyde de magnésium qui pourra ensuite être carbonaté et hydraté formant les hydrates magnésiens liants. En d'autres termes, en modifiant le porteur initial de magnésium, le CO₂ se comporte en cycle fermé. Ce procédé utilisant des silicates magnésiens est connu sous le nom de Novacem et a donné lieu à un dépôt de brevet. Il est présenté par ses inventeurs comme un liant à empreinte carbone nulle voire négative.

- Ciments phosphomagnésiens : Les ciments phosphomagnésiens sont des liants obtenus par réaction entre un composé phosphaté acide et l'oxyde de magnésium en présence d'eau donnant naissance à des composés phosphomagnésiens hydratés. Le terme de ciment phosphomagnésien apparaît en 1988 [Abdelrazig et al., 1988]. Outre l'acide phosphorique H₃PO₄, divers composés phosphatés peuvent être utilisés. Le plus courant est le dihydrogénophosphate d'ammonium, de formule NH₄H₂PO₄, dont la réaction acide-base avec l'oxyde de magnésium en milieu aqueux conduit à la formation de struvite MgNH₄PO₄.6H₂O [Le Rouzic, 2014]. Ces liants présentent certains avantages, notamment des phénomènes de prise et de durcissement relativement rapides et une résistance importante aux cycles gel-dégel.
- Au cours du XX^{ème} siècle, du fait d'une demande croissante de ciments Portland à prises rapides, les teneurs en alite des clinkers Portland se sont accrues avec, en parallèle, une diminution des quantités de bélite [Gartner et Sui, 2017]. Toutefois, à long terme, un silicate bicalcique réactif développe des résistances satisfaisantes grâce à la formation de phases C-S-H. Les conditions de refroidissement (trempé rapide) et la stabilisation de polymorphes plus réactifs de C₂S peuvent participer à l'obtention d'un ciment bélite intéressant. Diminuer la teneur en alite présente des avantages environnementaux. En réduisant l'apport de CaCO₃ nécessaire aux réactions de clinkérisation et en abaissant les températures, les émissions de dioxyde de carbone et les besoins énergétiques pour la cuisson peuvent être diminués.
- Enfin, parmi les liants non-Portland faisant l'objet d'études actuellement, les ciments géopolymères et activés par les alcalins peuvent également être cités. La logique est différente de tous les liants présentés précédemment dans le sens où la mise en place du liant est précédée d'une opération de déstructuration d'une matrice silico-alumineuse par l'activateur alcalin. Cela conduit à l'obtention de précurseurs capables de se recombinaison pour former une matrice dite « géopolymère ». Différentes ressources minérales peuvent être utilisées dans les réactions de géopolymérisation, dont des déchets et sous-produits industriels. En outre, les consolidations s'effectuent à froid et les traitements thermiques sont limités ou absents.

Les enjeux environnementaux ayant été présentés, deux filières de valorisation matière pour des sédiments fins de barrage sont présentées en détail. Il s'agit d'une part d'une valorisation de matériaux dans le cru cimentier et, d'autre part, d'une utilisation comme constituant minéral entrant dans la formulation d'un ciment Portland composé. Le travail de recherche bibliographique s'est particulièrement concentré sur les précédents essais d'ajouts de matières alternatives, principalement des déchets, comme matières premières pour la synthèse de clinker et en tant qu'addition pouzzolanique. La thématique de la pouzzolanité est développée dans la section (II) du présent chapitre.

II. Pouzzolanes : définitions, activation de la réactivité et avantages environnementaux

A. Historique et définitions

a. Historique de l'utilisation de liants pouzzolaniques

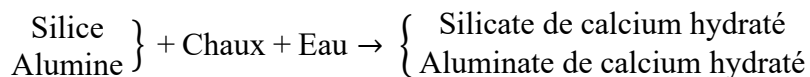
L'utilisation de liants dans les constructions, auxquels il est possible de donner le terme générique de « liants », remonte aux antiquités Egyptiennes, Grecques et Romaines. Si sous l'Égypte antique, les ciments étaient majoritairement à base de gypses plus ou moins calcinés, des nouveaux liants apparurent sur l'île de Santorin en Grèce puis au pied du Vésuve dans la Rome Antique. Ces mortiers étaient composés d'un mélange hydraté de sable, de chaux et de dépôts volcaniques broyés finement, l'ensemble faisant prise et ayant des propriétés de résistance à l'eau, y compris salée [Bleazard, 2004]. Le terme « pouzzolane », aujourd'hui communément utilisé, a d'ailleurs pour origine cette utilisation antique des dépôts volcaniques : il fait référence à la localité italienne de Pouzzoles (Pozzuoli) où étaient prélevées des projections du Vésuve utilisées pour leurs propriétés liantes. Hors de cette zone géographique où des matériaux pouzzolaniques naturels étaient immédiatement disponibles, les Romains confectionnaient des liants pouzzolaniques à partir de terres cuites broyées. Des constructions importantes de l'Antiquité, encore visibles de nos jours comme le Panthéon de Rome ou le Mur d'Hadrien, ont comme liants des mélanges de pouzzolanes et chaux [Idorn, 1997]. Cette technique a perduré comme technique de référence en construction pendant plusieurs siècles. Néanmoins, avec les découvertes de M. Vicat et le dépôt de brevet de M. Aspdin sur les liants hydrauliques au XIX^{ème} siècle, l'utilisation de pouzzolanes a peu à peu perdu de son intérêt au profit du ciment Portland dont la fabrication s'est industrialisée. Toutefois, à des fins de diminution de la teneur en clinker dans les ciments, les matériaux pouzzolaniques, notamment les coproduits et déchets industriels, retrouvent un certain intérêt. De plus, l'intégration de composés à caractère pouzzolanique dans les ciments peut permettre une amélioration des propriétés des liants, en termes de résistance et de durabilité notamment.

b. Définition de la réactivité pouzzolanique

La « réactivité pouzzolanique » est définie comme la propriété d'un matériau broyé finement à réagir avec l'hydroxyde de calcium dissous à température ambiante pour former des phases liantes telles que des silicates de calcium hydratés et des aluminates de calcium hydratés. Ces réactions chimiques sont rendues possibles par la présence de silice et d'alumine réactives dans la matière pouzzolanique.

Au contact de l'eau, les liants pouzzolaniques n'ont donc pas de réactivité, contrairement aux liants hydrauliques. Aucun phénomène de prise et de durcissement n'est observé. Pour que le mélange conduise à la formation d'hydrates liants et à l'obtention d'un matériau durci, de la chaux sous forme Ca(OH)_2 doit être présente.

La formation d'hydrates par réaction pouzzolanique peut donc s'écrire de manière simplifiée selon le schéma réactionnel qui suit [Dron, 1978] :



La réaction pouzzolanique, suivant les conditions de température et les compositions chimiques et minéralogiques des poudres, peut conduire à des espèces hydratées de natures variables : C-S-H, C-A-H, C-A-S-H et minérales de types AF_t ou AF_m . Il existe un cas largement étudié dans la littérature et aujourd'hui bien connu : celui du métakaolin, matière à réactivité pouzzolanique obtenue par calcination d'argile de type kaolinite, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La réaction de

déshydroxylation de la kaolinite par traitement thermique, généralement observée entre 530 et 590°C [Földvári, 2011], peut s'écrire selon l'équation 1-20.



Le composé silico-alumineux obtenu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ est appelé métakaolinite. D'un point de vue pouzzolanique, du fait de son caractère métastable et de sa structure cristalline amorphe, ce produit du traitement thermique de la kaolinite est très réactif. Les phases hydratées formées en présence d'hydroxyde de calcium ont été étudiées. Il est aujourd'hui admis que sont produits les hydrates suivants : gel C-S-H, C_2ASH_8 – gehlénite hydratée ou strätlingite, C_3AH_6 – hydrogrenat et C_4AH_{13} – aluminat tétracalcique hydraté [Changling et al., 1995]. Toutefois, la présence de l'ensemble de ces phases hydratées et leurs proportions respectives sont sujettes à un certain nombre de paramètres, notamment la température à laquelle se déroule la réaction pouzzolanique. D'autres matériaux pouzzolaniques ont été amplement explorés comme les cendres volantes et les fumées de silice.

B. Méthodologies pour l'évaluation de la réactivité pouzzolanique

Un large panel d'essais a été développé dans l'optique de déterminer la réactivité pouzzolanique d'un matériau. Ils peuvent être divisés en deux catégories principales [Donatello et al., 2010] :

- **Les essais « directs »** : le paramètre analysé est la teneur en hydroxyde de calcium. Sa diminution est associée à une consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au titre de la réactivité pouzzolanique ;
- **Les essais « indirects »** : le paramètre suivi est un indicateur physique corrélé à l'avancement de la réaction de consommation de la chaux. Les indicateurs physiques couramment employés sont la conductivité électrique d'une solution, la température d'un système ou encore la résistance mécanique d'un matériau hydraté et durci (pâte cimentaire, mortier ou béton) [Pacheco-Torgal et Jalali, 2011].

La figure 1-11 synthétise et catégorise l'ensemble des méthodes à disposition pour l'évaluation de la réactivité pouzzolanique.

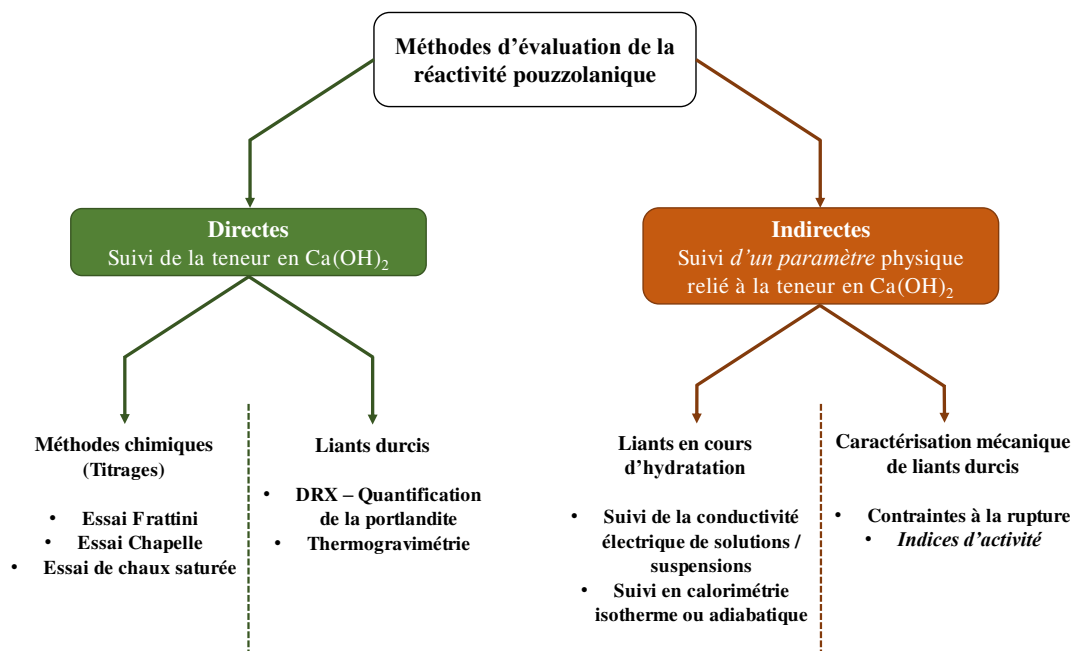


Figure 1-11 : Classification des méthodes d'évaluation de la réactivité pouzzolanique

Chacune des techniques est à présent détaillée. Lorsque l'essai décrit rentre dans un cadre normatif, ceci est précisé.

a. Méthodes directes : Dosages chimiques

Les trois méthodes chimiques, à savoir les essais de chaux saturée, Frattini et Chapelle, consistent en des titrages de la chaux restante après qu'une matière pouzzolanique a été mise en contact avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Deux d'entre elles sont normalisées :

- Le test Frattini au titre de la norme NF-EN 196-5, relative aux essais de pouzzolanité des ciments pouzzolaniques (le cadre NF EN 196 correspondant aux essais sur les ciments) [AFNOR, 2013] ;
- Le test Chapelle au titre de la norme NF P18-513 (Additions pour béton hydraulique – Métakaolin – Spécifications et critères de conformité – Métakaolins, additions pouzzolaniques pour bétons) [AFNOR, 2012b].

Essai Frattini : Cette méthode consiste en la préparation d'un échantillon de 20 g de ciment Portland composé. Les ratios de 80 % / 20 % en masse sont couramment utilisés et correspondent respectivement au CEM I et à l'addition pouzzolanique à tester [Donatello et al., 2010]. Ces échantillons de ciment composé sont mélangés à 100 mL d'eau distillée dans des flacons plastiques par la suite fermés hermétiquement de façon à prévenir la carbonatation. La température de conservation utilisée est de 40 °C, assurant une accélération des réactions pouzzolaniques comparativement à une température de laboratoire de 20 °C. Au titre de la norme, les échantillons sont analysés après 8 jours de conservation. Si aucune activité pouzzolanique n'est démontrée à cet âge, alors des essais à 15 jours peuvent être conduits [AFNOR, 2013]. Pourkhorshidi [2013] précise toutefois que ces durées peuvent être adaptées, en particulier prolongées, en fonction de la pouzzolane étudiée. Les échantillons sont filtrés sous vide et le filtrat est analysé par deux dosages successifs. Dans un premier temps, un dosage acido-basique à HCl permettant la détermination de la teneur en ions HO^- et, après un ajustement du pH à 12,5, un dosage complexométrique à l'EDTA permettant la détermination de la concentration en ions Ca^{2+} . Dans un diagramme, les teneurs en HO^- (axe des abscisses) et en Ca^{2+} (exprimée en équivalent CaO sur l'axe des ordonnées) sont représentées par rapport à la limite de solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Une position sous cette courbe suggère une consommation de CaO par réaction pouzzolanique. En ce qui concerne l'essai Frattini, la chaux est apportée au système par la libération de portlandite lors de l'hydratation du CEM I.

Essai de chaux saturée : Ce second essai chimique est proche de l'essai Frattini. La différence majeure concerne la source de chaux. La pouzzolane est ici introduite dans une solution saturée en hydroxyde de calcium. Le système apparaît donc simplifié : seule une réaction pouzzolanique peut intervenir entre la poudre introduite et la solution dont la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est connue, au contraire du test Frattini dans lequel l'hydratation du ciment Portland devait être prise en compte. Après des temps de cure pouvant aller de 1 à 28 jours [Donatello et al., 2010] la concentration en ions calcium de la solution est mesurée. Par différence avec la quantité initialement introduite de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la fraction de calcium fixée par réaction pouzzolanique peut être calculée et exprimée en % CaO fixé par gramme de pouzzolane.

Essai Chapelle : Ce troisième essai d'évaluation de la pouzzolanité par titration chimique présente des conditions expérimentales assez différentes comparativement aux deux méthodes expérimentales précédentes. L'oxyde de calcium CaO et la matière dont la réactivité pouzzolanique est à déterminer sont mélangées à 250 mL d'eau distillée. Les réacteurs hermétiquement scellés sont placés à 90 °C pendant 16 h avec une agitation continue du système. Cette température élevée assure une accélération de la réaction entre la chaux et la matière pouzzolanique et, en conséquence, réduit la durée de l'expérimentation. L'essai Chapelle étant conduit dans des conditions expérimentales assez éloignées des conditions

réelles d'hydratation d'un ciment, ce protocole est parfois jugé comme « non réaliste » [Phung-Thi, 2013]. A l'issue des 16 heures, l'ajout d'une solution de saccharose permet l'extraction de la portlandite non combinée [Ferraz et al., 2014] qui sera ensuite titrée à l'acide chlorhydrique selon la réaction acido-basique donnée par l'équation 1-21.



Connaissant la quantité de Ca(OH)_2 libre dans le système chimique, il est possible de déduire la quantité d'hydroxyde de calcium fixée par réaction pouzzolanique et, éventuellement, de rapporter cette valeur à 1 g de matière pouzzolanique ajoutée.

Au travers des présentations faites pour les différentes méthodes, il est à remarquer que les principaux critères différenciant sont : (i) les conditions de température, (ii) le temps de cure et (iii) la source d'hydroxyde de calcium.

b. Méthode directe : Méthode de quantification DRX

La diffraction des rayons X est un outil essentiel dans la mise en évidence des phases cristallines en présence. Grâce aux méthodologies de semi-quantification Rietveld, les teneurs en chacune des phases cristallines de la matière pouzzolanique étudiée peuvent être évaluées, tout comme le pourcentage d'amorphe [Pourkhorshidi, 2013]. Après hydratation, en présence de chaux éteinte ou de clinker, la DRX assure la mise en évidence des hydrates nouvellement formés et leur quantification. De plus, l'étude des pics attribués à la portlandite à différentes échéances permet de rendre compte de sa consommation au cours du temps, d'où le classement de cette technique parmi les méthodologies « directes » [Calligaris et al., 2015].

c. Méthode directe : Analyse thermique

Les techniques d'analyse thermique conduites sur des liants hydratés, comme les mortiers ou les pâtes cimentaires, constituent d'autres méthodes directes d'évaluation de la pouzzolanité. Des mesures thermogravimétriques et thermiques différentielles conduites à différentes échéances permettent de suivre l'évolution de la teneur en portlandite. La réaction endothermique de décomposition de l'hydroxyde de calcium est donnée dans l'équation 1-22.



Les bornes de température entre lesquelles elle se déroule varient d'un auteur à l'autre. A titre d'exemples, les plages de température suivantes sont données dans la littérature : 480-620 °C [Földvári, 2011], 450-550 °C [Menéndez et al., 2012], 350-520 °C [Frankeová et Slížková, 2016] ou encore 440-530 °C [Kuliffáyova, 2012].

La thermogravimétrie, en mesurant la perte de masse par départ d'eau sur la plage de température adéquate, permet l'obtention d'une donnée chiffrée de la teneur en Ca(OH)_2 du matériau étudié. Une analyse thermique différentielle ne permet quant à elle qu'une évaluation qualitative [Gallagher et Sanders, 2003]. Par comparaison de la taille et de l'aire du pic attribué à l'effet endothermique de déshydratation de l'hydroxyde de calcium, il sera en effet possible de comparer relativement les quantités de portlandite initiales d'un matériau à l'autre ou d'un liant à différentes échéances.

Cette méthode est rendue possible par le fait qu'aucune superposition d'effets endothermiques entre espèces cimentaires n'a lieu autour de 500 °C. En effet, les espèces telles que les C-S-H, C-A-H et C-A-S-H pouvant résulter des réactions pouzzolaniques ainsi que les hydrates de types AFt et AFm sont dégradés avant 350 °C [Frankeová et Slížková, 2016]. La possibilité d'isoler la perte de masse relative à la décomposition de la portlandite est visible sur les courbes ATG/DTG typiques d'un ciment hydraté comme cela est montré en figure 1-12.

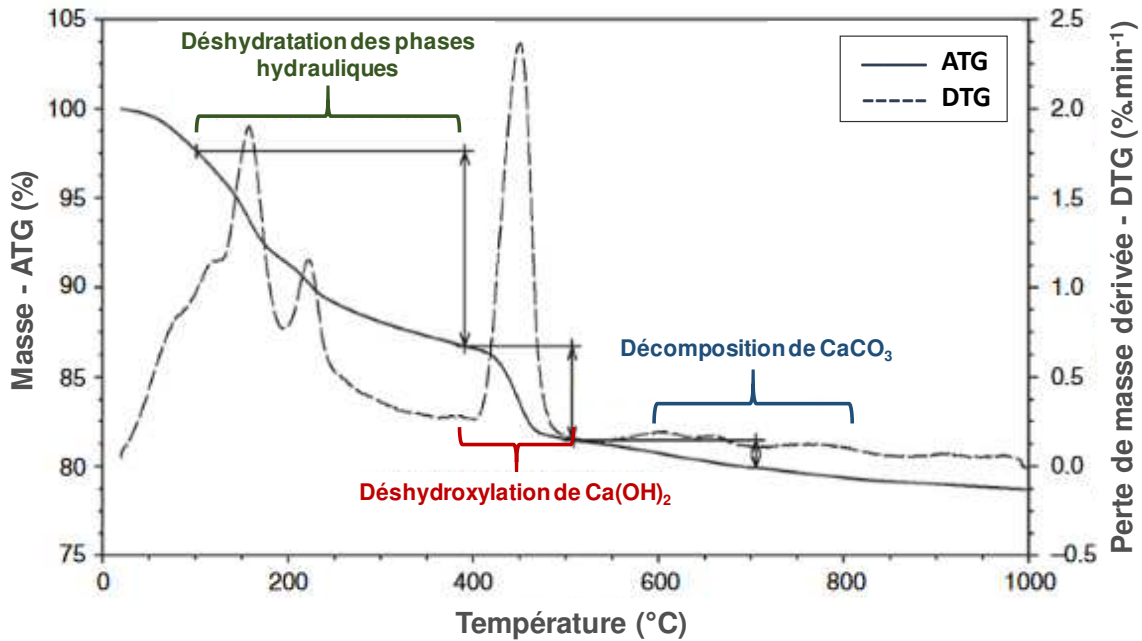


Figure 1-12 : Courbe ATG / DTG d'un ciment hydraté (adapté de [Frankeová et Slížková, 2016])

d. Méthode indirecte : Conductivité électrique

La conductivité électrique de suspensions eau-chaux-pouzzolane peut également être utilisée comme paramètre dans le cadre d'une évaluation indirecte de la pouzzolanité. Il est en effet considéré que la chaux éteinte Ca(OH)_2 se dissout dans l'eau avec un produit de solubilité K_s à 25 °C de $5,5 \cdot 10^{-6}$ [Atkins, 1998], d'où la présence d'ions Ca^{2+} et HO^- en solution. La conductivité d'une solution d'hydroxyde de calcium est donc non nulle et peut être directement reliée aux concentrations des espèces ioniques.

Selon une méthodologie proposée par Luxán et al. [1989], il est possible de déterminer de façon rapide la réactivité pouzzolanique d'un matériau par ajout de ce matériau finement divisé à une solution d'hydroxyde de calcium de concentration et de conductivité électrique connues, d'où l'obtention d'une suspension. Dans cet essai, le réacteur est maintenu à 40 °C. La réaction pouzzolanique, par consommation de la chaux, contribue à diminuer la teneur en Ca(OH)_2 de la suspension et, en conséquence, la conductivité électrique du système. Le phénomène suivi est donc la chute de conductivité due à l'ajout du matériau solide : le matériau est jugé d'autant plus réactif que la diminution de conductivité est importante sur un pas de temps identique [Luxán et al., 1989]. Toutefois, cette méthodologie n'a de sens que si le solide ne contribue pas à la conductivité par l'apport d'espèces solubles. Afin de pallier cet écueil, Payá et al. [2001] proposent une amélioration de la méthode de Luxán et al. [1989] par une mesure préalable de la contribution du solide à la conductivité (solide en suspension dans eau distillée) [Payá et al., 2001]. C'est seulement lors d'un second essai que la perte de conductivité d'une solution de chaux est mesurée. Une autre modification importante du protocole entre les travaux préliminaires de Luxán et al. [1989] et ceux de Payá et al. [2001] peut être soulignée : le passage d'une solution saturée en chaux à une solution non saturée.

Dans la littérature, en fonction du solide testé, diverses modifications des conditions d'expérience ont été suggérées par rapport à la méthode historique de Luxán, notamment la température du système [Payá et al., 2001 ; Sinthaworn et Nimityongskul, 2011] et la durée de l'expérimentation [Payá et al., 2001 ; Cordeiro et Sales, 2015].

e. Méthode indirecte : Calorimétrie

Lors de son hydratation, un ciment dégage une certaine quantité de chaleur, cette valeur dépendant de divers paramètres dont la finesse de la poudre, la composition chimique et minéralogique du ciment ainsi que l'introduction éventuelle de constituants additionnels au ciment. L'utilisation des techniques de calorimétrie permet de rendre compte de la réactivité (hydraulique et / ou pouzzolanique) de constituants du ciment du fait de leur participation à la chaleur totale générée. De plus, le suivi temporel de la chaleur dégagée permet également d'analyser à quel moment l'ajout cimentaire est concerné par les réactions d'hydratation et contribue au dégagement de chaleur. Suivant l'appareillage utilisé, deux méthodes coexistent [Livesey et al., 1991] : la calorimétrie isotherme et la calorimétrie semi-adiabatique. En ce qui concerne la calorimétrie isotherme, l'échantillon est maintenu à une température constante et le flux de chaleur est mesuré. En calorimétrie semi-adiabatique, l'échantillon est placé dans une enceinte isolante, limitant, de fait, les déperditions thermiques. La variation de température au sein du matériau en cours d'hydratation est alors mesurée. Des méthodes calculatoires permettent de déterminer le dégagement total de chaleur et le flux de chaleur à un instant t.

f. Méthode indirecte : Indice d'activité

L'indice d'activité constitue une méthode indirecte d'évaluation de la pouzzolanité par mesure des résistances mécaniques en compression d'un ciment intégrant la matière pouzzolanique testée comparativement à un ciment témoin, sans l'ajout pouzzolanique. L'indice d'activité (IA) est alors une valeur relative exprimée en pourcentage suivant l'équation 1-23 [Donatello et al., 2010] :

$$IA = \frac{A}{B} \times 100 \qquad \text{Équation 1-23}$$

Dans l'équation qui précède, A représente la résistance en compression uniaxiale de l'échantillon contenant la pouzzolane étudiée et B est la résistance en compression du mortier témoin. Ces deux valeurs sont exprimées en MPa.

Au titre de la norme NF EN 196-1, les essais d'indice d'activité sont conduits sur mortiers normalisés. Les gâchées sont préparées avec les quantités de matière première qui suivent : 450 g de ciment, 1350 g de sable normalisé et un rapport eau/ciment de 0,5.

L'évaluation de la pouzzolanité par la méthodologie de l'indice d'activité permet de rendre compte de l'effet sur la résistance mécanique du matériau de la formation d'hydrates supplémentaires par réaction pouzzolanique et éventuellement de l'effet physique (finesse - filler) du composant minéral additionnel du ciment. La plupart des méthodologies exposées précédemment n'intégraient que la composante chimique et non l'effet physique [Mohammed, 2017].

C. Pouzzolanes naturelles et artificielles et matériaux à réactivité hydraulique latente

Une classification des pouzzolanes proposée dans la littérature [Massazza, 1976] et communément admise est présentée en figure 1-13.

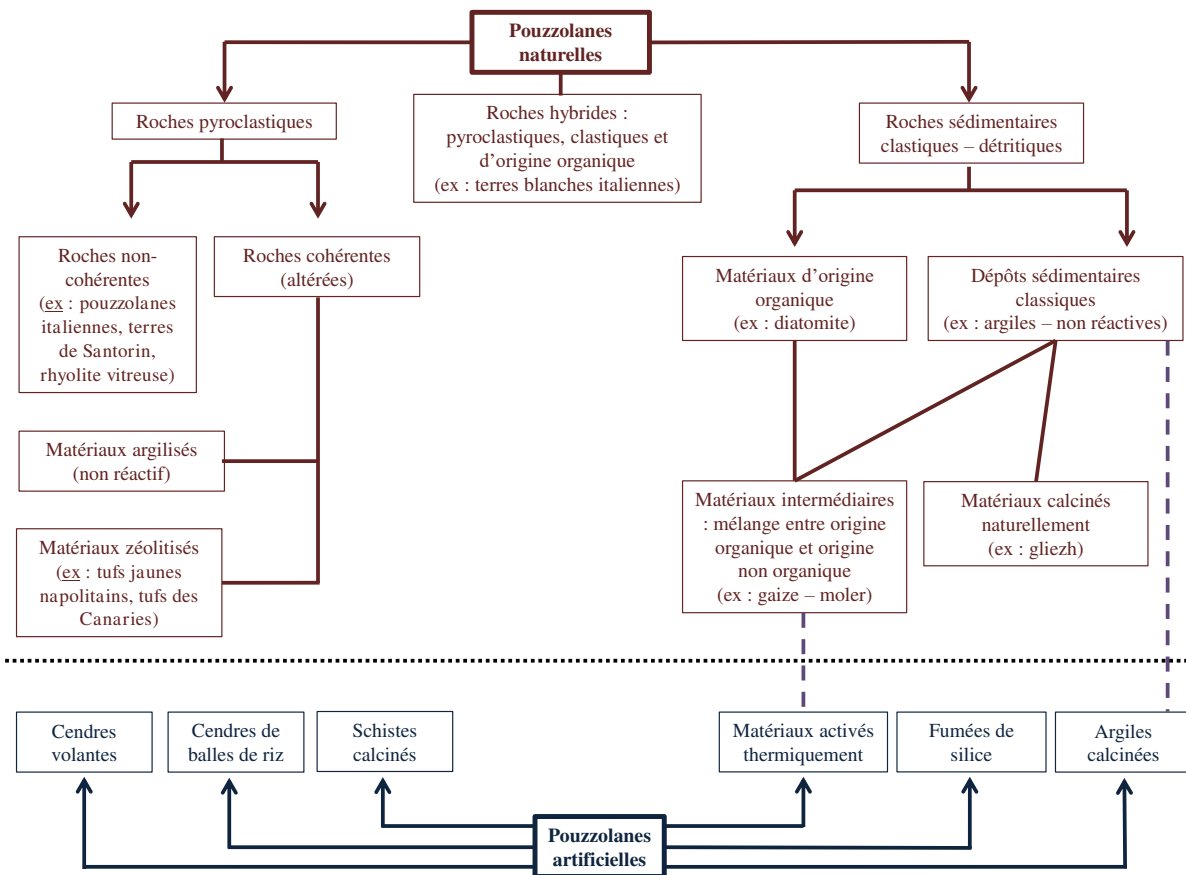


Figure 1-13 : Classification courante des pouzzolanes (d'après [Massazza, 1976])

La première distinction qui peut être faite entre les matières à caractère pouzzolanique est l'origine naturelle ou artificielle du matériau. Au sein des pouzzolanes naturelles, deux groupes sont identifiés suivant que la roche est pyroclastique, c'est-à-dire issue de projections volcaniques, ou clastique (roche détritique). Le caractère pouzzolanique des roches pyroclastiques est à relier au refroidissement rapide du magma liquide, d'où l'obtention d'une matière vitreuse. Cette dernière, instable, est sujette à des phénomènes d'altération tels que (i) la zéolitisation et (ii) l'argilisation. Le premier cité conduit à un accroissement de la réactivité pouzzolanique tandis que le second, transformant la roche pyroclastique en argiles détritiques, tend à la diminuer [Malquori, 1960]. Parmi les roches non volcaniques démontrant une réactivité pouzzolanique, peuvent être citées les diatomites. Ce sont des roches obtenues par accumulation et cimentation de squelettes siliceux de diatomées. D'un point de vue minéralogique, ces matières sont principalement constituées d'opale amorphe dite « opal-A ». Les teneurs en opal-A sont comprises entre 25 et 100 % [Black, 2016]. Grâce à cette fraction amorphe et siliceuse, les diatomites démontrent des propriétés pouzzolaniques. Selon l'origine, des minéraux complémentaires en quantités variables peuvent être présents dans les diatomites : calcite, dolomite, feldspaths, quartz et minéraux argileux [Stamatakis et al., 2003].

Concernant les pouzzolanes artificielles, elles peuvent être obtenues en tant que coproduits d'un procédé industriel (fumées de silice et cendres volantes par exemple) ou bien par calcination intentionnelle d'une matière originellement non réactive (argiles calcinées).

Détaillons à présent ces pouzzolanes artificielles couramment utilisées et normalisées.

a. Fumées de silice

i. Origine et caractéristiques

Les fumées de silice sont des coproduits de l'industrie du silicium et de ses alliages. Un schéma du procédé industriel, auquel est intégrée la coproduction de fumées de silice, est donné en figure 1-14.

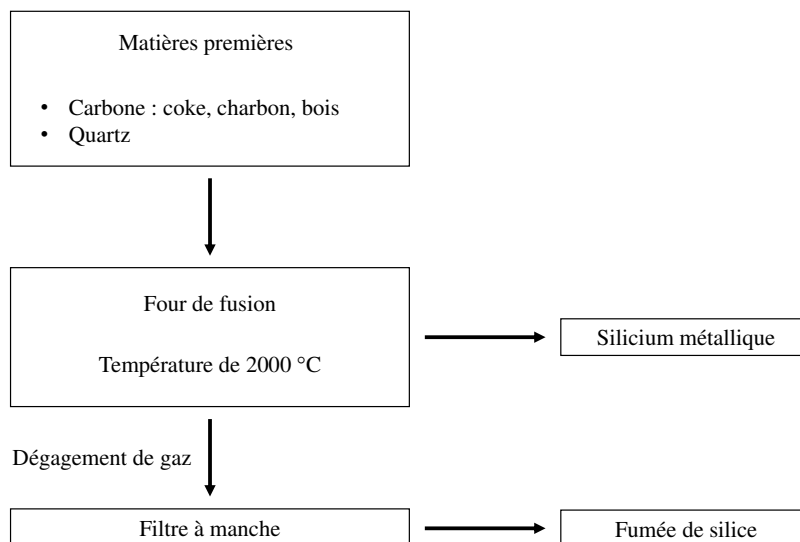


Figure 1-14 : Représentation schématique de la production de fumées de silice dans l'industrie du silicium (adapté de [Siddique et Khan, 2011])

Les fumées de silice correspondent donc à des émissions particulières issues du four à arc électrique. Elles consistent en des « particules sphériques très fines contenant au moins 85 % de dioxyde de silice amorphe » [AFNOR, 2012a].

Concernant la granulométrie, les particules de fumées de silice sont à 95 % inférieures à 1 micron [Siddique et Khan, 2011]. Les diamètres médians typiques sont compris entre 100 et 200 nm [Ramachandran et al., 2002]. Concernant la surface spécifique BET, elle doit être au minimum de 15,0 m²/g au titre de la norme NF EN 197-1. Ramachandran et al. [2002] précisent que les surfaces spécifiques BET des fumées de silice s'établissent en règle générale entre 20 et 23 m²/g. Enfin, la norme NF EN 197-1 spécifie que la perte au feu d'une fumée de silice doit être inférieure à 4 %.

Les fumées de silice peuvent être transportées et introduites sous trois formes en substitution de clinker [Dhir, 1994] :

- A l'état originel
- Compactées
- Granulées (après ajout d'eau)

D'un point de vue industriel, une granulation préalable des fumées de silice permet un broyage simultané des nodules de clinker et de l'ajout cimentaire dans un broyeur de cimenterie [Bye, 1999].

ii. Propriétés du constituant

Les fumées de silice présentent un double effet lorsqu'elles sont utilisées en tant que constituant principal entrant dans la formulation de ciment Portland composé : d'une part une réactivité pouzzolanique élevée grâce à la silice amorphe et, d'autre part, un effet filler du fait de la finesse [Aïtcin, 2008]. La réactivité pouzzolanique élevée des fumées de silice conduit à une consommation très rapide de l'hydroxyde de calcium généré lors de l'hydratation du clinker.

Étant donnée la richesse en SiO_2 , les produits d'hydratation sont essentiellement des C-S-H, dont la cristallinité est généralement plus marquée que celle des C-S-H engendrés par les silicates de calcium contenus dans le clinker [Massazza, 2004]. Les fumées de silice présentent alors plusieurs avantages lorsqu'elles sont utilisées en tant que constituants de ciments Portland composés : un développement assez rapide des résistances, des performances mécaniques très élevées à des âges plus avancés et une durabilité accrue par le comblement des pores et la pénétration plus réduite des fluides [Siddique et Khan, 2011]. Ceci explique pourquoi les fumées de silice permettent la production de bétons à très hautes performances. Le principal inconvénient tient à la finesse de ce constituant. Elle s'accompagne d'un accroissement de la surface spécifique du ciment, d'où une demande en eau accrue. Cette dernière peut être gérée par l'addition de plastifiants réducteurs d'eau lors du gâchage.

b. Cendres volantes

i. Origine et caractéristiques

Les cendres volantes considérées sont des sous-produits de l'industrie électrique. Comme cela est présenté en figure 1-15, elles résultent de la combustion de charbon pulvérisé dans des centrales thermiques à des températures comprises entre 1100 et 1400 °C [Detwiler et al., 1996]. Lors de ce traitement thermique, la partie impure et minérale du charbon (quartz, argiles et feldspaths notamment) fond et se re-solidifie sous forme de particules sphériques [Siddique et Khan, 2011]. Suivant la vitesse de refroidissement, la teneur en amorphe est variable, comprise entre 60 et 90 % [Gambhir, 2009]. Elle est d'autant plus élevée que le matériau est refroidi rapidement.

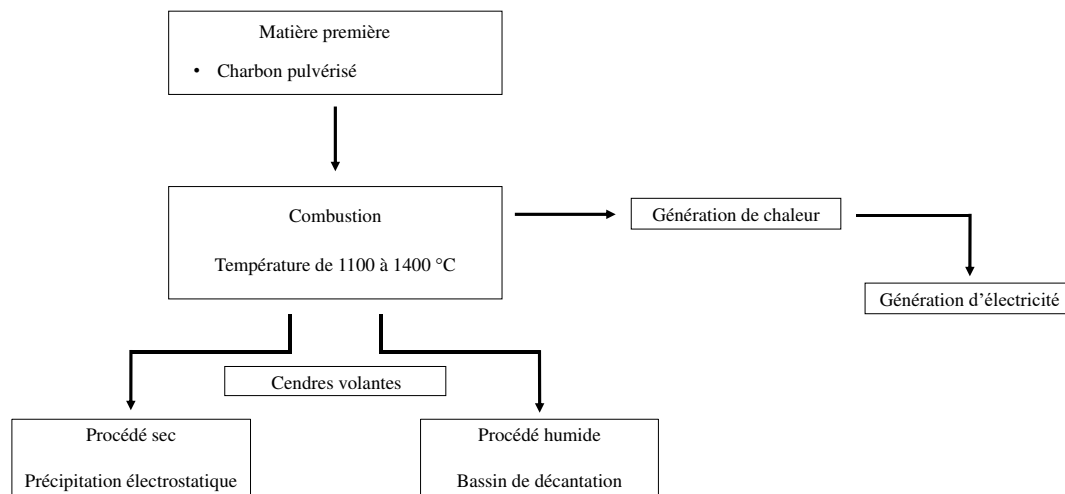


Figure 1-15 : Représentation schématique de la production de cendres volantes dans une centrale thermique (adapté de [Xu, 1997])

Suivant les compositions chimiques des cendres, deux classes sont établies au titre de la norme NF EN 197-1 [AFNOR, 2012a] : les cendres volantes siliceuses (notées « V ») et les cendres volantes calciques (notées « W »). Le critère différenciant est la teneur en CaO réactif : inférieure à 10 % pour les cendres siliceuses et supérieure à 10 % pour les cendres calciques. Ces variations de composition chimique d'une cendre à l'autre s'expliquent par la nature du charbon utilisé pour la combustion. L'antracite et les charbons bitumineux conduisent à des cendres de classe « V », tandis que les cendres de classe « W » résultent de la combustion de lignite [Detwiler et al., 1996]. La réactivité des cendres volantes siliceuses est de type pouzzolanique alors que les cendres volantes calciques combinent généralement pouzzolanité et hydraulité latente, en raison de leur teneur élevée en chaux réactive.

En termes de caractéristiques physiques et morphologiques, les cendres volantes se présentent la plupart du temps sous la forme de sphères de taille inférieure à 50 μm [Lewis et al., 2003]. La surface spécifique des cendres volantes de charbon mesurée par la méthode Blaine est comprise entre 0,25 et 0,55 m^2/g . La détermination des surfaces spécifiques par adsorption isothermale de diazote (méthode BET) conduit à des valeurs 3 à 4 fois plus importantes qu'en perméabilité Blaine. Ainsi, sur 14 mesures effectuées sur des cendres volantes canadiennes Joshi et Marsh [1986], ont observé des surfaces spécifiques BET comprises entre 0,43 et 6,70 m^2/g avec une valeur moyenne de 1,94 m^2/g . Bien que les particules de cendres volantes aient des tailles assez réduites, la très faible rugosité de surface explique les faibles valeurs de surface spécifique mesurées. Notons que la présence d'une fraction carbonée dans les cendres due à une combustion incomplète peut avoir une influence sur la surface spécifique du matériau avec une tendance à l'augmentation [Schure et al., 1985].

Les phases minérales cristallines contenues dans les cendres volantes varient suivant la nature silico-alumineuse ou calcique des matières. En ce qui concerne les cendres volantes à faible teneur en calcium, quatre phases cristallines sont couramment identifiées en DRX : le quartz, la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) [Lohtia et Joshi, 1996]. Les cendres volantes riches en CaO intègrent, en plus de ces quatre phases cristallines, le calcium sous forme de silicates et aluminates de calcium (C_2S et CA notamment), d'alumino-silicates de calcium (C_2AS), de sulfates de calcium (CS, CSH_2) ou de ferrite (C_2F). L'oxyde de calcium peut également se trouver sous forme non combinée (CaO), au même titre que l'oxyde de magnésium (périclase MgO) [Ghosh, 2003].

ii. Propriétés du constituant

La sphéricité des cendres volantes et la faible rugosité de surface des particules conduisent à une demande en eau généralement réduite pour les ciments incorporant ce type de constituant par rapport au ciment équivalent sans substitution. L'ouvrabilité des bétons et mortiers est donc améliorée par l'incorporation de cendres volantes [Von Berg et Kukko, 1991]. La réaction de pouzzolanité entre les cendres volantes alumino-silicatées et la portlandite démontre une cinétique relativement lente. Ainsi, la chaleur générée lors de l'hydratation du ciment est réduite, d'où des risques plus limités de fissuration lors du refroidissement du béton. En lien avec le dégagement de chaleur diminué par rapport au ciment n'intégrant pas de cendre volante, les temps de prise initiaux et finaux sont généralement allongés avec l'ajout de cendre siliceuse [Siddique et Khan, 2011]. Concernant les performances mécaniques à l'état durci, en lien avec ce qui a été décrit précédemment, la montée en résistance en ajoutant des cendres volantes est généralement plus lente. Toutefois, à long terme (au-delà de 28 jours), des résistances équivalentes à celles présentées par un ciment n'incorporant pas d'ajout pouzzolanique peuvent être observées. Par ailleurs, l'introduction de cendres volantes engendre généralement une réduction de la porosité, d'où des propriétés de durabilité pouvant être améliorées, la circulation des fluides étant alors réduite.

c. Laitiers granulés de hauts-fourneaux

i. Origine et caractéristiques

Les laitiers granulés de hauts-fourneaux constituent un coproduit de l'industrie sidérurgique. La production d'acier a pour étape essentielle le traitement thermique du minerai de fer à des températures comprises entre 1350 et 1550 $^\circ\text{C}$. Lors de cette étape, deux phases liquides non-miscibles sont formées. D'une part, le fer fondu et d'autre part le laitier, liquide résultant de la réaction du calcaire avec les impuretés silico-alumineuses du minerai de fer et des cendres de coke. Un refroidissement lent du laitier liquide conduit à une solution solide cristalline nommée méllilite (gehlénite C_2AS et akermanite M_2AS) et non réactive. Des techniques par trempe à

l'eau du laitier fondu ont été développées afin de figer le matériau sous la forme d'une phase non (ou peu) cristallisée. Au contact de l'eau, le laitier forme des granules qui devront ensuite être broyées puis ajoutées au clinker industriel dans la formulation de ciment composé. La production de laitiers granulés de hauts-fourneaux lors du procédé sidérurgique est schématisée en figure 1-16.

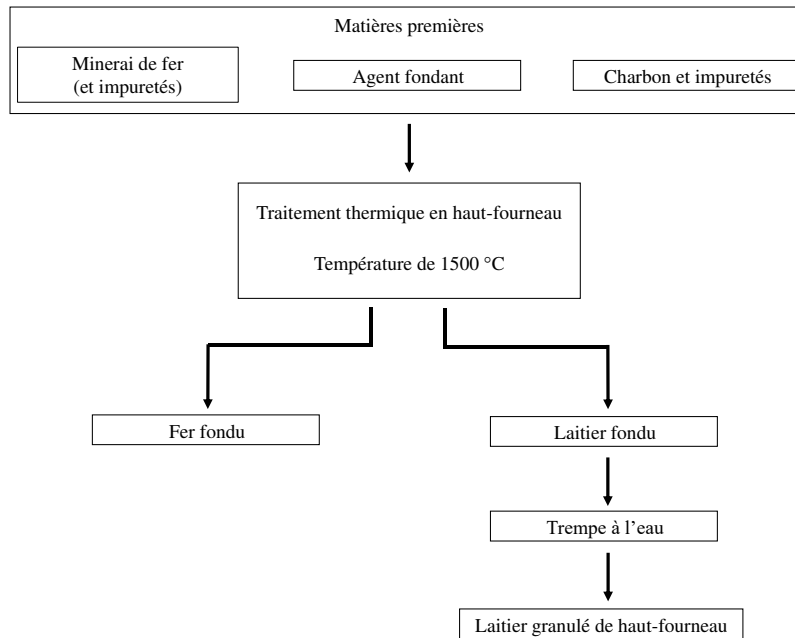


Figure 1-16 : Représentation schématique de la production de laitier de hauts-fourneaux

Du fait des teneurs en CaO , SiO_2 et Al_2O_3 et de l'état amorphe du laitier, ce matériau est réputé pour détenir des propriétés hydrauliques latentes [Snellings et al., 2012]. Cela distingue ce constituant usuel des cendres volantes et fumées de silice exposées précédemment et considérées comme purement pouzzolaniques. Du fait du mode de refroidissement par trempe à l'eau, le laitier granulé de hauts fourneaux est très largement composé de verre amorphe (entre 85 et 90 %) [Siddique et Khan, 2011]. Des traces de phases cristallines peuvent donc être observées telles que la solution solide de méllillite.

ii. Propriétés du constituant

En ce qui concerne les laitiers de hauts-fourneaux, une étape préalable de broyage est nécessaire afin d'atteindre une finesse acceptable pour une utilisation comme constituant du ciment. Les propriétés des laitiers seront donc éminemment dépendantes de la taille des particules obtenue par l'opération de broyage. Toutefois, pour l'état frais, il est couramment observé une amélioration de l'ouvrabilité par l'ajout de laitier. Les variations dans la demande en eau peuvent toutefois être sensibles en fonction de la rugosité de surface des particules issues du broyage. En ce qui concerne les temps de prise, ils augmentent avec le teneur en laitier du ciment. Cette propriété tient à la réactivité hydraulique plus faible des laitiers comparativement au clinker substitué. En conséquence, les résistances en compression observées aux jeunes âges sont d'autant plus diminuées que le pourcentage massique en laitier de hauts fourneaux est important [Özbay et al., 2016]. Il est généralement nécessaire de prolonger les temps de cure après 28 jours pour atteindre des résistances en compression équivalentes à celles du matériau sans laitier granulé. L'un des principaux avantages des laitiers de hauts-fourneaux est, comme pour les deux matériaux précédemment exposés, une amélioration de la durabilité des bétons. La porosité est modifiée, d'où une perméabilité et un transfert réduit des espèces délétères, tels que les ions chlorures. Les réactions d'hydratation mettant en jeu les laitiers de hauts-fourneaux

sont moins exothermiques que celles liées à l'hydratation du clinker Portland. L'utilisation de ce composé peut donc assurer un abaissement et une maîtrise des chaleurs d'hydratation, d'où une limitation des risques de fissuration lors du refroidissement.

d. Argiles calcinées

i. Définitions et origines

• Définitions

Le terme « argile » est utilisé par plusieurs disciplines, depuis les céramistes jusqu'aux agronomes, en passant par les cimentiers, les pédologues et les géotechniciens. Selon Wilson, il peut être vu sous trois angles différents [Wilson, 2013] :

1. Fraction granulométrique : particules de diamètre inférieur à 4 μm selon l'échelle dite de Udden-Wentworth fondée sur les travaux de Udden [1914] et Wentworth [1922]. Suivant les auteurs et le domaine d'application, la limite haute de la classe granulométrique des argiles peut être abaissée à 2 μm [Murray, 2006] ;
2. Matériau (roche argileuse) ;
3. Minéraux.

Suivant la discipline, une ou plusieurs de ces composantes peuvent être prises en compte. Toutefois, il est nécessaire de garder à l'esprit que ces notions ne peuvent être séparées les unes des autres. A titre d'exemple, les composantes notées 2 et 3 convergent dans le sens où une roche argileuse est composée principalement de minéraux argileux.

Malgré ces différentes approches, deux définitions proposées par Guggenheim et Martin [1995] sont aujourd'hui couramment admises par la communauté scientifique, l'une pour le mot « argile », l'autre pour le terme « minéraux argileux ». Une argile y est définie comme « un matériau principalement composé de minéraux finement divisés, généralement plastique pour une teneur en eau adéquate et qui durcit après séchage ou traitement thermique ». Les minéraux contenus dans les argiles sont principalement des phyllosilicates en association avec des minéraux accessoires, d'où la seconde définition suggérée par Guggenheim et Martin : le terme « minéraux argileux » désigne les « minéraux de type phyllosilicates et les autres minéraux conférant à l'argile sa plasticité, avec un durcissement lors d'opérations de séchage ou de traitements thermiques ».

• Origines

Trois origines sont envisagées pour les argiles [Rautureau et al., 2004] :

- Par transformation physico-chimique de matériaux géologiques originels
- Par néo-formation : précipitation d'ions en solution
- Par héritage : les argiles ne sont pas formées in situ mais résultent d'un transport par l'eau ou par le vent depuis les zones dans lesquelles elles sont apparues. C'est typiquement le cas des argiles présentes dans les sédiments de barrage.

ii. Structures des argiles

L'identification des espèces argileuses passe par l'étude de leur structure cristallographique. Les argiles sont caractérisées par une structure en feuillets, avec des empilements planaires comprenant des couches tétraédriques et octaédriques, notées respectivement T et O. Les tétraèdres sont constitués d'un atome de silicium entouré par quatre atomes d'oxygène, d'où une coordinence IV. Chaque tétraèdre est lié à trois autres grâce à un partage d'atomes d'oxygène. Les bases des tétraèdres se situent alors sur un même plan et le réseau prend la forme de cavités hexagonales jointives. L'épaisseur d'une unité de tétraèdres est de 4,93 Å [Grim, 1953]. L'organisation d'une couche T est donnée dans la figure 1-17.

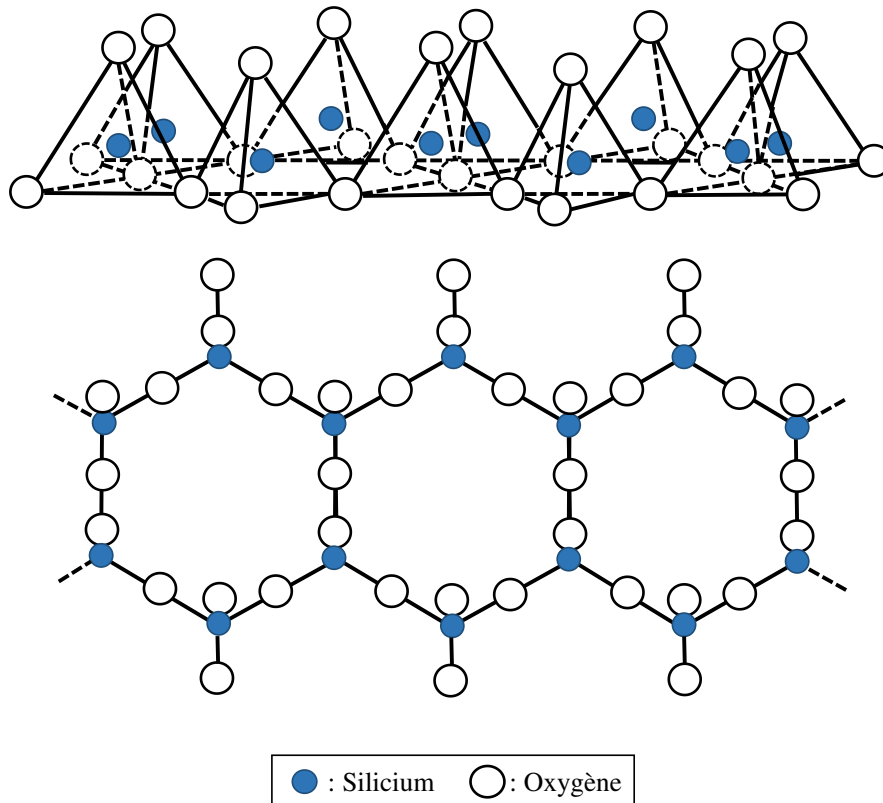


Figure 1-17 : Représentation schématique d'une couche tétraédrique organisée en réseau hexagonal (adapté de [Grim, 1953])

Une couche O est quant à elle composée d'unités octaédriques jointives au centre desquelles est positionné un cation, fréquemment Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Toutefois, d'autres cations tels que Li^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ou Ti^{4+} ont également pu être observés en substitution des espèces chimiques les plus courantes [Brigatti et al., 2006]. Les sommets des octaèdres sont occupés par des groupements hydroxyles OH ou des atomes d'oxygène O. L'épaisseur d'une couche octaédrique est de 5,05 Å. La structure tridimensionnelle d'une couche octaédrique est présentée en figure 1-18. Suivant la charge du cation présent dans l'octaèdre, les couches peuvent être qualifiées de dioctaédriques (cation trivalent) ou trioctaédriques (cation divalent). La présence d'un cation trivalent tel que Al^{3+} engendre, par compensation de charge, la présence de lacunes au sein du réseau d'octaèdres. À l'inverse, pour des structures dites trioctaédriques, l'ensemble des octaèdres est occupé par des cations.

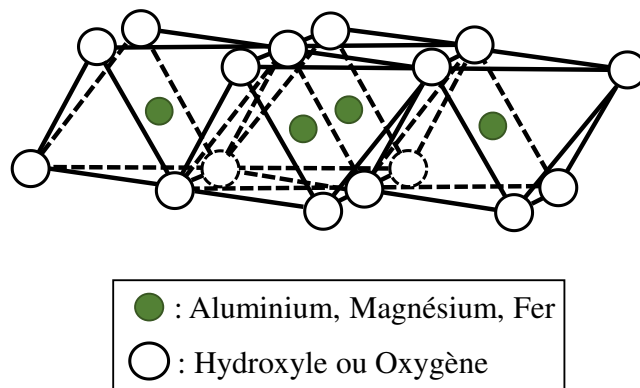


Figure 1-18 : Représentation schématique d'une couche octaédrique (adapté de [Grim, 1953])

Les unités élémentaires T et O sont associées suivant différents motifs ou « feuillets » :

- Le feuillet TO, aussi noté 1:1, correspond à une association d'une couche T avec une couche O, la liaison étant permise par le partage d'atomes d'oxygène apicaux des tétraèdres.
- Le feuillet TOT, aussi noté 2:1, soit l'assemblage d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques.
- La structure TOTO', aussi notée 2:1:1 : le feuillet « sandwich » TOT est identique à celui décrit précédemment. Toutefois, une couche supplémentaire octaédrique est présente et individualisée. Elle est couramment nommée couche « brucitique » en référence à sa structure analogue à la brucite (hydroxyde de magnésium). La couche O' est formée d'octaèdres au centre desquels sont généralement situés les cations Mg^{2+} ou Fe^{2+} .

L'espace séparant deux feuillets successifs est qualifié d'espace interfoliaire. La répétition [feuillet – espace interfoliaire], aussi appelée « distance basale » présente une taille caractéristique pour chacun des minéraux argileux (d_{001}). Outre le nombre et le type de couches présentes, la présence d'ions et de molécules d'eau dans la zone interfoliaire influence la distance basale [feuillet – espace interfoliaire]. Ces organisations structurales permettent la définition des espèces de minéraux argileux. L'organisation se fait comme suit :

- 1:1 sans molécule d'eau interfoliaire : Kaolinite ;
- 1:1 avec molécule d'eau interfoliaire : Halloysite ;
- 2:1 sans interfoliaire : Talc et pyrophyllite ;
- 2:1 avec cation interfoliaire : Illite ;
- 2:1 avec cation hydraté interfoliaire : Smectites et vermiculites ;
- 2:1:1 : Chlorites.

Une représentation schématique des différentes structures exposées ainsi que les épaisseurs correspondantes sont données en figure 1-19.

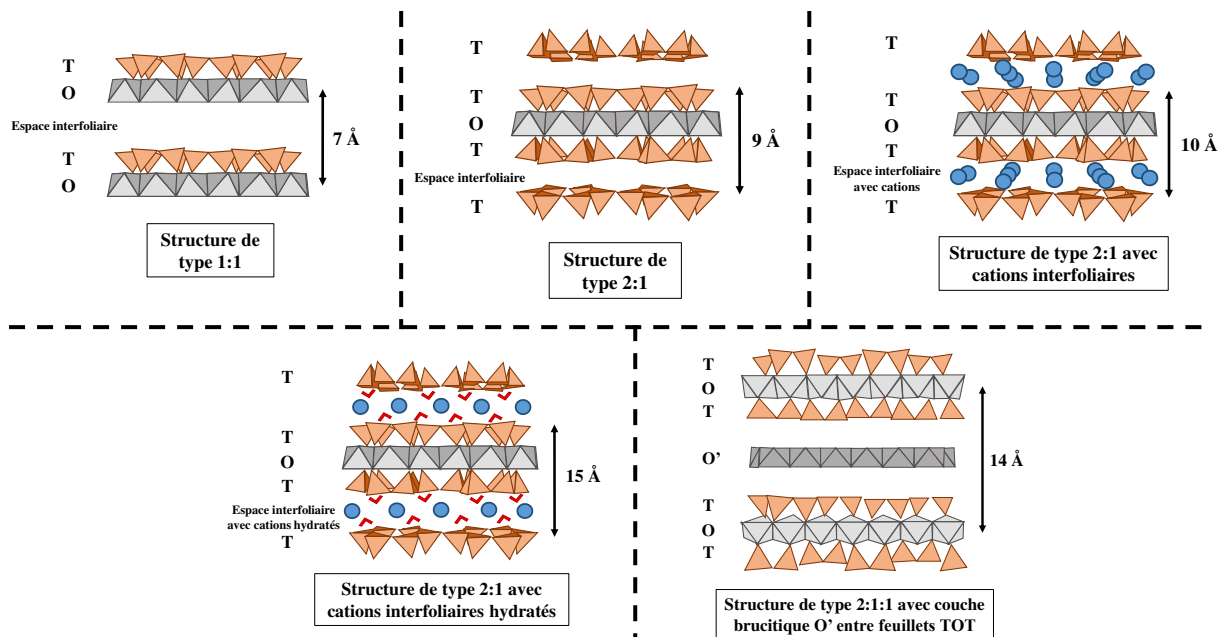


Figure 1-19 : Arrangements foliaires des argiles et distances basales correspondantes (adapté de [Brigatti et al., 2006])

iii. Description des espèces argileuses les plus couramment observées dans les sédiments fins de barrage

Une attention particulière est à présent portée sur les espèces argileuses les plus couramment rencontrées dans les sédiments de barrage que sont les illites, les chlorites, les kaolinites, les smectites et les vermiculites.

- Illites

La classe des illites présente une structure de base composée d'une couche octaédrique prise en « sandwich » entre deux couches tétraédriques avec la présence de cations K^+ dans l'espace interfoliaire parfois remplacés par Ca^{2+} , Mg^{2+} ou H^+ . La distance basale est stable à 10 Å. Les illites ont une structure très proche des micas que sont la muscovite (dioctaédrique de formule structurale $(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$) et la biotite (trioctaédrique de formule structurale $(OH)_4K_2(Si_6Al_2)(Mg\cdot Fe)_6O_{20}$). Ces micas bien cristallisés présentent toutefois un certain nombre de différences par rapport aux illites. Une première variation importante est le plus faible taux de substitution de Si^{4+} par Al^{3+} pour les illites ($1/6^{ème}$) par rapport aux micas ($1/4$). Cela conduit à un rapport silice / alumine plus élevé et une balance négative des charges électriques plus réduites pour les illites. En conséquence, les cations de compensation (K^+) en interfoliaire sont en nombre plus réduit. Par ailleurs, les particules illitiques sont généralement de tailles plus faibles que les particules micacées. Enfin, l'empilement des couches et feuillets est plus aléatoire dans le cas des illites.

- Chlorites

Les espèces argileuses de la famille des chlorites présentent une structure de type T-O-T-O'. Il y a donc une alternance entre les couches de type mica T-O-T de formule générale $(OH)_4(SiAl)_8(Mg\cdot Fe)_6O_{20}$ et les couches octaédriques de type brucite O' ayant pour écriture générique $(Mg\cdot Al)_6(OH)_{12}$. De la même façon que pour les micas, les substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} au niveau des sites tétraédriques conduisent à des charges électriques négatives pour le feuillet 2:1. Elles sont en règle générale compensées par la couche brucitique (remplacement de Mg^{2+} par des ions trivalents dont Al^{3+}). La distance basale associée aux chlorites est de 14 Å. Au sein de la famille des chlorites, des ramifications existent en fonction des natures dominantes tri ou dioctaédriques des feuillets mica et de la structure brucitique.

- Kaolinites

La structure de base de la kaolinite est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Deux tiers des octaèdres étant occupés par un atome d'aluminium, il s'agit d'une argile dioctaédrique. En l'absence d'ion et de molécule d'eau dans l'espace interfoliaire, la structure fondamentale T-O de la kaolinite présente une épaisseur de 7,13 Å [Murray, 2006]. La kaolinite a pour formule structurale $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, d'où des pourcentages massiques en SiO_2 et Al_2O_3 respectivement de 46,5 et 39,5 %. On comprend que 8 groupements hydroxydes entourent les atomes d'aluminium dans la structure des octaèdres : il s'agit de « l'eau de constitution ». Un traitement thermique entre 530 et 590 °C conduit à une réaction de déshydroxylation, d'où la formation de métakaolinite ($Al_2O_3,2SiO_2$) et le départ de 2 molécules d'eau [Földvári, 2011]. Les charges au sein de l'unité structurale de la kaolinite sont compensées : la structure est théoriquement neutre d'un point de vue électrique [Grim, 1953]. La kaolinite est principalement formée par une altération chimique (hydrolyse partielle) de minéraux contenus dans les roches acides tels que les feldspaths présents dans le granite.

- Smectites

Le groupe des smectites présente un assemblage de couches sous la forme de feuillets T-O-T semblables à ceux décrits précédemment. Comme pour les chlorites et les illites, il sera possible de distinguer des smectites dioctaédriques et trioctaédriques en fonction de la nature des cations

contenus dans les couches octaédriques. Du fait de substitutions très nombreuses, aussi bien dans les couches tétraédriques qu'octaédriques, des déséquilibres électriques se créent, compensés par la présence de cations généralement divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) ou monovalents (K^+ et Na^+) en interfoliaire. La caractéristique majeure des smectites est que cet espace, en complément des cations, contient des molécules d'eau en nombre variable. La nature des cations et le nombre de couches de molécules d' H_2O (1 à 4) conduit à une épaisseur de l'espace interfoliaire et une distance basale très variables (12 à 16 Å). Les variations dimensionnelles dues à la capacité à absorber de l'eau conduisent à qualifier les argiles de la famille des smectites de « gonflantes ». Suivant les remplacements cationiques, des appellations nombreuses, outre le terme de « smectites », existent. Le terme de « montmorillonite » couramment utilisé correspond par exemple au cas spécifique des smectites dioctaédriques au sein desquelles Mg^{2+} remplace Al^{3+} au centre des tétraèdres. Le déficit de charge est alors compensé par la présence de Ca^{2+} ou Na^+ en interfoliaire. La taille généralement très petite des particules de la famille des smectites peut, souvent, rendre difficile leur analyse.

- Vermiculites

La dernière famille d'argiles couramment identifiées dans les sédiments de barrage est celle des vermiculites. L'unité de base est de type 2:1, souvent trioctaédriques. De façon similaire aux smectites, des molécules d'eau sont présentes dans l'espace interfoliaire. Le nombre de couches de molécules d'eau est de 2. Les substitutions au niveau des tétraèdres de Si^{4+} par Al^{3+} sont nombreuses, d'où l'apparition de charges négatives compensées par des ions échangeables en interfoliaire. La structure des vermiculites se rapproche donc fortement de ce qui a été décrit pour les smectites. Les principales différences proviennent de la charge négative plus importante et de la capacité d'expansion limitée à l'épaisseur de deux molécules d'eau pour les vermiculites. La distance basale est d'environ 14 Å, pouvant conduire à des confusions dans l'analyse des pics (001) en diffraction des rayons X avec les argiles de la famille des chlorites.

iv. Effet de la calcination sur les caractéristiques des argiles et la réactivité pouzzolanique

Comme indiqué dans la sous-section (ii) relative aux structures des argiles, ces dernières varient suivant la nature de l'argile considérée. En conséquence, les modifications structurales induites par le traitement thermique seront différentes. Dès lors, il apparaît pertinent d'étudier l'effet conjugué de la nature de l'argile et de la température de calcination utilisée sur la réactivité pouzzolanique du matériau traité thermiquement. Dans le tableau 1-6, sont regroupées des références bibliographiques visant à l'optimisation de la température de calcination en fonction de la nature de l'argile. La partie supérieure du tableau concerne des traitements thermiques sur des argiles relativement pures tandis que la partie inférieure se rapporte à des mélanges argileux.

En synthèse au tableau 1-6, plusieurs points peuvent être soulignés :

- La kaolinite apparaît comme l'espèce argileuse la plus susceptible d'acquérir une réactivité pouzzolanique suite à une opération de calcination. Cela est vrai même lorsque les teneurs en ce minéral sont faibles, autour de 20 %.
- Selon les auteurs, la réactivité de l'illite est décrite comme nulle à modérée. Un point de convergence est toutefois que la calcination doit se faire à température assez élevée (900 à 950 °C).
- Enfin, en ce qui concerne la montmorillonite, la réactivité de cette espèce argileuse semble dépendante des espèces chimiques en interfoliaire. Des montmorillonites calciques calcinées sont en effet présentées comme plus réactives que des montmorillonites sodiques.

Tableau 1-6 : Récapitulatif bibliographique de la réactivité pouzzolanique des argiles calcinées en fonction du type d'argile et du traitement thermique

Référence	Nature(s) argileuse(s)	Phase(s) minérale(s) non argileuse(s) complémentaire(s)	Température(s) testée(s) (°C)	Optimum de calcination (°C)	Niveau de réactivité à l'optimum
[Fernandez et al., 2011]	Kaolinite		600, 800	Aucune différence	Elevée
[Fernandez et al., 2011]	Illite		600, 800	Aucune différence	Null
[Fernandez et al., 2011]	Montmorillonite		600, 800	600	Faible à modérée
[He et al., 1994]	Kaolinite (82 %)	Muscovite (12 %), quartz (3,8 %) et feldspath potassique (microcline – 2,3 %)	550, 650, 800, 950	650	Elevée
[He et al., 1995a]	Illite (83 %)	Feldspath potassique (14 %), quartz (4 %) et calcite (1 %)	650, 790, 930	930	Faible à modérée
[He et al., 1995b]	Kaolinite	-	550, 650, 800, 950	650	Elevée
	Illite	-	650, 790, 930	930	Faible
	Montmorillonite calcique	-	730, 830, 930	830	Moyenne
	Montmorillonite sodique	-	730, 830, 930	830	Faible
	Interstratifié mica / smectite	-	560, 830, 960	960	Faible
	Sepiolite	-	370, 560, 830	830	Faible
[Ambroise et al., 1985]	Sols tropicaux contenant entre 33 et 49 % de kaolinite	Quartz et oxyde de fer	750	-	Elevée
[Ambroise et al., 1985]	Latérite contenant 55 % de kaolinite	Quartz et oxyde de fer	750	-	Elevée
[Ambroise et al., 1985]	Argile naturelle impure contenant 30 % de kaolinite et 30 % d'illite	Quartz	750	-	Faible
[Ambroise et al., 1985]	Argile naturelle impure contenant 40 % de montmorillonite et 5 % d'illite.	Quartz et calcite	750	-	Faible
[Alujas et al., 2015]	40 % Kaolinite et 40 % minéraux argileux de type 2:1 (Montmorillonite et illite)	Quartz, albite et hydroxydes de fer	600, 800, 925	800	Elevée
[Lemma et al., 2015]	Illite majoritaire en association à chlorite et/ou kaolinite et/ou muscovite		300, 600, 950	950	Moyenne à élevée (selon % Kaolinite)
	Kaolinite (98 %)	Quartz et anatase	700	-	Elevée
	Kaolinite (65 %)	Quartz et anatase	700	-	Elevée
	Kaolinite (56 %)	Quartz et anatase	700	-	Elevée
[Tironi et al., 2013]	Kaolinite (44 %)	Quartz et anatase	700	-	Elevée
	Kaolinite (19 %)	Quartz, illite, orthoclase, anorthite et anatase	700	-	Modérée
	Bentonite contenant 54 % de montmorillonite	Quartz, cristobalite, feldspaths et anatase	700	-	Elevée
	Bentonite contenant 59 % de montmorillonite	Quartz et anatase	700	-	Elevée
[Mohammed et al., 2016]	Illite/Muscovite et Chlorite (total des phyllosilicates de		500, 600, 700, 800, 1000	700	Elevé

D. Avantages environnementaux des constituants principaux autres que le clinker dans la production de ciments

L'utilisation de constituants pouzzolaniques dans la formulation de ciments Portland composés (CEM II), en particulier d'argiles calcinées, conduit à une réduction du pourcentage massique en clinker par effet de substitution. Cela présente des avantages environnementaux divers. Premièrement, si le constituant autre que le clinker est un déchet ou un coproduit industriel, cette utilisation en ciment composé constitue une voie de valorisation matière et permet de limiter les prélèvements de matières premières usuelles. Deuxièmement, la production de clinker, du fait des réactions chimiques de décomposition des carbonates et de l'alimentation en combustibles des fours, est génératrice de gaz à effet de serre, notamment de dioxyde de carbone. Les émissions de CO₂ résultant de la fabrication de clinker sont évaluées entre 0,84 et 1,15 kg CO₂ par kg de clinker [Damtoft et al., 2008]. Plusieurs travaux de recherche, fondés sur la méthodologie de l'analyse de cycle de vie, montrent que les quantités de CO₂ émises sont effectivement réduites par l'introduction de composés en substitution de clinker. C'est le cas notamment de l'étude conduite par Feiz et al. [2015] sur des ciments industriels allemands. Trois formulations sont prises en compte :

- une formulation de type CEM I
- une formulation CEM III introduisant 45 % de laitier granulé de haut-fourneau
- une seconde formulation CEM III incorporant 70 % de laitier granulé de haut fourneau.

Les auteurs démontrent que la quantité de CO₂ émise par tonne de ciment passe de 779 à 452 kg lorsque le taux de remplacement par du laitier est de 45 % et 265 kg avec un taux de remplacement de 70 %.

Pour les raisons environnementales exposées dans la sous-section (II. D.), la valorisation de déchets en tant que matières premières alternatives dans l'industrie cimentière a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Pour chacune des voies envisagées (mélange pour la fabrication de clinker et constituant pouzzolanique en ciment Portland composé), les matériaux alternatifs utilisés dans la littérature sont présentés, en insistant plus longuement sur les réutilisations de sédiments fins.

III. Substitution aux matières premières du cru cimentier

A. Matériaux alternatifs usuels

Les déchets utilisés comme matières premières alternatives dans l'élaboration de cru cimentier sont inventoriés dans cette section et regroupés par secteurs d'activité à l'origine des déchets. Les quatre secteurs économiques les plus investigués sont : le bâtiment (construction et déconstruction), les industries sidérurgiques et métallurgiques, les activités extractives et enfin les services à la collectivité.

a. Déchets du bâtiment

Plusieurs déchets du bâtiment ont été investigués. La réutilisation de béton cellulaire peut notamment être citée [Schoon et al., 2013]. Ce matériau alternatif est perçu comme une source potentielle de SiO₂. Toutefois, les auteurs mettent en garde quant au porteur minéralogique (quartz) sur son aptitude au broyage et à la cuisson. Un deuxième composé est étudié par ces mêmes auteurs sont les fibrociments [Schoon et al., 2012]. Ces déchets sont décrits comme pertinents dans le sens où la qualité du clinker et les besoins énergétiques du procédé ne sont pas modifiés. Toutefois, la fraction organique du déchet requiert un traitement thermique approprié. Les particules fines des bétons de déconstruction se retrouvent également réutilisées par plusieurs auteurs en tant que source d'oxydes majoritaires, les apports dépendant de la

composition du béton (type de granulats et de ciment) [De Schepper et al., 2013 ; Marroccoli et al., 2016]. En France, le projet national Recybéton a notamment permis de montrer la faisabilité de la substitution de matières premières traditionnellement prélevées en carrières par des sables de déconstruction. En cherchant à maximiser le taux d'incorporation à l'échelle du laboratoire, tout en conservant des paramètres LSF, MS et AF satisfaisants, les pourcentages de substitution se situent entre 11 et 52 %. Ils dépendent majoritairement de la teneur en CaO de la matière première de remplacement. Les clinkers produits ont qualitativement les caractéristiques d'un clinker bien que le rapport C_3S/C_2S soit plus faible, expliqué notamment par l'aptitude à la cuisson plus faible du quartz apporté par le matériau alternatif [Diliberto et al., 2017]. Outre les bétons et dérivés de ciment, les déchets de terre cuite de l'industrie du bâtiment ont également montré leur aptitude à la substitution dans la littérature [Puertas et al., 2008 ; Puertas et al., 2010].

b. Industries sidérurgiques et métallurgiques

Plusieurs travaux de valorisation matière de déchets des industries sidérurgiques et métallurgiques ont été identifiés : boues de galvanisation [Espinosa et Tenório, 2000], boues de phosphatation [Caponero et Tenório, 2000], crasses noires d'aluminium [Tsakridis et al., 2014], laitiers de four à arc électrique utilisés dans la production d'acier [Bernardo et al., 2007] et laitiers issus de techniques de métallurgie en poche dans la fabrication d'aciers inoxydables [Iacobescu et al., 2016]. Les propriétés des clinkers Portland produits n'étant pas modifiées, l'ensemble de ces déchets industriels a démontré son potentiel en valorisation. Toutefois, les teneurs souvent élevées en oxydes métalliques (Fe et Al) et la présence fréquente d'éléments étrangers en quantités non négligeables (alcalins et métaux lourds notamment) sont susceptibles de conduire à des limitations quant à leurs taux d'introduction. Les équilibres thermodynamiques peuvent être altérés. Les espèces métalliques conduisent par ailleurs à un certain nombre de modifications des propriétés des clinkers. Le plomb et le zinc ont par exemple des effets délétères sur les cinétiques d'hydratation, ce qui affecte la prise et le développement des résistances mécaniques [Bhatty, 1995]. Plusieurs de ces matériaux sont considérés comme des déchets dangereux au titre des réglementations en vigueur, du fait des teneurs en métaux lourds. Les espèces métalliques peuvent entrer dans la composition des phases du clinker par substitutions ioniques et induire des altérations des propriétés du clinker, dont la prise.

c. Déchets issus des activités extractives

Les prélèvements et premiers traitements de ressources géologiques génèrent des déchets et coproduits à même d'être valorisés comme matières premières dans la production de clinker industriel. Parmi ces matériaux peuvent notamment être cités les particules fines de carrières et les rebuts. Andrade et al. [2010] décrivent l'exploitation de roches basaltiques destinées à la production de granulats. Les fines et les rebuts présentent des teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 qui permettent aux auteurs de synthétiser des clinkers de bonne qualité en substituant 50 % de l'argile par des déchets basaltiques. L'utilisation de ressources basaltiques comme porteur silico-alumineux alternatif mérite d'être investiguée, en particulier pour des régions du globe pauvres en argiles [Hassaan, 2001]. La fraction non exploitable du charbon (gangue stérile) constitue également un gisement de matière riche en alumine, silice et oxyde de fer, pouvant être utilisée jusqu'à 19,5 %, en remplacement du porteur silico-alumineux argileux traditionnel, comme démontré par Belkheiri [2016].

d. Déchets produits par la collectivité

La société, du fait de la consommation d'eau potable et la production de déchets, génère des boues, suite au traitement de l'eau, ainsi que des mâchefers et cendres volantes lorsque les déchets solides sont incinérés. Ces matières ont fait l'objet d'investigations pour une utilisation

comme matière première au clinker. Concernant les boues issues du traitement de l'eau, Yen et al. [2011] démontrent la possibilité de les co-valoriser avec des résidus issus de la découpe de marbre, d'où un taux de substitution de matières premières « traditionnelles » supérieur à 60 %. Selon la même idée, Lin et Lin [2005] valorisèrent dans le cru cimentier deux boues issues du traitement de l'eau, préalablement calcinées, en association avec des déchets de l'industrie métallurgique. L'objectif principal des auteurs était de démontrer que les caractéristiques des clinkers et des ciments hydratés étaient identiques entre un cru « classique » et un cru incorporant plusieurs matières premières alternatives.

En ce qui concerne les cendres obtenues après incinération d'ordures ménagères, différentes références bibliographiques peuvent également être citées. Pan et al. [2008] montrent la possibilité de valoriser à la fois les cendres volantes et les mâchefers en cru cimentier en précisant que les teneurs en chlorures peuvent constituer un frein à leur utilisation si aucun traitement préalable du matériau n'est effectué. Les propriétés des clinkers et des ciments Portland hydratés ne sont, dans cette étude, pas affectées par l'utilisation de matières premières alternatives. Lam et al. [2011] confirment ensuite la nécessité de prendre en compte les éléments mineurs que sont le chlore et le phosphore dans les synthèses de clinker avec des matériaux alternatifs. Dans le cas de cendres volantes et mâchefers d'incinération, au-delà de 6 % d'introduction, les réactions sont grandement affectées, avec notamment un impact sur le rapport alite/bélite. Saikia et al. [2007] utilisent quant à eux seulement des cendres volantes d'incinérateur. Ils confirmèrent également qu'un prétraitement de lavage des matériaux amenant à un pourcentage massique en Cl inférieur à 1 % peut être bénéfique.

Pour compléter et finaliser cette section, nous pouvons ajouter que d'autres matières premières alternatives ont été incorporées avec succès dans le cru cimentier : des déchets provenant des industries papetière [Buruberry, 2015] et sucrière [Li et al., 2014], du verre broyé [Chen et al., 2002] et des munitions usagées [Kolovos, 2006]. En somme, un large panel de matières alternatives a fait l'objet de recherches scientifiques pour une utilisation en mélange de matières premières pour la fabrication de clinker. Les auteurs ont pu mettre en évidence un certain nombre de points importants à considérer : la composition chimique en éléments majeurs, l'influence des éléments mineurs contenus dans les matières à valoriser sur les réactions de clinkérisation et les minéraux porteurs d'oxydes.

La sous-section (B) qui suit s'intéresse spécifiquement à la valorisation matière de sédiments fins dans le cru cimentier.

B. Sédiments fins issus de dragage

Plusieurs essais d'utilisation de sédiments fins dans la production de clinker à l'échelle du laboratoire et, dans un cas aux USA, à celle du pilote industriel, ont été détectés dans la littérature. Ils concernent à la fois des sédiments marins et fluviaux (extraits de voies navigables ou de barrages).

a. Sédiments marins

Concernant les sédiments marins, les travaux de valorisation de déblais issus du port de New-York/New-Jersey au début des années 2000 peuvent être cités [Dalton et al., 2004 ; Weimer et al., 2003]. Les sédiments ont été séchés à 60 °C. Les agrégats formés lors de l'étape de dessiccation ont ensuite été broyés. Seule la fraction granulométrique inférieure à 300 µm est conservée par les auteurs, d'où une élimination des débris coquillers et d'une partie de la fraction sableuse. Aucun pré-traitement d'élimination des chlorures n'est effectué, jugé trop coûteux par rapport à l'efficacité. Les compositions chimiques des trois prélèvements sédimentaires, notés A, B et C, sont présentées en tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Compositions chimiques en oxydes majeurs des sédiments marins issus du port de New-York / New-Jersey obtenues par fluorescence X (d'après [Weimer et al., 2003])

Sédiment	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl
A	9,6	56,1	11,2	8,4	5,3	2,2	1,4	3,1	2,7	1,8
B	7,1	62,0	11,2	8,0	4,8	1,9	1,4	2,4	1,1	0,9
C	5,2	67,2	8,9	7,0	5,4	1,9	1,0	2,4	1,0	0,8

Seul le sédiment noté A est utilisé dans la préparation de crus cimentiers. Six autres matières premières provenant de cimenterie sont intégrées au cru afin d'optimiser la composition. A l'échelle du laboratoire, quatre mélanges de matières premières sont proposés : un mélange témoin sans sédiment de dragage et trois moutures qui en incorporent avec des taux de substitution variables (1,49 %, 6,63 % et 12,30 %). Les phases usuelles du clinker sont identifiées par diffraction des rayons X et une semi-quantification est effectuée. Les teneurs en alite sont plus faibles qu'attendues, y compris pour le clinker témoin. Les auteurs donnent pour explication un refroidissement lent, sans trempe à l'air, du clinker, d'où une probable décomposition de C₃S. Deuxièmement, il est observé que la teneur en alite est d'autant plus faible que le taux de substitution par des sédiments est élevé. L'influence du porteur de SiO₂ est alors à prendre en compte. L'apport de sédiments au cru induit un accroissement de la fraction quartzeuse. Le SiO₂ provenant du quartz réagit plus difficilement avec la chaux : une meilleure combinaison avec CaO nécessiterait des temps de résidence dans le four plus long ou bien des températures de cuisson plus élevées.

Un intérêt fort des références [Dalton et al., 2004] et [Weimer et al., 2003] est la mise en application de la valorisation de fines de dragage à l'échelle du pilote industriel. Dans ce cas, un mélange contenant 6,65 % de sédiment B est utilisé. De nouveau, la teneur en alite est jugée faible. Une explication donnée par les auteurs est une non optimisation du cycle thermique avec une température maximale atteinte par le four de 1350 °C en-deçà des 1450 °C théoriquement nécessaires. Le clinker fabriqué lors de l'essai pilote est testé en compression sur mortiers après hydratation selon la norme ASTM C150. Comparativement à un ciment Portland commercial, les contraintes à la rupture sont plus faibles. Toutefois, après 28 jours de cure, les prescriptions de résistances mécaniques de la norme sont atteintes.

En conséquence, malgré des cycles thermiques non optimisés et un ajout de quartz diminuant l'aptitude à la cuisson du mélange, les auteurs parviennent à obtenir des clinkers Portland réactifs respectant les exigences de la norme américaine en vigueur.

b. Sédiments de voies navigables

Des essais en laboratoire ont également été conduits sur des matériaux fins prélevés dans une voie navigable, le canal de la Scarpe (région Hauts-de-France) par Aouad et al. [2012]. Les phases minérales détectées en DRX sont le quartz, la calcite et l'illite. Leur composition chimique en oxydes majeurs obtenue par ICP-AES est présentée dans le tableau 1-8.

Tableau 1-8 : Composition chimique en éléments majeurs du sédiment du Canal de la Scarpe (d'après [Aouad et al., 2012])

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Sédiment du canal de la Scarpe	55,51	6,52	3,29	5,77	0,63	1,81	0,59

D'un point de vue méthodologique, les sédiments sont mélangés à des oxydes complémentaires (CaO, Al₂O₃ et Fe₂O₃) vraisemblablement purs. Il peut donc être déduit que la totalité de la silice nécessaire à la clinkérisation est apportée au cru par le sédiment fluvial. Préalablement, les sédiments sont pré-traités avec une phase de séchage à 105 °C, un tri granulométrique afin

d'éliminer la fraction supérieure à 2 mm puis un broyage assurant l'obtention de particules de diamètres inférieurs à 100 μm . Grâce à l'utilisation des formules de Bogue et des modules cimentiers habituels (LSF, MS et AF), des crus contenant 39 % de sédiment sont préparés et traités thermiquement. Le cycle thermique consiste en un palier à 1450 °C d'une durée de 45 min suivi d'une trempe à l'air du clinker. Sa minéralogie et sa microstructure sont analysés en DRX et MEB-EDS tandis que la réactivité hydraulique du produit est caractérisée par calorimétrie isotherme, par observation MEB de pâtes cimentaires après 14 jours de cure et par essais de résistance mécanique en compression sur des éprouvettes cylindriques de pâte cimentaire. Ces échantillons durcis ont un rapport hauteur/diamètre (élancement) de 2 : 12 mm de hauteur pour 6 mm de diamètre. Les pâtes sont préparées avec un rapport E/C = 0,45 après des temps de cure compris entre 1 et 56 jours.

Les auteurs ont démontré que le clinker contenant des sédiments présentait les 4 phases majeures du clinker que sont C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . Sa réactivité est comparée à celle d'un ciment Portland commercial CEM I de classe 52,5 utilisé comme témoin. L'essai de calorimétrie isotherme montre une réactivité plus importante du ciment utilisant des déblais de dragage. Deux hypothèses permettant d'expliquer la meilleure réactivité du ciment alternatif sont formulées par les auteurs : d'une part, une finesse Blaine 13 % plus faible pour le ciment témoin et, d'autre part, l'incorporation d'éléments traces dans les structures minérales du clinker pouvant avoir une influence sur la réactivité hydraulique de ce dernier. Enfin, comme présenté en figure 1-20, les résultats de calorimétrie sont corrélés à de meilleures résistances mécaniques du liant à l'état hydraté quel que soit le temps de cure.

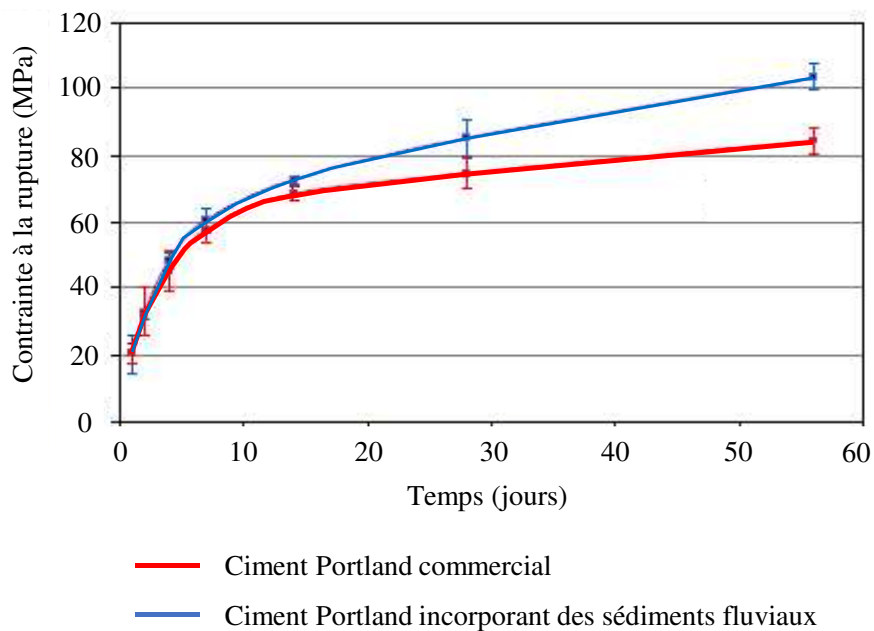


Figure 1-20 : Évolution des résistances en compression en fonction du temps de pâtes cimentaires utilisant du ciment Portland fabriqué avec des sédiments et du ciment Portland commercial (d'après [Aouad et al., 2012])

Les contraintes à la rupture après 28 jours sont environ 20 % plus élevées pour le ciment Portland introduisant des sédiments comparativement à la formulation commerciale témoin.

c. Sédiments de barrage

Deux références bibliographiques contenant des essais de préparation de clinkers Portland avec incorporation de sédiments de barrage peuvent être identifiées : les essais conduits avec des matériaux prélevés dans deux barrages de la région de Basilicate [Valenti et al., 2003] et les travaux de Anger et al. [2017] avec des déblais provenant de retenues hydroélectriques

françaises. Parallèlement à ces deux utilisations en formulation de clinker, un sédiment de barrage algérien a également étudié pour entrer dans la composition d'un ciment bélitique [Mazouzi et al., 2011].

i. Réutilisation de sédiments de réservoirs de la région de Basilicate [Valenti et al., 2003]

Cinq prélèvements de sédiments, notés A, B, C, D et E ont été étudiés par Valenti et al. [2003]. Ils proviennent de deux barrages du sud de l'Italie : San Giuliano (échantillons A, B et C) et Camastra (échantillons D et E). Les teneurs en éléments majeurs de chacun des matériaux sont données dans le tableau 1-9 ci-après. Préalablement, les sédiments ont subi une déshydratation par centrifugation.

Tableau 1-9 : Compositions chimiques en éléments majeurs des sédiments issus des retenues de San Giuliano et Camastra (d'après [Valenti et al., 2003])

Sédiment	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
A	12,23	58,89	7,49	2,60	12,51	1,01	0,00
B	13,08	58,85	7,04	2,50	14,06	0,81	0,00
C	10,01	64,92	5,85	2,19	11,17	0,70	0,03
D	13,20	50,57	14,58	7,07	8,93	1,33	0,06
E	12,82	50,38	14,32	7,88	8,22	1,63	0,03

Un mélange de référence est proposé contenant une argile (26,65 %) et un calcaire (73,25 %). Les auteurs proposent alors de substituer la totalité de l'argile par chacun des sédiments. Les taux d'introduction varient alors entre 26,95 et 28,00 %. Cinq crus intégrant des fines de dragage sont donc étudiés. Les travaux se concentrent sur l'aptitude à la cuisson des mélanges. Cela se fait par une évaluation de la teneur en chaux libre après des traitements thermiques à quatre températures de cuisson différentes : 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C et 1500 °C. Un indice de cuisabilité (Burnability Index – BI) est alors calculé suivant l'équation 1-24, les paramètres Y, Z, T et W désignant respectivement les teneurs en chaux libre à 1350, 1400, 1450 et 1500 °C.

$$BI = 3.73 \times \frac{(Y+Z+2T+3W)}{(\sqrt[4]{Y-W})} \quad \text{Équation 1-24}$$

Selon les auteurs, plus l'indice BI est faible, meilleure est la cuisabilité. La valeur maximale de 60 est définie : un mélange présentant un BI inférieur à cette valeur pourra être considéré comme un cru avec une aptitude à la cuisson satisfaisante. Les résultats de ces expérimentations montrent que les BI des mélanges dans lesquels des sédiments ont été introduits sont compris entre 29,58 et 50,87, ce qui est plus élevé que le mélange témoin (11,29). Néanmoins, ces valeurs demeurent inférieures à 60, d'où des essais jugés satisfaisants.

ii. Réutilisation de sédiments fins issus de retenues hydroélectriques françaises [Anger et al., 2017]

La thèse de Baptiste Anger conduite au centre de R&D d'EDF a permis la synthèse de clinkers Portland contenant trois sédiments, notés GAR, ISE et RHI. Ces essais ont été réalisés au laboratoire du LERM à Arles. Les compositions chimiques en éléments majeurs de ces trois déblais de dragage, obtenues par ICP-AES après fusion alcaline et reprise acide, sont présentées dans le tableau 1-10 qui suit.

Tableau 1-10 : Compositions chimiques en oxydes majoritaires des sédiments GAR, ISE et RHI provenant de retenues hydroélectriques françaises (d'après [Anger et al., 2017])

Sédiment	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
GAR	13,4	56,31	14,74	5,59	4,13	1,93	1,82	0,73	0,15
ISE	14,4	47,31	14,16	4,94	13,03	2,10	2,14	0,95	0,09
RHI	22,8	43,12	7,90	3,00	18,43	2,44	1,16	0,59	0,06

Pour chacun des sédiments, trois différents crus sont préparés en utilisant du calcaire de cimenterie ainsi que, pour une stratégie de formulation seulement, de la bauxite comme source d'alumine. Les trois logiques de préparation des crus fondées sur les modules cimentiers LSF, MH et MS, sont les suivantes :

- Une série de clinkers appelée K2 ayant pour cible un LSF = 99 utilisant le calcaire de cimenterie et un sédiment ;
- Une seconde série notée K3 optimisant le module silicique et le module hydraulique, en plus du LSF. Cela passe par un équilibrage chimique en alumine par la bauxite ;
- Enfin, une troisième série K'2 permettant de maximiser le taux d'introduction de sédiments tout en restant dans la limite des indices.

Un total de 9 clinkers a donc été fabriqué à l'échelle du laboratoire. Les matières premières subissent un pré-traitement afin d'obtenir les granulométries désirées. En ce qui concerne les matières issues de dragage, un écrêtage à 160 µm est effectué. Le refus au tamis de 160 microns est broyé de façon à passer cette maille. Les roches de carrière sont quant à elles broyées jusqu'à atteindre un passant à 125 µm de 100 %. Les matériaux sont traités à 1450 °C avec un palier de 15 min à la température maximale. La trempe à l'air se fait par un défournement à 1450 °C. Chacun des 9 clinkers est observé en microscopie optique sur section polie et est caractérisé en termes de chimie par ICP-AES et de minéralogie par analyse semi-quantitative des phases cristallines en présence par la méthode de Rietveld. Les compositions minéralogiques obtenues sont données dans le tableau 1-11 qui suit.

Tableau 1-11 : Compositions minéralogiques des clinkers incorporant des sédiments fins de barrage hydroélectrique par analyse semi-quantitative DRX (d'après [Anger et al., 2017])

	Série K2			Série K3			Série K'2		
	GAR	ISE	RHI	GAR	ISE	RHI	GAR	ISE	RHI
C₃S	55	59	65	55	53	44	56	58	57
C₂S	14	13	14	18	20	29	25	20	29
C₄AF	6	4	5	9	8	13	6	6	4
C₃A	10	13	8	15	17	13	12	13	10
CaO libre	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Corps amorphe	15	11	8	3	2	1	1	3	1

Quelle que soit la stratégie de formulation, les observations sur sections polies ainsi que les semi-quantifications Rietveld ont démontré que les clinkers produits pouvaient être qualifiés de Portland. Les pourcentages massiques en chacune des phases respectent les gammes de valeurs théoriquement acceptables tandis que la totalité de la chaux semble avoir été combinée. L'auteur a toutefois pu mettre en évidence l'importance des caractéristiques chimiques des sédiments utilisés en substitution d'argiles, notamment la teneur en CaO, sur le taux d'incorporation du déblai de dragage au cru. Enfin, il est indiqué que les teneurs en aluminates

de calcium des clinkers sont relativement élevées du fait des caractéristiques chimiques des sédiments bruts. C₃A étant sensible aux attaques, des réactions s'opérant notamment avec le soufre (formation d'ettringite secondaire et de thaumasite) et les chlorures (formation de sel de Friedel), il convient actuellement de limiter sa proportion dans les ciments Portland. Une proportion trop importante d'aluminate de calcium peut constituer un frein à l'utilisation des liants hydrauliques.

iii. Production d'un ciment bélitique contenant des sédiments de barrage algérien [Mazouzi et al., 2011]

Les travaux de Mazouzi et al. [2011], avec la fabrication d'un ciment bélitique (non Portland) par un procédé hydrothermal, peuvent être relevés. Comme son nom l'indique, la phase majoritaire du clinker bélitique est C₂S. Les LSF utilisés sont de l'ordre de 80-85 [Popescu et al., 2003], d'où des émissions réduites de CO₂ dues à la décarbonatation par rapport au clinker ordinaire. Les températures atteintes par le mélange afin de synthétiser la phase C₂S sont également diminuées par rapport à la cuisson d'un clinker industriel. L'enjeu réside dans la synthèse de phases C₂S réactives et développant suffisamment de résistance en compression une fois hydratées.

Dans l'étude proposée par Mazouzi et al. [2011], les déblais de dragage du barrage de Fergoug (Algérie) sont utilisés comme porteur de SiO₂ dans le cru tandis que de la chaux éteinte, déchet provenant d'une usine d'ensilage, permet l'apport en CaO. Les analyses DRX montrent la présence des phases cristallines quartz, calcite, gypse et de phyllosilicates (kaolinite et micas). La composition chimique en éléments majeurs du sédiment de barrage obtenue par XRF est donnée dans le tableau 1-12 qui suit.

Tableau 1-12 : Composition chimique en éléments majeurs des sédiments de la retenue de Fergoug (d'après [Mazouzi et al., 2011])

	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Sédiment du barrage de Fergoug	21,03	38,72	11,94	7,23	15,81	2,66	0,37

Le cru est préparé en mélangeant les deux matières premières alternatives (sédiment de barrage et résidu de chaux éteinte) de façon à obtenir un rapport CaO/SiO₂ = 2, soit le rapport massique de la phase C₂S. Le traitement hydrothermal consiste à placer ce cru dans une solution de KOH à 1 mol/L et à maintenir la suspension agitée pendant 4h à une température de 100 °C. Le mélange hydrothermal obtenu est ensuite traité thermiquement : cuisson en four à moufle à 1100 °C suivie d'une trempe à l'air. Les analyses DRX du clinker démontrent la présence du polymorphe β de C₂S ainsi qu'une proportion de CaO résiduelle jugée faible par les auteurs (2,04 %). La production de pâtes cimentaires à partir de ces clinkers démontre la formation de C-S-H, de portlandite CH et d'aluminates de calcium hydratés C-A-H après des temps de cure de 7 et 28 jours. La réactivité hydraulique du ciment bélitique produit à partir de sédiments est donc mise en évidence. Les résistances mécaniques, étudiées sur mortiers, sont proches de celles d'un ciment Portland CEM I de classe 42,5 MPa.

En résumé, plusieurs études ont déjà permis de mettre en évidence l'utilisation possible de sédiments en tant que matière première du cru cimentier. Il apparaît toutefois qu'elles ne s'intéressent qu'à un nombre réduit de sédiments (< 3). De plus, un seul taux de substitution est étudié par Aouad et al. [2012]. La répartition des retenues hydroélectriques du groupe EDF sur l'ensemble du territoire français fait qu'il est nécessaire de considérer un nombre plus conséquent de sédiments, aux origines et aux caractéristiques chimiques et minéralogiques variées.

IV. Matériaux utilisés en tant que constituants pouzzolaniques du ciment

A. Matériaux alternatifs usuels

Les matériaux alternatifs, autres que les sédiments fins, utilisés comme constituants pouzzolaniques dans des études antérieures sont regroupés dans les sous-sections (i) à (iv) qui suivent. Les déchets de trois secteurs industriels ont été particulièrement étudiés dans la littérature : les déchets de l'industrie céramique, des activités extractives et les cendres provenant du traitement thermique de résidus agricoles.

a. Industrie céramique

Les déchets céramiques identifiés dans la littérature sont de diverses natures : des céramiques traditionnelles cuites utilisées comme matériaux de construction, des équipements céramiques sanitaires et, enfin, du verre. En ce qui concerne les briques de terre cuite, Rahhal et al. [2015] démontrent que la substitution d'une fraction de ciment Portland par des déchets de terre cuite engendre la formation de phases hydratées additionnelles avec une amélioration, en parallèle, des résistances mécaniques. Sánchez de Rojas et al. [2014] s'intéressent quant à eux à la durabilité de ciments intégrant des déchets de l'industrie de la terre cuite (tuiles) à hauteur de 20 % en masse en remplacement de CEM I 42,5 N. Plusieurs essais sont effectués : résistances aux cycles gel-dégel et comportement dans des milieux agressifs (NaCl et Na₂SO₄). Il est démontré par les auteurs que les phases liantes issues de la réaction pouzzolanique conduisent à une diminution de la porosité des pâtes cimentaires d'où une meilleure résistance aux attaques chimiques. En ce qui concerne les essais de durabilité lors de cycles gel-dégel, les échantillons ne présentent pas de dommages particuliers après le traitement comparativement à l'état initial. Outre les refus de l'industrie de la terre cuite, les déchets peuvent provenir d'opérations de déconstruction de bâtiments. Ce sont précisément ces matériaux qui sont étudiés par Asensio et al. [2016]. L'approche scientifique des auteurs est relativement voisine de celle utilisée dans ce manuscrit : 12 déchets céramiques différents sont caractérisés de façon approfondie (chimie et minéralogie en particulier). Deux d'entre eux présentent une capacité à fixer la chaux élevée et sont décrits comme utilisables en tant que constituants du ciment à caractère pouzzolanique par les auteurs. Enfin, en ce qui concerne les déchets céramiques de type équipements sanitaires, Medina et al. [2016] ont publié à ce sujet. Ils démontrent que, dès 7 jours de cure, la mise en contact de CH et des déchets céramiques étudiés conduit à la formation de C-S-H, d'où une mise en évidence de la réactivité pouzzolanique de ces matériaux. Notons que les prétraitements nécessaires à l'utilisation de déchets céramiques sont principalement mécaniques : il s'agit de broyer finement les briques, tuiles et résidus de démolition. En revanche, le traitement thermique est lié au procédé de fabrication lui-même.

b. Déchets des activités extractives

Les activités extractives (roches, minéraux, combustibles) génèrent des déchets et refus d'exploitation. Ces derniers ont fait l'objet d'études sur les potentialités de valorisation comme ajout au clinker. Certains sont testés après activation thermique, d'autres sans traitement préalable. Parmi les déchets industriels calcinés pour une utilisation comme addition cimentaire, peuvent être mentionnés : les résidus limono-argileux de l'exploitation des sables bitumineux [Wong et al., 2004], les résidus miniers de l'extraction de charbon [Frías et al., 2012 ; Vegas et al., 2015], les refus de l'exploitation ardoisière [Frías et al., 2013a] et des boues de découpe et polissage de granite [Medina et al., 2017]. Les boues rouges produites lors de la fabrication d'aluminium métallique à partir d'alumine ont également fait l'objet d'une évaluation de la pouzzolanité, sans traitement thermique dans ce cas [Yang et al., 2017]. Avant d'être utilisés en tant que constituants du ciment, l'ensemble de ces matières fait l'objet

d'une caractérisation détaillée (minéralogie, chimie et finesse en particulier) avant et après calcination lorsqu'il y a lieu.

c. Déchets végétaux calcinés

Les références bibliographiques démontrant les potentialités d'utilisation de cendres de végétaux calcinés comme additions pouzzolaniques au clinker sont extrêmement nombreuses et concernent des espèces végétales très variées. Par la calcination de déchets organiques, des cendres minérales sont générées. Leurs compositions chimiques et leurs propriétés physiques dépendent fortement de l'espèce végétale considérée, son origine ainsi que la partie de la plante traitée thermiquement [Salvo et al., 2015]. Parmi les résidus les plus étudiés dans la littérature, la cendre issue de la balle de riz calcinée (« rice husk ash » en anglais) peut être mentionnée [Habeeb et Mahmud, 2010 ; Khalil et al., 2014 ; Rêgo et al., 2015 ; Jamil et al., 2016]. De nombreux autres déchets végétaux ont été explorés à des fins d'utilisation comme addition cimentaire au clinker après calcination : bagasses de canne à sucre [Payá et al., 2002 ; Frías et al., 2011], balles d'orge [Khalil et al., 2014], palmiers à huile [Karim et al., 2016a ; Karim et al., 2016b], miscanthus [Nakanishi et al., 2014 ; Cordeiro et Sales, 2015] et bambou [Villar-Cociña, 2011 ; Rodier et al., 2017]. Une caractéristique commune à l'ensemble de ces produits de calcination est la teneur élevée en SiO₂ comparativement aux autres oxydes (supérieure à 50 %). Par ailleurs, ces matériaux sont largement amorphes (bosse autour de 25-30 °2θ en DRX), d'où leur réactivité. Quelques phases cristallines peuvent être observées toutefois, comme le quartz et les feldspaths calciques et alcalins. Comme cela est résumé par Martirena et Monzó [2017], de nombreux déchets végétaux ont été testés et leur activité pouzzolanique validée. Toutefois, l'amorphisation de la silice ainsi que les mécanismes d'hydratation n'ont que très peu été investigués.

d. Autres matières alternatives

Outre les ajouts cimentaires provenant des secteurs industriels précédemment décrits, un certain nombre d'autres matières alternatives ont été testées. Les déchets de l'industrie papetière ont par exemple été investigués à plusieurs reprises [Pera et Amrouz, 1998 ; Fernández et al., 2010], tout comme ceux de la sidérurgie et de la métallurgie, avec un laitier silico-manganésien [Frías et al., 2006], un laitier de cuivre [Sánchez de Rojas et al., 2008] et des poussières de four à arc électrique [De Vargas et al., 2006], ceux produits par la collectivité [Frías et al., 2013b ; Zhang et Zhao, 2014 ; Chen et Poon, 2017] et, enfin, des déchets générés par l'industrie pétrolière [Silva et al., 2014].

B. Sédiments fins

L'utilisation de sédiments fins dans la formulation de ciments Portland composés a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Par analogie avec l'activation des argiles par calcination, les essais de valorisation de sédiments ont comme étape préalable un traitement thermique des déblais de dragage assurant une déshydroxylation et une déstructuration des argiles. Cette amorphisation totale ou partielle génère de la silice et de l'alumine réactives en présence d'eau et de chaux Ca(OH)₂. De façon similaire à la filière de valorisation précédente, les références bibliographiques sont regroupées suivant la provenance du sédiment : marine/estuarienne ou continentale.

a. Sédiments marins et estuariens

Deux travaux de recherche principaux mettant en jeu une activation de la réactivité pouzzolanique de sédiments d'origine marine sont identifiés : d'une part une réutilisation de sédiments issus de la Rance marine et de la baie du Mont-Saint-Michel [Dang, 2011 ; Dang et

al., 2013] et d'autre part une valorisation de sédiments du port maritime d'Anvers [Snellings et al., 2016].

i. Valorisation de sédiments marins bretons et normands

Les échantillons provenant de la Rance maritime (piège à sédiments de Lyvet) et de la baie du Mont-Saint-Michel sont respectivement notés L et M [Dang, 2011 ; Dang et al., 2013]. Des étapes préalables aux essais de réutilisation en constituant du ciment sont nécessaires. Premièrement, la concentration en chlorures libres apparaît trop élevée (2,84 g.L⁻¹). Par des techniques de lavage et de décantation en bac plastique dont le fond est tapissé d'un géotextile, la concentration massique en Cl⁻ est divisée par 5. S'en suivent une étape de séchage 40 °C ainsi qu'un nécessaire broyage des agrégats. Le passant à 200 µm est de 100 %. La diffraction des rayons X et les analyses thermiques combinées ATD-TG permettent de mettre en évidence la présence d'illite, kaolinite, montmorillonite, quartz et calcite ainsi que de la matière organique. Des caractérisations physiques sont également effectuées : densité réelle par pycnométrie à pétrole et granulométrie par diffraction laser. Le d50 est inférieur à 63 µm pour l'ensemble des sédiments, avec et sans matière organique. Après élimination de la fraction organique au peroxyde d'hydrogène H₂O₂, des diamètres médians de 16,6 µm et de 29,3 µm sont observés, respectivement pour les déblais issus de Lyvet et de la baie du Mont-Saint-Michel. Les concentrations en éléments chimiques majeurs des deux matériaux sont données dans le tableau 1-13.

Tableau 1-13 : Concentrations en éléments majeurs des sédiments L et M (d'après [Dang, 2011])

Sédiment	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Mn	S
L (g/kg)	188,68	27,94	31,45	67,05	9,55	10,74	6,35	0,63	0,32	3,19
M (g/kg)	161,55	9,46	11,40	144,89	9,17	6,09	3,11	0,31	0,20	2,56

Pour chaque sédiment, deux températures d'activation différentes sont proposées : 650 et 850 °C. Le traitement thermique à plus faible température permet la déshydroxylation de la kaolinite en préservant la calcite tandis que la calcination au-delà de 800 °C engendre, en plus de la déstructuration des argiles, la formation de chaux par décomposition de CaCO₃. L'activation est réalisée dans un four électrique à moufle avec un palier de 5 heures à la température maximale. Le refroidissement des échantillons se fait grâce à l'inertie thermique du four, sans trempe.

Les produits de calcination sont abrégés L650, L850, M650 et M850, respectivement pour les sédiments du piège de Lyvet calcinés à 650 et 850 °C et pour les matériaux de la Baie du Mont-Saint-Michel traités à 650 et 850 °C. Ces échantillons sont caractérisés selon des critères physiques et minéralogiques. Pour chacun des deux déblais, le traitement thermique à 650 °C accroît la surface spécifique Blaine de 23 à 40 % tandis que la calcination à 850 °C engendre une réduction de la surface Blaine comparativement au matériau brut. Cela est bien corrélé à l'augmentation du diamètre médian entre 650 et 850 °C. D'après les analyses DRX, le traitement à 650 °C a permis la déstructuration de la kaolinite (disparition des pics de diffraction correspondants). Les autres phases cristallines que sont le quartz, l'illite et la calcite demeurent présentes. En revanche, à 850 °C, la calcite est décomposée, d'où la perte des pics associés. L'illite et le quartz sont quant à eux toujours observés.

Des mélanges formulés à partir de CEM I 52,5 et de sédiment calciné sont proposés en tant que ciments Portland composés. Trois taux d'incorporation différents sont utilisés : 8, 16 et 33 % en masse de sédiments calcinés. A l'état frais, le temps de début de prise Vicat est mesuré tandis que la pouzzolanité est évaluée par l'essai Frattini de la norme NF EN 196-5 et sur mortiers normalisés en compression. A l'état durci, la microstructure de pâtes cimentaires est également analysée, tout comme la densité apparente, la porosité apparente, la perméabilité à l'hélium et

le module d'Young. Les résultats de résistance en compression sur mortiers prismatiques 4x4x16 cm après 28 jours de cure en fonction du pourcentage d'introduction de sédiments sont présentés dans la figure 1-21.

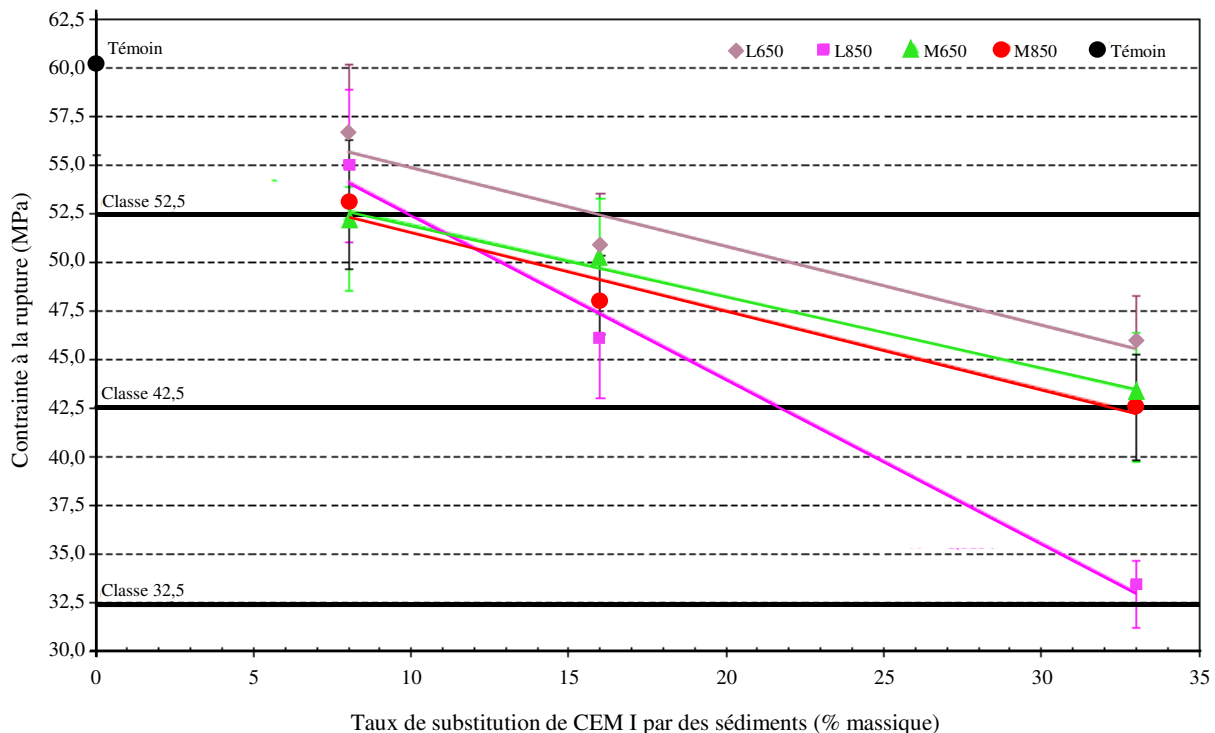


Figure 1-21 : Résistances en compression à 28 jours sur mortiers en fonction de la nature du sédiment, de la température de calcination et du taux d'introduction (d'après [Dang, 2011])

L'ensemble des ciments incorporant des sédiments calcinés présentent des résistances en compression inférieures au ciment Portland CEM I 52,5 substitué. Toutefois, avec un taux de substitution de 8 %, tous les mortiers, exception faite de celui préparé avec les sédiments du Mont-Saint-Michel calcinés à 650 °C, montrent des contraintes à la rupture au-delà de 52,5 MPa, ce qui place les ciments dans la classe de résistance la plus élevée. Pour les taux de substitution plus importants, les résistances demeurent au-dessus de 32,5 MPa à 28 jours. Pour les deux sédiments étudiés, la calcination à 650 °C fournit de meilleurs résultats mécaniques en compression. Les auteurs préconisent donc cette température plutôt que 850 °C, d'autant plus qu'elle engendre une consommation plus faible d'énergie. Précisons toutefois que la réactivité pouzzolanique demeure assez limitée. Il aurait pu être pertinent de comparer et replacer les sédiments calcinés par rapport des matières inertes traditionnellement utilisées, telles que des fillers, et des constituants dont la pouzzolanicité est avérée. Une conclusion majeure de l'étude est que les déblais de dragage marins peuvent être utilisés, après traitement thermique, comme une ressource nouvelle dans la production de ciments Portland composés.

ii. Valorisation de sédiments marins du Port d'Anvers

Les matériaux échantillonnés sont, avant traitement thermique d'activation, séchés en étuve à 105 °C. Les sédiments bruts sont alors caractérisés en termes de chimie (ICP-AES après digestion acide assistée par micro-onde), de minéralogie (DRX et analyse semi-quantitative de Rietveld) et de granulométrie (diffraction laser). Les compositions chimiques et minéralogiques des déblais de dragage étudiés par Snellings et al. [2016] sont données respectivement dans le tableau 1-14 et le tableau 1-15.

Tableau 1-14 : Composition chimique en oxydes majoritaires des sédiments du Port d'Anvers par ICP-AES (d'après [Snellings et al., 2016])

	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S	P ₂ O ₅	TiO ₂
% mass.	22	37	10	9	12	1,6	2	0,5	1,1	1	1

Tableau 1-15 : Composition minéralogique par semi-quantification de Rietveld sur diffractogrammes RX (d'après [Snellings et al., 2016])

	Qz	Plg	A-Fd	Calc	Ara	Pyr	2:1 c	Kao	Unidentified / Amorphous
% mass.	22	37	10	9	12	1,6	2	0,5	1,1

Note : Qz = Quartz, Plg = Feldspath Plagioclase, A-Fd = Feldspaths Alcalins, Ara = Aragonite, 2:1 c = Argile 2:1, Kao = Kaolinite

Dans cette seconde étude de valorisation de sédiments marins comme pouzzolanes, l'activation thermique ne se fait non pas en lit fixe mais par calcination flash. Le terme « flash » fait référence à la rapidité avec laquelle le matériau est calciné en traversant un flux de gaz chaud. Le temps de résidence n'est que d'une fraction de seconde suivi d'un refroidissement brutal par trempé à l'air [Meinhold et al., 1992]. Comparativement au procédé de chauffe traditionnel, c'est-à-dire une montée lente en température et un long palier à la température maximale, la calcination flash d'argiles peut conduire à des matériaux d'une réactivité pouzzolanique similaire ou supérieure à un traitement thermique lent [Rasmussen et al., 2015].

Snellings et al. [2016] ont sélectionné trois températures de calcination flash : 820, 865 et 905 °C. Les auteurs cherchent à déterminer les effets de la calcination sur la surface spécifique BET, le diamètre médian des grains et la composition minéralogique avec une évaluation du pourcentage de phase amorphe. La surface spécifique BET diminue fortement avec l'augmentation de la température de calcination. Cela est en accord avec l'augmentation du d_{50} et les observations de la morphologie des particules en microscopie électronique à balayage. Les particules apparaissent plus arrondies, signe de phénomènes de frittage, et l'apparition de cémosphères est une marque de fonte locale du matériau lors du traitement thermique. Concernant l'influence de la calcination flash sur la minéralogie du sédiment, elle engendre une décomposition totale de la kaolinite ainsi qu'une dégradation partielle des argiles 2:1. Plus la température est élevée, plus ces phases tendent à disparaître, ce qui est en accord avec l'accroissement de la teneur en phase amorphe donc réactive. Un suivi en calorimétrie isotherme (40 °C) de la réaction entre les produits calcinés et Ca(OH)₂ a permis de démontrer une réactivité plus importante des sédiments calcinés par rapport à des cendres volantes et un filler siliceux théoriquement inerte. En revanche, la chaleur générée cumulée étant plus faible pour les sédiments calcinés flash comparativement à un métakaolin de référence, ils sont jugés moins réactifs. De plus, aucune différence de réactivité pouzzolanique ne peut être démontrée entre les trois températures étudiées. Les auteurs concluent de ces travaux que les sédiments marins du port d'Anvers, après calcination flash, peuvent être utilisés comme des constituants du ciment innovants dans le cadre d'une production de ciments Portland composés bas-carbone.

b. Valorisation de sédiments de barrage

Les références bibliographiques faisant état d'une calcination de sédiments de barrage en vue d'une utilisation en tant que constituant pouzzolanique du ciment concernent principalement des études de cas en Afrique du Nord sur des retenues soumises à des accumulations de sédiments conséquentes et jugées problématiques. Le barrage de Fergoug situé en Algérie est l'objet de plusieurs travaux de recherche [Semcha, 2006 ; Laoufi et al., 2016]. Rodríguez et al. [2013] ont quant à eux comparé les réactivités de sédiments à l'état brut issus de cinq barrages algériens différents. Enfin, d'autres cas d'étude localisés en Algérie peuvent être identifiés dans

la littérature tels que l'Oued Fodda [Benasla et al., 2016], Ksob-M'Sila [Bibi et al., 2008 ; Chikouche et al., 2016] et Chourfa [Rabehi et al., 2014].

i. Réactivité pouzzolanique de cinq sédiments de barrages algériens non calcinés Rodríguez et al. [2013]

Sans qu'il y ait calcination préalable des déblais de dragage, Rodríguez et al. [2013] cherchent à valoriser des sédiments de cinq barrages algériens comme ajouts pouzzolaniques au ciment Portland. Il est donc espéré que les matériaux contiennent, à l'état brut, de la silice et de l'alumine susceptibles de réagir avec la chaux en présence d'eau. Avant d'effectuer les tests chimiques et mécaniques de pouzzolanité, les sédiments sont préalablement caractérisés en termes de granulométrie, surface spécifique BET, chimie et minéralogie. Les deux méthodes de détermination de la pouzzolanité utilisés, le test de chaux saturée et les essais mécaniques sur mortiers selon la norme NF EN 197-1 avec un taux de substitution de 20 % de ciment Portland CEM I 42,5 N, démontrent une plus forte réactivité d'un sédiment par rapport aux quatre autres. Pour cet échantillon prélevé dans la retenue de Tipaza, la consommation de Ca(OH)_2 en solution saturée est équivalente ou supérieure à une échéance de 90 jours aux matières connues pour leur pouzzolanité (fumées de silice, cendres volantes de charbon et métakaolin). Cette aptitude à la consommation d'hydroxyde de calcium pour former des phases liantes est confirmée par les essais mécaniques en compression sur mortier. La résistance démontrée à 90 jours pour ce matériau 61,4 MPa est supérieure à celle du ciment Portland ordinaire utilisé sans substitution 60,3 MPa. A l'inverse, l'ensemble des autres sédiments utilisés en ciment composé réduisent les performances mécaniques du ciment par rapport au témoin. Les auteurs rattachent ces résultats aux caractérisations des sédiments bruts effectuées auparavant : le sédiment de Tipaza jugé le plus réactif à l'état « naturel » est aussi celui qui présente la surface spécifique BET la plus élevée (57,7 m²/g), une absence de calcite en lien avec des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 élevées (respectivement de 56,8 et 16,5 %) et un degré de cristallinité jugé faible. L'ensemble de ces paramètres physiques, chimiques et minéralogiques contribue à expliquer la réactivité plus importante de ce déblai de dragage par rapport aux quatre autres.

ii. Valorisation des sédiments de la retenue de Fergoug en tant qu'addition pouzzolanique au ciment Portland

Laoufi et al. [2016] proposent les travaux de recherche les plus récents sur les potentialités de valorisation des sédiments fins accumulés dans la retenue algérienne de Fergoug comme constituant pouzzolanique du ciment Portland. Une calcination préalable du matériau est suggérée. Toutefois, la température optimale du traitement thermique n'étant pas connue a priori, 3 températures sont testées pendant un palier de 3 heures : 750, 850 et 950 °C. Les sédiments sont caractérisés avant et après traitement thermique. D'un point de vue minéralogique, l'identification des pics sur diffractogramme permet de détecter la présence de minéraux argileux (illite et kaolinite), de quartz, de calcite et de feldspaths dans le sédiment brut. La composition chimique en oxydes majoritaires obtenue par fluorescence X est donnée dans le tableau 1-16. La teneur en CaO de 17,47 % suggère un pourcentage de calcite relativement important.

Tableau 1-16 : Composition chimique élémentaire du sédiment de la retenue de Fergoug (d'après [Laoufi et al., 2016])

	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃
% mass.	22,84	41,40	7,82	5,02	17,47	3,12	1,36	1,17	0,08	0,43	0,32

D'un point de vue physique, le sédiment étudié présente une densité réelle de 2,67 et une surface spécifique Blaine de 4500 cm²/g.

A l'issue des traitements thermiques, des analyses chimiques sont de nouveau effectuées. En raison de la diminution de la perte au feu, les teneurs en chaque oxyde augmentent relativement avec la température de calcination. En termes de minéralogie, les auteurs s'attachent à mettre en évidence la disparition des pics de DRX relatifs à la kaolinite dès 750 °C. La masse volumique est quant à elle accrue par le traitement thermique tandis que la surface spécifique Blaine est d'autant plus diminuée que la température de calcination est élevée (3501 cm²/g pour une calcination à 950 °C). Ajoutons que la demande en eau est maximale lorsque la température de calcination choisie est de 850 °C. Les temps de prise sont quant à eux augmentés par rapport au ciment Portland témoin : ils augmentent avec le taux d'introduction (de 10 à 30 %) de sédiments calcinés dans le mélange. Ces mêmes pourcentages de substitution de ciment Portland par des sédiments calcinés sont utilisés pour la fabrication de mortiers destinés à des essais mécaniques en compression. Les résultats obtenus avec les ciments Portland composés en comparaison à un ciment sans remplacement sont donnés en figure 1-22.

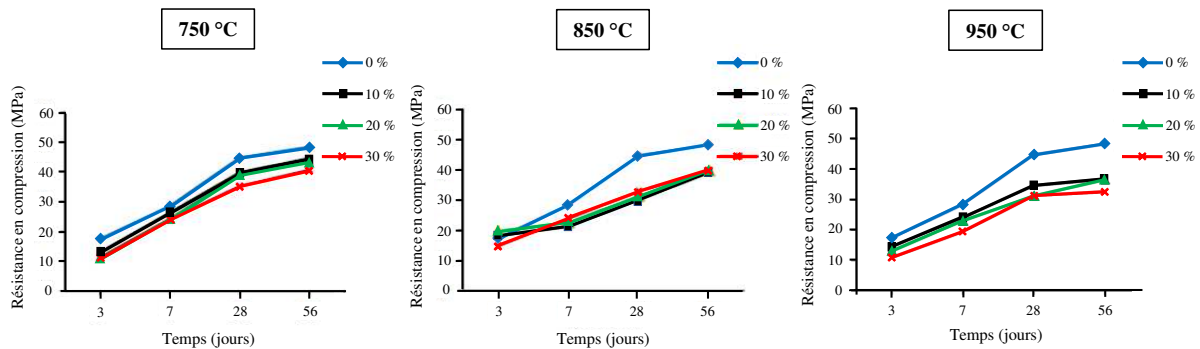


Figure 1-22 : Contraintes à la rupture de mortiers incorporant des sédiments calcinés (d'après [Laoufi et al., 2016])

Après des temps de cure de 7, 28 et 56 jours, les résistances développées par les mortiers contenant des sédiments sont inférieures au témoin composé à 100 % de ciment Portland. Concernant l'optimisation du cycle thermique, les meilleurs résultats à 28 jours sont observés pour une calcination du déblai de dragage à 750 °C. Il s'agit donc de la température à privilégier pour le développement de l'activité pouzzolanique des sédiments de la retenue de Fergoug. Enfin, notons que le taux d'incorporation dégrade faiblement les propriétés mécaniques des mortiers (calcinations à 750 et 950 °C).

Auparavant, Semcha [2006] avait également envisagé une valorisation en tant qu'addition pouzzolanique de sédiments fins issus de la retenue de Fergoug. Toutefois, comparativement à l'étude proposée par Laoufi et al. [2016], les matériaux étudiés semblent différer, en particulier sur leur composition chimique. La chimie en éléments majeurs est donnée dans le tableau 1-17.

Tableau 1-17 : Composition chimique en éléments majeurs des sédiments de la retenue de Fergoug (d'après [Semcha, 2006])

	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
% mass.	18,91	53,30	6,29	1,76	16,64	0,21	0,11

iii. Réactivité des sédiments calcinés de la retenue de Ksob

Chikouche et al. [2016] visent à optimiser la calcination des déblais de dragage issus de la retenue de Ksob, c'est-à-dire à déterminer la vitesse de montée, la durée et la température du palier permettant de développer la pouzzolanité maximale du matériau. Les sédiments sont caractérisés en XRF (chimie), ATG, DSC, DRX semi-quantitative et FTIR (minéralogie). En revanche, aucune propriété physique n'est fournie. Les analyses chimiques en fluorescence X

et les semi-quantifications minéralogiques sont données respectivement dans le tableau 1-18 et le tableau 1-19.

Tableau 1-18 : Composition chimique en éléments majeurs des sédiments de la retenue de Ksob (d'après [Chikouche et al., 2016])

	PF	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	K₂O	Na₂O	SO₃
% mass.	19,98	45,31	10,16	4,31	16,18	1,95	1,28	0,30	0,24

Tableau 1-19 : Composition minéralogique semi-quantitative des sédiments de la retenue de Ksob (d'après [Chikouche et al., 2016])

	Calcite	Quartz	Illite Muscovite	Chlorite	Kaolinite	Minéraux ferreux
% mass.	30	22	20	12	11	5

Les analyses thermiques confirment les identifications de pics effectuées en DRX : déshydroxylation de la kaolinite, déshydratation de l'illite et décomposition de la calcite. En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les minéraux calcite, quartz et kaolinite sont également détectés. L'ensemble de ces techniques expérimentales permettent la mise en évidence des phases minérales présentes dans l'échantillon.

Connaissant les minéraux argileux en présence, trois températures de calcination sont sélectionnées : 600, 700 et 800 °C. Les temps de palier testés sont relativement courts : 5, 10 et 20 min. Des mortiers normalisés sont préparés en intégrant du clinker, du gypse à hauteur de 5 % et des sédiments calcinés avec trois taux d'introduction différents (5, 10 et 15 %). Il s'agit donc de ciments Portland composés de type CEM II. Les résistances en compression de ces matériaux à 28 jours démontrent que le taux optimal d'introduction de sédiments calcinés est de 10 % quelle que soit la température de calcination. De plus, la comparaison des températures de calcination montre qu'un traitement thermique à 600 °C donne au ciment Portland composé de meilleures propriétés mécaniques. La plupart des ciments composés génèrent une quantité de chaleur supérieure à un ciment Portland CEM I utilisé comme référence. Les auteurs expliquent cela par la présence de chaux vive CaO dans les sédiments calcinés issue de la décarbonatation de la calcite dont l'hydratation conduit à la formation de Ca(OH)₂. Enfin, l'influence d'un ajout de 10 % de sédiments calcinés sur la consistance du mélange et sur les temps de prise Vicat est intégrée à l'étude. L'ajout de sédiments traités thermiquement augmente légèrement la demande en eau ainsi que les temps de début et de fin de prise, en particulier lorsque la calcination s'effectue à 600 °C.

V. Conclusion et ouverture

En conclusion à ce chapitre de thèse, il peut être rappelé que deux filières de valorisation pour les sédiments fins de barrage ont été décrites. En ce qui concerne la valorisation comme matière première du cru pour la fabrication de clinker, il peut être noté que la réussite de la substitution passe notamment par une adéquation chimique entre la composition des matières à valoriser et les proportions nécessaires en chacun des éléments pour la fabrication de clinker. En conséquence, des matières qui apportent un ou plusieurs des oxydes majoritaires (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) apparaissent comme potentiellement valorisables. C'est le cas notamment des sédiments fins de barrage. En ce qui concerne la valorisation matière de sédiments calcinés en tant que constituant du ciment à caractère pouzzolanique, le succès semble passer en particulier par une composition en minéraux argileux adéquate. L'état de l'art sur la calcination des argiles démontre en effet que chaque minéral n'a pas une réactivité équivalente suite au traitement thermique. Une teneur en kaolinite élevée pour les sédiments fins de barrage sera certainement bénéfique.

L'étude bibliographique a également permis de référencer les essais de valorisation ayant déjà eu lieu avec des sédiments fins, à la fois en clinkérisation et en calcination. Plusieurs commentaires peuvent alors être formulés :

- La plupart du temps les travaux se limitent à un nombre réduit de matériaux issus de dragage (1 à 3). Or, la répartition des retenues hydroélectriques d'EDF sur l'ensemble du territoire français impose d'étudier un spectre plus large de sédiments dans des contextes géographiques et géologiques variés. Cela doit notamment conduire à la constitution de typologies de sédiments.
- Préalablement aux essais de valorisation proprement dits, une caractérisation fine et détaillée des matières premières sédimentaires apparaît nécessaire. L'objectif pourra ensuite être de relier les caractéristiques des matériaux bruts avec les propriétés des produits issus des procédés de clinkérisation et calcination.
- En ce qui concerne la filière clinkérisation, aucun des auteurs n'a jusqu'à présent fait de lien direct entre les oxydes mineurs du sédiment et les caractéristiques du clinker.
- Par ailleurs, la thèse se propose de synthétiser en quantités suffisantes du clinker de manière à pouvoir conduire des essais « avancés » sur mortier et à l'état frais, en attribuant notamment une classe de résistance au ciment.
- Concernant la filière calcination de sédiments, la minéralogie, en particulier la composition du cortège argileux, apparaît comme un paramètre essentiel à investiguer pour juger de l'adéquation du matériau à la filière de valorisation.
- Préalablement, il sera nécessaire d'identifier finement les effets de la calcination sur les caractéristiques des sédiments fins, ce qui n'a jamais été effectué jusqu'à aujourd'hui.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Le second chapitre de thèse vise à décrire les différentes méthodes expérimentales utilisées au cours du projet en mentionnant pour chacune d'elles le principe, le matériel utilisé ainsi que le protocole appliqué. Il est organisé de la façon suivante : (i) les procédures de prétraitement préalables à l'utilisation des matières premières, (ii) les techniques relatives à la caractérisation des matières premières utilisées dans la thèse, (iii) les traitements thermiques mis en place (clinkérisation et calcination de sédiments ; dans la suite, ces deux voies de valorisation seront simplement appelées « calcination » et « clinkérisation »), (iv) la caractérisation des produits de cuisson à l'état anhydre et (v) les propriétés de ces mêmes matériaux à l'état hydraté.

Les manipulations ont été effectuées sur deux sites différents, à savoir le laboratoire SPCTS de Limoges et le laboratoire de la société LERM à Arles. Le tableau 2-1 récapitule les lieux sur lesquels se sont déroulées les différentes phases de la démarche expérimentale.

Tableau 2-1 : Localisation des manipulations expérimentales

N° étape	Objectif	Localisation des essais
Etape n°1	Préparation des matières premières	SPCTS-Limoges
Etape n°2	Caractérisation des matières premières	SPCTS Limoges
Etape n°3	Traitements thermiques	SPCTS-Limoges
Etape n°4	Caractérisation des produits de cuisson anhydres : Clinkers	LERM-Arles
Etape n°4	Caractérisation des produits de cuisson anhydres : Sédiments calcinés	SPCTS-Limoges
Etape n°5	Caractérisations en pâtes cimentaires	SPCTS-Limoges
Etape n°6	Caractérisations approfondies aux états frais et durcis sur mortiers	LERM-Arles

Avant de donner les détails des méthodologies et protocoles employés, une synthèse de l'approche expérimentale est proposée en figure 2-1. La démarche peut être divisée en 6 étapes pour chacun des deux volets de la thèse, depuis la préparation des matières premières (étape n°1) jusqu'à des essais dits « approfondis » (étape n°6) pour des compositions jugées pertinentes et à enjeu. Comme cela est montré dans le diagramme de la figure 2-1, les manipulations dans les deux volets de la thèse ont été conduites en parallèle et suivent donc une logique analogue.

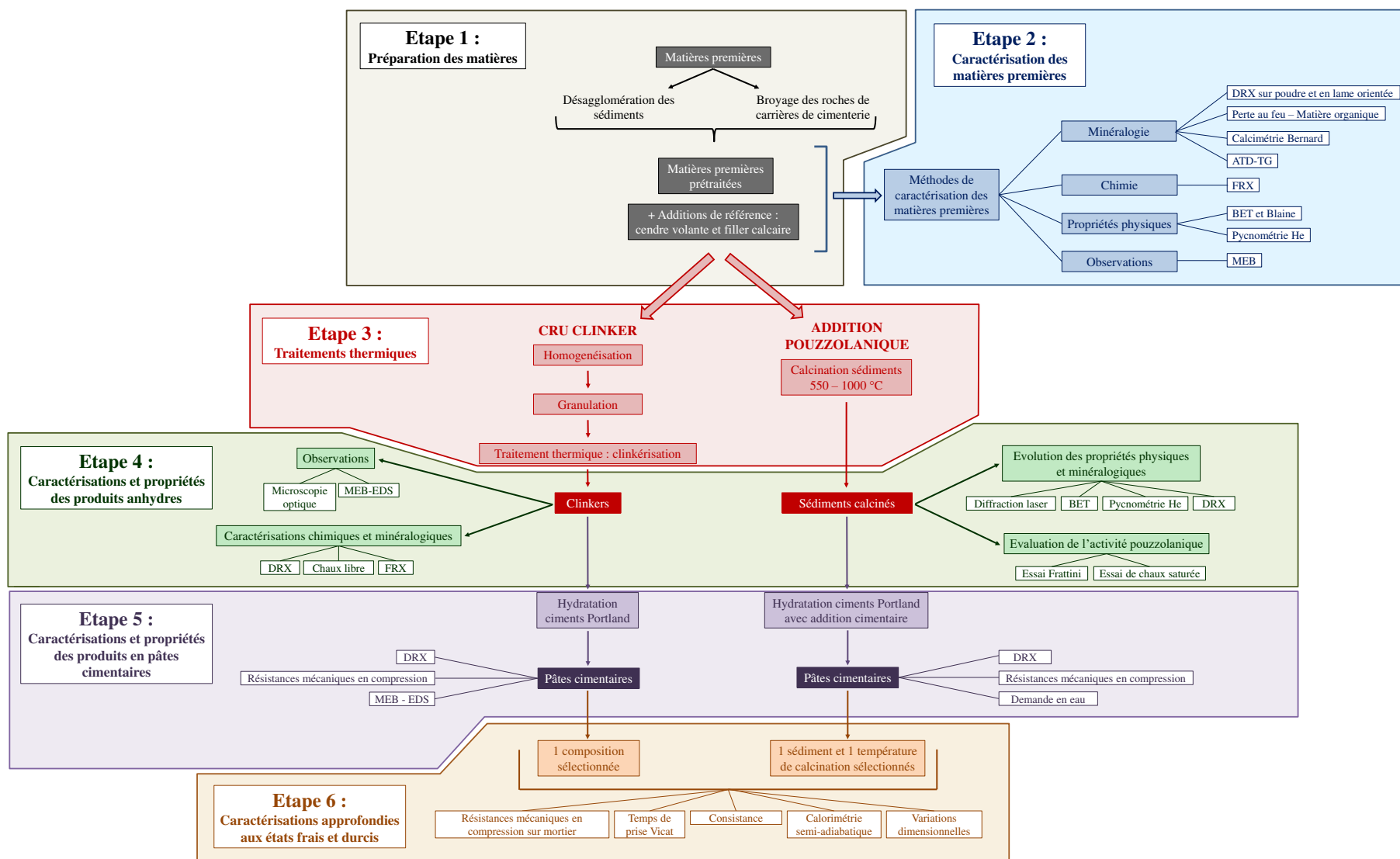


Figure 2-1 : Approche expérimentale développée au cours de la thèse

I. Protocoles de prétraitement des matières premières

Les prétraitements effectués sur les matières premières sont décrits dans cette section. Ils concernent d'une part les sédiments de barrage et, d'autre part, les roches issues de carrières de cimenterie. L'objectif de ces opérations (séchage et désagglomération) est de faire en sorte que les matières puissent être utilisées pour les expérimentations et essais de valorisation.

A. Prélèvement et référencement des sédiments fins de barrage

Huit ressources sédimentaires sont étudiées dans ce manuscrit provenant de divers contextes géographiques, géologiques et pédologiques. Les sédiments sont référencés selon une dénomination en trois lettres, avec par ordre alphabétique : CAD, FLU, ISE, RAN, RHI, ROM, SEP et STA. Les provenances ainsi que les contextes géologiques sont détaillés :

- Les matériaux issus de dragage notés FLU, ISE, ROM et SEP proviennent des Alpes dans des environnements géologiques principalement constitués de roches sédimentaires telles que des marnes ;
- L'échantillon CAD provient de Provence dans un contexte géologique dominé par le calcaire ;
- Le matériau référencé RHI est quant à lui prélevé en Alsace, avec comme principale source de particules solides, les Alpes ;
- Enfin, les deux échantillons RAN et STA sont extraits en Bretagne, région connue pour ses roches à dominantes plutonique et métamorphique.

Les différentes régions de prélèvement sont synthétisées dans la carte en figure 2-2.

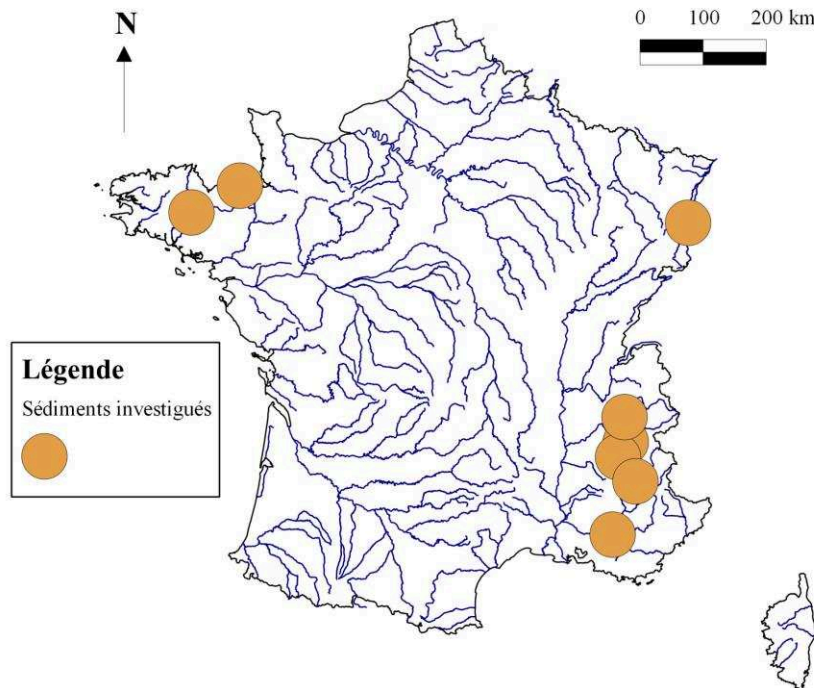


Figure 2-2 : Localisation des prélèvements sédimentaires étudiés dans le manuscrit de thèse

Outre la diversité dans les contextes géographiques étudiés, il est à noter que les modes de prélèvement sont également très variables. Dans certains cas, les prélèvements se sont faits en eau, comme pour le sédiment ISE, dans la retenue mais en zone non immergée, comme pour le matériau référencé SEP et, dans le cas de RAN, sur un site temporaire de stockage de matériaux issus de dragage. Ces différentes options sont représentées au sein de la figure 2-3.



Figure 2-3 : Diversité des modalités d'échantillonnage des sédiments fins de barrage

En ce qui concerne la représentativité des prélèvements et l'homogénéité de la matière au sein des retenues hydroélectriques, il doit tout d'abord être rappelé que seule la fraction fine est étudiée. Un tri granulométrique s'est donc effectué au cours du transport dans le cours d'eau puis en suspension au sein de la retenue. En somme, les particules atteignant les zones de prélèvement sont sensiblement identiques dans le temps, la géologie des bassins versants étant immuable. Par ailleurs, les modalités d'échantillonnage participent également à la représentativité des matériaux étudiés :

- Le choix des points d'échantillonnage au sein des retenues s'est fait en accord avec l'expertise du gestionnaire hydroélectrique (connaissance des modalités d'accumulation des particules fines) ;

- Dans le cas du sédiment RAN, la mise en place d'un piège à sédiment garantit aussi l'homogénéité des caractéristiques des apports sédimentaires dans le temps.

B. Prétraitement des sédiments de barrage

Les valeurs de teneur en eau des déblais de dragage à l'état initial, c'est-à-dire lors du prélèvement, oscillaient entre 20,8 et 80,5 % massique. Les variations sont en partie attribuables aux modalités de prélèvement, selon que les sédiments étaient émergés ou sous l'eau. Lors de la réception au laboratoire SPCTS de Limoges, les matériaux présentaient des teneurs en eau plus faibles, comprises entre 1,5 et 11,0 % massique. Cela s'explique par un séchage intermédiaire à l'air libre entre l'opération de prélèvement et l'envoi au SPCTS. Le séchage terminal a été effectué en étuve à 40 °C jusqu'à atteindre une masse constante. Cette température relativement faible a été choisie afin de limiter les altérations des matières sédimentaires et conserver les matériaux proches de leur état initial. Du fait du processus de déshydratation, les sédiments forment des blocs et agrégats compacts. Une désagglomération en concasseur à mâchoires et manuelle a généralement été nécessaire afin d'obtenir des particules individualisées. Il a ensuite été vérifié au tamis de 200 µm que les particules avaient un diamètre inférieur à cette valeur. La conservation des sédiments prétraités s'est faite en étuve à 40 °C, jusqu'à atteindre une masse constante. Cette température assez faible de séchage devait permettre d'assurer une modification minimale des propriétés des sédiments. La figure 2-4 illustre l'évolution des déblais de dragage au cours du prétraitement avec l'exemple du sédiment STA (tableau 2-2).

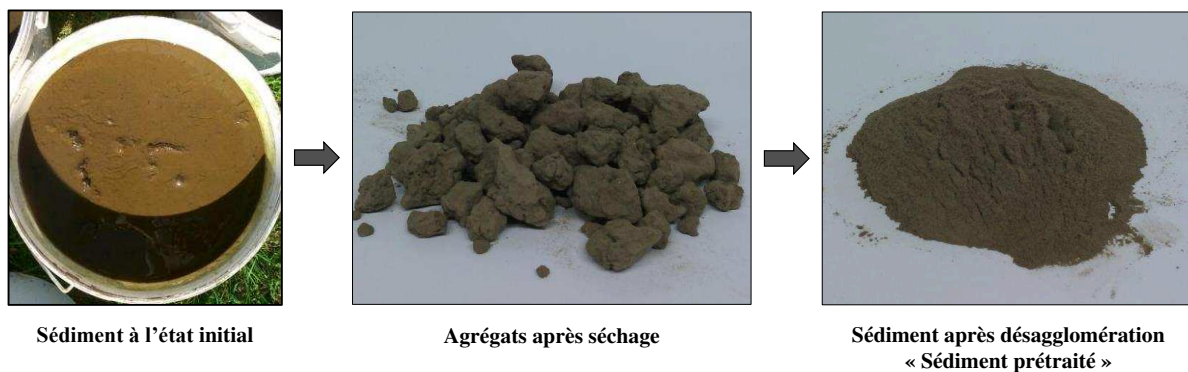
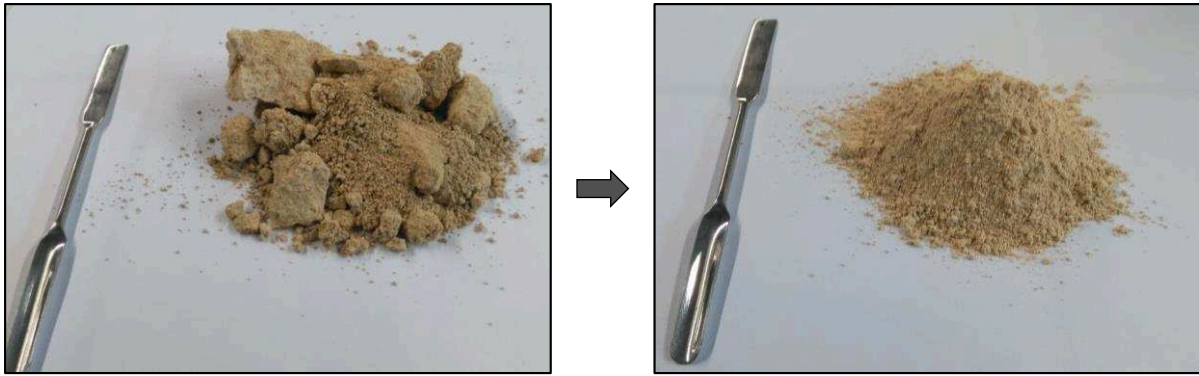


Figure 2-4 : Évolution de l'aspect du sédiment STA au cours du prétraitement

C. Prétraitement des matières premières usuelles de cimenterie

Outre les matériaux issus de dragage, les trois roches issues de carrières d'une cimenterie française et utilisées par la suite dans la formulation et la préparation des crus (une roche calcaire et deux argiles) n'étaient pas aptes à un emploi direct. A leur réception, elles étaient en effet seulement concassées et non broyées finement. Ce broyage final a été effectué au laboratoire SPCTS en broyeur planétaire. Il a ensuite été vérifié pour chacune des matières que le passant à 125 microns était de 100 %. En complément, un contrôle régulier de la granulométrie par diffraction laser a été mis en place permettant de s'assurer que la distribution granulométrique ne varie pas dans le temps. Par la suite, ces matières premières traditionnelles de cimenterie ont été conservées en étuve à 105 °C jusqu'à leur utilisation de manière à garantir l'absence d'eau libre. Afin d'illustrer le prétraitement des roches de carrière, la figure 2-5 donne un aperçu du calcaire de carrière à l'état initial et après broyage en laboratoire.



Calcaire à l'état initial

Calcaire après broyage
« Calcaire prétraité »

Figure 2-5 : Évolution de l'aspect du calcaire de carrière au cours du prétraitement

Dans la suite du manuscrit, afin de simplifier les écritures, les appellations « sédiments » et « matières premières de cimenterie » feront référence aux matières ayant subi les prétraitements décrits et non aux substances initiales.

D. Utilisation des sédiments dans chacune des filières

Au total, 8 sédiments de barrage sont étudiés suivant les référencements en trois lettres indiqués dans la sous-section (A) : CAD, FLU, ISE, RAN, RHI, ROM, SEP et STA. Toutefois, pour chacune des filières cimentières, seulement 7 sont pris en compte. En ce qui concerne l'option introduction dans le cru cimentier, le sédiment STA en est exclu pour des raisons de distance à la cimenterie la plus proche jugée inappropriée (supérieure à 150 km). La valorisation du sédiment CAD, du fait de sa richesse en calcite, n'est quant à elle envisagée que dans la filière clinkérisation. Un résumé des options de valorisation pour chacun des sédiments est donné dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Utilisation des ressources sédimentaires dans chacune des options de valorisation

Sédiment	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
Filière clinker	X	X	X	X	X	X	X	-
Filière calcination	-	X	X	X	X	X	X	X

En ce qui concerne les matières premières de cimenterie, elles seront dans la suite du manuscrit abrégées :

- CALC : Calcaire ;
- ARG1 : Première argile ;
- ARG2 : Deuxième argile.

II. Méthodes de caractérisation des sédiments de barrage et des autres matières premières

A. Caractérisations physico-chimiques

a. Granulométrie par diffraction laser

- Principe

L'analyse granulométrique d'un matériau pulvérulent désigne la mesure de la taille des particules le composant, d'où l'obtention d'une distribution en taille. La technique employée

est celle de la diffraction laser. Elle est fondée sur la propriété de particules solides à diffracter la lumière. Dans la théorie développée par Joseph von Fraunhofer, le rayonnement diffracté par une particule a un angle de diffraction et une intensité qui dépendent de la taille de ce grain. Les particules sont alors considérées comme opaques. La théorie de Gustav Mie permet de compléter celle de Fraunhofer, en prenant en compte les propriétés optiques du solide. En effet, une fraction de la lumière incidente peut être réfractée et/ou diffusée par les particules analysées [Terry, 2007]. Ces rayonnements devront être intégrés dans l'interprétation des figures de diffraction. Un ensemble de détecteurs optiques permet l'acquisition puis le traitement de la figure de diffraction afin d'en tirer la distribution en taille des particules. Parmi les hypothèses préalables, cette méthode impose de considérer des particules sphériques. Si tel n'est pas le cas, le diamètre retenu est celui d'une particule sphérique diffractant de la même manière le faisceau laser. Les mesures sont limitées aux particules dont la taille est inférieure à 2 mm. Le principe de fonctionnement de l'analyse granulométrique par diffraction laser est présenté en figure 2-6.

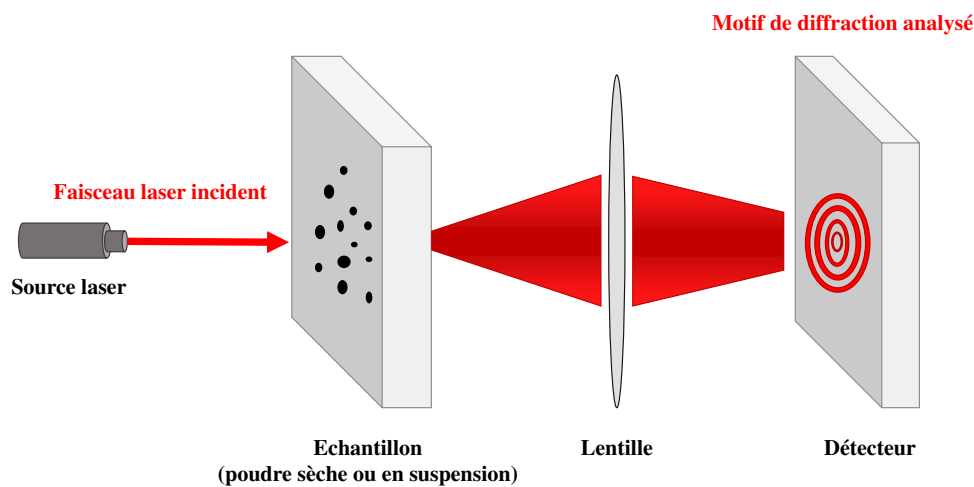


Figure 2-6 : Principe de l'analyse granulométrique par diffraction laser

Le quartz étant présent dans l'ensemble des échantillons sédimentaires et souvent majoritaire, l'indice de réfraction de ce minéral est utilisé dans les analyses, à savoir 1,54, pour la longueur d'onde de fonctionnement de l'appareil de diffraction laser. Pour l'indice d'absorption, la valeur retenue est de 0,1.

- Matériel et protocoles expérimentaux

Les analyses granulométriques ont été effectuées en voie liquide sur un appareil de type Mastersize 2000 (entreprise MALVERN INSTRUMENTS). L'appareillage permet la mesure de tailles de particules comprises entre 0,02 et 2000 μm . Les indices de réfraction utilisés sont ceux des minéraux majoritaires, quartz ou calcite. Pour chaque échantillon, les données retenues correspondent à une moyenne obtenue avec trois prises d'essai distinctes. Les suspensions analysées sont préparées à partir de 2 g de poudre et 50 mL de liquide de dispersion. Il s'agit d'éthanol pour les ciments et d'eau distillée pour l'ensemble des autres matériaux. Préalablement à la mesure proprement dite, une étape de dispersion ultrasonique d'une durée de 2 minutes est nécessaire afin de détruire efficacement les agglomérats de particules.

b. Masse volumique par pycnométrie à hélium

- Principe

La masse volumique d'un matériau correspond à la masse de ce dernier par unité de volume. Dans la méthodologie de la pycnométrie à hélium, l'échantillon solide dont on souhaite déterminer la densité est placé dans une enceinte de mesure. Deux phases se succèdent :

remplissage d'une enceinte de référence de volume V_{Ref} connu par l'hélium à pression P_1 puis détente de ce même gaz inerte dans la cellule de mesure de volume V_{Mes} à pression P_2 . Connaissant le volume d'hélium déplacé et en application de la loi de Mariotte donnée en équation 2-1, le volume du solide V_S peut être obtenu. Disposant de la masse de la prise d'essai, il est possible de calculer la masse volumique de l'échantillon. Notons que dans cette méthode d'analyse, la porosité inaccessible à l'hélium n'est pas prise en compte.

$$V_S = V_{\text{Mes}} - V_{\text{Ref}} \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad \text{Équation 2-1}$$

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les analyses de masse volumique en pycnométrie hélium ont été conduites sur un dispositif AccuPyc 1330 fourni par la société MICROMERITICS. Pour chacun des échantillons, la valeur retenue correspond à une moyenne de cinq mesures pour des prises d'essai de 2 g.

c. Surface spécifique par technique BET

- Principe

La surface spécifique d'un matériau désigne la surface de ce dernier relativement à sa masse. Elle s'exprime donc en m^2/g dans le système international. Elle dépend de la taille des particules, de leur forme et de leur état de surface. Une méthode d'évaluation de la surface spécifique est la technique dite « BET », pour Brunauer, Emmett et Teller, à l'origine de la théorie d'adsorption utilisée [Brunauer et al., 1938]. Cette technique s'appuie sur la propriété d'un gaz, en l'occurrence le diazote, à être physiquement adsorbé sur les surfaces qui lui sont accessibles. Le modèle BET est fondé sur plusieurs hypothèses :

- L'adsorption du gaz est purement physique : les forces mises en jeu sont de type Van der Waals, en particulier la contribution London.
- En extension de la théorie de Langmuir (adsorption monocouche), le modèle BET permet d'envisager une adsorption multicouche des molécules de gaz. La première couche est fortement adsorbée sur la surface solide suivant le modèle de Langmuir. Ensuite, chaque couche de molécules sert de site d'adsorption à une nouvelle couche, d'où une propagation des forces d'adsorption.
- Pour toutes les couches autres que la première couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.
- Il n'existe aucune interaction latérale entre les molécules de gaz adsorbées.

Avec les hypothèses posées, la relation BET s'écrit selon l'équation 2-2.

$$\frac{P}{P_0} \times \frac{1}{V \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{CV_m} \quad \text{Équation 2-2}$$

avec P et P_0 respectivement les pressions d'équilibre et de vapeur saturante de l'espèce adsorbée à la température d'adsorption (en Pa), V le volume de gaz adsorbé (en m^3), V_m le volume de N_2 adsorbé au sein de la première monocouche (en m^3) et C la constante BET dépendante de l'affinité entre le solide et le gaz.

En définitive, l'équation BET est linéaire de forme $A \frac{P}{P_0} + B$, avec comme coefficient directeur $A = \frac{C-1}{CV_m}$ et comme ordonnée à l'origine $B = \frac{1}{CV_m}$.

L'équation BET assure l'obtention de V_m . Connaissant cette valeur ainsi que celle de l'encombrement σ_m , c'est-à-dire l'aire occupée par une molécule adsorbée en couche monomoléculaire, la surface spécifique s'obtient avec l'équation 2-3.

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma_m \times N_A \times V^\circ}{V_m} \quad \text{Équation 2-3}$$

avec σ_m l'encombrement (en m^2), N_A le nombre d'Avogadro (en mol^{-1}), V° le volume molaire du gaz adsorbé (en m^3) et V_m le volume adsorbé dans la première monocouche (en m^3).

Rapportée à la masse de l'échantillon analysée, S_{BET} peut alors être exprimée en m^2/g .

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les mesures de surface spécifique BET ont été conduites sur un appareil de type MICROMERITICS Tristar II. Préalablement aux analyses, une opération dite de dégazage est nécessaire afin de désorber les molécules présentes sur les surfaces des particules solides (eau notamment). Elle a été effectuée sur une durée de 15 h à la température de 120 °C. Cette température relativement faible a été choisie dans l'optique de limiter l'altération des minéraux et de la matière organique éventuellement présente dans l'échantillon analysé. La masse de la prise d'essai est comprise entre 0,5 et 0,8 g suivant la densité du matériau. Le volume de la cellule de mesure est de 3,77 cm^3 .

d. Surface spécifique par la technique Blaine

- Principe

Une seconde méthode de détermination de la surface spécifique est la perméabilité à l'air selon la méthode de Blaine [Blaine, 1943]. Il s'agit d'une technique couramment utilisée dans le domaine des ciments. La procédure est d'ailleurs standardisée selon la norme NF EN 196-6 [AFNOR, 2012c]. La donnée mesurée dans cette méthodologie correspond au temps requis pour transférer un volume d'air connu au travers d'un lit de poudre compacté. Connaissant la viscosité de l'air η à une température donnée, la masse volumique ρ du matériau étudié, la porosité ε du lit de poudre ainsi qu'une constante K liée à l'appareil utilisé, il est possible de déterminer la surface spécifique Blaine, notée S_{Blaine} , selon la formule proposée en équation 2-4.

$$S_{\text{Blaine}} = K \times \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \times \sqrt{t}}{\rho(1-\varepsilon) \times \sqrt{\eta}} \quad \text{Équation 2-4}$$

D'un point de vue sémantique, l'expression de « finesse Blaine » est usuellement employée en lieu et place de « surface spécifique Blaine ». En effet, outre l'état de surface des particules, la résistance du lit de poudre au flux d'air dépend fortement de la granulométrie de la mouture. Plus les particules sont fines, plus la surface spécifique Blaine mesurée est importante.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les mesures de surface spécifique Blaine se sont déroulées à 20 °C, d'où une viscosité de l'air de $1,819 \cdot 10^{-5}$ Pa.s. Elles ont été effectuées sur un appareillage manuel fourni par la société CONTROLAB selon la procédure décrite dans la norme NF EN 196-6 [AFNOR, 2012c]. Selon cette norme, la masse de la prise d'essai m dépend de la masse volumique ρ du matériau étudié (en g) et du volume V du lit de ciment (en cm^3). Pour une porosité du lit de ciment de 0,5, elle est obtenue par l'équation 2-5.

$$m = 0,5 \times \rho \times V \quad \text{Équation 2-5}$$

e. Composition chimique en éléments majeurs par fluorescence X

- Principe

La fluorescence X d'un échantillon est définie comme la capacité de ce dernier à émettre son propre rayonnement lorsqu'il est soumis à une irradiation de type rayons X. Les atomes sont partiellement ionisés par arrachement d'un électron. Le retour à l'état fondamental se fait par le comblement de la lacune électronique grâce à un électron plus externe et l'émission d'un

photon. Suivant la transition électronique considérée, chaque atome, donc chaque élément chimique, présente une énergie de photon et une longueur d'onde qui lui sont propres. Par analyse du spectre d'énergie reprenant les rayonnements émis par l'ensemble des atomes du matériau, en étudiant en particulier l'aire des pics, il est possible d'obtenir une semi-quantification chimique du composé.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les analyses chimiques en fluorescence X ont été conduites sur un appareil de type PANalytical Zetium, utilisant un générateur de 1 kW et une anode au rhodium. Les échantillons sont analysés sous la forme de perles de verre. Ces dernières sont préparées par fusion à 1065 °C en creuset Pt-Au du matériau pulvérulent. Le fondant utilisé est composé de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 99,5\%$) et d'iodure de lithium ($\text{LiI} - 0,5\%$). Le rapport échantillon / fondant est de 0,1 (1 g d'échantillon pour 10 g de fondant). La mesure de la perte au feu, nécessaire à la quantification, est également effectuée à 1065 °C en four électrique à moufle.

B. Caractérisation minéralogique

a. Composition minéralogique par diffraction des rayons X sur poudre

- Principe

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale permettant la caractérisation cristallographique d'un échantillon solide. Toutefois, précisons que seules les phases cristallines sont en mesure de diffracter les rayonnements X. Dans cette technique, l'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X. Les plans réticulaires vont être capables de diffracter l'onde électromagnétique incidente dans les conditions définies par la loi de Bragg donnée par l'équation 2-6.

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

Équation 2-6

où n est l'ordre de diffraction (entier), λ la longueur d'onde de la radiation incidente, d la distance interréticulaire entre les plans et θ l'angle formé entre le rayon incident et la famille de plan considérée. Les conditions de diffraction selon la loi de Bragg et les différentes grandeurs relatives à cette relation sont représentées dans la figure 2-7.

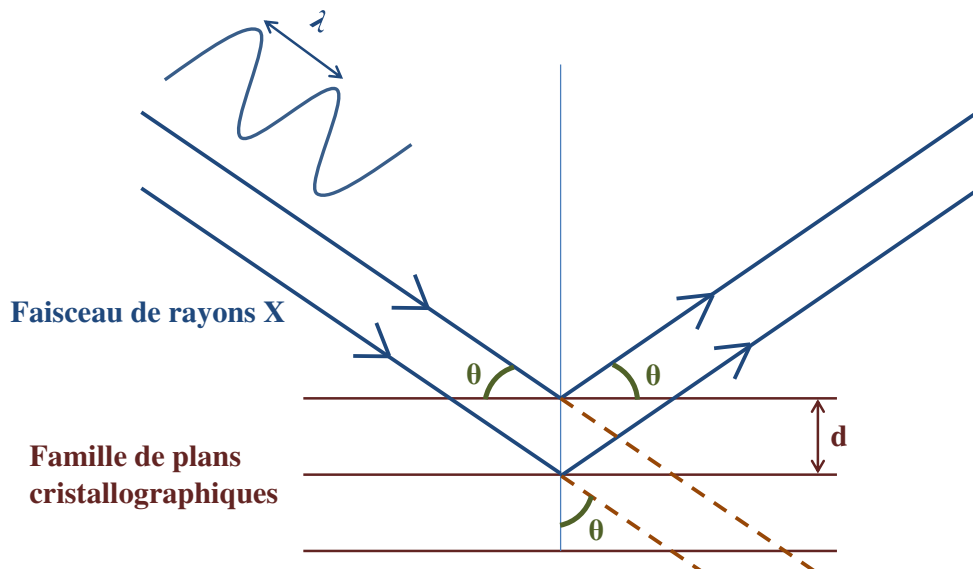


Figure 2-7 : Phénomène de diffraction selon la loi de Bragg (adapté de [Fultz et Howe, 2008])

- Matériels et protocoles expérimentaux

La diffraction des rayons X a été utilisée pour la détermination des phases cristallines des matières premières, que ce soient les sédiments fins de barrage, les roches utilisées en cru cimentier (calcaire et argiles) et les additions cimentaires utilisées à titre comparatif (cendres volantes de centrale à charbon et filler calcaire). Les analyses sur poudres ont été conduites sur un diffractomètre de type Bruker D8 Advance en géométrie de Bragg-Brentano. Le montage est de type θ - θ , c'est-à-dire que le porte-échantillon est maintenu fixe et horizontal durant l'analyse tandis que le tube et le détecteur se déplacent de manière synchrone, à vitesse angulaire identique. L'anticathode est en cuivre (d'où $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'appareil est muni d'un détecteur rapide de type Lynxeye XE-T. La tension d'accélération et l'intensité utilisées sont respectivement de 40 kV et 40 mA. L'enregistrement est effectué entre les angles 3 et $70^\circ 2\theta$ avec un pas de $0,012^\circ 2\theta$ et un temps de pause de 0,6 s par pas. Les signaux issus des raies $K\alpha-1$ et $K\alpha-2$ sont conservés. Un traitement post-acquisition sous logiciel informatique DIFFRACPlus EVA fourni par la société Bruker permettra d'isoler le signal $K\alpha-1$. En s'appuyant sur la base de données PDF 4+ de 2015 produite par le Centre International des Données de Diffraction, les phases cristallines ont été identifiées. Les quantifications minéralogiques ont été réalisés selon la méthode de Rietveld sous le logiciel TOPAS édité par l'entreprise Bruker. Les analyses RX quantitatives ont été conduites sur poudre en ajoutant comme étalon interne la zincite de formule chimique ZnO. Connaissant le pourcentage massique de ce standard introduit dans l'échantillon, il est possible de réaliser une semi-quantification des autres espèces par rapport à l'étalon ainsi qu'une évaluation de la quantité de phase amorphe. Toutefois, les pourcentages massiques de phase amorphe déterminés ayant été constamment inférieurs à 3 %, cette fraction a été jugée négligeable dans les résultats. De plus ajoutons qu'aucune distinction n'est faite sur les minéraux argileux, la composition du cortège étant plus finement analysée grâce aux analyses en lames orientées.

b. Analyse du cortège argileux sur lame orientée

- Principe

Pour les sédiments, comme pour les argiles prélevées en carrière de cimenterie, il est pertinent de caractériser plus finement le cortège argileux, en allant jusqu'à une quantification relative des différents phyllosilicates. Comme cela est expliqué au sein du chapitre 1 relatif à la bibliographie, le principal critère de différenciation des argiles est la distance entre les feuillet. Il est donc primordial de mettre en évidence ce critère. Comme l'indique Holtzapffel [1985], un tri granulométrique peut être nécessaire afin d'éliminer la fraction grossière principalement composée de quartz et calcite. Il s'en suit un « enrichissement » relatif en espèces argileuses plus fines. Par ailleurs, les pics de réflexion des minéraux argileux sont généralement assez faibles, y compris le plus intéressant dans l'étude des argiles : celui relatif au plan (001). Il apparaît alors essentiel de renforcer l'intensité des réflexions basales. Cela passe par une orientation préférentielle des minéraux argileux dans la préparation, parallèlement à la direction des feuillet. Cette technique de préparation particulière d'échantillons pour l'analyse DRX est appelée « lame orientée ». L'identification des minéraux argileux requiert plusieurs traitements distincts. Le premier est une orientation préférentielle des espèces argileuses par séchage naturel à l'air sur lame de verre. Le traitement « naturel » se fait par dépôt d'une goutte de suspension sur une lame de verre suivi d'un séchage à l'air ambiant. Le second est un chauffage. Plusieurs températures sont suggérées dans la littérature. Ce sont généralement les températures de 490°C [Holtzapffel, 1985 ; Thiry et al., 2013] ou 550°C [Lindholm, 1987] qui sont retenues. L'objectif est de mettre en évidence les minéraux sensibles à la chaleur, en particulier la kaolinite. Enfin, la troisième et dernière analyse DRX se fait après passage des lames orientées en atmosphère saturée par un polyalcool (glycérol ou éthylène-glycol). Ce dernier a un effet sur les feuillet de type smectite dont l'espace interfoliaire peut varier (argiles gonflantes). Le

croisement des trois analyses DRX (séchage naturel, chauffage et saturation au polyalcool) permet une identification fine des espèces argileuses en présence. Une semi-quantification est alors possible suivant la méthode décrite par Holtzapffel [1985]. Elle est fondée sur la mesure des pics de réflexion (001) de chaque minéral. Ces tailles sont sommées et chacune d'elle est rapportée à la somme, d'où une semi-quantification.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le protocole de préparation des lames orientées conduit au laboratoire est à présent explicité. Le tri granulométrique s'est fait par deux opérations successives. Premièrement, un tamisage en voie liquide avec le tamis de plus faible maille (40 μm) est effectué. Ensuite, le passant à 40 μm est centrifugé pendant 30 min à 8000 tr/min. Le surnageant est pipeté à la pipette Pasteur et déposé sous forme de goutte à la surface de la lame de verre. La suspension est alors laissée à sécher pendant une nuit : il s'agit du séchage naturel. Successivement, les deux traitements sont appliqués. Dans un premier temps, les lames orientées sont placées dans un dessiccateur dont la partie inférieure aura été remplie de glycérol, ce qui crée une atmosphère saturée en polyalcool. Enfin, le traitement par chauffage est conduit à 490 °C. Le cycle thermique est composé d'une montée à 5 °C/min, suivie d'un palier à la température maximale d'une durée de 2 h. Les analyses DRX sont conduites sur le même appareillage et avec le même montage que celui décrit pour les analyses sur poudres. Toutefois, seuls les petits angles étant d'intérêt pour l'étude des espèces argileuses, la plage angulaire explorée est comprise entre 3 et 35 °2 θ , avec un pas réduit à 0,008 °2 θ et un temps de pause par pas augmenté à 0,84 s/pas.

c. Comportement en température par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD)

- Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode analytique consistant à suivre la masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique sous une atmosphère connue. Les variations massiques sont relevées grâce à une thermobalance.

Une analyse ATG peut être combinée à une analyse thermique différentielle (ATD). Les thermocouples associés à la thermobalance permettent le suivi de la température du solide analysé et celle d'un échantillon de référence. Ce dernier est inerte sur la plage de température utilisée. Des variations ΔT de température peuvent être mises en évidence lors de transformations physico-chimiques, en lien ou non avec des pertes de masse. Deux cas peuvent être observés :

- Un échantillon dont la température est plus élevée que celle de la référence (ΔT positif) : on parle de réaction exothermique. La réaction a conduit à une diminution du désordre et une libération d'énergie dans l'environnement. Cela correspond typiquement aux phénomènes de cristallisation ;
- Un échantillon plus froid que la référence (ΔT négatif). La réaction a conduit à une augmentation du désordre et une absorption d'énergie. Des exemples typiques de réactions endothermiques concernant le sujet de thèse sont les départs d'eau et les réactions de déshydroxylation des minéraux argileux ainsi que les réactions de décomposition des carbonates.

Le couplage de ces deux analyses permet une connaissance exhaustive du comportement en température d'un solide et des transformations physico-chimiques qui se déroulent.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les analyses thermiques simultanées dites ATD/TG permettant la caractérisation des sédiments et des matières premières de cimenterie ont été conduites sur une thermobalance de type SETARAM Setsys 16/18. Le solide de référence est de l'alumine calcinée, inerte sur la plage de température étudiée. Cette matière ainsi que l'échantillon à caractériser sont tous deux placés

dans des creusets en platine. Les prises d'essai sont d'environ 50 µg. Les évolutions TG et TD sont suivies entre 30 et 1000 °C avec une vitesse de montée à 5 °C/min.

d. Teneur en carbonates par calcimétrie Bernard

- Principe

La méthode du calcimètre Bernard permet une détermination rapide du pourcentage de CaCO₃ d'un solide (roche, sol ou sédiment par exemple). La technique consiste à décomposer le carbonate de calcium contenu dans l'échantillon par l'acide chlorhydrique selon la réaction en équation 2-7.



Le volume de CO₂ dégagé est lu sur un tube manométrique rempli d'eau saturée en chlorure de sodium afin de limiter la dissolution de CO₂ dans le liquide, phénomène susceptible de fausser la mesure.

Afin de prendre en compte la température et la pression atmosphérique, deux mesures doivent se succéder :

- Une première mesure de référence utilisant un carbonate de calcium commercial (teneur en CaCO₃ de 100 %) ;
- Une seconde où le solide introduit est celui que l'on souhaite caractériser.

Le rapport des deux mesures permet la détermination de la teneur en carbonate de calcium de l'échantillon.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les sédiments de barrage et les trois matières premières de cimenterie (calcaire et argiles) ont été analysés en calcimétrie Bernard. L'appareillage utilisé pour ces manipulations a été fourni par la société Controlab. Les essais ont été conduits selon la norme NF P94-048 [AFNOR, 1996]. Au titre de cette norme, la quantité de la prise d'essai est de 1,0 g.

e. Teneur en matière organique par perte au feu

- Principe

Les réactions d'oxydation de la matière organique (MO) se déroulant à des températures de l'ordre de 300 °C, une technique de mesure de la teneur en MO consiste à analyser la perte de masse entre la température ambiante et 550 °C due à la transformation en CO₂ gazeux. Cette technique est décrite au sein de la norme NF EN 12880 [AFNOR, 2000].

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le protocole d'essai respecte la norme NF EN 12880. Il consiste en une calcination à 550 °C de 2 g de matière à caractériser pendant 2 heures, la montée en température se faisant avec une rampe de 5 °C/min dans un four à moufle électrique traditionnel produit par CERADEL.

C. Morphologie des particules par imagerie MEB

Dans le cadre de la thèse, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée à diverses reprises et avec différents objectifs. En ce qui concerne la caractérisation des matières premières, elle a permis de rendre compte de la morphologie des particules les constituant : formes, tailles et agencements.

- Principe

L'imagerie MEB est fondée sur le principe des interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons (cathode). Il vient alors balayer la surface de l'échantillon à observer. S'ensuivent des interactions entre les électrons et la matière étudiée qui se manifestent par la réémission de plusieurs particules. Ces dernières seront détectées par des appareillages appropriés placés dans la chambre du MEB. Les observations se font en règle

générale sous vide d'air bien qu'aujourd'hui de nombreux matériels sont adaptés à un travail en « basse pression ». Une représentation schématique du montage d'un microscope électronique à balayage est donnée en figure 2-8.

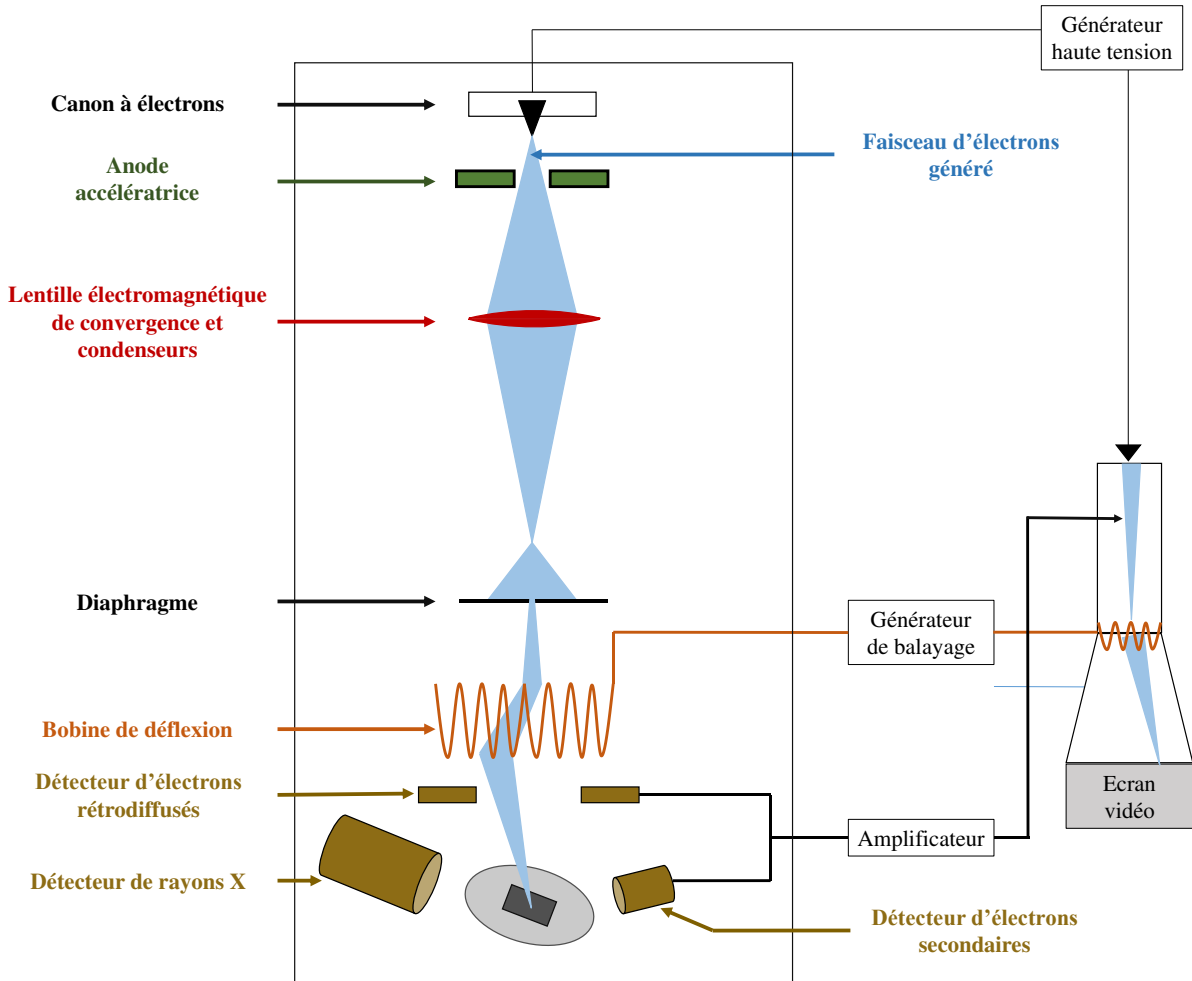


Figure 2-8 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Les particules émises par la surface de l'échantillon observé suite au bombardement d'électrons sont représentées dans la figure 2-9.

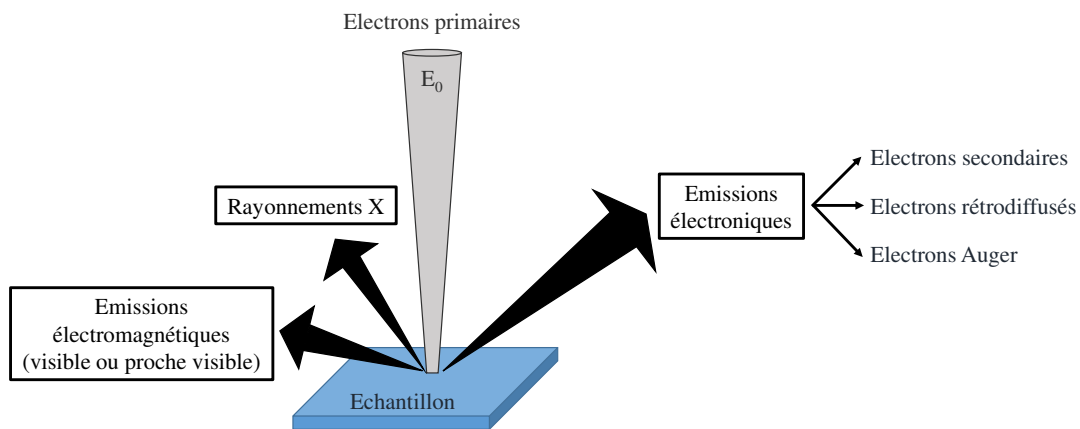


Figure 2-9 : Émissions liées aux interactions faisceau d'électrons - surface échantillon (adapté de [Ruste, 2013])

Trois émissions seront primordiales par la suite : les rayonnements X, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. En l'occurrence, ce sont les émissions électroniques qui, par leur

détection et leur analyse, permettent de reconstituer la topographie de l'échantillon et donc, dans notre cas, de visualiser la morphologie des particules.

En ce qui concerne les électrons secondaires, ils sont générés par l'éjection d'un électron depuis un atome de l'échantillon sous l'effet du passage d'un électron primaire incident. Le nombre d'électrons secondaires émis étant très sensible aux variations topographiques, ils seront préférentiellement choisis pour les études morphologiques. Parallèlement, les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui, après diffusions et chocs élastiques au sein de l'échantillon, en ressortent. L'énergie élevée qui les caractérise, proche de celle des électrons bombardant la cible, conduisent à une résolution topographique plus faible que les électrons secondaires. En revanche, le nombre d'électrons rétrodiffusés varie en fonction du numéro atomique, ce qui offre la possibilité d'obtenir des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon grâce aux contrastes.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le matériel utilisé pour l'observation des matières premières est un MEB de type Quanta 450 FEG produit par la société FEI. Il s'agit d'un appareillage haute résolution dont le canon à électrons est à émission de champ (Field Emission Gun – FEG). Cet appareil est équipé d'une cathode « froide » avec un arrachement des électrons de la pointe par effet tunnel. Outre le haut niveau de détail pouvant être atteint par cet appareil, il présente l'avantage de fonctionner en basse pression (low vacuum) sans besoin préalable de rendre l'échantillon conducteur par métallisation. La préparation des échantillons est également minimisée : les particules ont directement été déposées sur papier carbone et placées dans la chambre du MEB pour observation. Les tensions d'accélération utilisées pour l'imagerie étaient comprises entre 2,5 et 10,0 kV.

III. Traitements thermiques

Les traitements thermiques mis en place à des fins de clinkérisation en laboratoire et de calcination des sédiments dans l'optique de développer une réactivité pouzzolanique sont à présent expliqués.

A. Clinkérisation en laboratoire

a. Préparation et mise en forme du cru

Les matières premières utilisées dans la formulation des crus cimentiers subissent un prétraitement initial. Il s'agit, pour rappel, d'un broyage / séchage des roches traditionnelles de cimenterie et d'une désagrégation / séchage des sédiments de barrage. Après pesée de chacun des composants du cru (masse totale de 100 g), les poudres sont homogénéisées à sec pendant 1 heure à l'aide d'un mélangeur tridimensionnel de type Turbula afin d'obtenir la « farine ».

Dans un four rotatif de cimenterie, la nodulation résulte des effets conjoints de la rotation engendrant un mouvement de la matière ainsi que de la présence d'une phase liquide [Locher, 2006]. En revanche, en utilisant un four de laboratoire à cuisson statique, le phénomène de nodulation ne peut avoir lieu. En conséquence, une mise en forme préalable du cru est nécessaire afin que les constituants soient intimement proches les uns des autres et que les réactions solide-solide puis liquide-solide puissent se dérouler convenablement. Plusieurs options de mise en forme des crus peuvent être relevées dans la littérature pour la réalisation de clinkers en laboratoire. La première d'entre elles est un pastillage des crus homogénéisés [Shih et al., 2003 ; Pan et al., 2008 ; Gineys et al., 2011 ; Aouad et al., 2012]. La force appliquée sur la matière solide présente l'avantage de limiter la porosité et de donner une proximité forte entre le calcaire porteur de CaO et les matières silico-alumineuses, d'où une cuisson homogène y compris en four statique. En revanche l'un des principaux inconvénients de ce protocole est la

faible quantité de matière contenue dans chaque pastille et le caractère chronophage du pastillage. Cette méthode pourrait être retenue pour la phase de caractérisation à l'état anhydre des clinkers mais semble inadaptée pour la phase suivante d'hydratation des liants. En effet, durant cette deuxième phase, des masses de plusieurs dizaines de grammes sont nécessaires, quantités qui semblent inatteignables par pastillage. La seconde possibilité donnée dans la littérature consiste en l'utilisation d'une assiette granulatrice [Schoon et al., 2012 ; Michaud-Poupardin et Sunderman, 2002]. Cette technique de laboratoire est analogue à ce qui est fait, à l'échelle industrielle, dans la voie dite « semi-sèche » [Cristea et Cinti, 2011]. Cette méthodologie permet de prendre en charge des masses de plusieurs dizaines de grammes de cru. C'est pourquoi elle fut retenue dans le cadre du projet de thèse. Elle permet l'obtention de granules de diamètres compris entre 5 et 10 mm qui seront traités thermiquement après séchage à 100 °C en étuve. Préalablement au lancement de l'ensemble des essais de clinkérisation, le ratio eau / solide adéquat pour la formation des granules a été recherché et déterminé à 0,22. Toutefois, afin de s'assurer que la méthodologie de granulation n'introduit pas de biais vis-à-vis de la seconde méthode par pastillage, une comparaison entre les deux protocoles a été effectuée sur un même cru cimentier.

b. Traitement thermique

Enfin, l'opération de clinkérisation est mise en œuvre dans un four à sole élévatrice produit par la société CERADEL. L'appareillage offre la possibilité d'une ouverture et d'un défournement en température. Le cru est cuit dans un creuset en platine dopé à 10 % en rhodium. Le cycle thermique utilisé est maintenu constant pour l'ensemble des échantillons. Il s'agit d'une montée en température à 10 °C/min jusqu'à atteindre la température de clinkérisation de 1450 °C maintenue ensuite pendant 45 min. A la suite de ce palier, la sole est abaissée et le matériel est trempé à l'air.

Un résumé du protocole complet depuis la mise en forme du cru jusqu'à la synthèse de clinker est donné en figure 2-10.

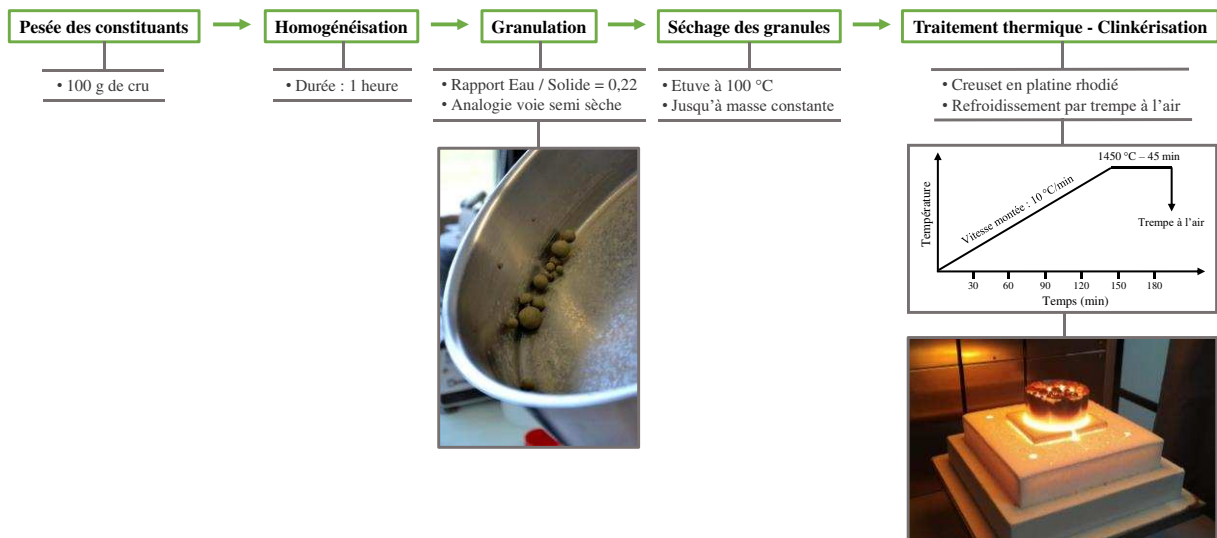


Figure 2-10 : Étapes successives de préparation des clinkers en laboratoire

B. Calcination des sédiments de barrage

Après les opérations de prétraitement, sept sédiments de barrage sont calcinés dans l'optique de développer une réactivité pouzzolanique. Toutefois, la température de calcination optimale – c'est-à-dire celle qui permet in fine d'avoir l'aptitude à la pouzzolanité la plus développée – n'est pas connue a priori : elle dépend des espèces argileuses en présence. Les travaux de synthèse bibliographique, au sein du chapitre 1 de ce manuscrit, ont démontré que les

températures de déstructuration des phyllosilicates étaient comprises entre 550 et 1000 °C. Si l'activation des sédiments est possible, elle aura certainement lieu sur cette plage de température. Dix températures de calcination différentes sont donc testées pour chacune des ressources sédimentaires depuis 550 jusqu'à 1000 °C avec un pas de 50 °C entre chaque température testée. Lors de chaque cuisson, 50 g de sédiments sont traités thermiquement. Afin d'assurer une dégradation avancée des phases argileuses, un palier de 5 heures de calcination est utilisé, précédé d'une montée à 5 °C/min. Le maintien des échantillons pendant 5 heures à la température maximale est préconisé par plusieurs auteurs [Semcha, 2006 ; Dang, 2011]. A l'issue de ce palier, le matériau est extrait et trempé à l'air. La figure 2-11 illustre l'évolution de la couleur d'un sédiment, en l'occurrence ISE, après traitements thermiques à diverses températures.

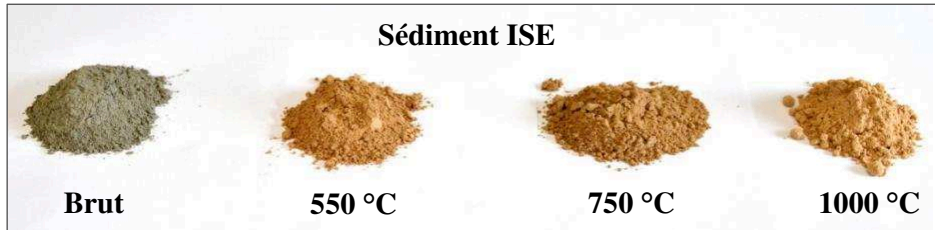


Figure 2-11 : Évolution visuelle du sédiment ISE après différentes températures de calcination

Une représentation graphique des cycles thermiques mis en œuvre pour la calcination des sédiments est donnée en figure 2-12.

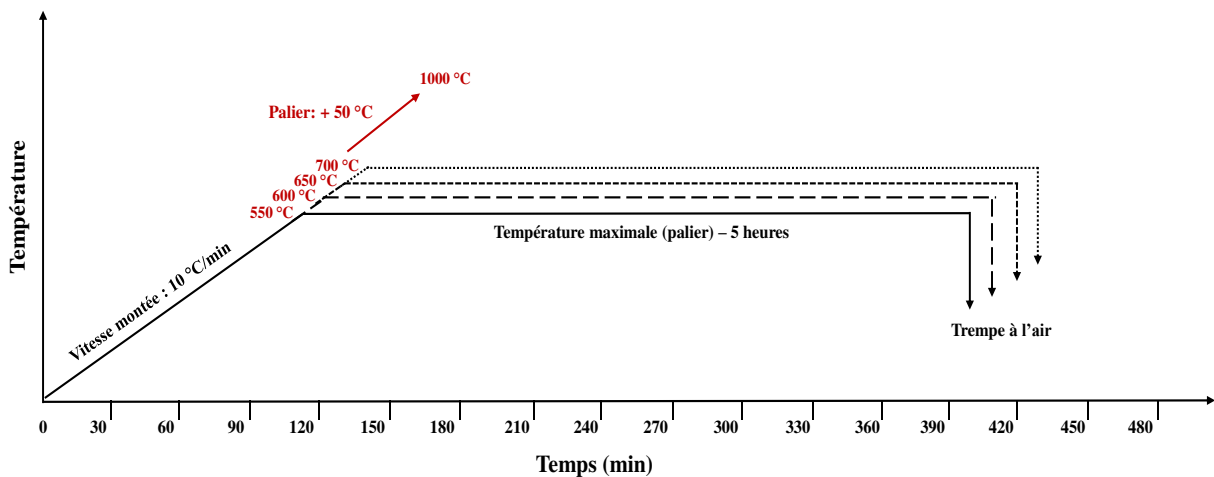


Figure 2-12 : Représentation graphique des cycles thermiques utilisés pour la calcination des sédiments

Notons que, pour les températures de calcination les plus élevées (850 – 1000 °C) des phénomènes de frittage sont observés. Les agrégats formés par le traitement thermique sont brisés manuellement afin que 100 % des particules passent au tamis de 125 µm.

IV. Analyse des produits de cuisson anhydres

Les méthodologies d'analyse des produits issus des traitements thermiques (sédiments calcinés et clinkers) sont décrites dans les paragraphes ci-après. Précisons qu'il s'agit des protocoles sur matériaux « anhydres », au sens où les techniques d'analyse après hydratation (états frais et durcis) seront décrites dans les sections (V) et (VI) du présent chapitre.

A. Analyse des clinkers de laboratoire

a. Composition chimique par fluorescence X

- Principe

La caractérisation chimique des clinkers de laboratoire permet d'obtenir une composition dite « réelle » et rend possible la comparaison avec la composition « théorique », fondée sur la composition chimique et le taux d'introduction de chacune des matières premières du cru. De plus, l'introduction de matières premières alternatives peut conduire à un apport d'éléments mineurs peu « classiques » dans un cru cimentier qu'il est pertinent de quantifier. Enfin, la composition chimique en oxydes majoritaires assure, par l'intermédiaire des formules de Bogue explicitées dans le chapitre 1, l'obtention de la minéralogie potentielle du clinker.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le montage de fluorescence X employé pour la caractérisation chimique des clinkers est identique à celui mis en œuvre pour les matières premières du cru. La préparation des échantillons par fabrication de perles de verre est similaire à la procédure décrite en section II.A.e.

b. Détermination de la quantité de chaux libre par la méthode de Schlöpfer-Bukowski

- Principe

L'analyse de la quantité de chaux libre des clinkers permet de rendre compte du niveau de combinaison de CaO avec les autres oxydes majoritaires pour former les quatre phases du clinker contenant toutes de l'oxyde de calcium. La limite de teneur en chaux libre usuellement indiquée pour un clinker est de 2 % massique, bien que des proportions entre 2 et 3 % soient également acceptables [Moir, 2003]. Des pourcentages plus élevés peuvent être expliqués par un dosage erroné des matières premières du cru et/ou par une aptitude à la cuisson faible du mélange. La méthode utilisée est celle dite de Schlöpfer-Bukowski [1933]. Cette méthodologie est fondée sur l'aptitude de l'éthanol chaud, ou éthylène-glycol, à dissoudre spécifiquement la chaux libre des clinkers pour ensuite la titrer.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Dans le protocole mis en œuvre, 1 g de clinker est plongé pendant 30 min dans l'éthylène-glycol de la société ALFA-AESAR porté à la température de 70 °C. La chaux libre passe alors en solution sous la forme de glycolate de calcium de formule $(\text{CaCH}_2\text{O})_2$. Après filtration sous vide de la suspension, le glycolate de calcium est titré à l'acide chlorhydrique 0,1 mol/L suivant la réaction de dosage en équation 2-8.



L'équivalence est repérée en colorimétrie grâce au vert de bromocrésol. Chaque clinker a fait l'objet de deux extractions à l'éthanol. Les teneurs en chaux libre données dans le manuscrit correspondent donc à la moyenne de deux prises d'essai.

c. Observations en microscopie optique sur sections polies

- Principe

La microscopie optique est, de longue date, utilisée dans la caractérisation des clinkers Portland. C'est notamment grâce à des microscopes polarisants que Le Châtelier et Törnebohm, à la fin du XIX^{ème} siècle, mirent en évidence les quatre constituants cristallins typiques du clinker [Nigland et Larbi, 2010]. La microscopie optique permet aujourd'hui encore une description fine des clinkers (taille et morphologie des cristaux, abondances relatives des phases, distribution dans l'échantillon) et, à partir des interprétations des observations, d'obtenir des

informations sur les matières premières, les conditions de cuisson et le déroulement des réactions chimiques de clinkérisation [Campbell, 1999]. Des analyses pétrographiques et minéralogiques analogues à celles conduites sur des roches naturelles peuvent, en définitive, être conduites sur la roche artificielle qu'est le clinker. Si des observations en lame mince en lumière transmise peuvent être effectuées sur les clinkers, une technique couramment employée est celle de la section polie de grains ou fragments de clinker avec une observation en lumière réfléchie et non-polarisée de l'échantillon. Afin de mettre en évidence les différentes phases du clinker, divers traitements chimiques ont été décrits dans la littérature. Deux attaques peuvent être citées. D'une part l'attaque « basique » à l'hydroxyde de sodium dissous dans une solution contenant de l'eau et de l'éthanol. Ce traitement de la section polie conduit à un dépôt de couleur sombre formé par la réaction entre NaOH et l'aluminate tricalcique. En conséquence, un contraste visible au microscope apparaît au sein de la phase interstitielle avec les cristaux de C_3A foncés et ceux de C_4AF qui demeurent incolores. D'autre part, la seconde attaque utilisée est un traitement à l'acide nitrique dilué dans l'éthanol (nital etch en anglais). La réaction entre la section polie et cette solution permet la différenciation des phases silicatées. Suivant la réactivité et le temps de contact les colorations pour C_2S et C_3S sont variables [Campbell, 1999].

- Matériels et protocoles expérimentaux

L'ensemble des clinkers produits en laboratoire a été observé en microscopie optique en lumière réfléchie. Le protocole de préparation des échantillons passe par une imprégnation sous vide des échantillons de clinker dans une résine époxyde. Le durcissement se fait à température contrôlée (40 °C) pendant un temps d'au moins 6 heures. Les échantillons sont ensuite polis (plateaux abrasifs puis suspensions diamantées), le diamètre de grain terminal étant de 1 micron. Les attaques des sections polies à NaOH puis à HNO_3 sont effectuées successivement. Chaque attaque est suivie d'un rinçage immédiat à l'éthanol. Les échantillons de clinker sont alors prêts à l'observation, effectuée avec un appareil de type REICHERT-JUNG Polyvar MET couplé à un système d'acquisition et traitement d'image de la société LEICA.

d. Composition minéralogique par diffraction des rayons X

- Principe

Comme la microscopie optique en lumière réfléchie, la diffraction des rayons X permet la mise en évidence des différentes phases anhydres du clinker : alite, bélite, aluminates de calcium et chaux libre éventuelle. Toutefois, la DRX donne l'opportunité d'étudier de manière plus approfondie ces phases cristallines en allant jusqu'à l'identification du (ou des) polymorphe(s) en présence [Bye, 1999]. Plusieurs fenêtres angulaires caractéristiques ont été répertoriées dans la littérature comme permettant une caractérisation fine des polymorphes du clinker. Ces fenêtres angulaires correspondent généralement à des pics de faible intensité. En effet, les pics les plus intenses sont aussi ceux pour lesquels des superpositions sont observées, en particulier entre l'alite et la bélite autour de $32^\circ 2\theta$ [Stutzman, 1996]. Pour C_3S , C_2S et C_3A , des régions angulaires couramment citées pour une identification précise du polymorphisme de ces phases sont synthétisées dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Fenêtres angulaires pour l'identification des polymorphes de C₃S, C₂S et C₃A en DRX

Phase	C₃S	C₂S	C₃A
Régions angulaires (° 2θ)	24,5-26,5	31,0	19,0-23,0
	27,5-28,0	35,2	33,3
	29,2-29,5		47,0-48,0
	30,0-31,0		
	32,0-33,0		
	36,5-37,0		
	38,5-39,5		
	51,0-52,0		
	56,0-57,0		
	61,5-63,0		
Sources bibliographiques	[Stutzman, 1996 ; Courtial et al., 2003 ; Le Saoût et al., 2011 ; Li et al., 2014]	[Stutzman, 1996 ; Taylor, 1990]	[Stutzman, 1996]

La diffraction des rayons X est également employée afin de mettre en évidence les phases mineures du clinker telles que la chaux, le périclase et les sulfates alcalins (K \bar{S} – arcanite, N \bar{S} – thénardite, K_{4-x}N_x \bar{S} ₄ – aphtitalite, KC₂ \bar{S} ₃ – langbeinite calcique).

- Matériels et protocoles expérimentaux

L'appareillage de diffraction des rayons X utilisé est identique à celui employé pour la caractérisation minéralogique des matières premières (BRUKER D8 Advance). Toutefois, les plages angulaires pertinentes étant différentes, les mesures ont été effectuées entre 10 et 60 °2θ avec un pas de 0,013 °2θ et un temps de pause de 172,8 s par pas.

e. Observations en microscopie électronique à balayage couplée à une microanalyse EDS

- Principe

La microstructure des clinkers préparés en sections polies peut également être examinée en microscopie électronique à balayage. L'analyse des électrons rétrodiffusés pourra notamment permettre la distinction des phases silicatées et des phases interstitielles contenant Al et Fe. En complément à la description du fonctionnement d'un MEB faite dans la section (II.C), il est ici pertinent de traiter du couplage MEB avec la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy en anglais – EDS). Comme cela a précédemment été évoqué, le contact entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon engendre la production de rayons X qui, une fois analysés, permet la semi-quantification des éléments chimiques présents dans l'échantillon (au moins sur une profondeur micrométrique par rapport à la surface). Cela peut se faire en un point donné ou bien sur une surface entière (cartographie).

- Matériels et protocoles expérimentaux

Pour des raisons de qualité du traitement EDS, les cartographies des éléments chimiques sur les sections polies de clinker ont été effectuées sur un second MEB de type JSM-IT300 produit par la société JEOL. Le détecteur EDS associé est quant à lui de marque OXFORD, modèle X-Max^N. Il s'agit d'un détecteur au silicium à diffusion. Les cartographies sur sections polies ont été utilisées afin de mettre en évidence les abondances relatives des différents éléments chimiques, à la fois les éléments majeurs (Ca, Si, Al et Fe) mais également les éléments mineurs pouvant jouer un rôle dans les réactions de clinkérisation et dans la stabilisation des phases. Les alcalins (Na et K), le soufre ainsi que le magnésium ont particulièrement été étudiés.

B. Analyse des sédiments calcinés

a. Composition minéralogique par diffraction des rayons X

- Principe

Le principe de la diffraction des rayons X a été exposé en section (II.B.a). Dans cette partie, la DRX est utilisée afin de suivre l'évolution des phases cristallines en présence selon la température de calcination. Plusieurs phénomènes interviennent : d'une part la destruction de phases cristallines présentes au sein de l'échantillon brut (en particulier les espèces argileuses et les carbonates) et, d'autre part, la formation de nouvelles phases cristallines. Le suivi des pics de diffraction après un traitement thermique aux différentes températures avec des apparitions et des extinctions de raies permet de rendre compte des phases cristallines détruites et néo-formées. Cette technique vient en appui aux analyses thermiques combinées ATD-TG. L'objectif de ce suivi minéralogique est de déterminer à quelle température la destructuration des minéraux argileux, susceptible de conduire à une réactivité pouzzolanique, intervient et à quelle température les recristallisations, connues pour leur effet délétère sur la réactivité, peuvent être identifiées.

- Matériels et protocoles expérimentaux

L'appareillage de diffraction des rayons X ainsi que son paramétrage sont identiques à ce qui a été présenté au sein de la sous-section (II.B.a). Il est en effet important de conserver les mêmes conditions d'analyse entre les matériaux bruts et calcinés.

b. Caractérisations physiques : surface spécifique BET et masse volumique

- Principe

Parmi les propriétés des matières premières à l'état brut, les paramètres physiques que sont la surface spécifique BET ainsi que la masse volumique ont été caractérisés. Il apparaît pertinent, comme pour les phases cristallines en présence, de suivre leur évolution au cours de la montée en température. L'influence de la surface spécifique BET sur la réactivité pouzzolanique n'est pour l'heure pas totalement élucidée. Suivant les auteurs considérés, la réactivité pouzzolanique est décrite comme corrélée [Massazza, 2004] ou non [Cordeiro et al., 2011], à la surface spécifique BET. Par ailleurs, la masse volumique absolue permet quant à elle de suivre des phénomènes de densification et de frittage pouvant intervenir lors des opérations de calcination.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le matériel d'analyse BET et de pycnométrie hélium ainsi que les protocoles expérimentaux sont identiques à ceux exposés en sous-section (II.A).

c. Evaluation de la réactivité pouzzolanique par analyse chimique

Deux techniques d'évaluation de la réactivité pouzzolanique ont été mises en œuvre au cours de la thèse : l'essai Frattini (NF EN 196-5) et l'essai de chaux saturée.

i. Essai Frattini

- Principe

L'essai Frattini constitue un test chimique normé d'évaluation de la pouzzolanité par suivi de la consommation de calcium. Son principe et sa mise en œuvre ayant été largement décrits au sein du premier chapitre du présent document, un schéma récapitulatif est proposé ci-après en figure 2-13 afin de rappeler les grandes lignes de la méthode.

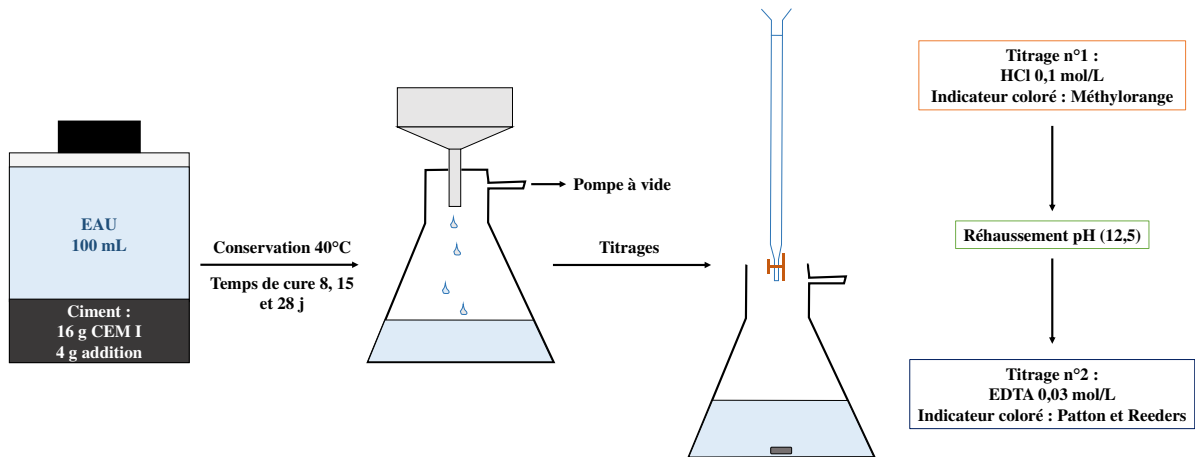


Figure 2-13 : Schéma synthétique du protocole d'essai Frattini

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le protocole appliqué pour réaliser le test Frattini est en tout point identique au protocole présenté au sein du chapitre bibliographique. Notons toutefois que, comparativement à la norme qui prévoit des temps de cure de 8 et 15 jours, ces derniers ont été prolongés jusqu'à 28 jours de façon à donner plus de temps aux réactions pouzzolaniques connues pour leurs cinétiques relativement lentes.

ii. **Essai de chaux saturée**

- Principe

Comme pour l'essai Frattini le test de chaux saturée a été décrit de façon détaillée au sein du chapitre 1. Un schéma récapitulatif de cette méthodologie est donné en figure 2-14.

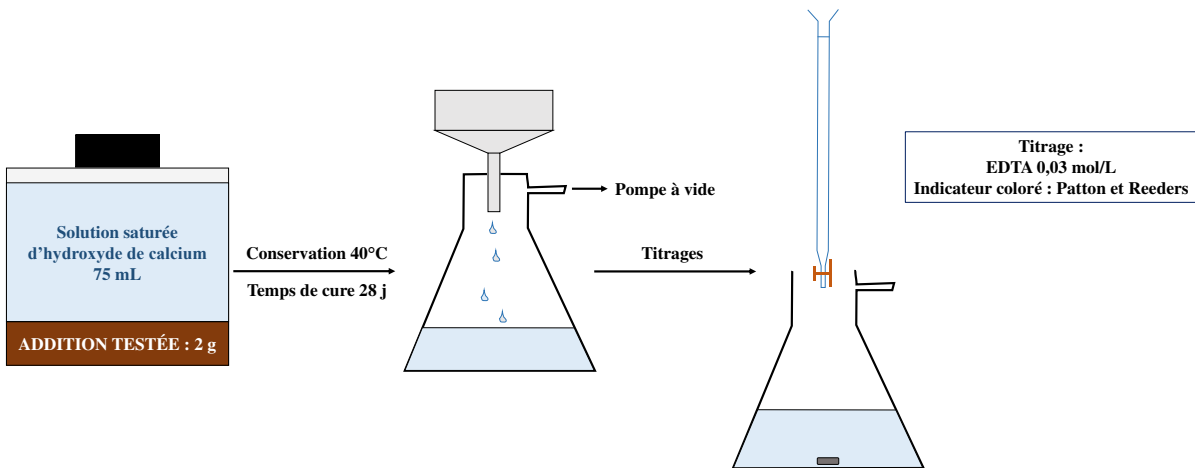


Figure 2-14 : Schéma synthétique du protocole de chaux saturée

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les titrages ont été effectués après une durée de conservation de 28 jours. Étant donné le temps mobilisable pour cet essai, toutes les températures de calcination n'ont pas été étudiées. Seules 3 modalités ont été intégrées à l'étude :

- Sédiments à l'état brut
- Calcines à 600 °C
- Calcines à la température jugée optimale grâce au test Frattini

Cette seconde méthodologie a été utilisée en complément de l'essai Frattini dans l'optique de vérifier la corrélation, ou non, des résultats donnés par l'un et l'autre des tests.

Les caractérisations préliminaires des produits de cuisson, clinker et sédiments calcinés, ayant été présentées, les essais conduits sur les ciments à l'état frais et durci sont à présent explicités.

V. Hydratation des produits de cuisson

A. Volet clinkérisation

a. Résistance mécanique en compression à l'état durci sur pâtes cimentaires

- Principe

La méthodologie pour étudier la minéralogie et la composition chimique des clinkers produits en laboratoire en intégrant, ou non, des sédiments en substitution d'argiles industrielles ayant été décrite dans la section qui précède, il s'agit désormais de déterminer la réactivité hydraulique des clinkers. Cette notion désigne leur aptitude à réagir au contact de l'eau et former des hydrates, en particulier des silicates de calcium hydratés C-S-H associés au développement des résistances mécaniques au fil du temps. Pour ce faire, les granules doivent préalablement être broyées. Cette opération de broyage a été conduite en laboratoire à l'aide d'un broyeur planétaire, en visant, autant que possible, une finesse Blaine constante (4200 m²/g). En effet, ce paramètre joue un rôle important dans la réactivité hydraulique, notamment aux jeunes âges [Panda, 2016]. Les conclusions sur la réactivité de chacun des clinkers pourraient donc se trouver erronées par un broyage non maîtrisé et l'utilisation de surfaces spécifiques Blaine non similaires. Lors des clinkérisations, en tenant compte des pertes au feu liées en particulier à la décarbonatation de la calcite, les masses de clinker obtenues se situaient autour de 60 g pour chacune des formulations. Afin de balayer l'ensemble des sédiments, avec plusieurs taux d'incorporation dans le cru, il a été choisi d'effectuer des essais mécaniques sur des pâtes de ciment pur (i.e. sans substitution), et non sur mortier, du fait des quantités de matière assez limitées à disposition. Lors du broyage planétaire, 5 % en masse de gypse prélevé en carrière sont incorporés de manière à réguler le phénomène de prise, d'où l'obtention d'un ciment à partir de clinker.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les pâtes cimentaires sont préparées avec un rapport E/C constant de 0,5. Elles sont moulées en éprouvettes cylindriques de diamètre 15 mm et de hauteur 30 mm, d'où un élancement de 2. Les échantillons sont conservés pendant 24 h dans leur moule en polystyrène en environnement humide (HR > 95 %) et à température régulée à 30 °C. Les caractéristiques techniques de fonctionnement de l'enceinte humide utilisée pour la cure des échantillons ont imposé ce choix de température de 30 °C. A l'issue des 24 premières heures de cure, les éprouvettes cylindriques sont démoulées et conservées dans un environnement similaire jusqu'à l'échéance des essais mécaniques. Comme préconisé par la norme NF EN 196-1, les caractérisations mécaniques sont effectuées aux échéances caractéristiques de 2, 7 et 28 jours sur une presse fournie par la société INSTRON, modèle 5969. Préalablement, les faces sont rectifiées mécaniquement de façon à assurer la planéité. Un schéma récapitulatif de la préparation des pâtes cimentaires pour la caractérisation à l'état durci est proposé en figure 2-15.

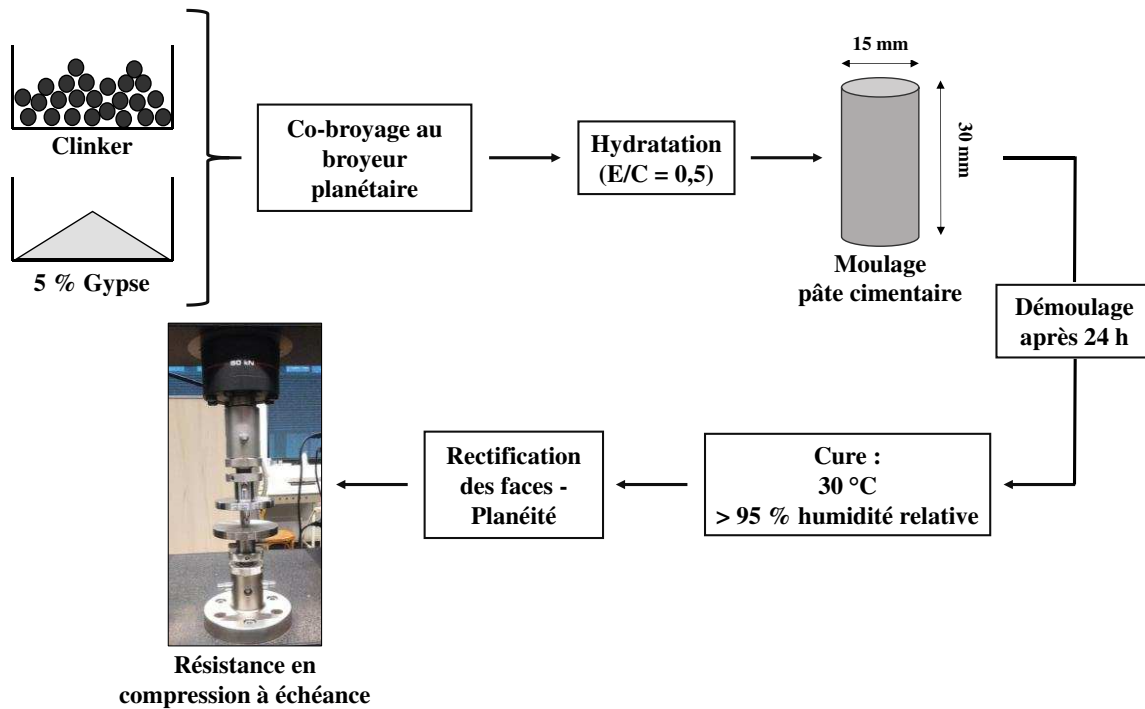


Figure 2-15 : Schéma récapitulatif du protocole expérimental de préparation des éprouvettes et de caractérisation des résistances mécaniques sur pâtes cimentaires

b. Caractérisation minéralogique des pâtes cimentaires en DRX

• Principe

La méthodologie de diffraction des rayons X peut être appliquée aux matrices cimentaires durcies. En effet, la plupart des hydrates que sont la portlandite, les aluminates de calcium, la strätlingite (C_2ASH_8), les sulfoaluminates de calcium et les carboaluminates de calcium peuvent être mis en évidence, malgré des cristallinités généralement assez faibles. En revanche, en raison de la cristallinité particulièrement réduite des C-S-H (gel) et de la variabilité du rapport Ca/Si, leur identification apparaît particulièrement complexe. Du fait de la structure cristalline proche de celle de la tobermorite, c'est généralement cette phase qui est recherchée. Nombreux sont les auteurs qui attribuent plusieurs pics de réflexion aux C-S-H. Toutefois, Grangeon et al. [2013] préconisent quant à eux de se limiter à la région 11,3-14 Å.

• Matériels et protocoles expérimentaux

Le matériel utilisé pour la diffraction des rayons X est identique à celui présenté précédemment dans les différentes caractérisations minéralogiques. D'un point de vue des paramètres utilisés, ce sont les mêmes que ceux employés pour la caractérisation des sédiments. Certains hydrates présentent en effet des pics à des angles faibles (d-spacing élevés), expliquant l'intérêt de débuter les analyses à $3^\circ 2\theta$.

c. Observations MEB de sections de pâtes cimentaires

• Principe

L'utilisation simultanée de la microscopie électronique à balayage et de l'analyse EDS constitue une manière puissante de mettre en évidence la présence d'hydrates et de suivre l'avancement des réactions d'hydratation. Les observations utilisant les électrons rétrodiffusés permettent d'identifier, par le jeu des contrastes : la porosité, les « inner » C-S-H, les « outer » C-S-H, la portlandite et les grains de clinker non-hydratés (du plus sombre au plus clair). L'utilisation des électrons rétrodiffusés sur section polie apparaît plus pertinente que celle des électrons

secondaires puisqu'elle permet la visualisation des différences de densité au sein de la matrice et des variations dans la composition chimique.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les pâtes cimentaires, aussitôt les essais mécaniques effectués, sont plongées dans l'acétone sur une durée de 24 h de façon à mettre fin aux réactions d'hydratation. L'évaporation totale de l'acétone se fait à basse température (40 °C) de manière à limiter l'altération des hydrates. Les échantillons sont ensuite coulés en résine époxyde. Après le durcissement de la résine, les sections sont polies puis métallisées au platine avec une épaisseur de 0,35 nm de manière à rendre l'échantillon conducteur. Les observations ont été effectuées sur le microscope électronique à balayage JEOL JSM-IT300 couplé à l'analyse EDS de type X-Max^N produit par la société Oxford.

B. Volet pouzzolanicité

a. Résistance mécanique en compression à l'état durci sur pâtes cimentaires

- Principe

L'effet de l'introduction d'un ajout cimentaire en substitution au clinker sur la résistance à la compression est un critère primordial pour juger de l'aptitude au remplacement. L'objectif de cette série d'essais est de valider, ou non, les conclusions préliminaires tirées des tests chimiques de pouzzolanicité et de corréliser ces résultats aux évolutions physiques et minéralogiques mises en évidence précédemment sur les sédiments traités thermiquement. Suite à l'hydratation des silicates de calcium contenus dans le clinker, de la portlandite est formée. La réaction de cette dernière avec le constituant pouzzolanique conduira à la formation d'hydrates additionnels et à un développement des résistances mécaniques. Le développement des résistances mécaniques dépendra en particulier : de la cinétique de la réaction pouzzolanique, des caractéristiques intrinsèques du sédiment (minéralogie, chimie et finesse), du taux de substitution et du clinker pourvoyeur d'hydroxyde de calcium [Siddique et Khan, 2011].

- Matériels et protocoles expérimentaux

Les essais de résistances mécaniques sur pâtes cimentaires ont été effectués sur un nombre réduit de sédiments et de températures de calcination. D'après les caractérisations préliminaires des sédiments calcinés, des comportements similaires pouvaient être attendus pour les sédiments alpins aux taux de carbonates relativement élevés : FLU, ISE, ROM et SEP. En conséquence, seulement deux de ces quatre ressources ont été prises en compte, en l'occurrence FLU et ISE. RAN, RHI et STA complètent la liste des sédiments intégrés à l'étude des résistances mécaniques en compression. De la même façon, deux températures de calcination ont été étudiées pour chacun des sédiments sur les dix prises en compte auparavant : 600 °C et la température déterminée comme optimale grâce à l'essai de pouzzolanicité Frattini (850 ou 900 °C). En outre, les sédiments non traités thermiquement ont été également intégrés à l'étude afin d'identifier l'effet et la pertinence de la calcination. En ce qui concerne les taux d'introduction en substitution du ciment CEM I, ils ont suivi la logique d'une utilisation des sédiments dans la formulation de ciments Portland composés. En conséquence, trois ratios ont été pris en compte en accord avec la norme NF EN 197-1 :

- 6 % : la limite inférieure pour un ciment CEM II/A
- 20 % : la transition entre CEM II/A et CEM II/B
- 35 % : la limite supérieure pour un ciment CEM II/B

A titre de comparaison, des ciments avec d'autres ajouts cimentaires, une cendre volante silico-alumineuse de centrale thermique à charbon et un filler calcaire industriel ont été également testés. La composition des ciments est illustrée dans le diagramme de la figure 2-16. Les ratios

de substitution ont été choisis au titre de la norme NF EN 197-1. Précisons toutefois que les sédiments issus d'opérations de dragage ne sont pas encore inscrits dans cette norme au titre de composant principal du ciment. Le tableau 2-4 résume les différentes modalités étudiées.

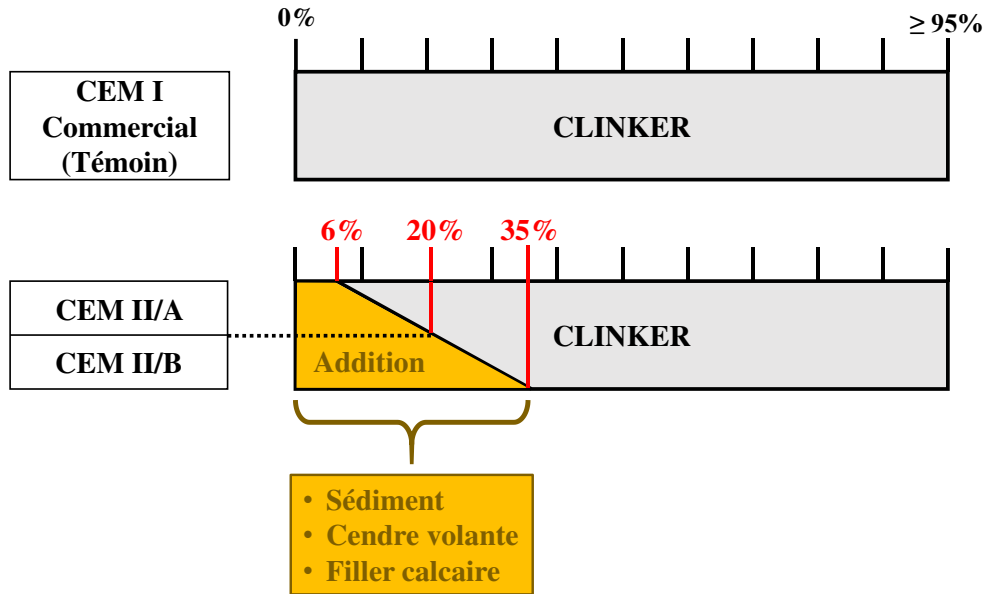


Figure 2-16 : Représentation schématique de la formulation de ciments composés selon la norme NF EN 197-1

Tableau 2-4 : Modalités étudiées dans les essais en compression sur pâtes cimentaires

Ajout cimentaire	Traitement	Remplacement (% massique)
FLU	Brut	6 – 20 – 35
	600 °C	
	850 °C	
ISE	Brut	6 – 20 – 35
	600 °C	
	900 °C	
RAN	Brut	6 – 20 – 35
	600 °C	
	850 °C	
RHI	Brut	6 – 20 – 35
	600 °C	
	850 °C	
STA	Brut	6 – 20 – 35
	600 °C	
	900 °C	
CV	-	6 – 20 – 35
FC	-	6 – 20 – 35

b. Caractérisation minéralogique des pâtes cimentaires en DRX

- Principe

Un certain nombre d'hydrates peuvent être mis en évidence grâce aux méthodologies de diffraction des rayons X au sein des matrices cimentaires utilisant des ciments Portland. Toutefois, les hydrates produits en présence d'un ajout cimentaire peuvent varier par rapport aux espèces traditionnellement observées lors de l'hydratation d'un ciment Portland traditionnel que sont les C-S-H, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium. Des espèces

de type C-A-S-H et C-A-H peuvent se former, en lien avec la composition chimique et la capacité de dissolution du constituant alternatif [Siddique et Khan, 2011]. C'est pourquoi l'étude de l'effet de l'ajout de sédiments avec ou sans calcination sur la minéralogie de la matrice durcie apparaît comme pertinente.

- Matériels et protocoles expérimentaux

Le protocole de diffraction des rayons X mis en place pour les pâtes cimentaires intégrant des sédiments est identique à celui établi pour les ciments durcis utilisant les clinkers de laboratoire. De la même façon, l'identification des phases hydratées s'est faite à l'aide du logiciel EVA édité par la société BRUKER.

c. Demande en eau

Le principe de la caractérisation de la demande en eau d'un ciment comprenant un constituant additionnel ainsi que le mode opératoire utilisé sont détaillés dans la section (VI) qui suit.

VI. Essais avancés sur deux compositions

En lien avec les résultats des essais précédemment décrits et les enjeux industriels de l'entreprise EDF, deux sédiments ont été jugés appropriés pour poursuivre les manipulations et anticiper une phase pilote : il s'agit du sédiment référencé FLU sur les aspects de clinkérisation et du sédiment référencé RAN sur la valorisation comme addition cimentaire après calcination. Au cours de ces manipulations, le ciment Portland de laboratoire préparé avec 11,44 % de sédiment FLU et le ciment Portland composé intégrant 19 % de sédiment RAN calciné à 850 °C ont été comparés à trois autres ciments :

- Un ciment Portland préparé à l'aide de clinker industriel
- Un ciment Portland composé intégrant 19 % de filler calcaire provenant de l'industrie cimentière
- Un ciment Portland composé contenant 19 % de cendre volante de charbon générée par une centrale électrique française

La logique suivie pour cet ensemble de manipulations avancées est exposée dans la figure 2-17.

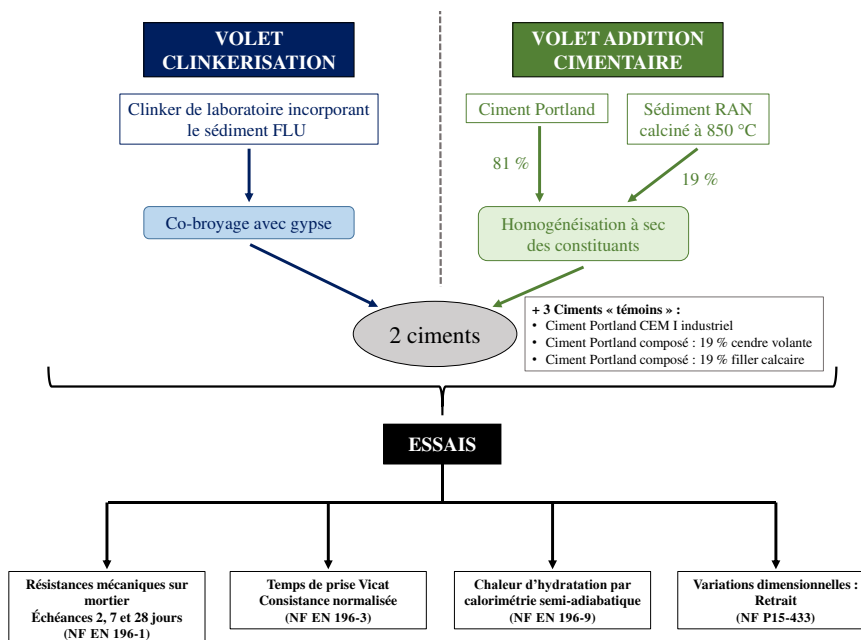


Figure 2-17 : Description des manipulations approfondies conduites sur deux compositions cimentaires incorporant des sédiments de barrage dans les laboratoires de la société LERM (Arles)

L'ensemble des essais décrits dans cette section a été conduit au laboratoire du LERM, entreprise partenaire de la thèse, à Arles.

A. Préparation des ciments

a. Préparation du ciment Portland à partir de clinker de laboratoire

Une masse de 2,5 kg de clinker, dont le cru intégrait une fraction de sédiment FLU, a été préparée au laboratoire SPCTS de Limoges suivant le protocole expérimental décrit dans la section (III.A.b). Les granules, une fois traitées thermiquement, doivent être broyées, en présence de gypse, afin d'obtenir le ciment proprement dit. Plusieurs paramètres ont été pris en compte dans la gestion du broyage :

- La finesse Blaine visée : $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$;
- Le gypsage : connaissant la teneur en SO_3 du clinker, l'apport de gypse a été effectué de manière à atteindre une teneur en SO_3 du ciment de 2,6 % massique.

Le broyage du clinker industriel témoin a été effectué en ciblant une finesse Blaine et un gypsage identique au clinker de laboratoire, de façon à ne pas introduire de biais dans la réactivité. Les co-broyages du clinker et du gypse ont été conduits dans un broyeur à boulets avec un rapport matière à broyer / boulets de 8,3 % (2,5 kg de clinker pour 30 kg de boulets en acier). Une illustration des étapes de préparation du ciment est proposée en figure 2-18. Des contrôles réguliers de la finesse Blaine ont été effectués jusqu'à atteindre la valeur désirée de $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$. Les ciments ainsi produits sont conservés hermétiquement jusqu'aux manipulations, limitant ainsi les réactions avec l'eau contenue dans l'air.

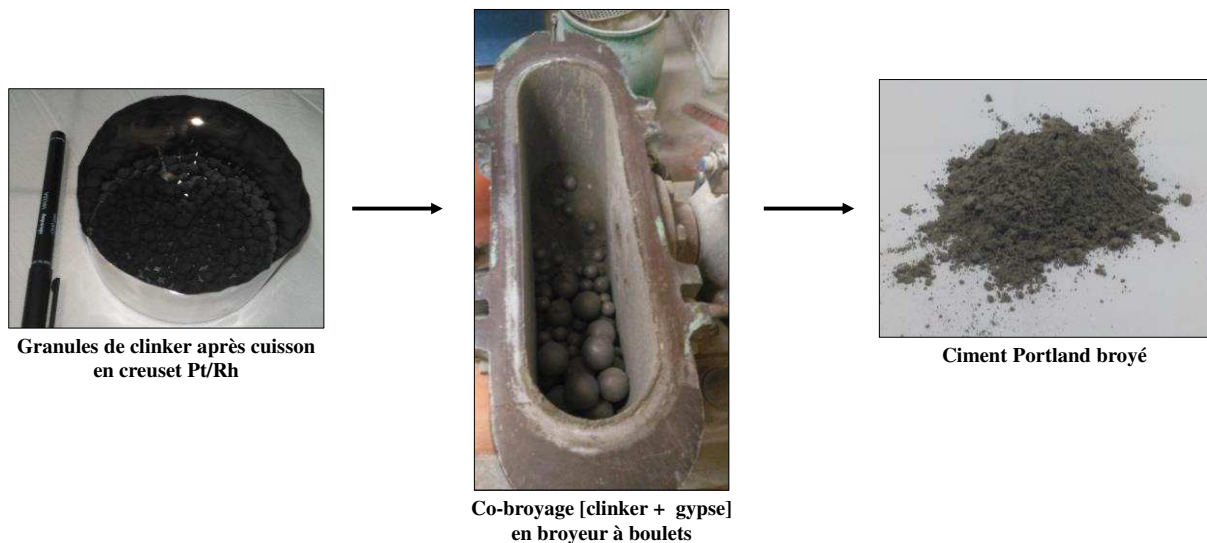


Figure 2-18 : Opération de broyage du clinker de laboratoire

b. Préparation du ciment Portland composé à partir de clinker industriel et de sédiments calcinés

Le ciment Portland composé incorporant le sédiment RAN calciné à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ a été préparé en mélangeant un ciment Portland industriel CEM I et l'addition à tester avec des pourcentages massiques respectifs de 81 et 19 %. Au regard de la norme NF EN 197-1, cela place le ciment ainsi formulé à la limite supérieure des CEM II/A. Les matières pulvérulentes sont pesées puis homogénéisées à l'agitateur Turbula pendant 40 min. Le procédé a été identique pour les additions comparatives que sont la cendre volante de charbon et le filler calcaire.

B. Essais normalisés

Quatre essais normalisés ont été conduits. Il s'agit de :

- (i) La résistance en flexion et compression sur mortier à 2, 7 et 28 jours permettant la détermination de la classe de résistance des ciments, selon la norme NF EN 196-1 [AFNOR, 2016] ;
- (ii) La détermination des temps de début et de fin de prise après recherche de la consistance normalisée, d'après la norme NF EN 196-3 [AFNOR, 2017] ;
- (iii) La mesure de la chaleur d'hydratation par la méthode semi-adiabatique, suivant la norme NF EN 196-9 [AFNOR, 2010] ;
- (iv) Les variations dimensionnelles (retrait) ayant lieu au cours du séchage faisant appel à la norme NF P15-433 [AFNOR, 1994a].

a. Résistances mécaniques sur mortier normalisé

Les résistances mécaniques en flexion et compression ont été obtenues suivant la norme NF EN 196-1. A ce titre, les éprouvettes de mortier se présentent sous la forme de prismes de dimensions 4x4x16 cm. Les gâchées sont préparées avec : 450 g de ciment, 1350 g de sable normalisé et 225 g d'eau. Le rapport eau / ciment (E/C) est donc de 0,5. Les opérations de malaxage, de remplissage et de serrage des éprouvettes suivent le protocole normalisé. Les éprouvettes sont alors stockées sur une durée de 24 h à 20 °C et humidité relative (HR) supérieure à 90 %. Une fois cette période écoulée, les prismes sont démoulés et conservés en bac d'eau à 20 °C jusqu'à la mesure des résistances mécaniques aux échéances 2, 7 et 28 jours. Pour chaque éprouvette de mortier, les mesures se déroulent comme suit :

- Premièrement, une mesure de la résistance en flexion 3 points, d'où l'obtention de 2 demi-prismes ;
- Deuxièmement, sur chaque demi-épreuve, la contrainte à la rupture en compression est mesurée.

Du fait des quantités de matière disponibles relativement réduites, seulement un prisme est préparé pour les échéances 2 et 7 jours, tandis que deux éprouvettes sont testées après une cure de 28 jours.

Une classe de résistance peut être attribuée à chaque ciment suivant la résistance en compression sur mortier normalisé observée après 28 jours de cure. De plus, grâce aux caractérisations mécaniques aux jeunes âges (2 et 7 jours), la prise peut être qualifiée de « Normale » (N) ou « Rapide » (R). Cela est synthétisé dans le tableau 2-5 ci-après.

Tableau 2-5 : Classes de résistance d'après la norme NF EN 197-1

Classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			
	Résistance à court terme		Résistance à long terme	
	2 jours	7 jours	28 jours	
32,5 N	•	16	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5 R	10	•	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
42,5 N	10	•	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5 R	20	•	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
52,5 N	20	•	$\geq 52,5$	•
52,5 R	30	•	$\geq 52,5$	•

Note : Ce tableau n'intègre pas les ciments de hauts-fourneaux (CEM III) pour lesquels une classe lente (L) est définie.

Les résistances en flexion 3 points sont obtenues avec un montage de la société MAURICE PERRIER et Cie tandis que les charges à la rupture en compression sont mesurées à l'aide d'un appareillage de marque BOMBARDIERI modèle VT200. Ces deux machines utilisées pour l'évaluation des résistances mécaniques sont photographiées, voir figure 2-19 et figure 2-20.



Figure 2-19 : Appareillage de mesure de résistances en flexion pour éprouvettes 4x4x16



Figure 2-20 : Appareillage de mesure des résistances en compression pour éprouvettes 4x4x16

b. Consistances normalisées, demande en eau et temps de prise

Au titre de la norme NF EN 196-3, la mesure des temps de prise (début et fin) doit être effectuée sur une pâte cimentaire à consistance normalisée. Cette dernière est atteinte par un ajustement de la masse d'eau par rapport à celle de ciment (ratio E/C). L'évaluation de la consistance équivalente et de la demande en eau du liant renseigne également sur la maniabilité à l'état frais. Il est à noter, qu'outre le rapport E/C, plusieurs autres paramètres peuvent influencer la consistance d'un mélange : la finesse du ciment, l'agrégation des particules solides (floculation) et la cinétique des réactions d'hydratation conduisant à un durcissement de la pâte donc une modification de la consistance [Struble, 2006]. Du fait des quantités limitées de ciment disponibles, la masse de solide introduite dans le bol du malaxeur est abaissée de 500 à 400 g. La masse d'eau dépend quant à elle du ratio E/C ciblé. La procédure de malaxage (vitesse, temps de pause et durées) suit les prescriptions de la norme. Une fois le malaxage achevé, un moule tronconique aux dimensions appropriées est rempli de pâte cimentaire fraîche. Cette dernière est arasée. La sonde de consistance est amenée à fleur et lâchée sans élan. La sonde s'enfonce alors dans la pâte. La valeur séparant la base du moule et l'extrémité de la sonde, notée d sur la figure 2-21, est lue. Elle doit être de 6 ± 1 mm. La figure 2-21 représente schématiquement l'appareil de Vicat manuel utilisé pour la détermination de la consistance normalisée.

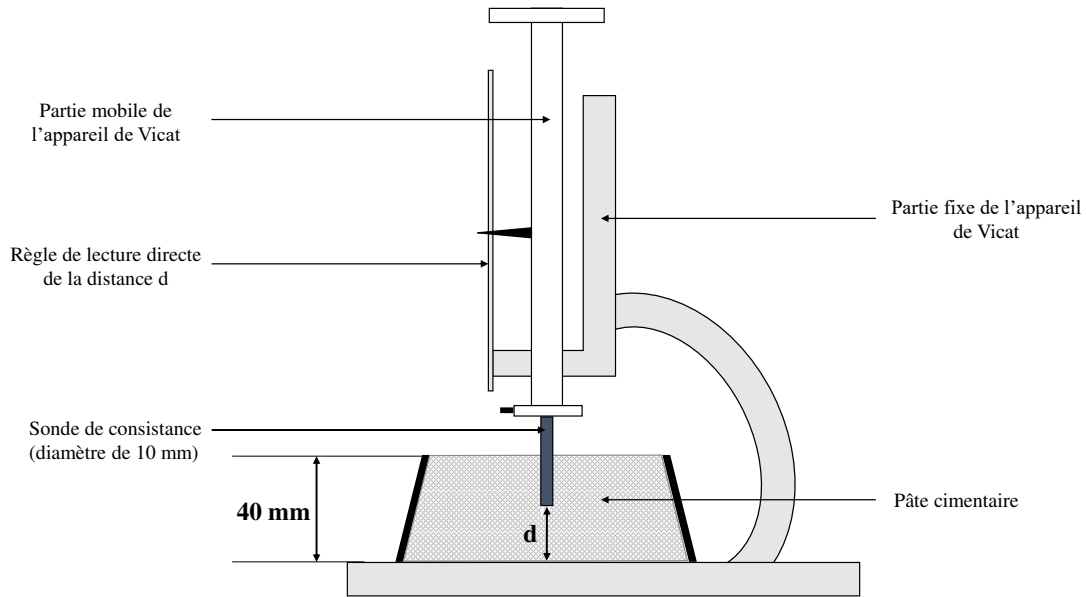


Figure 2-21 : Appareil de Vicat avec sonde de consistance

Le moule tronconique contenant la pâte à consistance normalisée est conservé à 20 °C et en eau de façon à suivre le phénomène de prise, de nouveau avec l'appareillage de Vicat. Toutefois, la sonde précédemment utilisée est remplacée par une aiguille de début de prise ayant un diamètre de 1,13 mm. Le temps de début de prise correspond à la durée écoulée entre l'heure de mise en contact de l'eau et du ciment lors du malaxage et l'heure à laquelle l'aiguille s'enfonce à 6 ± 3 mm de distance avec la base du moule. C'est alors que la pâte cimentaire est retournée et que la détermination du temps de fin de prise démarre après remplacement de l'aiguille. Le temps de fin de prise correspond à la durée séparant le commencement du malaxage et l'heure à laquelle l'aiguille de fin de prise ne pénètre plus que de 0,5 mm dans la pâte cimentaire. Visuellement, cela est repéré à la surface de la pâte cimentaire par la disparition de l'anneau autour de l'empreinte de l'aiguille.

c. Chaleur d'hydratation par la méthode semi-adiabatique

Les réactions d'hydratation des phases d'un ciment sont exothermiques. Dans les heures et les jours qui suivent la mise en contact entre l'eau et le ciment, de la chaleur est donc générée. Elle est appelée « chaleur d'hydratation ». Il s'agit d'un paramètre important à contrôler puisqu'une élévation brusque ou trop importante de la température est susceptible d'engendrer une fissuration du matériau et la dégradation d'hydrates peu résistants à la température, l'ettringite en particulier [Struble, 2006]. Outre la chaleur cumulée, le suivi de l'hydratation en calorimétrie permet de donner des indications sur la vitesse de réaction et le degré d'hydratation d'un ciment à un instant t . Certains instruments, nommés calorimètres, permettent son évaluation. Plusieurs concepts coexistent [Livesey, 1991]. Ils peuvent être :

- Isothermes : Des pâtes cimentaires fraîchement malaxées sont plongées dans un bain d'eau maintenu à température constante, d'où la dénomination « isotherme ». Le flux de chaleur est mesuré au cours du temps. Par intégration de cette donnée dans le temps, il est possible d'évaluer la chaleur d'hydratation du ciment.
- Semi-adiabatiques : Il s'agit de la méthode normalisée (NF EN 196-9). Elle fait appel au calorimètre dit « de Langavant ». Contrairement à la méthode isotherme, les essais en calorimétrie adiabatique sont effectués sur mortier et non sur pâte cimentaire. Connaissant la capacité thermique et le coefficient de déperdition thermique du calorimètre, le suivi dans le temps de la température d'un mortier fraîchement malaxé et placé dans l'enceinte permet de remonter à la chaleur générée par le matériau lors des

premiers âges de son hydratation. Cela se fait par différence de température entre le mortier en cours d'hydratation et un mortier de référence âgé, cette différence étant notée θ_t .

La seconde méthode normalisée a été employée dans le cadre des travaux de cette thèse. La chaleur d'hydratation cumulée à l'instant t est obtenue à partir de la température θ_t par l'équation 2-9.

$$Q(t) = \frac{C_{TOT}}{m_c} \cdot \theta_t + \frac{1}{m_c} \cdot \int_0^t \alpha \cdot \theta_t \cdot dt \quad \text{Équation 2-9}$$

Avec : C_{TOT} , la capacité calorifique de l'ensemble des éléments du calorimètre (J/K^{-1}) ; m_c , la masse de ciment contenue dans l'échantillon (g) ; t , le temps d'hydratation (h) ; α , le coefficient de déperdition thermique propre au calorimètre utilisé et θ_t , la différence de température entre le calorimètre d'essai et le calorimètre de référence.

Une schématisation du calorimètre de Langavant en association avec l'enregistreur est proposée en figure 2-22.

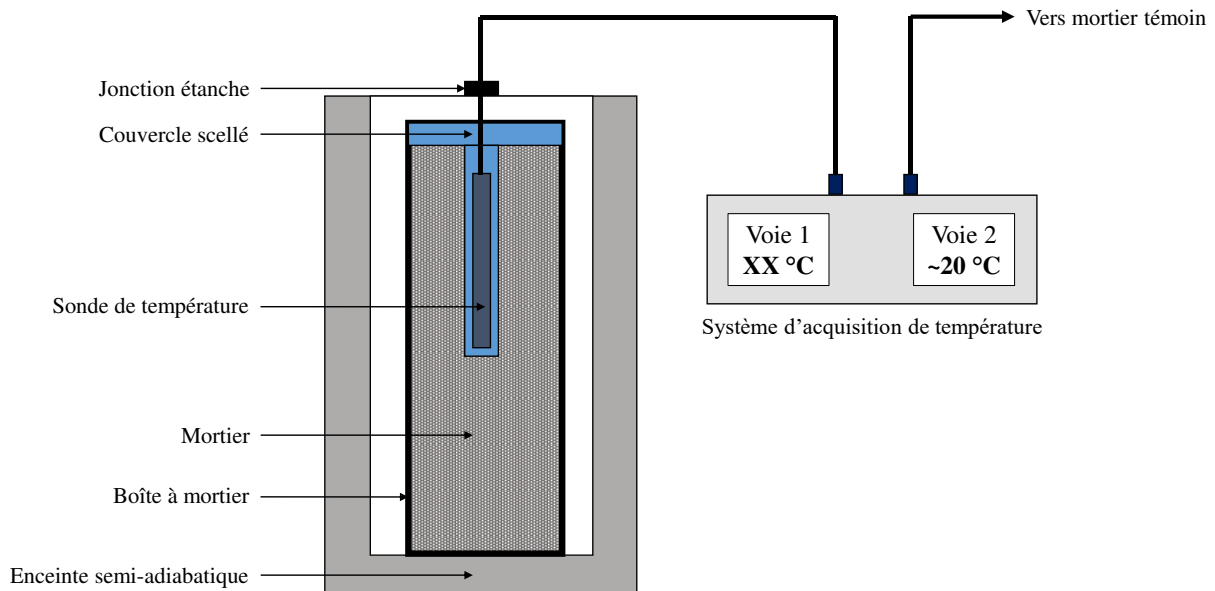


Figure 2-22 : Représentation schématique d'un calorimètre de Langavant

d. Variations dimensionnelles : retrait

Deux types de variations dimensionnelles peuvent être observées sur un béton (ou un mortier) : (i) un gonflement dans des conditions de saturation en eau et (ii) un retrait en atmosphère sèche (humidité relative de 50 %). Dans le cadre de la formulation de ciments innovants, il est pertinent de s'intéresser à ces déformations. En générant des contraintes mécaniques au sein du matériau, elles auront en effet une influence directe sur la durabilité des bétons utilisant lesdits ciments [Tim et al., 2011]. Cinq composantes du retrait peuvent être identifiées pour un mortier (ou béton) : le retrait chimique (contraction le Chatelier), le retrait de dessiccation, le retrait thermique, le retrait plastique et, enfin, le retrait de carbonatation. La somme de plusieurs de ces retraits, voire tous, est appelée retrait « total » ou « global » [Aïtcin et al., 1998].

- Le retrait chimique, découvert à la fin du XIX^{ème} siècle par le Chatelier, peut être qualifié d'endogène dans le sens où il tient aux réactions d'hydratation elles-mêmes. Comme l'indique la figure 2-23, la contraction le Chatelier s'explique par le volume absolu plus réduit des produits d'hydratation comparativement au volume absolu initial de l'eau et

du ciment anhydre. Étant « endogène », donc non liée à l’environnement, cette forme de retrait est isotrope et concerne la totalité du béton.

- Le retrait de dessiccation est, à l’inverse du retrait endogène, fortement corrélé aux conditions de stockage des bétons et mortiers. Il s’agit d’un retrait de séchage : la différence d’humidité relative entre les pores du matériau et l’air environnant conduit à une évaporation progressive et un départ d’eau vers l’extérieur. A l’inverse de la contraction le Chatelier, ce phénomène n’est pas isotrope : l’évaporation n’a lieu qu’au niveau des surfaces. Le processus nécessite donc une migration de la vapeur d’eau par diffusion jusqu’à atteindre les interfaces avec l’air environnant.
- Le retrait plastique a lieu, quant à lui, lorsque le béton est encore à l’état frais. Il engendre des fissures en surface du fait d’un apport d’eau par ressuage plus faible que la quantité d’eau perdue au niveau de ces mêmes surfaces.
- Le retrait thermique s’explique par les variations de température du béton lors de la prise. Une fois la phase d’accélération achevée, la température tend à diminuer. Ce refroidissement, notamment s’il est brutal, peut conduire à une contraction thermique du matériau cimentaire.
- Le retrait de carbonatation est, comme son nom l’indique, en lien avec la réaction entre la portlandite CH et le dioxyde de carbone de l’air. Elle s’accompagne d’un départ d’eau sous forme gazeuse, d’où des variations dimensionnelles. Cette cinquième et dernière forme de retrait s’observe sur des pas de temps plus longs que les précédentes. Il est à noter que la cinétique de carbonatation dépend essentiellement de l’humidité relative : lente pour des HR très faibles ou au contraire très élevées et maximale pour des HR de 50 %.

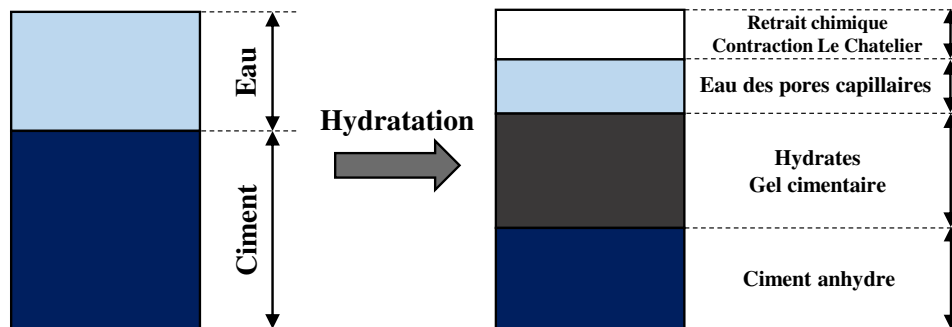


Figure 2-23 : Variation volumique due à la contraction le Chatelier (adapté de [Zhutovsky et Kovler, 2010])

Les mesures de retrait linéaire sont réalisées sur des éprouvettes de mortier prismatiques de dimensions 4x4x16 cm. Les modalités de préparation (masses des constituants, malaxage, moulage et conservation pendant 24 h) sont identiques à ce qui a été présenté pour l’évaluation des résistances mécaniques. La seule différence notable est la mise en place de plots aux extrémités des éprouvettes assurant, par la suite, la mesure de la longueur de l’échantillon. Les prismes sont ensuite transférés dans une pièce conditionnée à 20 °C et 50 % d’humidité relative : le séchage en environnement contrôlé débute alors. En parallèle des mesures de retrait, la masse des éprouvettes est suivie. Cela permet de vérifier la corrélation entre la perte d’eau (variation massique) et les changements dimensionnels. Les relevés de longueur et de masse sont effectués aux échéances 2, 7, 14, 21 et 28 jours après la date de moulage.

VII. Conclusion du chapitre

Au sein de ce deuxième chapitre du manuscrit de thèse, l'approche expérimentale et les techniques d'analyse employées ont été détaillées. Après une fine caractérisation des matières premières, les traitements thermiques sont opérés. Les produits issus de ces procédés de calcination et clinkérisation sont alors analysés puis hydratés. Sur certaines compositions jugées pertinentes et ayant un intérêt industriel fort, des essais approfondis mettant en œuvre la confection de mortiers sont conduits. Les chapitres numérotés 3, 4 et 5 détaillent les résultats obtenus selon l'organisation qui suit :

- En chapitre 3, les caractéristiques des matières premières sont données ;
- Au sein du chapitre 4, les essais relatifs à l'utilisation de sédiments dans la production de clinker sont exposés ;
- Enfin, dans le chapitre 5, les essais relatifs à l'utilisation de sédiments comme addition cimentaire après calcination sont présentés

Chapitre 3 : Caractéristiques des sédiments et des matières premières de cimenterie

Dans l’optique de valoriser les sédiments comme matières premières dans la fabrication d’un ciment, une caractérisation des sédiments de retenues hydroélectriques détaillée et adaptée aux attentes de l’industrie cimentière est nécessaire. Les caractéristiques des matériaux étudiés sont présentées dans ce chapitre, les analyses ayant été effectuées selon les méthodologies exposées dans le chapitre 2.

La description des sédiments fins donnée dans cette section a vocation à les comparer en identifiant les points sur lesquels ils se rapprochent et ceux sur lesquels ils diffèrent. Les caractérisations des autres matières premières que sont les roches de cru cimentier (argiles et calcaire) et des matériaux utilisés dans le volet addition au ciment Portland (filler calcaire et cendre volante) sont ensuite exposées. Enfin, une synthèse relative à tous ces matériaux bruts est proposée en conclusion du chapitre.

I. Caractérisation des sédiments

A. Caractérisations physiques

a. Distribution granulométrique

Les distributions granulométriques sont présentées pour chaque sédiment dans les figures 3-1 et 3-2. Ces courbes ont été tracées en moyennant trois mesures distinctes. En complément aux diagrammes (voir page suivante), les valeurs caractéristiques que sont le 1^{er} décile (d_{10}), le diamètre médian (d_{50}) et le 9^{ème} décile (d_{90}) ainsi que les fractions limoneuses et argileuses selon l’échelle de Wentworth [Udden, 1914 ; Wentworth, 1922] sont exposées dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Valeurs caractéristiques issues des distributions granulométriques des sédiments

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
d_{10} (µm)	2,2	3,3	2,4	2,5	3,2	3,0	3,0	4,1
d_{50} (µm)	7,3	11,7	6,9	8,6	17,3	9,1	12,9	21,7
d_{90} (µm)	23,0	35,8	20,0	35,0	113,4	27,1	53,8	83,8
Argiles (%) < 4 µm	26,6	16,5	30,9	22,5	16,4	20,9	18,1	11,8
Limons (%) 4 µm - 63 µm	73,1	82,7	69,1	74,2	65,0	78,9	76,6	73,6
Sables (%) 63 µm – 2 mm	0,3	0,8	0,0	3,3	18,6	0,2	5,3	14,6

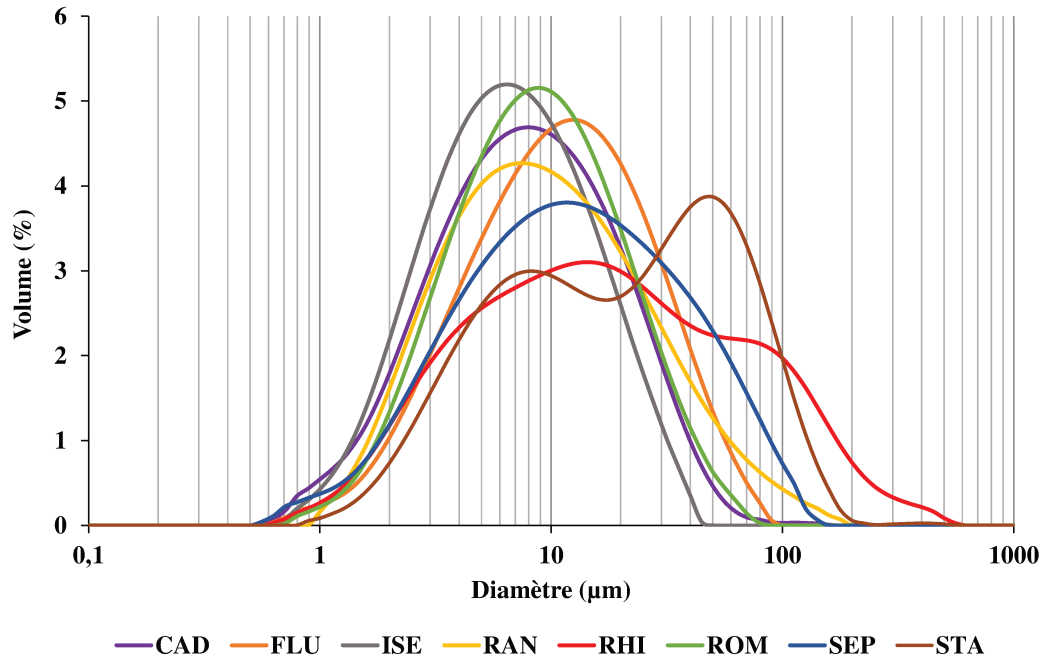


Figure 3-1 : Distribution granulométrique des sédiments étudiés – Fraction volumique en fonction du diamètre des particules

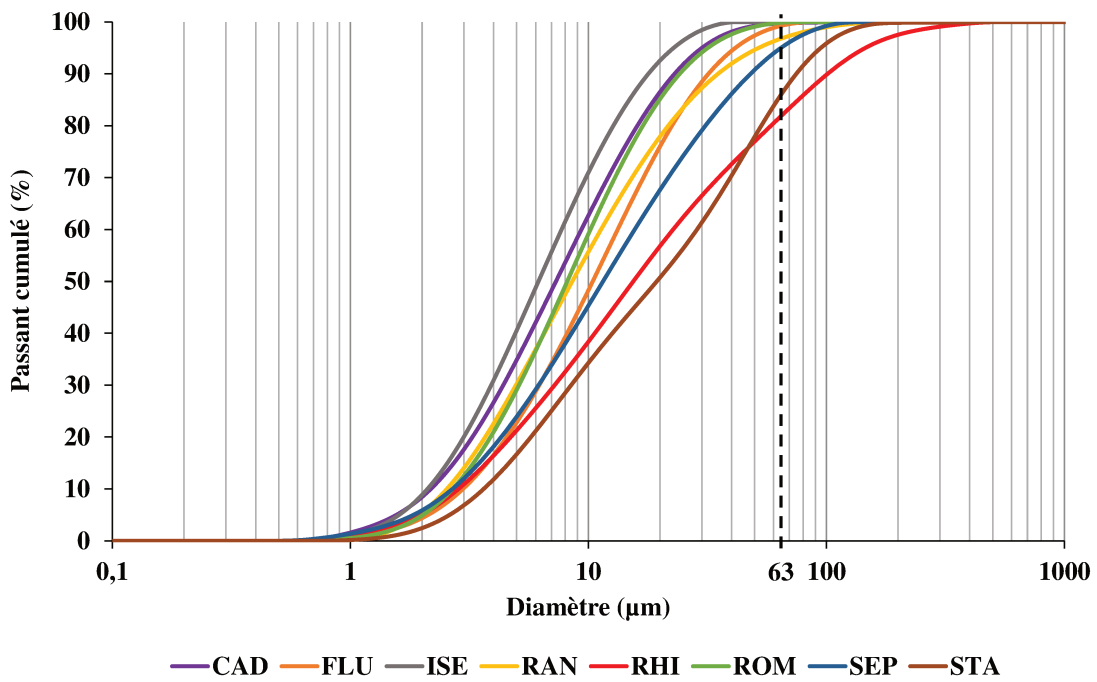


Figure 3-2 : Distribution granulométrique des sédiments étudiés – Passant cumulé en fonction du diamètre des particules

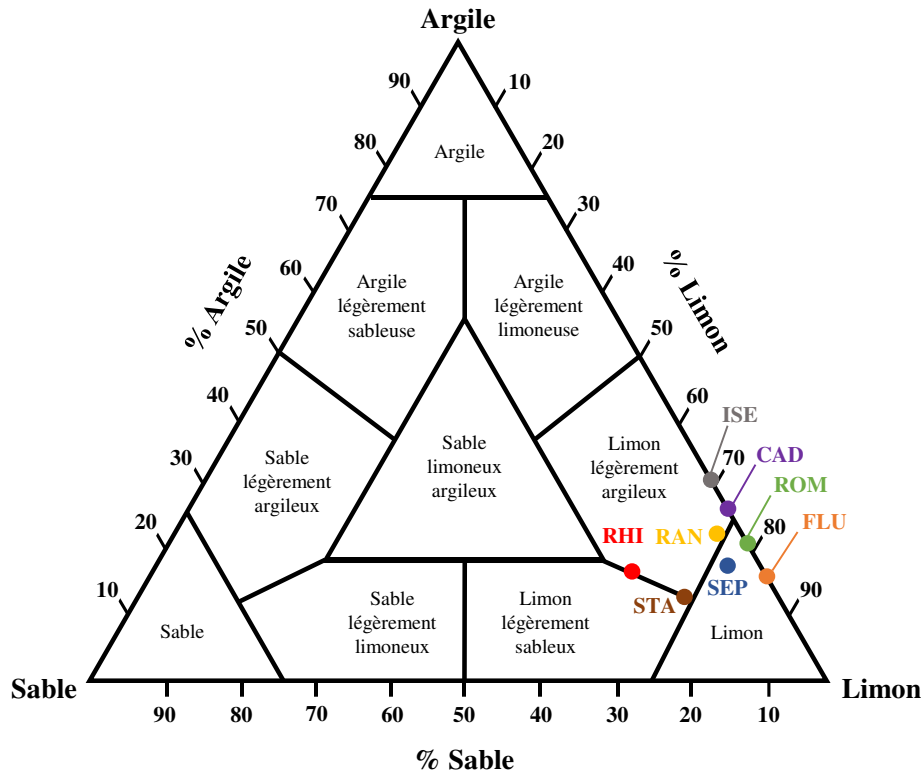


Figure 3-3 : Diagramme ternaire de classification des sédiments selon la texture et position des sédiments étudiés (adapté de [Campy et Meybeck, 1995])

Les sédiments utilisés présentent un passant à 63 μm supérieur à 80 %, d'où une majorité de particules appartenant aux classes granulométriques limons et argiles. Cette propriété permet de qualifier l'ensemble des sédiments étudiés comme « fins », selon le seuil défini par Owens et al. [2005]. Ils représentent la majorité des particules transportées dans les cours d'eau en suspension et par charriage [Owens et al., 2005].

Les distributions granulométriques représentées en figure 3-1 sont gaussiennes pour l'ensemble des sédiments, exception faite de STA et RHI. Les courbes sont centrées sur des diamètres particuliers compris entre 7 et 10 μm . Concernant les sédiments STA et RHI, un deuxième mode (plus marqué pour STA), est présent au-delà de 30 μm d'où des sédiments plus grossiers. Bien que des différences en termes de granulométries aient pu être relevées pour le couple RHI – STA par rapport aux autres sédiments, la figure 3-2 démontre que les courbes de fréquence cumulée demeurent relativement proches.

En figure 3-3, les proportions relatives en argiles, limons et sables sont replacées dans un diagramme ternaire permettant la classification des sédiments suivant leurs textures. L'ensemble des sédiments est à tendance limoneuse. Les teneurs en sables apparaissent toutefois comme un critère différenciant. Les sédiments CAD, ISE, FLU et ROM en sont dépourvus tandis que STA et RHI contiennent une fraction non négligeable de particules de diamètre supérieur à 63 μm , respectivement 14,6 et 18,6 % en volume.

A titre de comparaison, il est judicieux de se référer à des études antérieures utilisant des sédiments dans des applications cimentaires. Si l'on se réfère à la thèse de doctorat de Dang [2011], nous pouvons constater que les diamètres médians des deux sédiments bruts explorés sont de 25 et 46 μm , tandis que les déciles d_{10} sont de 3 et 7 μm et les déciles d_{90} de 90 et 101 μm . Les matériaux issus d'un dragage de port maritime utilisé par [Dalton et al., 2004] pour la fabrication de clinker présente quant à lui un d_{50} de 15 μm . Ainsi, nous constatons que les sédiments considérés dans ce manuscrit sont au moins aussi fins que ceux présents dans la littérature.

b. Masse volumique

Les masses volumiques des sédiments obtenues par la technique de pycnométrie hélium sont exposées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Masses volumiques des sédiments étudiés par pycnométrie hélium

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
Masse volumique (g/cm ³)	2,67	2,79	2,70	2,55	2,59	2,81	2,79	2,51

Afin d’interpréter le tableau 3-2, il apparaît pertinent de donner au sein du tableau 3-3 les masses volumiques théoriques des grains minéraux constitutifs des sédiments en se référant à la bibliographie.

Tableau 3-3 : Masses volumiques des minéraux majoritaires des sédiments

Minéral	Alb. [Anthony et al., 1995]	Ara. [Anthony et al., 2003]	Cal. [Anthony et al., 2003]	Chl. [Anthony et al., 1995]	Dol. [Anthony et al., 2003]	Ill. [Terzaghi et al., 1996]	Kao. [Anthony et al., 1995]	Mic. [Anthony et al., 1995]	Mus. [Anthony et al., 1995]	Par. [Anthony et al., 1995]	Qua. [Anthony et al., 1995]
Masse volumique (g/cm ³)	2,60-2,65	2,95	2,71	2,60-3,02	2,86	2,66-2,72	2,61-2,68	2,54-2,57	2,77-2,88	2,85	2,65

Note : Alb. = Albite ; Ara. = Aragonite ; Cal. = Calcite ; Dol. = Dolomite ; Ill. = Illite ; Kao. = Kaolinite ; Mic. = Microcline ; Mus. = Muscovite ; Par. = Paragonite ; Qua. = Quartz.

On constate que l’ensemble des minéraux détectés en DRX pour les sédiments ont des masses volumiques comprises entre 2,60 et 3,02 g/cm³, exceptés les feldspaths potassiques de type microcline, légèrement moins denses. Les masses volumiques mesurées pour CAD, FLU, ISE, ROM et SEP se situent dans une gamme assez restreinte allant de 2,67 à 2,81 g/cm³, ce qui correspond en définitive aux masses volumiques des minéraux constitutifs. Les sédiments étant issus de l’érosion des sols, il est pertinent de s’intéresser aux masses volumiques réelles de ces derniers. La masse volumique moyennement admise est de 2,65 g/cm³ [Monnier, 1994 ; Skopp, 2000 ; Gobat et al., 2003]. Toutefois, des variations peuvent être observées, en lien notamment avec la présence d’éléments chimiques lourds (fer principalement) et la teneur en matière organique. Il peut être considéré que la masse volumique réelle de la matière organique est de 1 g/cm³, d’où une diminution de la masse volumique des sédiments en contenant. La corrélation entre la teneur en matière organique et la masse volumique réelle des sédiments peut être mise en évidence par le graphique présenté en figure 3-4. Les matériaux RAN, RHI et STA ont des teneurs en matière organique au-delà de 5,5 %. Ce sont ces mêmes sédiments qui présentent les masses volumiques réelles les plus faibles.

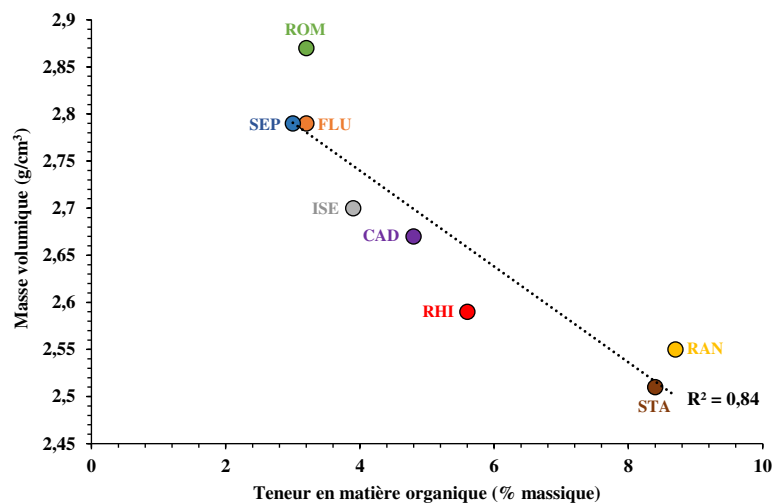


Figure 3-4 : Représentation graphique de la corrélation entre la teneur en matière organique des sédiments bruts et leur masse volumique réelle

c. Surfaces spécifiques BET et Blaine

Les surfaces spécifiques BET des sédiments bruts, mesurées par adsorption de diazote sur échantillons préalablement séchés et dégazés, ainsi que leurs surfaces spécifiques Blaine (perméabilité à l'air) sont données dans le tableau 3-4 ci-après.

Tableau 3-4 : Surfaces spécifiques BET et Blaine des sédiments bruts

Technique	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
BET (m ² /g)	16,8	5,9	11,7	17,9	7,8	7,0	5,2	8,9
Blaine (m ² /g)	1,21	0,57	1,25	0,71	0,49	1,05	0,75	0,76

Une première observation pouvant être formulée est la différence d'ordre de grandeur entre les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote et les valeurs obtenues par la technique de la perméabilité à l'air. En ce qui concerne les valeurs obtenues par la technique BET, elles sont comprises entre 5,17 et 11,73 m²/g tandis que les surfaces spécifiques lues par la méthodologie Blaine se situent entre 0,57 et 1,25 m²/g. Les valeurs minimales et maximales obtenues par la méthode BET sont environ dix fois plus élevées que celles observées par analyses Blaine. Cela tient aux méthodologies expérimentales. Par la technique BET, l'ensemble des surfaces accessibles, y compris celle des pores et des microfissures, peut faire l'objet d'adsorption de N₂ et est, en conséquence, prise en compte dans l'analyse. A l'inverse, toutes les surfaces ne sont pas intégrées dans la méthodologie Blaine, en particulier celles des pores, car elles ne contribuent pas nécessairement à l'écoulement de l'air au travers du lit de particules [Arvaniti et al., 2014]. Cela explique les surfaces spécifiques plus faibles généralement observées par la mesure de la perméabilité à l'air. Il n'y a d'ailleurs aucune méthode calculatoire permettant la conversion de surfaces spécifiques BET vers Blaine ou inversement [Aïtcin et Flatt, 2016]. En revanche, la perméabilité à l'air est directement reliée à la finesse des particules étudiées. Le terme de « finesse Blaine » est d'ailleurs fréquemment utilisé, notamment dans le vocabulaire cimentier, en remplacement de « surface spécifique Blaine ». Ainsi, il est pertinent de mettre en miroir les analyses granulométriques par diffractométrie laser et les mesures Blaine. Les sédiments présentant des surfaces spécifiques Blaine au-delà de 10000 cm²/g, à savoir CAD, ISE et ROM, sont effectivement ceux qui présentent les distributions granulométriques les plus fines en diffraction laser. A l'inverse, le sédiment démontrant la surface spécifique Blaine la plus réduite (RHI – 4941 cm²/g) est aussi celui qui présente en diffraction laser la valeur d₉₀ la plus élevée (113,4 µm). Cette fraction sableuse contribue à réduire le temps de passage de l'air au travers du lit de sédiment RHI. Pour ce qui est de la surface spécifique BET, les structures en feuillets des argiles tendent à accroître les surfaces spécifiques des sédiments. Ainsi, sur des argiles commerciales de référence, dont les diamètres médians sont autour de 4 µm, Fernandez Lopez [2009] indiquent que les surfaces spécifiques de la kaolinite et de l'illite sont respectivement de 26,2 et 21,3 m²/g. Les sédiments présentent des surfaces spécifiques BET inférieures à ces valeurs. Cela tient d'une part à la présence de minéraux complémentaires aux argiles dont la rugosité de surface est faible (quartz et calcite) et d'autre part à la granulométrie plus grossière.

B. Caractérisations chimiques : compositions élémentaires

Les analyses chimiques élémentaires des sédiments fins sont présentées dans le tableau 3-5. Par convention, les éléments dosés sont exprimés sous la forme d'oxydes et les teneurs sont données en pourcentages massiques.

Tableau 3-5 : Compositions chimiques élémentaires des sédiments fins étudiés (% massique en oxyde)

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
SiO ₂	35,04	43,52	42,76	46,96	49,63	44,51	46,95	70,37
Al ₂ O ₃	10,46	13,40	12,38	11,97	7,41	13,70	11,58	10,82
Fe ₂ O ₃	3,90	5,63	5,22	5,79	3,07	5,81	5,09	3,85
CaO	23,14	14,18	14,09	12,13	15,64	14,64	13,78	0,34
MgO	1,56	2,87	1,84	1,72	2,10	1,83	3,03	0,60
TiO ₂	0,48	0,60	0,68	0,64	0,39	0,70	0,56	0,98
MnO	0,08	0,10	0,15	0,05	0,06	0,16	0,11	0,08
P ₂ O ₅	0,10	0,16	0,17	0,29	0,13	0,19	0,14	0,22
SrO	0,07	0,05	0,06	0,08	0,04	0,08	0,05	0,01
Na ₂ O	0,27	0,91	0,83	0,75	0,70	0,65	0,94	0,60
K ₂ O	1,81	2,69	2,50	2,08	1,58	2,18	2,32	1,83
SO ₃	0,34	0,17	0,28	0,30	0,11	0,36	0,08	0,05
PF	22,72	15,60	18,92	17,05	19,02	15,06	15,28	10,03
Total	99,97	99,88	99,88	99,81	99,88	99,87	99,91	99,78
Modules cimentiers								
LSF	20,44	10,01	10,21	8,11	10,44	10,11	9,27	0,16
MS	2,44	2,29	2,43	2,64	4,74	2,28	2,82	4,80
AF	2,68	2,38	2,37	2,07	2,41	2,36	2,28	2,81

Pour l'ensemble de ces matériaux, les oxydes majoritaires sont la silice, l'alumine et la chaux, exception faite de STA, très pauvre en chaux (0,34 %), pour lequel le troisième oxyde est quantitativement Fe₂O₃ à hauteur de 3,85 %. A l'inverse, le sédiment CAD apparaît comme le plus riche en CaO (23,14 %). Les six autres sédiments présentent quant à eux des pourcentages massiques en SiO₂ et CaO relativement proches : entre 42,76 et 49,63 % pour la silice et entre 12,13 et 15,64 % pour la chaux. Les teneurs en alumine des sédiments sont comprises entre 10,46 et 13,70 % exception faite du sédiment RHI (7,41 %). Une représentation usuelle de matières ayant ce type de composition est alors le diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃, aussi appelé diagramme de Rankin-Wright [1915]. Le positionnement des huit matériaux issus de dragage étudiés sur ce triangle est donné en figure 3-5.

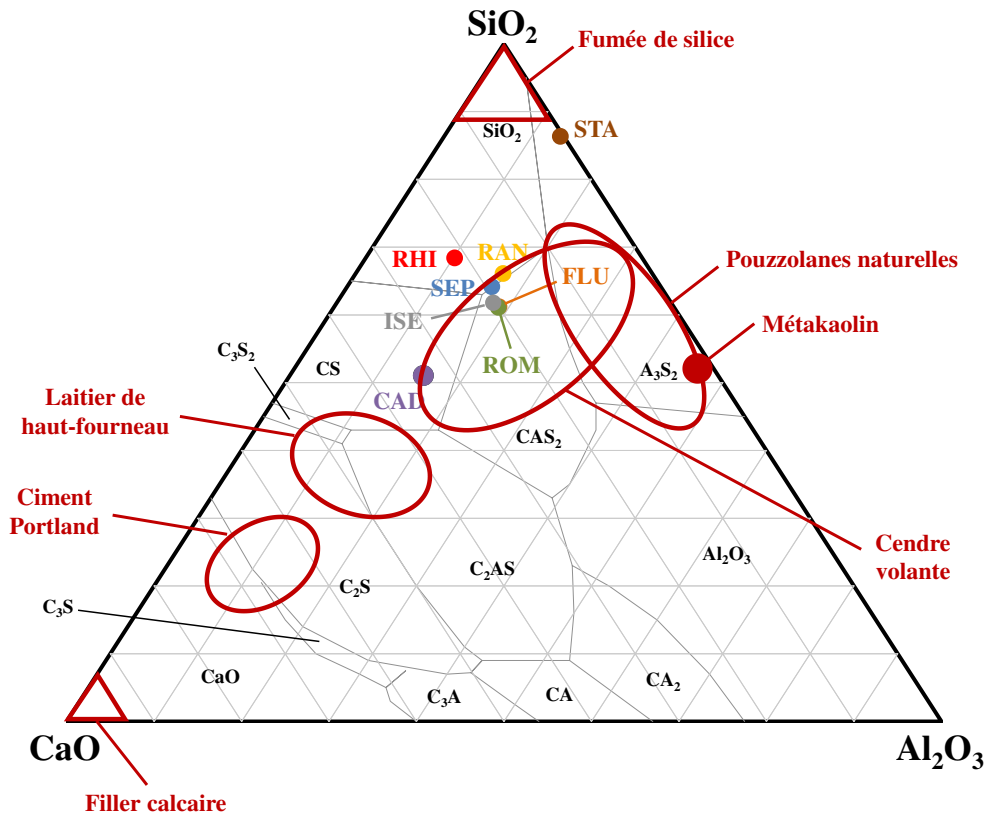


Figure 3-5 : Localisation des sédiments étudiés dans le diagramme CaO-SiO₂-Al₂O₃ (adapté de [Lothenbach et al., 2011])

La figure 3-5 donne une illustration des variabilités et des similarités entre les compositions chimiques des sédiments. Ils peuvent tout d'abord être classés selon les teneurs relatives en SiO₂ et CaO, avec deux échantillons extrêmes qui sont :

- STA, en raison de sa teneur élevée en silice et de l'absence de chaux ;
- CAD, du fait de sa richesse en CaO.

L'ensemble des autres sédiments ont des rapports SiO₂/Al₂O₃ comparables. La différenciation entre ces matériaux se fait plutôt sur la teneur en Al₂O₃, plus faible pour RHI que pour les sédiments alpins. Enfin, le dernier élément notable est la superposition des points représentatifs des sédiments FLU, ISE et ROM, trois sédiments également proches d'un point de vue géographique.

C. Caractérisations minéralogiques

a. Minéralogie par diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes des 8 sédiments étudiés obtenus sur les échantillons en poudre ainsi que l'identification des phases cristallines détectées sont présentés en figure 3-6.

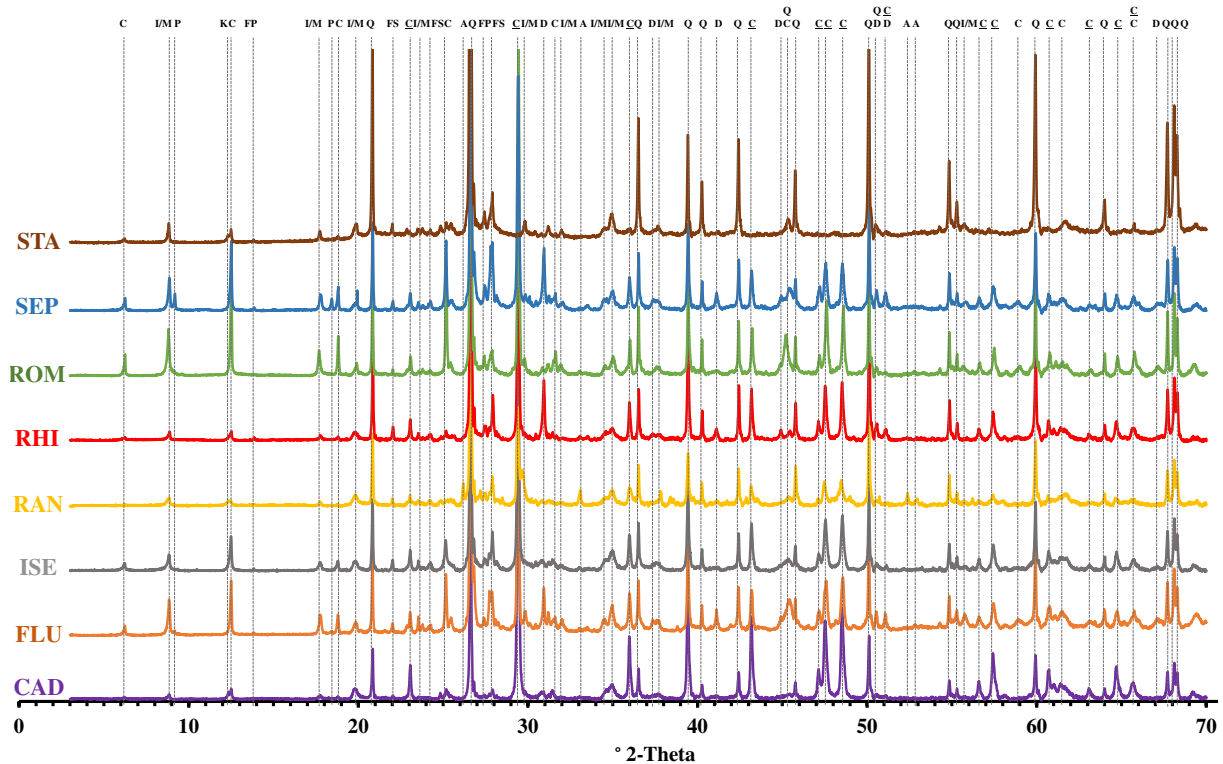


Figure 3-6 : Diffractogramme sur poudre des sédiments étudiés et identification des pics de réflexion

Abréviations des phases cristallines : A : Aragonite, C : Chlorite, C : Calcite, D : Dolomite, FP : Feldspath Potassique (Microcline), FS : Feldspath Sodique (Albite), I/M : Illite / Muscovite, K : Kaolinite, P : Paragonite, Q : Quartz.

Un certain nombre de phases cristallines sont identifiées pour l'ensemble des sédiments. Il s'agit des minéraux argileux (phyllosilicates), du quartz, des carbonates et des feldspaths sodiques (albite) et potassiques (microcline). Notons toutefois que les pics de réflexion relatifs aux feldspaths, localisés entre 30 et 32 °2θ, présentent des intensités bien plus faibles pour le sédiment CAD par rapport aux autres matériaux, ce qui peut être un indicateur d'une teneur plus réduite en ces phases cristallines. A l'inverse les pics associés aux réflexions de l'albite, de formule $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8$, apparaissent les plus intenses pour le sédiment SEP, notamment le pic situé à $d = 2,19 \text{ \AA}$ soit 27,9 °2θ auquel les réflexions (002), (040) et (220) contribuent [Fellows et Spears, 1978]. Cela est bien corrélé avec la teneur en Na_2O de 0,94 %, la plus élevée de l'ensemble des sédiments.

Par ailleurs, tous les sédiments contiennent un ou plusieurs minéraux carbonatés, exception faite du sédiment STA qui en est dépourvu. Cela est en accord avec la teneur en CaO inférieure à 0,5 % relevée en analyse élémentaire pour STA. Les 7 autres sédiments présentent les pics relatifs à la calcite. L'intensité des pics attribués aux réflexions de la calcite est plus forte pour le sédiment CAD comparativement à l'ensemble des autres sédiments carbonatés. A la calcite peut être ajoutée la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nettement visible pour les 3 sédiments référencés FLU, RHI et SEP. Pour conclure sur les minéraux carbonatés, notons la présence de CaCO_3 sous sa forme aragonite pour le sédiment RAN. Il s'agit du carbonate de calcium en système orthorhombique dont la réflexion 111 est observable sur le diffractogramme vers 3,40 Å (26,2 °2θ) [Milliman, 1974]. Étant donné que le prélèvement RAN se situe en contexte estuarien, il est probable que l'aragonite détectée soit d'origine détritique, issue de la déposition de squelettes et coquilles d'organismes aquatiques [Anthony et al., 2003].

Enfin, la présence d'une autre phase minérale, la paragonite, dont la formule est $\text{NaAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, est identifiée pour deux sédiments : elle est dans le cortège cristallin des sédiments FLU et SEP. Les pics de réflexion de ce minéral peuvent être en particulier discernés à 9,7 et

4,85 Å, respectivement 9,1 et 18,3 °2θ. Ce phyllosilicate additionnel contribue aux teneurs élevées en Na₂O pour les deux sédiments (proche de 1 %, voir tableau 3-5).

Suite à cette description qualitative des phases cristallines en présence, une analyse semi-quantitative peut être proposée après un affinement selon la méthode de Rietveld. Le tableau 3-6 détaille les résultats.

Tableau 3-6 : Semi-quantification par la méthode de Rietveld des phases cristallines des sédiments de barrage

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
Phases minérales silicatées (% massique)								
Quartz	17	29	28	31	32	35	30	58
Minéraux argileux	31	29	21	27	21	23	22	32
Albite	4	12	12	11	8	7	12	4
Microcline	2	2	7	5	3	5	3	6
Phases minérales carbonatées (% massique)								
Calcite	43	23	30	18	28	29	25	-
Dolomite	3	5	2	-	8	1	8	-
Aragonite	-	-	-	8	-	-	-	-

Plusieurs remarques peuvent être formulées relativement aux semi-quantifications des phases cristallines en présence. Comme cela avait été noté au sujet des analyses chimiques élémentaires, les sédiments CAD et STA peuvent être qualifiés d'« extrêmes ». Le sédiment CAD constitue un « pôle » carbonaté et très pauvre en silice dans sa forme quartz. En définitive, ce sédiment se présente comme un mélange constitué à 80 % de phyllosilicates et de carbonates. A l'inverse, le sédiment STA peut être vu comme le pôle opposé, non carbonaté et très riche en silice, sous forme de quartz (teneur proche de 60 %) et de minéraux argileux dans une moindre mesure. Les six autres sédiments apparaissent comme intermédiaires :

- Leurs teneurs en quartz sont comprises entre 28 et 37 % ;
- Les teneurs en carbonates s'établissent entre 26 et 36 %
- Enfin, la richesse en phyllosilicates varie d'un prélèvement à l'autre avec des pourcentages massiques oscillant entre 20 et 30 %.

Au-delà de ces observations, une analyse plus approfondie des résultats de minéralogie en parallèle des caractérisations chimiques permet de corréliser la présence de phases cristallines dans des proportions variables avec les pourcentages massiques en chacun des oxydes. Plusieurs exemples peuvent être considérés.

Premièrement, la dolomite, de formule CaMg(CO₃)₂, apparaît comme le pourvoyeur principal de magnésium, bien que les phyllosilicates en contiennent également. Il peut être observé que les sédiments les plus magnésiens d'après les analyses chimiques, c'est-à-dire FLU, RHI et SEP qui présentent des teneurs en MgO supérieures à 2 %, sont également ceux pour lesquels les pourcentages de dolomite sont les plus importants.

De façon similaire, l'albite, pôle sodique des feldspaths alcalins, peut être vue comme la principale espèce minérale portant le sodium dans les sédiments bruts. Nous pouvons constater que les sédiments les plus riches en albite (FLU, ISE et SEP) sont également ceux qui démontrent les concentrations les plus élevées en Na₂O, supérieures à 0,8 % massique.

Enfin, une dernière mise en perspective des analyses minéralogiques Rietveld avec les caractérisations chimiques peut être faite à partir des concentrations en minéraux carbonatés et des teneurs en CaO des sédiments. En effet, étant donné la non-détection de feldspaths calciques (anorthite), nous pouvons considérer que la majorité de l'oxyde de calcium est contenue dans les phases cristallines carbonatées. Si l'on représente graphiquement la teneur en minéraux carbonatés, c'est-à-dire la calcite, la dolomite et l'aragonite, en fonction du pourcentage massique en CaO, le diagramme de la figure 3-7 est obtenu. Précisons que, si un sédiment était entièrement composé de carbonate de calcium, la teneur en CaO s'établirait à 56 % massique.

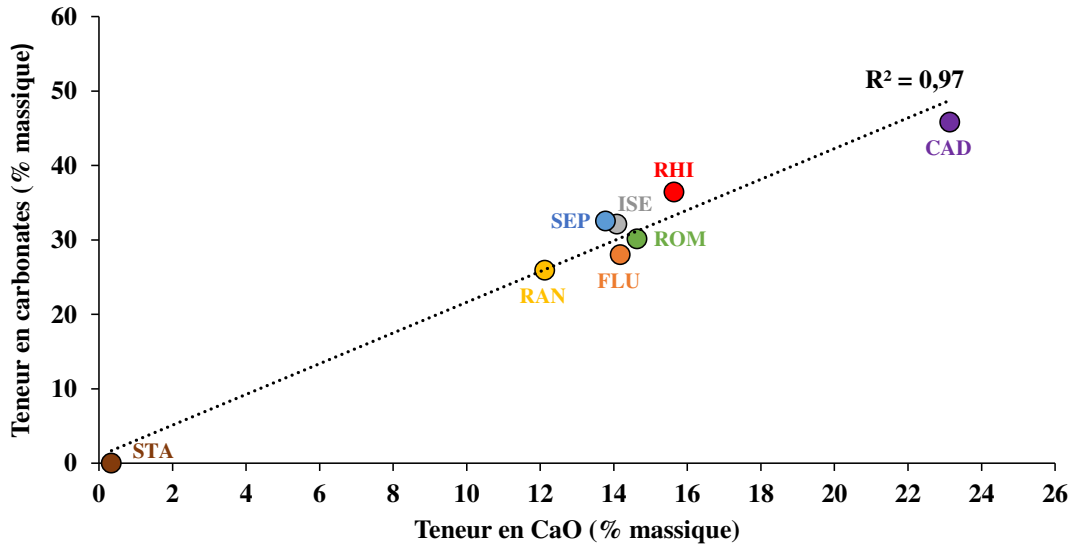


Figure 3-7 : Représentation graphique de la corrélation entre la teneur en CaO des sédiments de barrage bruts et la teneur en minéraux carbonatés déterminée par affinement de Rietveld

La figure 3-7 démontre la bonne corrélation entre les quantifications chimiques et minéralogiques, d'où une vérification des semi-quantifications Rietveld sur diffractogrammes RX par le biais des analyses chimiques.

Précisons avant de clôturer cette sous-section que les pourcentages de phase amorphe déterminées lors de l'analyse Rietveld étaient jugés suffisamment faibles (< 3 %) pour ne pas les prendre en compte et opérer une semi-quantification uniquement fondée sur les phases cristallines.

Afin d'illustrer les différences de compositions minéralogiques des sédiments, divers diagrammes ternaires sont proposés. Premièrement, dans le diagramme ternaire en figure 3-8, trois pôles minéralogiques peuvent être identifiés avec : (i) les minéraux argileux, (ii) les minéraux carbonatés et (iii) les minéraux silicatés autres que les minéraux argileux selon le cadre minéralogique de référence établi par Haurine [2015] pour les sédiments fins. Dans un deuxième temps, en figure 3-9, les carbonates sont sortis de l'étude afin de n'étudier que la fraction silicatée. Trois pôles sont distingués : (i) les minéraux argileux, (ii) le quartz et (iii) les feldspaths. Enfin, un troisième diagramme est proposé en figure 3-10 regroupant les silicates en fonction des alcalins portés par les différentes espèces. Trois pôles sont alors distingués avec (i) le quartz, sans alcalin ; (ii) l'albite, porteur de sodium et (iii) les minéraux argileux et le microcline, porteurs de potassium. Ce dernier regroupement de minéraux s'explique par la forte proportion d'illite au sein des cortèges argileux, minéral contenant des atomes K.

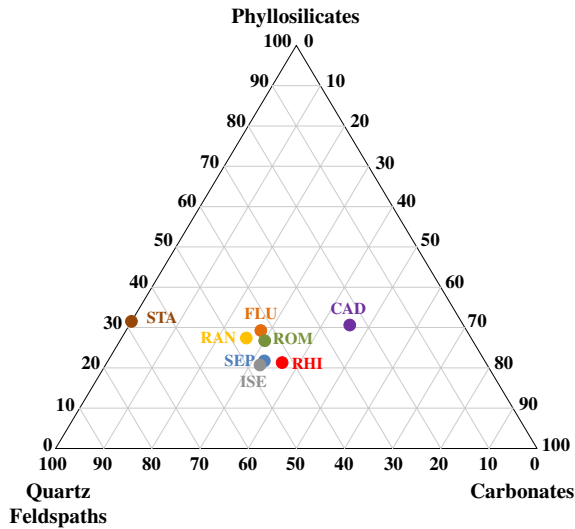


Figure 3-8 : Représentation de la minéralogie des sédiments en diagramme ternaire [Phyllosilicates – Carbonates – Autres minéraux silicatés]

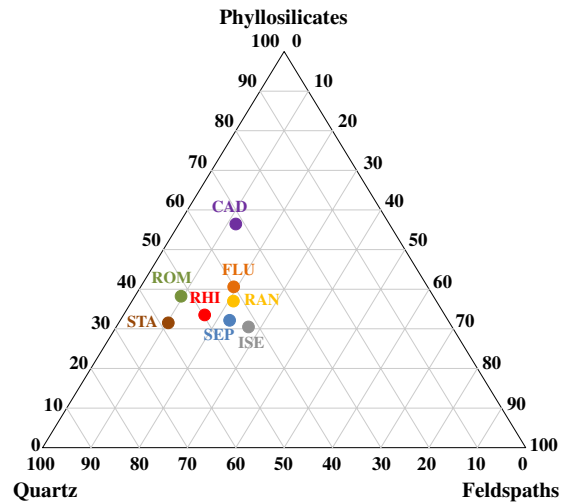


Figure 3-9 : Représentation de la minéralogie des sédiments en diagramme ternaire [Phyllosilicates – Feldspaths – Quartz]

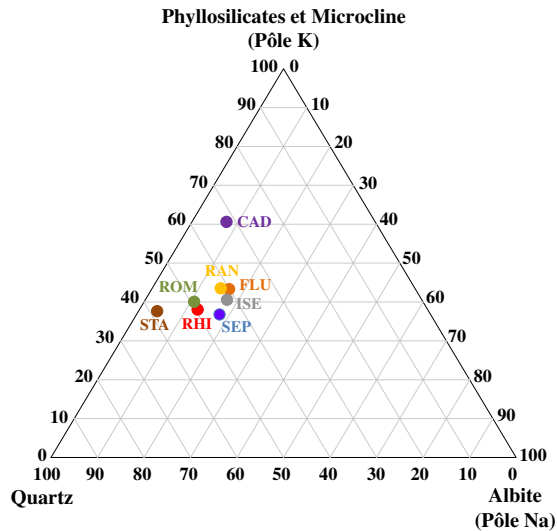


Figure 3-10 : Représentation de la minéralogie des sédiments en diagramme ternaire [Phyllosilicates+Microcline – Albite – Quartz]

b. Cortège argileux par diffraction des rayons X en lame orientée

Afin de caractériser de manière plus approfondie les espèces composant le cortège argileux des sédiments, il apparaît pertinent d'utiliser la technique de la DRX sur lame orientée puis de semi-quantifier les différentes phases. Les résultats de ces semi-quantifications sont donnés en figure 3-11.

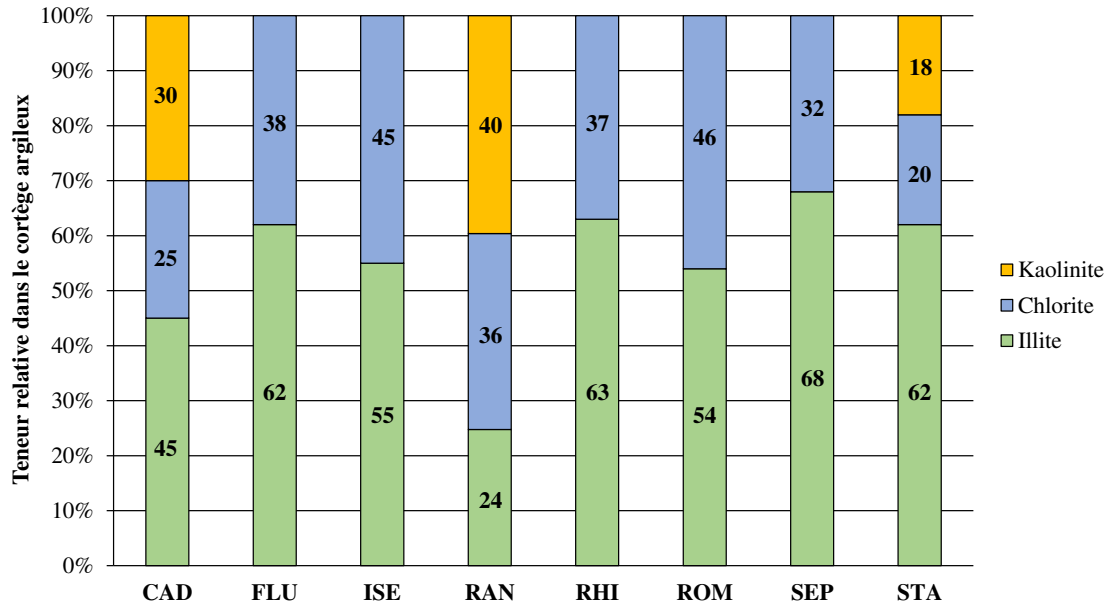


Figure 3-11 : Semi-quantification des minéraux argileux contenus dans les sédiments de barrage

La méthodologie de semi-quantification proposée par Holtzapffel [1985] permet de rendre compte de la nature des phases cristallines au sein du cortège argileux. L'histogramme présenté en figure 3-11 permet de dégager deux grandes tendances. D'une part, il est possible d'identifier des sédiments ne contenant qu'illite et chlorite. Ils sont au nombre de cinq : les quatre sédiments alpins (FLU, ISE, ROM et SEP) et le sédiment RHI. Pour ces matériaux, l'illite apparaît comme majoritaire avec des teneurs relatives comprises entre 54 et 68 %. Les cortèges argileux des sédiments CAD, RAN et STA reposent en revanche sur trois minéraux différents : illite, chlorite et kaolinite dont la teneur relative varie de 18 à 40 %. Si l'illite demeure l'espèce dominante pour les sédiments CAD et STA, elle est à l'inverse minoritaire pour le sédiment RAN. La présence ou l'absence de kaolinite apparaît, au regard de la littérature, comme un paramètre majeur à prendre en compte dans le développement de la réactivité pouzzolanique après calcination. Par ailleurs, il est à noter que les minéraux de type chlorite et illite sont propices aux substitutions et peuvent donc apporter des éléments mineurs ayant un rôle dans la clinkérisation, en particulier le magnésium. Comme pour les analyses DRX sur poudre, il apparaît pertinent de représenter les cortèges argileux au sein du diagramme ternaire en figure 3-12, avec pour pôles les trois minéraux argileux identifiés.

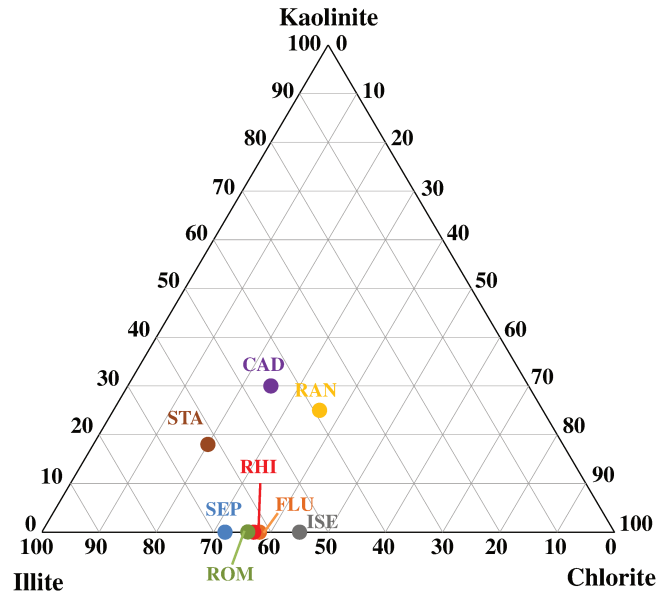


Figure 3-12 : Représentation du cortège de minéraux argileux des sédiments en diagramme ternaire

c. Analyse thermique

Le comportement en température des sédiments a été suivi par analyse thermogravimétrique combinée à une analyse thermique différentielle. Les thermogrammes sont présentés dans la figure 3-13.

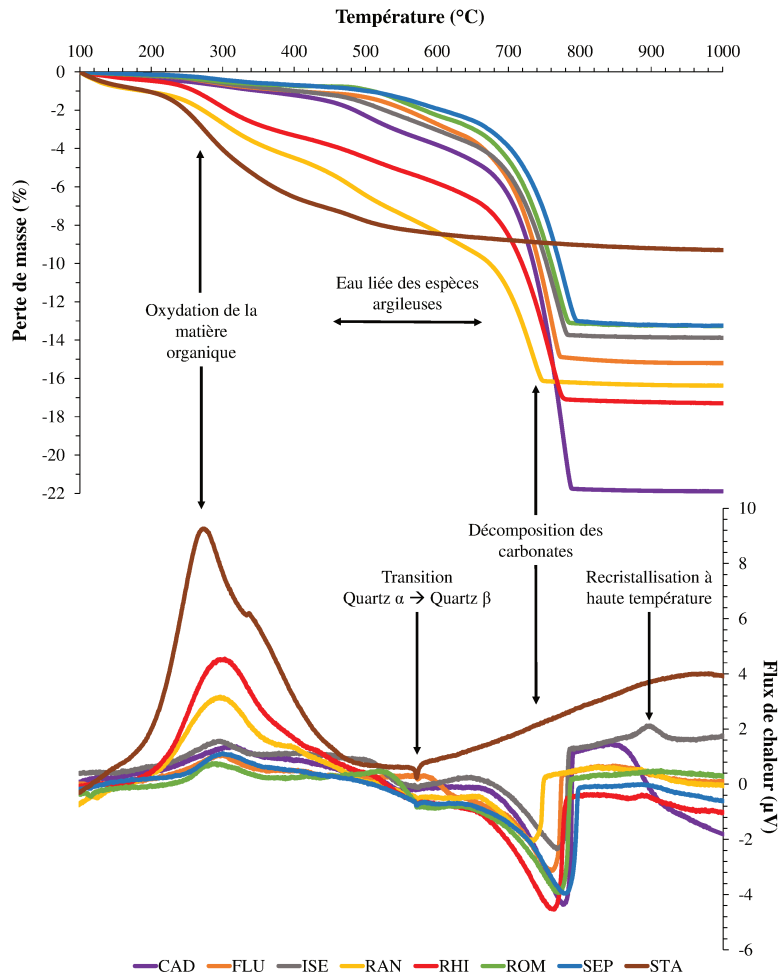


Figure 3-13 : Courbes ATG et ATD des sédiments étudiés

L'utilisation combinée des résultats d'analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles permettent de rendre compte des transformations chimiques s'opérant lors de la montée en température et des éventuelles variations de masse (perte ou gain) dues à ces réactions. Les pertes de masses chiffrées de chacun des sédiments sur différentes plages de températures caractéristiques sont exposées dans le tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Synthèse des pertes de masse en thermogravimétrie entre 105 et 1000 °C pour les 8 sédiments étudiés

Gamme de température (°C)	Attribution	Pertes de masse (%)							
		CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
105-450	Eau adsorbée restante, décomposition de la matière organique et début de déshydroxylation de la kaolinite	1,5	1,1	1,2	5,3	3,8	0,8	0,8	7,1
450-650	Déshydroxylation des phyllosilicates	3,1	2,5	2,6	4,1	2,8	2,2	1,7	1,5
650-800	Décarbonatation de la calcite et de la dolomite	17,1	11,4	10,0	6,9	10,5	10,2	10,5	0,4
800-1000	Fin de dégradation des phyllosilicates	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3
105-1000	Total	21,8	15,2	13,9	16,4	17,3	13,3	13,2	9,3

Plusieurs informations quant aux propriétés des sédiments peuvent être déduites des courbes d'analyse thermique (figure 3-13) et du tableau 3-7 récapitulant les pertes de masse sur différentes plages de températures jugées significatives :

- Entre 200 et 400 °C, un pic exothermique est observé sur la courbe ATD avec une intensité variable suivant le sédiment étudié. Son amplitude est d'autant plus grande que la perte de masse associée est importante. Sur cet intervalle de température, la variation de masse peut être attribuée à l'oxydation de la matière organique contenue dans le matériau. Elle est supérieure à 3 % pour trois sédiments : STA, RAN et RHI. Ce sont donc des sédiments riches en matière organique non minéralisée en comparaison aux cinq autres pour lesquels la perte de masse est faible (inférieure à 1,5 %).
- Entre 450 et 600 °C, la perte de masse observée est principalement associée au départ de l'eau liée des phyllosilicates. Cette gamme de température correspond particulièrement bien au comportement de décomposition de la kaolinite. Toutefois, en ce qui concerne l'illite et les chlorites, de nombreuses superpositions de pertes de masses existent de part et d'autre de cet intervalle [Földvári, 2011]. Une perte de masse plus importante est observée pour RAN entre 450 et 650 °C par rapport aux autres sédiments. Cela laisse présager d'une quantité de phyllosilicates plus élevée pour ce matériau.
- A 573 °C, un pic endothermique étroit est observé pour l'ensemble des sédiments. Il est caractéristique de la transition de phase du quartz depuis le polymorphe α vers la forme β [Worrall, 1986]. Cet effet endothermique constitue un réarrangement structural non associé à une perte de masse.
- Entre 650 °C et 800 °C, des pertes de masse significatives, jusqu'à 17 % (sédiment référencé CAD), sont observées et attribuables au départ de CO₂ des carbonates, à savoir la calcite et la dolomite dans une moindre mesure. Cela concerne tous les sédiments,

exception faite de STA, qui peut donc être considéré comme non carbonaté. La réaction de décomposition de la calcite sous l'effet de la température est donnée en équation 3-1.



Les pertes de masses sont associées à des effets endothermiques marqués. Théoriquement, la réaction de décomposition de CaCO_3 s'observe à 895 °C [Földvári, 2011]. Dans les faits, pour du carbonate de calcium pur, le pic d'ATD atteint son maximum à des températures autour de 940 °C. En revanche, pour de la calcite naturelle, intégrant des impuretés et dont la structure est altérée par l'environnement, la décomposition s'opère à plus basse température [Echallier et Mery, 1992]. Cela constitue une explication aux résultats des analyses effectuées sur les sédiments : la dissociation des carbonates est terminée dès 800 °C. Concernant l'échantillon RAN, la transformation de CaCO_3 se fait à une température encore plus faible (pic d'ATD à 735 °C). Une raison à cela peut être que l'échantillon présente deux natures différentes de calcite : d'une part la calcite présente initialement dans l'échantillon et, d'autre part, la calcite néoformée par transformation de l'aragonite aux alentours de 450 °C. Cette calcite secondaire est connue pour être plus sensible à la décomposition par la chaleur d'où un abaissement de la température de dissociation [Faust, 1950].

- De faibles pics exothermiques peuvent être notés, notamment sur les échantillons ISE et RHI pour des températures comprises entre 850 et 900 °C. Du fait de la présence en mélange de CaO libre ainsi que d'alumine et de silice réactives, des recristallisations sont susceptibles de se dérouler dans cette gamme de température.

Grâce aux pertes de masses dues au départ de CO_2 entre 650 et 800 °C, il est possible de déduire une teneur en CaCO_3 des échantillons grâce à l'équation 3-2.

$$\% \text{CaCO}_3 = M(\text{CaCO}_3) \times \frac{\% \text{CO}_2}{M(\text{CO}_2)} \quad \text{Équation 3-2}$$

Les teneurs en calcite obtenues à partir des analyses thermiques sont synthétisées dans le tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Teneurs en carbonates déduites des pertes de masse observées en ATG entre 650 et 800 °C

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
Teneur en carbonates (% massique)	38,9	25,9	22,7	15,7	23,9	23,2	23,9	0,9

Quatre niveaux de teneurs en CaCO_3 peuvent être identifiés :

- Un sédiment très carbonaté (CAD) ;
- Cinq sédiments, dont les quatre sédiments alpins, avec des teneurs en CaCO_3 comprises entre 22,7 et 25,9 % (FLU, ISE, RHI, ROM et SEP) ;
- Un sédiment faiblement carbonaté (RAN) ;
- Un matériau non carbonaté (STA).

Il peut être pertinent de comparer les résultats obtenus par l'analyse thermique et ceux de DRX quantitative. Ainsi, en figure 3-14, les teneurs en CaCO_3 obtenues par ATG sont représentées en fonction des teneurs en calcite issue de la DRX semi-quantitative.

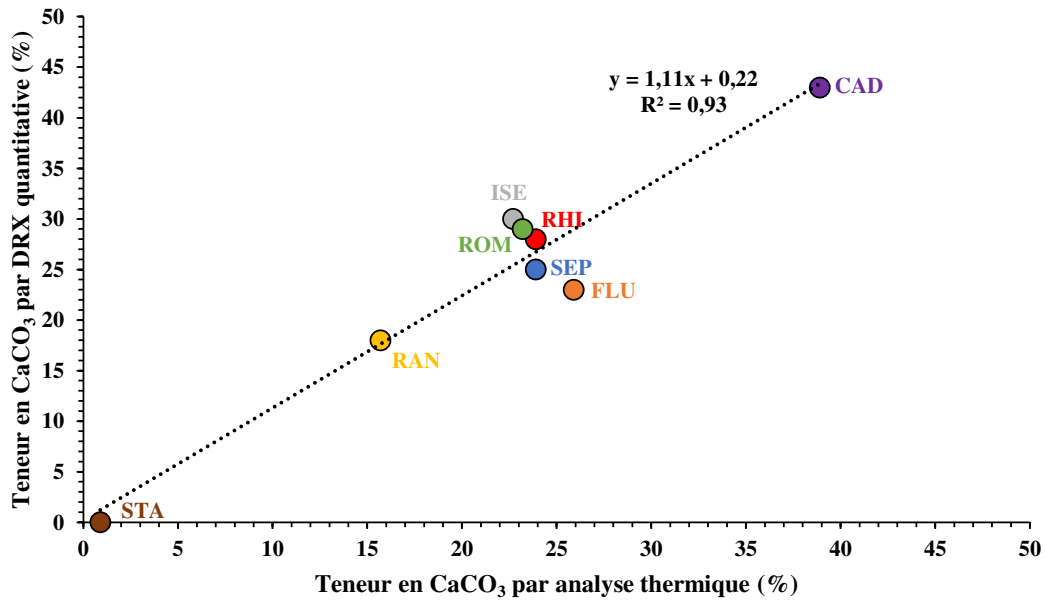


Figure 3-14 : Comparaison des teneurs en calcite obtenues par deux méthodologies différentes

Il peut tout d’abord être relevé que la corrélation entre les deux résultats est élevée, le coefficient R^2 étant de 0,93. En d’autres termes, les tendances sont identiques. Toutefois, le coefficient directeur de la droite de régression est différent de 1,0. Cela indique qu’une des méthodes, en l’occurrence la DRX quantitative, surévalue la teneur en CaCO_3 par rapport à l’autre protocole. Le fait que les échantillons sédimentaires soient polycristallins peut engendrer des difficultés quant à la quantification des phases par DRX du fait des superpositions de pic nombreuses.

d. Teneur en carbonates par calcimétrie Bernard

Les teneurs en CaCO_3 des sédiments de barrage obtenues par réaction à l’acide chlorhydrique selon la technique de la calcimétrie Bernard sont regroupées dans le tableau 3-9 ci-après.

Tableau 3-9 : Teneurs en carbonates des sédiments obtenues par calcimétrie Bernard

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
Teneur en carbonates (% massique)	45,2	31,0	25,7	21,1	27,4	31,8	30,1	4,4

Les pourcentages massiques en carbonates obtenus selon la méthode Bernard sont plus élevés de 3 à 6 % par rapport aux valeurs calculées à partir des pertes de masse en thermogravimétrie. Une hypothèse pouvant expliquer cette surévaluation est une destruction par l’acide chlorhydrique d’autres matières que les seuls carbonates contenus dans l’échantillon, par exemple la matière organique ou une partie des argiles, d’où une contribution au volume de gaz dégagé et mesuré par l’opérateur. Toutefois, les deux méthodes sont en accord sur la détermination qualitative des sédiments les plus carbonatés (alpins et méditerranéens) et des moins riches en carbonates (RAN et STA).

e. Teneur en matière organique

Les teneurs en matière organique des sédiments de barrage obtenues par perte au feu à 550 °C, selon la norme NF EN 12880 [AFNOR, 2000] sont données dans le tableau 3-10 qui suit.

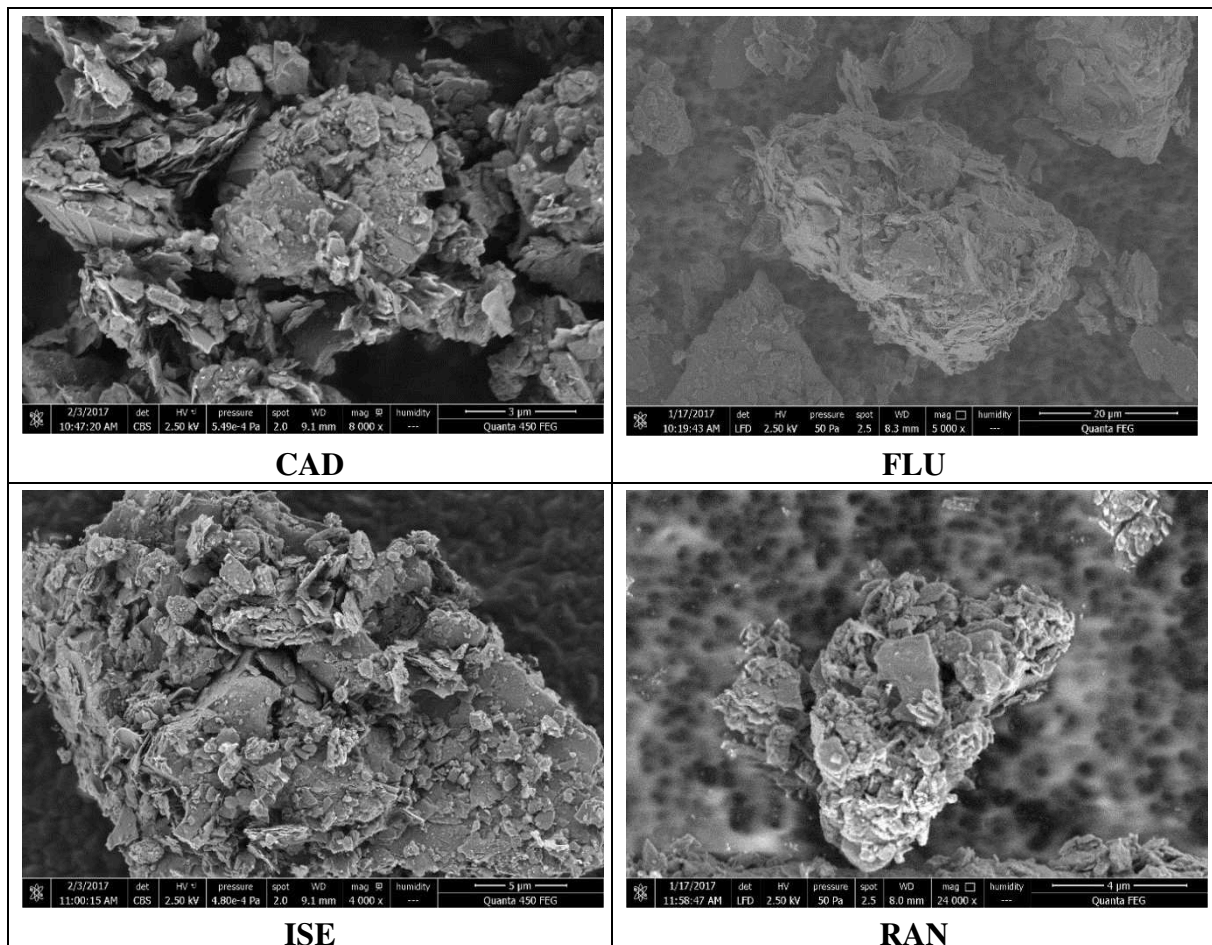
Tableau 3-10 : Teneurs en matière organique des sédiments fins étudiés (exprimées en pourcentages massiques)

	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
MO (%)	4,8	3,2	3,9	8,7	5,6	3,2	3,0	8,4

Les sédiments RAN, RHI et STA se distinguent par leur richesse en matière organique, au-delà de 5,6 % en masse. Les autres matériaux sédimentaires présentent en revanche des pourcentages massiques beaucoup plus réduits compris entre 3,0 et 4,8 %. Tous les sédiments provenant des Alpes (FLU, ISE, ROM et SEP) sont à tendance « minérale » avec des teneurs en matière organique très proches les unes des autres. Notons que la température de traitement thermique employée dans cette méthodologie, i.e. 550 °C, présente une limite pour une application aux sédiments argileux. En effet, la kaolinite est déshydroxylée à cette température. En conséquence, la teneur en matière organique peut être légèrement surévaluée pour certains sédiments contenant cette espèce argileuse. L'utilisation de cette méthode se justifie néanmoins par la volonté de mettre en œuvre une méthode connue et normalisée.

D. Imagerie MEB des sédiments

La morphologie des grains constituant les sédiments fins est exposée en figure 3-15 ci-après. Pour l'ensemble des sédiments, des assemblages relativement complexes de phyllosilicates, feldspaths, quartz et éventuellement calcite sont observés. Toutefois, un critère différenciant peut être relevé : la quantité de plaquettes argileuses déposées en surface des particules. Elle apparaît importante pour des sédiments tels que RAN et CAD et, en comparaison, réduite pour ROM et SEP. La morphologie des particules de sédiments bruts en microscopie électronique à balayage est assez proche des assemblages observés par Dang et al. [2013].



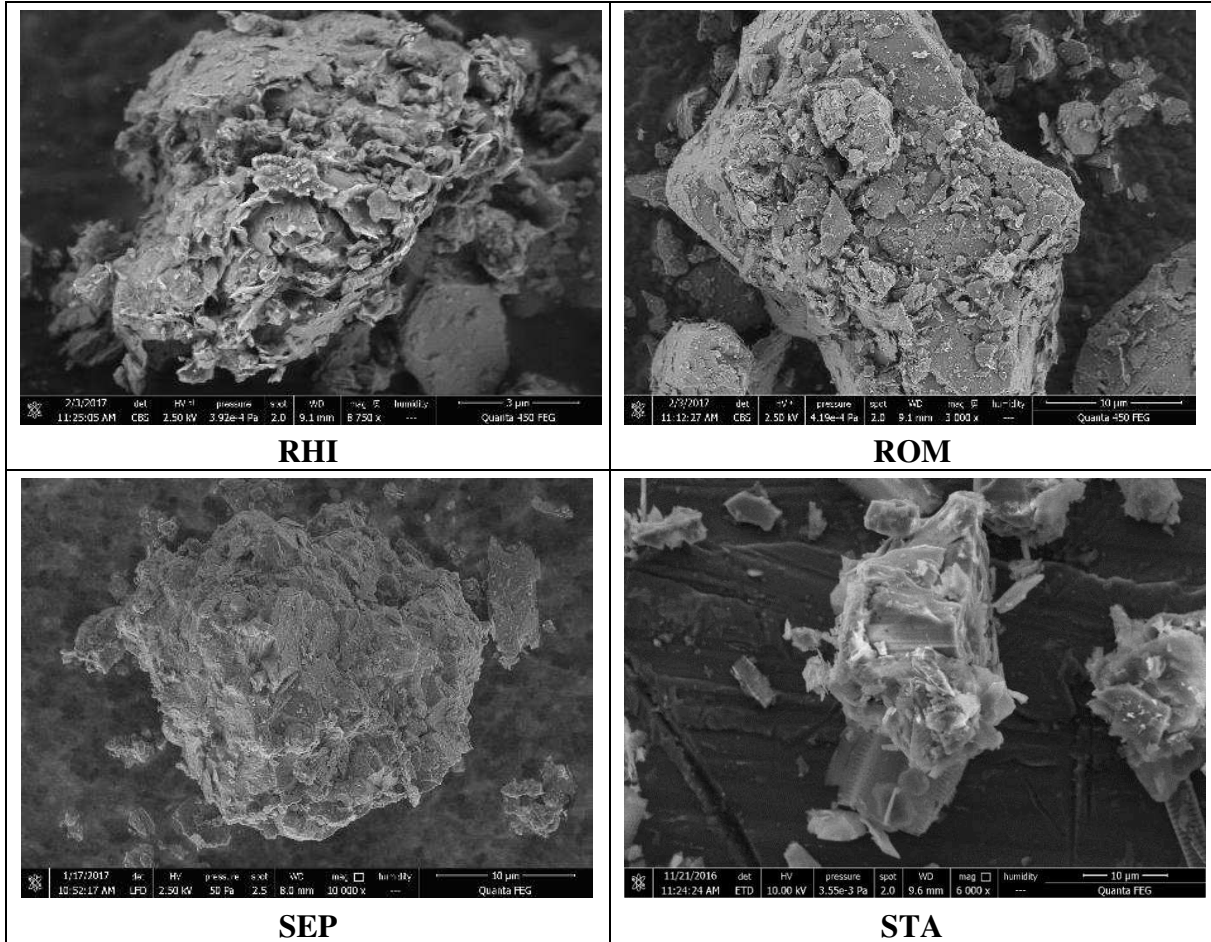


Figure 3-15 : Morphologie des grains sédimentaires pour les 8 sédiments de barrage

Des particules minérales d'origine biologique ont été observées pour 4 sédiments sur les 8 étudiés : ISE, RAN, RHI et STA. Elles ont pu être repérées par leurs morphologies bien spécifiques, différentes des minéraux précédemment cités. Ce sont souvent des squelettes siliceux de diatomées. Des photographies d'éléments biogènes pour chacun des 4 sédiments en contenant sont présentées dans la figure 3-16.

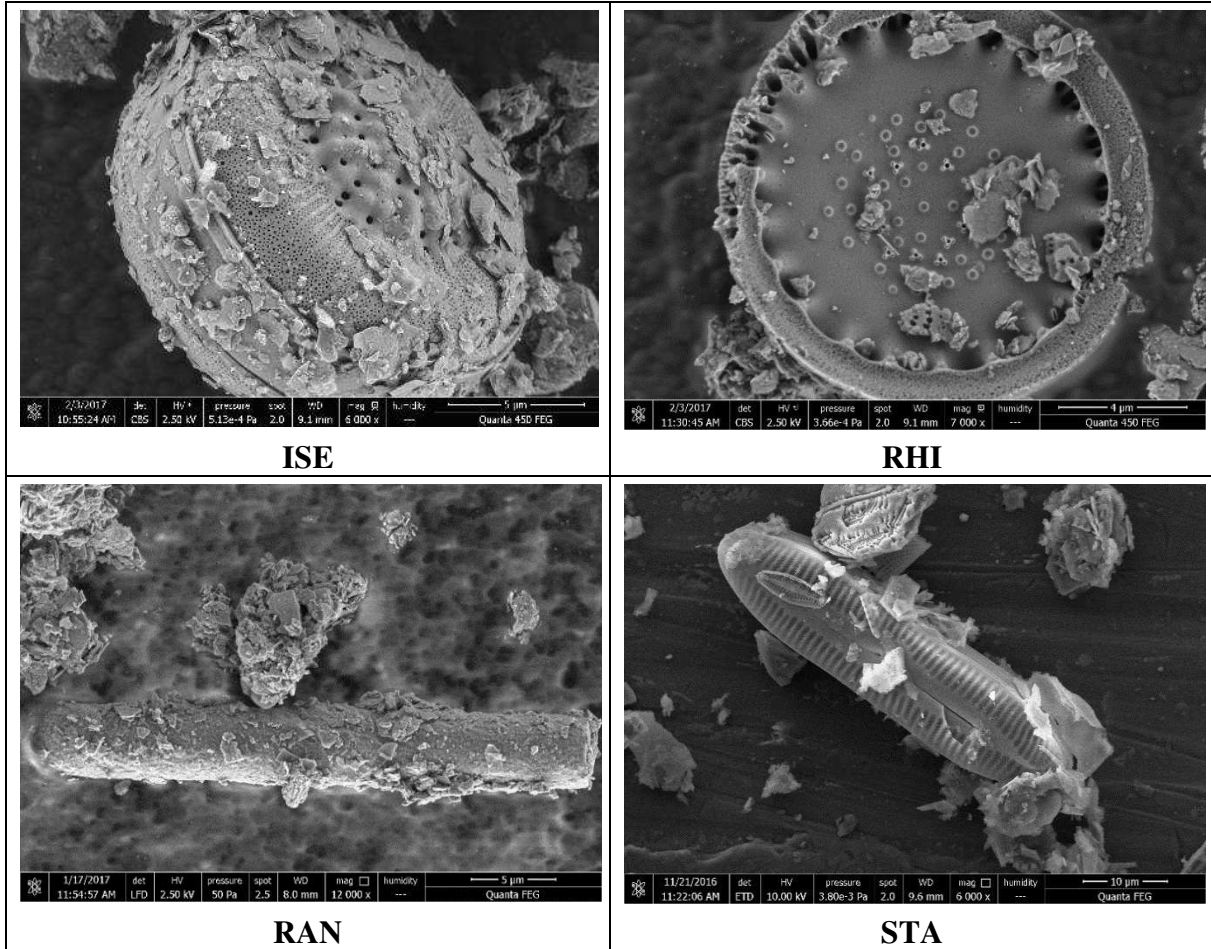


Figure 3-16 : Particules d'origine biologique présentes dans les sédiments ISE, RAN, RHI et STA

L'identification des espèces de diatomées n'est pas le cœur du sujet de thèse. Toutefois, comme le démontre la figure 3-16, les individus appartiennent à des taxons dont les morphologies sont diversifiées en termes de forme (allongée - Pennatophycidées ou cylindrique - Centrophycidées), de taille et d'ornementation du squelette [Rumeau et Coste,1988].

II. Caractérisation des matières premières issues de l'industrie cimentière

Après avoir donné les caractérisations détaillées des 8 sédiments étudiés dans la thèse, les matières premières utilisées pour la formulation des crus (deux argiles et un calcaire) sont à présent caractérisées. L'ensemble de ces résultats est obtenu sur matériau prétraité, c'est-à-dire séché puis broyé.

A. Caractérisations physiques

a. Distribution granulométrique

Les déciles caractéristiques que sont le premier, le neuvième et la médiane des trois roches de carrière broyées sont répertoriés dans le tableau 3-11.

Tableau 3-11 : Déciles d_{10} , d_{50} et d_{90} des trois matières premières de carrière après broyage

Matière de carrière	Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
d_{10} (μm)	1,1	1,0	1,0
d_{50} (μm)	3,6	5,6	6,8
d_{90} (μm)	14,5	21,0	21,9
Argiles (%) < 4 μm	30,1	23,6	20,8
Limons (%) 4 μm - 63 μm	69,9	76,4	79,2
Sables (%) 63 μm - 2 mm	0	0	0

Afin de compléter le tableau 3-11, les représentations graphiques des distributions granulométriques de ces matières premières après broyage sont données en figure 3-17 et en figure 3-18.

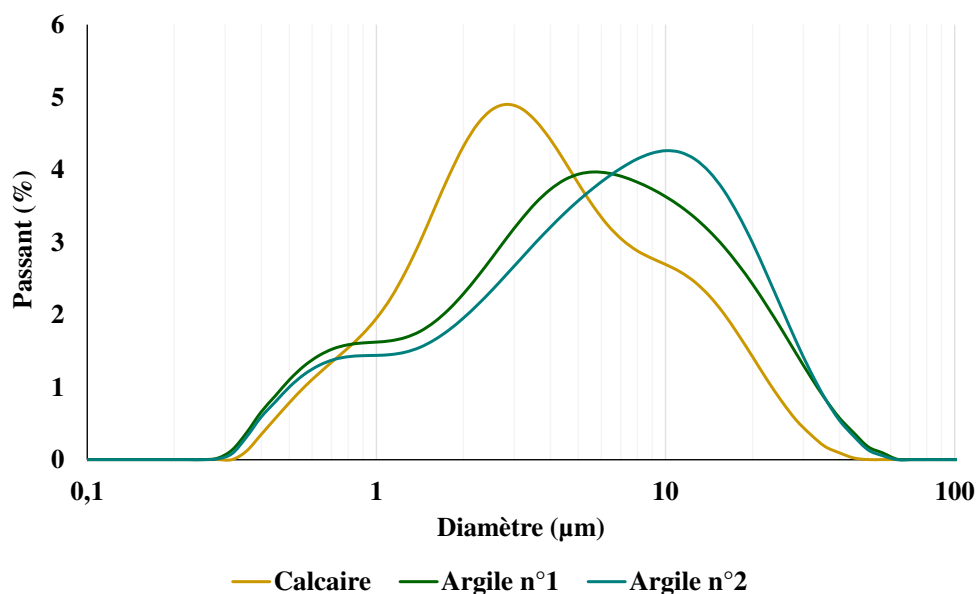


Figure 3-17 : Distribution granulométrique des matières premières de carrière de cimenterie – Fraction volumique en fonction du diamètre des particules

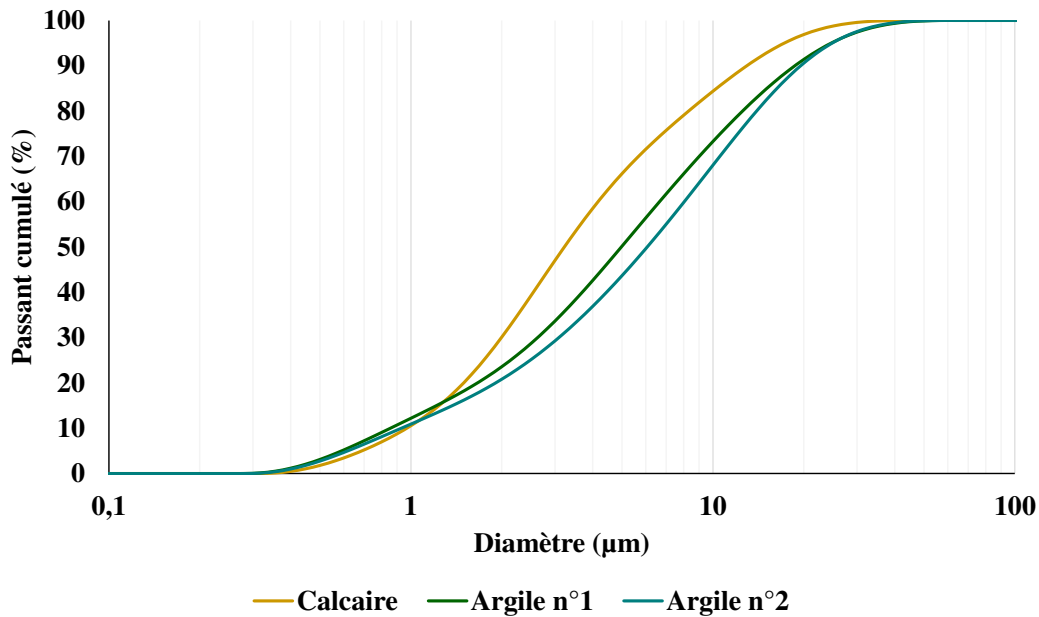


Figure 3-18 : Distribution granulométrique des matières premières de carrière de cimenterie – Passant cumulé en fonction du diamètre des particules

Ces données granulométriques méritent quelques commentaires et interprétations. Tout d'abord, il peut être noté que les broyages conduisent à des matériaux très fins. Les valeurs médianes d_{50} inférieures à $7 \mu\text{m}$ témoignent d'un broyage avancé des roches de carrière. De plus, si l'on compare les deux matières argileuses, les distributions granulométriques sont très semblables. En effet, l'argile 2 n'est que légèrement plus grossière en raison de sa nature plus quartzreuse, donc plus difficile à broyer. Les opérations de broyage en laboratoire ont été maîtrisées et particulièrement contrôlées de manière à produire des matières premières aux distributions granulométriques proches. Comparativement aux sédiments de barrage qui substitueront totalement ou partiellement les argiles, ces dernières ont des granulométries similaires aux sédiments les plus fins (CAD et ISE).

Les broyages des roches de carrière ont été poussés jusqu'à une finesse qui permet de s'inscrire dans les critères définis par Ghosh [1983] au sujet de la granulométrie des composants du cru cimentier. Plusieurs limites sont fixées, à savoir :

- Une limite sur la granulométrie du cru dans sa totalité : un refus à $90 \mu\text{m}$ de 5 %.
- Des limites maximales sur la granulométrie des minéraux individualisés : $44 \mu\text{m}$ pour le quartz, $63 \mu\text{m}$ pour les feldspaths et $125 \mu\text{m}$ pour la calcite.

Pour l'ensemble des matériaux, les particules ne dépassent pas $63 \mu\text{m}$. Le premier critère sur la granulométrie totale est donc respecté, tout comme les limites portant sur la calcite et les feldspaths. En revanche, étant donné que certaines particules se situent entre 44 et 63 microns, il est probable que certains grains de quartz dépassent la limite attendue. Cette remarque concerne particulièrement l'argile n°2. Toutefois, au regard de la littérature, les broyages effectués conduisent à une farine finement divisée.

b. Masse volumique

Les masses volumiques des matières premières de cimenterie ont été déterminées par pycnométrie hélium et les résultats sont synthétisés au sein du tableau 3-12.

Tableau 3-12 : Masses volumiques des matières premières de cimenterie

Matière première	Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
Masse volumique (g/cm ³)	2,74	2,66	2,75

La masse volumique du calcaire déterminée à 2,74 g/cm³ est semblable à celle de son constituant cristallin principal, la calcite, dont la densité est de 2,71 selon la bibliographie [Anthony et al., 2003]. Les argiles n°1 et n°2 présentent quant à elles des densités respectives de 2,66 et 2,75. A l'image du calcaire et des sédiments, ces valeurs sont en accord avec les densités des minéraux majoritaires qui les composent : quartz (2,65), minéraux argileux (entre 2,60 et 2,75) et calcite (2,71). L'argile n°2 apparait néanmoins légèrement plus dense que l'argile n°1. Cette différence peut éventuellement être expliquée par une teneur en pyrite FeS₂ plus importante pour l'argile référencée ARG2 que l'argile référencée ARG1. En effet, ce minéral présente une densité près de deux fois plus élevée que celles des autres espèces (entre 4,9 et 5,2), d'où une potentielle influence sur la densité réelle du matériau global.

c. Surfaces spécifiques : BET et Blaine

Les surfaces spécifiques des matières premières du cru, obtenues par les méthodes BET et Blaine, sont récapitulées dans le tableau 3-13 qui suit.

Tableau 3-13 : Surfaces spécifiques Blaine et BET des matières premières de cimenterie

Technique	Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
BET (m ² /g)	4,1	47,1	28,3
Blaine (cm ² /g)	5852	6377	6154

Les surfaces spécifiques des différents constituants du cru sont très variables, suivant que l'on considère les particules de calcite brisées par broyage ou les argiles. Par la méthode d'adsorption BET, ces dernières présentent en effet des surfaces spécifiques de l'ordre de 10 fois plus importantes que le calcaire finement divisé. Cette différence s'explique en particulier par la nature des constituants minéraux. Du fait des structures en feuillets, les surfaces développées par les minéraux argileux et accessibles aux molécules de diazote sont en effet beaucoup plus étendues que la calcite, minéral principal du calcaire. Romilliat [2006] démontre également que le broyage de calcaire pour une intégration dans le cru conduit à une surface spécifique BET de la matière comprise entre 2,8 et 4,6 m²/g suivant le temps de broyage en broyeur planétaire (sans agent de mouture). Ces données sont en accord avec les expérimentations conduites au cours de la thèse.

En ce qui concerne les valeurs de surface spécifique Blaine, quelle que soit la matière première considérée, elles sont relativement similaires les unes aux autres. Les finesses Blaine sont en effet comprises entre 5852 et 6377 cm²/g. Cette proximité s'explique par les granulométries quasi-identiques recherchées lors des opérations de broyage des matériaux. Outre la finesse du broyage, un deuxième paramètre peut entrer en ligne de compte pour apporter une justification aux surfaces spécifiques Blaine plus importantes des argiles : la morphologie des particules.

B. Caractérisations chimiques

Les compositions chimiques élémentaires des matières premières de cimenterie sont données dans le tableau 3-14.

Tableau 3-14 : Compositions chimiques élémentaires des matières premières utilisées dans les crus cimentiers (% massique en oxyde)

	Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
SiO ₂	1,79	50,65	61,22
Al ₂ O ₃	0,76	16,07	11,63
Fe ₂ O ₃	1,28	5,95	4,82
CaO	52,71	7,79	6,43
MgO	0,48	1,64	1,14
TiO ₂	0,02	0,90	0,92
MnO	0,04	0,03	0,02
P ₂ O ₅	0,06	0,10	0,05
SrO	0,03	0,02	0,02
Na ₂ O	0,00	0,13	0,06
K ₂ O	0,13	3,15	2,24
SO ₃	0,10	1,07	1,27
PF	42,54	12,35	10,09
Total	99,94	99,85	99,91
Modules cimentiers			
LSF	780,20	4,72	3,41
MS	0,88	2,30	3,72
AF	0,59	2,70	2,41

La roche calcaire présente une teneur en CaO de 52,7 %. D'après la teneur en oxyde de magnésium (< 0,5 %), les substitutions d'atomes de calcium par le magnésium sont assez peu nombreuses. D'autres impuretés sont présentes, dont le silicium et le fer. Toutefois, les pourcentages massiques très faibles observés pour ces oxydes font de cette matière première une roche relativement « pure » en calcite. Il apparaît judicieux d'utiliser ce matériau dans des travaux de recherche car :

- (i) Elle est effectivement utilisée par l'industrie ;
- (ii) Elle apportera au cru essentiellement du CaO, ce qui conduira à des conclusions plus claires sur l'influence de l'ajout de sédiments dans les mélanges pour clinkérisation.

En comparant cette matière première à la littérature, nous pouvons constater que, selon la classification proposée par Ali et al. [2008], le calcaire employé serait proche d'un calcaire qualifié de « high grade », contenant 53,0 % d'oxyde de calcium. Le calcaire auquel Ali et al. attribuent le qualificatif de « normal » contient quant à lui près de 5,2 % de silice, ce qui est très supérieur à la teneur observée sur la matière première de la présente thèse. D'autres travaux, publiés par Park et al. [2004], proposent de fabriquer des clinkers Portland en intégrant deux calcaires différents, l'un étant qualifié de « high-grade » tandis que l'autre est désigné comme

un calcaire « low-grade ». En s'attachant aux compositions chimiques de chacun des calcaires de Park et al., on constate que celui classé comme calcaire de haute qualité contient 52,23 % de CaO pour 1,98 % de MgO et 1,04 % de SiO₂. D'après ces deux ressources bibliographiques, le calcaire que nous nous proposons d'étudier apparaît comme une matière première de qualité élevée au sens de la teneur en CaO apporté par CaCO₃.

Étant donné la teneur en CaO de cette roche calcaire et le facteur de saturation en chaux qui en découle (LSF = 781,87), il peut dès à présent être attendu que le besoin en matières silico-alumineuses dans le cru sera important.

En ce qui concerne les deux matières premières argileuses, nous pouvons constater que, l'oxyde largement prépondérant est la silice avec des teneurs variables entre l'une et l'autre des ressources géologiques : 50,65 % pour l'argile 1 contre 61,22 % pour l'argile 2. A l'inverse, les oxydes secondaires que sont l'alumine et l'oxyde de fer sont en proportions largement réduites dans la seconde argile par rapport à la première. Ces ratios très différents entre la silice d'une part et [Al₂O₃ + Fe₂O₃] d'autre part conduisent à des modules siliciques très différents d'une argile à l'autre : 2,30 pour l'argile 1 et 3,72 pour l'argile 2. Les teneurs en CaO des deux matières premières argileuses sont supérieures à 5,9 %. Cette observation suggère la présence d'une fraction de carbonate de calcium non-négligeable. Par ailleurs, en ce qui concerne les proportions en éléments mineurs, il est à noter que le sodium est quasiment absent tandis que le soufre est au contraire très présent avec des teneurs en SO₃ dépassant 1 % sur les deux argiles. SO₃ dans le clinker peut générer certaines spécificités microstructurales, en particulier une diminution de la teneur en C₃A et du rapport alite/bélite [Horkoss et al., 2011]. Ces deux facteurs induisent un développement plus lent des résistances lors de l'hydratation. D'après Pliskin [1993], une roche du cru peut être considérée comme un porteur silico-alumineux à partir de deux critères :

- (i) Module silicique compris entre 1,5 et 10 ;
- (ii) % CaO < 25 %.

Les conditions (i) et (ii) sont effectivement respectées par les argiles utilisées comme matières premières au cru cimentier.

Afin d'illustrer les valeurs chiffrées présentées au sein du tableau 3-14, les trois matières premières peuvent être représentées au sein d'un diagramme ternaire de Rankin-Wright SiO₂-Al₂O₃-CaO en figure 3-19.

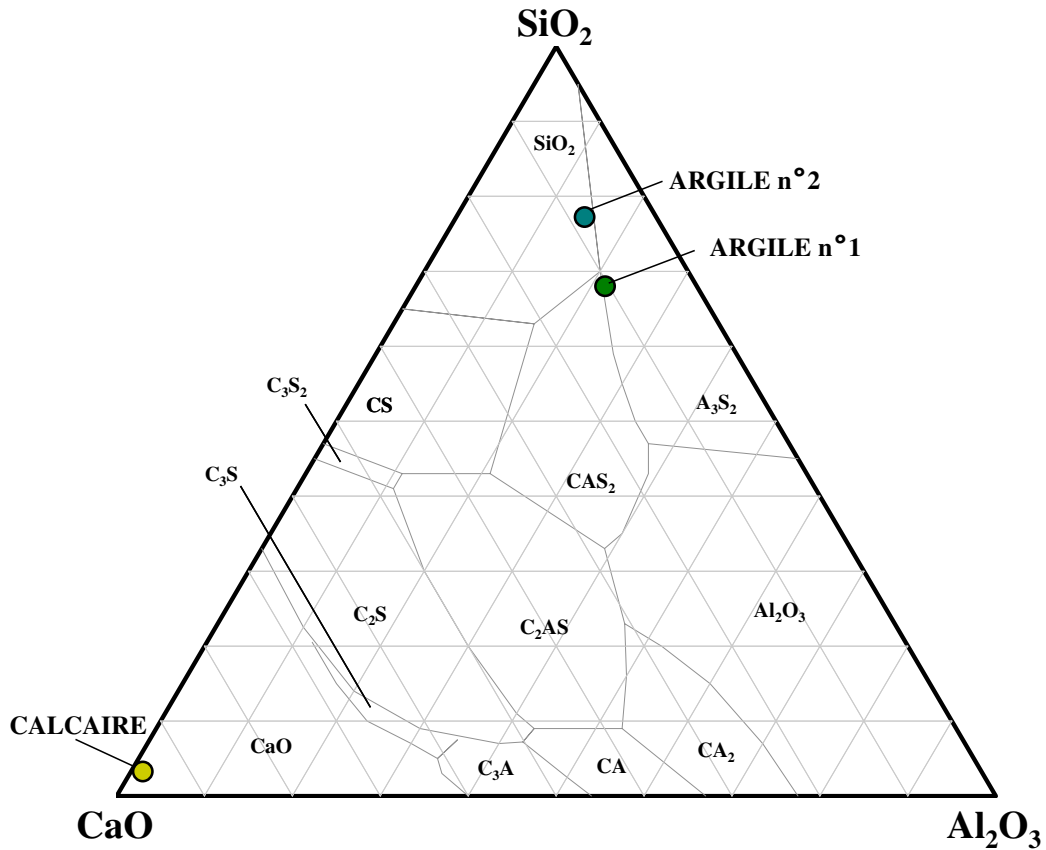


Figure 3-19 : Représentation des matières premières extraites de carrières en diagramme ternaire chaux-silice-alumine

La figure 3-19 permet de mettre en exergue les descriptions faites précédemment au sujet de la chimie des matériaux. La localisation du calcaire à proximité immédiate du pôle CaO confirme sa pureté. En ce qui concerne les argiles, elles se situent toutes deux dans la zone supérieure du diagramme (SiO₂ majoritaire). Toutefois, des différences émergent sur le rapport entre SiO₂ et Al₂O₃, le module silicique de l'argile n°1 étant plus faible que celui de la seconde. Comparativement aux sédiments, l'argile n°2 se situe dans la même zone que des sédiments tels que RAN, FLU ou encore ISE bien qu'une teneur en chaux moins importante puisse être relevée.

C. Caractérisations minéralogiques

a. Minéralogie par diffraction des rayons X sur poudre

Dans un premier temps, une description qualitative des phases cristallines identifiées sur les diffractogrammes RX est proposée en figure 3-20 pour le calcaire et figure 3-21 pour les deux argiles.

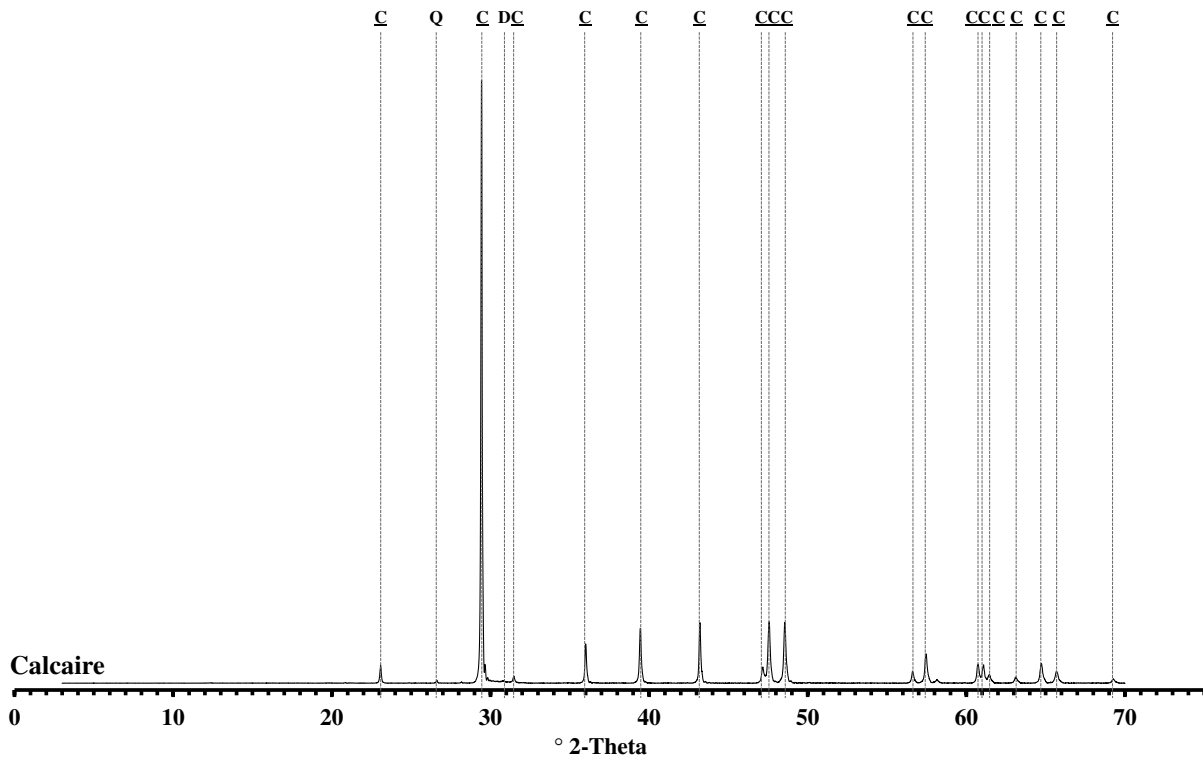


Figure 3-20 : Diffractogrammes sur poudre du calcaire de cimenterie étudié et identification des pics de réflexion
 Abréviations des phases cristallines : C : Calcite ; D : Dolomite ; Q : Quartz

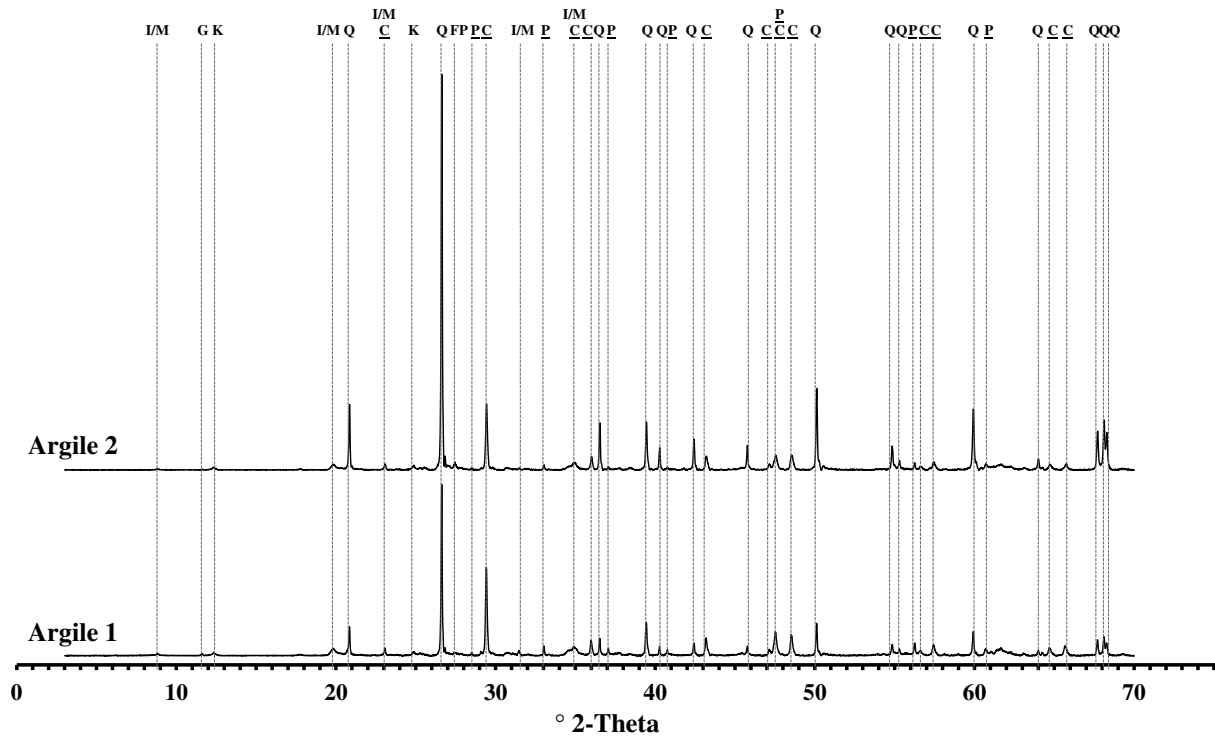


Figure 3-21 : Diffractogrammes sur poudre des argiles de cimenterie étudiées et identification des pics de réflexion
 Abréviations des phases cristallines : C : Chlorite, C : Calcite ; F : Feldspaths alcalins ; G : Gypse ; K : Kaolinite ; I/M : Illite/Muscovite ; P : Pyrite ; Q : Quartz

En ce qui concerne la roche calcaire, le nombre de pics présents est relativement réduit. Seulement trois phases cristallines sont nettement identifiées : la calcite, la dolomite et le quartz. L'intensité des pics de carbonate de calcium est remarquablement forte. En conséquence, une

proportion très importante de cette phase dans le mélange cristallin est attendue. Ces observations sont en accord avec les conclusions tirées de l'analyse chimique élémentaire.

Pour les matières argileuses, les mêmes phases minérales sont identifiées dans l'un et l'autre des matériaux. Toutefois, les intensités relatives des pics sont variables. L'argile 1 et l'argile 2 contiennent les phases cristallines suivantes :

- Des silicates sous forme de quartz, de minéraux argileux et, en très faible quantité, de feldspaths ;
- De la calcite, comme seul minéral carbonaté ;
- Des phases cristallines contenant du soufre : pyrite FeS_2 et gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

A présent, des semi-quantifications des mélanges cristallins par la méthodologie de Rietveld sont présentées au sein du tableau 3-15 pour les trois matières premières cimentières.

Tableau 3-15 : Semi-quantification par la méthode de Rietveld des phases cristallines des matières premières de cru cimentier

	Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
Phases minérales silicatées (% massique)			
Quartz	1	45	59
Minéraux argileux	-	28	22
Albite	-	-	1
Microcline	-	3	2
Phases minérales carbonatées (% massique)			
Calcite	98	20	15
Dolomite	1	-	-
Phases minérales contenant du soufre (% massique)			
Pyrite	-	3	4
Gypse	-	1	1

Mentionnons avant de commenter et discuter les résultats que la fraction amorphe a, de nouveau, été jugée suffisamment faible pour raisonner uniquement sur la fraction cristalline. Au regard des résultats du tableau 3-15, nous pouvons confirmer que le calcaire prélevé en carrière de cimenterie est particulièrement riche en calcite, ce qui était attendu au vu de l'intensité relative des pics de diffraction en DRX et de la teneur en CaO. Quartz et dolomite sont très minoritaires.

Au sujet des argiles, la teneur en minéraux silicatés dépasse 75 % pour les deux matériaux investigués. La teneur en quartz est particulièrement haute pour l'argile n°2, ce qui est en accord avec la concentration en SiO_2 et le module silicique élevé. Les argiles sont en revanche très pauvres en feldspaths, notamment sodique, en lien avec la quantité très faible de sodium relevée en analyse chimique élémentaire. La calcite est présente dans les mélanges cristallins à hauteur de 20 et 15 % respectivement pour l'argile n°1 et l'argile n°2. Enfin, nous constatons que deux phases contenant du soufre ont été discernées : la pyrite d'une part et le gypse d'autre part. La présence de ces minéraux est pleinement corrélée avec les teneurs en SO_3 supérieures à 1 % en analyse chimique. La pyrite est le sulfure le plus commun dans les gisements argileux [Le Roux et Orsetti, 2000]. Il est donc compréhensible de retrouver ce minéral dans des prélèvements de carrière. Le gypse, quant à lui, est également fréquent dans les roches argileuses. L'un des principaux modes de formation de $C\bar{S}H_2$ dans les gisements argileux est l'altération chimique

(oxydation) de la pyrite [Russell et Parker, 1979 ; Reeves et al., 2006]. En résumé, il apparaît nettement que les deux argiles sont minéralogiquement assez proches. Les principales différences résident dans le fait que l'argile 1 est plus carbonatée et moins quartzreuse, tandis que l'argile 2 est à l'inverse plus riche en silice au détriment du carbonate de calcium. Précisons que les résultats de DRX semi-quantitatifs sur les argiles de carrière sont à prendre avec précaution dans le sens où les minéraux qui diffractent le plus comme le quartz et la pyrite semblent légèrement surévalués en regard des teneurs en silicium et en soufre obtenues en analyse chimique.

b. Analyse thermique

Les analyses thermiques ATD-ATG combinées des matières premières de carrière sont données dans les figures 3-22 et 3-23.

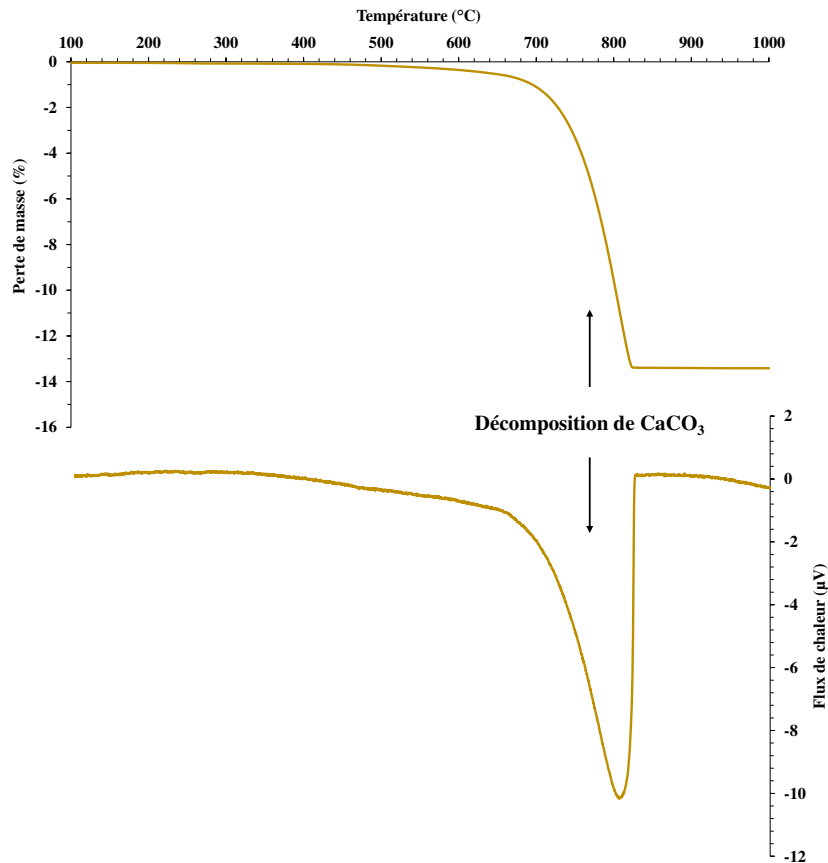


Figure 3-22 : Courbes ATG et ATD du calcaire de cimenterie commun à l'ensemble des crus

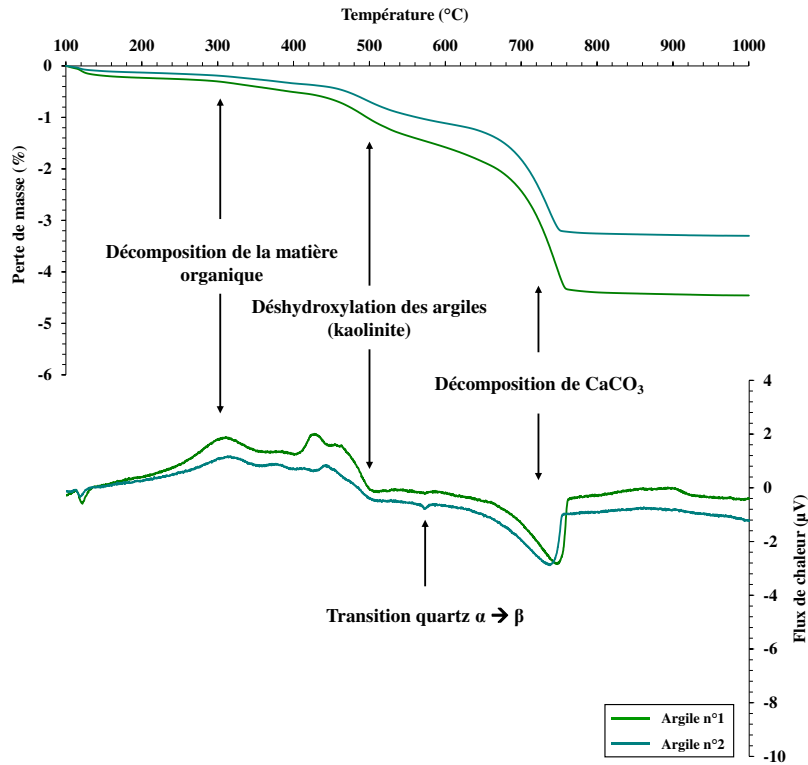


Figure 3-23 : Courbes ATG et ATD des roches argileuses de cimenterie utilisées comme matières premières dans la synthèse de clinker

Afin de compléter les thermogrammes, une analyse affinée des pertes de masse par plage de température est proposée au sein du tableau 3-16.

Tableau 3-16 : Synthèse des pertes de masse en thermogravimétrie entre 105 et 1000 °C pour les 3 matières premières de carrière de cimenterie

Gamme de température (°C)	Attribution	Pertes de masse (% massique)		
		Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
105-150	Eau adsorbée restante	0,00	0,17	0,09
150-450	Oxydation de la matière organique	0,07	0,46	0,31
450-650	Déshydroxylation des phyllosilicates – Décomposition de la dolomite	0,43	1,22	0,87
650-850	Décarbonatation de la calcite et de la dolomite	12,85	2,53	1,97
850-1000	Fin de dégradation des phyllosilicates	0,02	0,06	0,04
105-1000	Total	13,37	4,44	3,28

Les analyses thermiques simultanées ATD/TG viennent en complément des quantifications Rietveld effectuées sur les diffractogrammes RX.

En ce qui concerne le calcaire, la perte de masse majoritaire se situe entre 650 et 850 °C. Elle correspond au départ de dioxyde de carbone lors de la dégradation de la calcite. La matière commence à perdre de la masse dès 450 °C, certainement en lien avec la faible proportion de dolomite contenue dans l'échantillon.

Pour les argiles, les pertes de masse totales à 1000 °C sont relativement faibles : 3,26 % pour l'argile n°1 et 4,44 % pour l'argile n°2. Ces faibles pertes de masse en analyse TG sont associées à des pics endo et exothermiques de faible amplitude en analyse ATD (3 µV) maximum. Comparativement aux sédiments de retenue hydroélectrique les pertes de masse des argiles de cimenterie sont nettement plus réduites. Les deux contributions majoritaires dans la perte de masse des sédiments (départs de CO₂ par oxydation de la matière organique et par décomposition des carbonates) sont très faibles pour les argiles de cimenterie. En comparant les deux argiles entre elles, entre 450 et 850 °C, la perte de masse de l'argile n°1 est de 30 % plus élevé par rapport à l'argile n°2, d'où des teneurs plus importantes en phyllosilicates (kaolinite majoritairement) et en calcite. Ces résultats sont bien corrélés avec les semi-quantifications Rietveld qui démontraient une teneur importante en quartz pour l'argile n°2 au détriment des autres espèces cristallines que pouvaient être les phyllosilicates et les carbonates. Enfin, ajoutons qu'une fraction réduite de la perte de masse totale des argiles a été attribuée à l'oxydation de la matière organique en raison des effets endothermiques de faible amplitude observés.

c. Teneur en carbonates par calcimétrie Bernard

Par calcimétrie Bernard, les teneurs en carbonates sont déterminées et les résultats obtenus sont synthétisés au sein du tableau 3-17.

Tableau 3-17 : Teneurs en carbonates selon la méthode de calcimétrie Bernard des matières premières de carrière

	Calcaire	Argile n°1	Argile n°2
Teneurs en carbonates (% massique)	99	23	17

Cette dernière caractérisation des matières premières de cimenterie par calcimétrie Bernard confirme à la fois les analyses thermiques et les semi-quantifications Rietveld présentées dans les sections qui précèdent. Le calcaire démontre une teneur en CaCO₃ légèrement inférieure à 100 % ce qui en fait un matériau de choix pour la synthèse de clinkers en laboratoire avec une introduction très limitée. Par ailleurs, en ce qui concerne les deux argiles de cimenterie, la teneur supérieure en calcite de l'argile n°1 est confirmée par cette méthode d'analyse.

III. Caractérisation des matières premières utilisées pour l'étude de la pouzzolanicité

Trois matières premières sont utilisées, par la suite, dans le volet pouzzolanicité de cette thèse :

- Un ciment Portland CEM I commercial qui sera partiellement substitué par les additions testées ;
- Une cendre volante de centrale électrique à charbon normalisée NF EN 450-1 [AFNOR, 2012d] ;
- Un filler calcaire de cimenterie.

Comme cela a été fait dans les sections (I) et (II) du présent chapitre, les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de ces matériaux sont détaillées.

A. Caractérisations physiques

a. Distribution granulométrique

Les distributions granulométriques établies par diffraction laser en voie humide (éthanol pour le CEM I et la cendre volante – eau distillée pour le filler calcaire) sont répertoriées dans les figures 3-24 et 3-25.

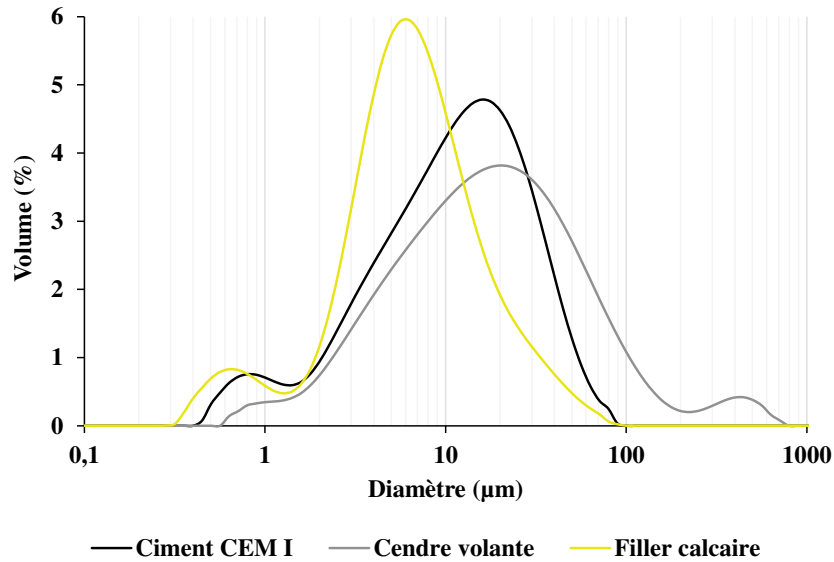


Figure 3-24 : Distribution granulométrique des matières premières de référence du volet pouzzolanicité - Fraction volumique en fonction du diamètre des particules

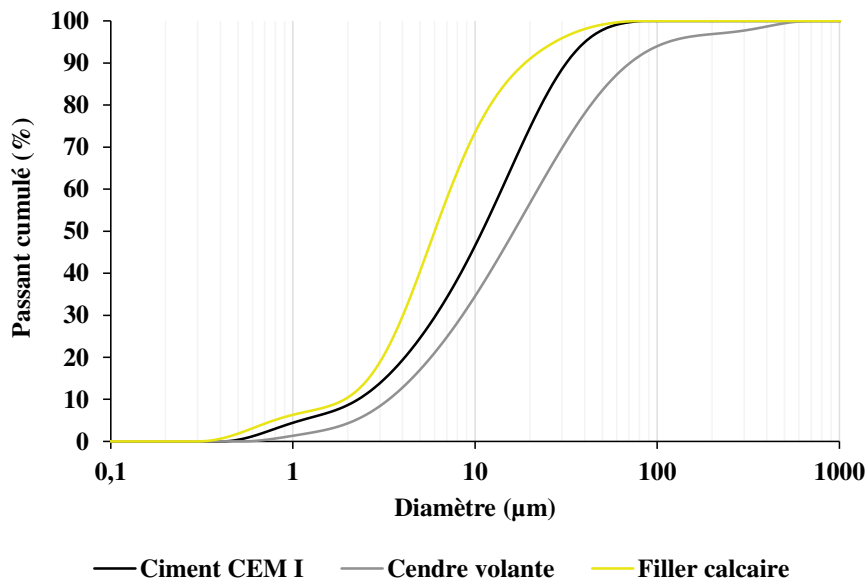


Figure 3-25 : Distribution granulométrique des matières premières de référence du volet pouzzolanicité - Passant cumulé en fonction du diamètre des particules

Par ailleurs, les déciles caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} sont synthétisés dans le tableau 3-18.

Tableau 3-18 : 1^{er}, 5^{ème} et 9^{ème} décile des matières premières de référence utilisées dans le volet constituant pouzzolanique du ciment

Décile	Ciment CEM I	Cendre volante	Filler calcaire
d_{10} (µm)	2,3	3,4	2,2
d_{50} (µm)	10,9	16,4	6,8
d_{90} (µm)	31,7	70,8	21,1

Il apparaît que les diamètres médians de l'ensemble de ces matériaux sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les sédiments bruts.

Le filler calcaire apparaît aussi fin que le plus fin des sédiments étudiés (référéncé ISE) à l'état brut. En ce qui concerne l'incorporation de poudre calcaire comme addition au ciment Portland, il a été démontré par Knop et al. [2014] que deux phénomènes différents sont mis en jeu suivant que les particules de calcite sont plus larges ou, au contraire, plus fines que le ciment Portland substitué. Dans le cas de particules calcaires de taille plus réduite, ce qui est le cas dans l'étude présentée, une accélération des cinétiques d'hydratation est attendue, voire une modification des produits d'hydratation (participation à la formation d'espèces de type carboaluminates de calcium).

Au sujet de la cendre volante, il peut être noté en figure 3-24 une distribution bimodale pour les particules la composant avec un mode principal centré sur 20 µm et un mode beaucoup plus réduit autour de 400 µm. A l'œil nu, certaines particules de couleur noire plus grossières que le reste du matériau peuvent être identifiées. Elles correspondent très probablement à du carbone non-brûlé, fréquent dans les cendres volantes issues de centrales électriques à charbon et dont la proportion dépend principalement de la nature du charbon, sa finesse une fois pulvérisé et l'efficacité du procédé industriel [Sear, 2001]. En termes de finesse, il est admis que, pour des cendres volantes de centrale à charbon, entre 62 et 92 % des particules sont de taille inférieure à 45 µm [Jackson, 2004]. La matière utilisée dans cette étude est en accord avec les données de la littérature puisque près de 81 % des particules présentent des diamètres inférieurs à la limite de 45 µm.

Enfin, en ce qui concerne le ciment Portland, la distribution granulométrique apparaît satisfaisante au regard de la bibliographie. En effet, Hall et Hoff [2009] indiquent que le diamètre médian des particules de ciment Portland est couramment compris entre 10 et 20 µm.

b. Masse volumique

Les masses volumiques déterminées par pycnométrie hélium sont récapitulées dans le tableau 3-19.

Tableau 3-19 : Masses volumiques des matières premières de référence utilisées dans le volet constituant pouzzolanique du ciment

	Ciment CEM I	Cendre volante	Filler calcaire
Masse volumique (g/cm ³)	3,21	2,30	2,72

Les valeurs observées pour chacun des trois composants cimentaires étudiés sont dans les gammes usuelles. En ce qui concerne les ciments Portland, il est admis que les masses volumiques se situent entre 3,05 et 3,25 g/cm³ [Lawrence, 2004b], les variations tenant principalement aux rapports massiques entre les différentes phases minérales du clinker. Les

endres volantes présentent généralement des masses volumiques entre 1,3 et 4,8 g/cm³ [Siddique et Khan, 2011]. Quant au filler calcaire, la valeur donnée au sein du tableau 3-19 est très proche de celles proposées par d'autres auteurs utilisant également ce type de matériau : 2,71 g/cm³ pour Benjeddou et al. [2017] et 2,70 g/cm³ pour Aqel et Panesar [2016]. Cela est en parfait accord avec la masse volumique réelle de la calcite, composant cristallin largement majoritaire des fillers calcaire, évaluée à 2,71 cm³/g [Anthony et al., 2003].

c. Surfaces spécifiques : BET et Blaine

Les surfaces spécifiques BET et Blaine du ciment Portland CEM I de référence, de la cendre volante et du filler calcaire ont été analysées. Le tableau 3-20 synthétise les résultats obtenus.

Tableau 3-20 : Surfaces spécifiques BET et Blaine des matières premières de référence utilisées dans le volet constituant pouzzolanique du ciment

Technique	Ciment CEM I	Cendre volante	Filler calcaire
BET (m ² /g)	1,21	1,08	0,74
Blaine (cm ² /g)	4095	3072	4153

Que ce soit le ciment Portland témoin ou les constituants du ciment comparatifs, les valeurs présentées dans le tableau 3-20 sont globalement conformes à ce qui est observé dans la littérature. En ce qui concerne les cendres volantes, Alonso et Wesche [1991] mentionnent que les finesses Blaine sont usuellement comprises entre 2500 et 5000 cm²/g tandis que les surfaces spécifiques BET peuvent aller jusqu'à 1,20 m²/g. Cette donnée tirée de la littérature est en accord avec la valeur mesurée sur la cendre utilisée dans la thèse. La surface spécifique Blaine pour ce type d'addition cimentaire est connue pour être assez variable. Joshi et Lohtia [1997] indiquent que les finesses Blaine d'un large échantillon de cendres volantes américaines sont comprises entre des valeurs extrémales de 1580 et 5550 cm²/g. Le matériau décrit dans le présent manuscrit entre dans cette plage de valeurs. Concernant le ciment CEM I témoin, la surface spécifique Blaine est également en accord avec les informations de la littérature. Suivant la réactivité souhaitée par l'industriel, le temps de broyage du clinker sera adapté. Les finesses Blaine pour un ciment Portland commercial s'établissent, en conséquence, entre 3000 et 5500 cm²/g [Lawrence, 2004b]. Enfin, en ce qui concerne les surfaces spécifiques du filler calcaire, elles sont éminemment variables comme cela a été démontré par Michel et Courard [2014] avec l'étude de six ressources différentes. En comparaison avec les sédiments étudiés, il apparaît nettement que les surfaces spécifiques sont plus réduites pour les matières de références. Cela tient en grande partie à la morphologie des particules : la présence de structures argileuses en feuillets pour les sédiments accroît sensiblement les surfaces spécifiques comparativement à des matières comme le filler calcaire et la cendre volante. Les grains de calcite du filler aux faces relativement planes et aux arêtes bien marquées et les sphères amorphes de la cendre volante conduisent à des surfaces spécifiques assez faibles pour ces deux constituants minéraux, voir figure 3-26.

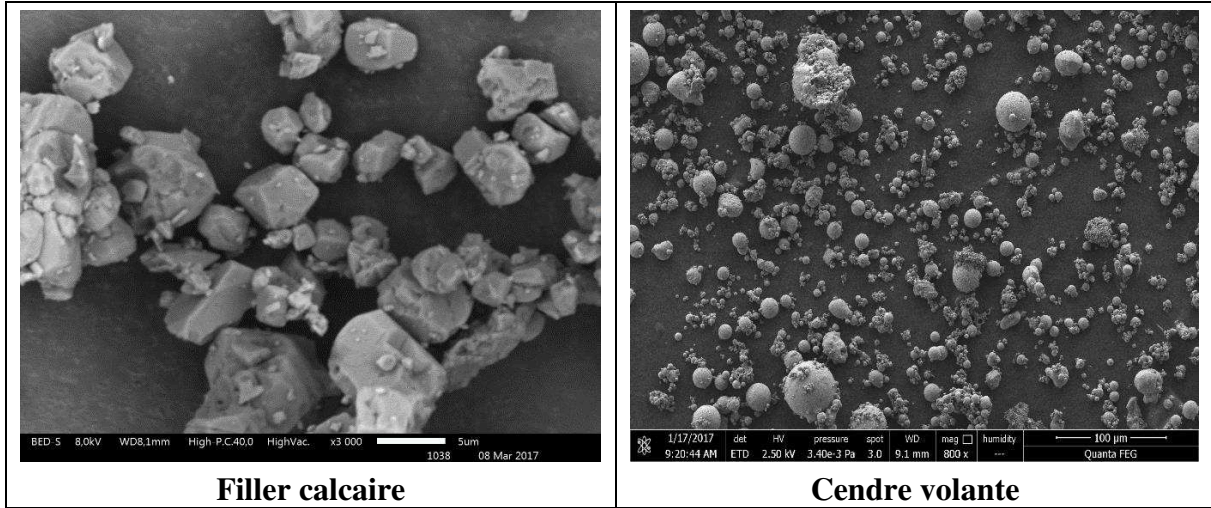


Figure 3-26 : Morphologie des particules de filler calcaire et de cendre volante en microscopie électronique à balayage

B. Caractérisations chimiques

Les compositions chimiques des matières de référence employées dans le volet pouzzolanité sont répertoriées dans le tableau 3-21.

Tableau 3-21 : Compositions chimiques élémentaires des matières premières de référence utilisées dans le volet pouzzolanité (% massique en oxyde)

	Ciment CEM I	Cendre volante	Filler calcaire
SiO ₂	19,62	59,76	0,06
Al ₂ O ₃	5,49	21,38	0,04
Fe ₂ O ₃	3,08	5,99	0,05
CaO	64,27	3,96	55,89
MgO	0,97	1,65	0,14
TiO ₂	0,54	1,02	0,00
MnO	0,05	0,06	0,00
P ₂ O ₅	0,14	0,48	0,00
SrO	0,12	0,16	0,02
Na ₂ O	0,26	1,21	0,00
K ₂ O	0,94	2,24	0,00
SO ₃	3,97	0,28	0,02
PF	0,42	1,77	43,74
Total	99,87	99,96	99,96

Les trois matières employées dans les essais de pouzzolanité présentent des compositions chimiques élémentaires relativement « classiques ».

Premièrement, le ciment CEM I se situe, pour les 4 oxydes majoritaires, dans les gammes de valeurs couramment observées. Il doit être rappelé qu'il s'agit d'un ciment sulfaté et non d'un clinker, d'où la teneur en SO₃ proche de 4 %. Le soufre est porté par le gypse dont la présence a été mise en évidence par la technique de la diffraction des rayons X, voir en section suivante.

Deuxièmement, la cendre volante utilisée dans les essais présente une teneur en CaO inférieure à 4 % massique tandis que la somme des oxydes $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ est de 87,1 %. Ces données sur les teneurs en oxydes majoritaires permettent de donner à la cendre volante le qualificatif de siliceuse. Dans les textes et normes anglo-saxonnes, ces matériaux siliceux sont notés « class F » au contraire des cendres calciques auxquelles est attribué le qualificatif « class C ». A titre d'exemple, les analyses chimiques de plusieurs cendres volantes siliceuses américaines issues de la bibliographie permettent de donner des bornes quant aux teneurs minimales et maximales pour chacun des oxydes élémentaires. Ces limites supérieures et inférieures sont récapitulées dans le tableau 3-22.

Tableau 3-22 : Teneurs minimales et maximales en oxydes élémentaires observées sur un panel de cendres volantes siliceuses (d'après [Siddique et Khan, 2011])

Oxyde	Teneur minimale (% massique)	Teneur maximale (% massique)
SiO_2	45,0	64,4
Al_2O_3	19,6	30,1
Fe_2O_3	3,8	23,9
CaO	0,7	7,5
MgO	0,7	1,7
Na_2O	0,3	2,8
K_2O	0,7	2,9
PF	0,4	7,2

Pour chaque oxyde majeur, la cendre volante étudiée présente des pourcentages massiques à l'intérieur des bornes. Elle est donc relativement « classique » en termes de composition chimique.

Enfin la dernière matière employée, le filler calcaire, présente CaO comme oxyde quasi-exclusif : il est présent à hauteur de 55,89 % en masse. Étant contenu dans l'échantillon sous forme de carbonate de calcium, la perte au feu (CO_2) est également élevée : 42,14 %. Tous les autres oxydes présentent des teneurs inférieures à 0,15 % massique. L'oxyde minoritaire le plus présent est MgO, du fait de probables substitutions d'atomes de calcium par des atomes de magnésium dans la structure de CaCO_3 .

C. Caractérisations minéralogiques

Les diffractogrammes RX des trois matières utilisées dans le volet pouzzolanité de la thèse sont présentés dans les figures 3-27, 3-28 et 3-29.

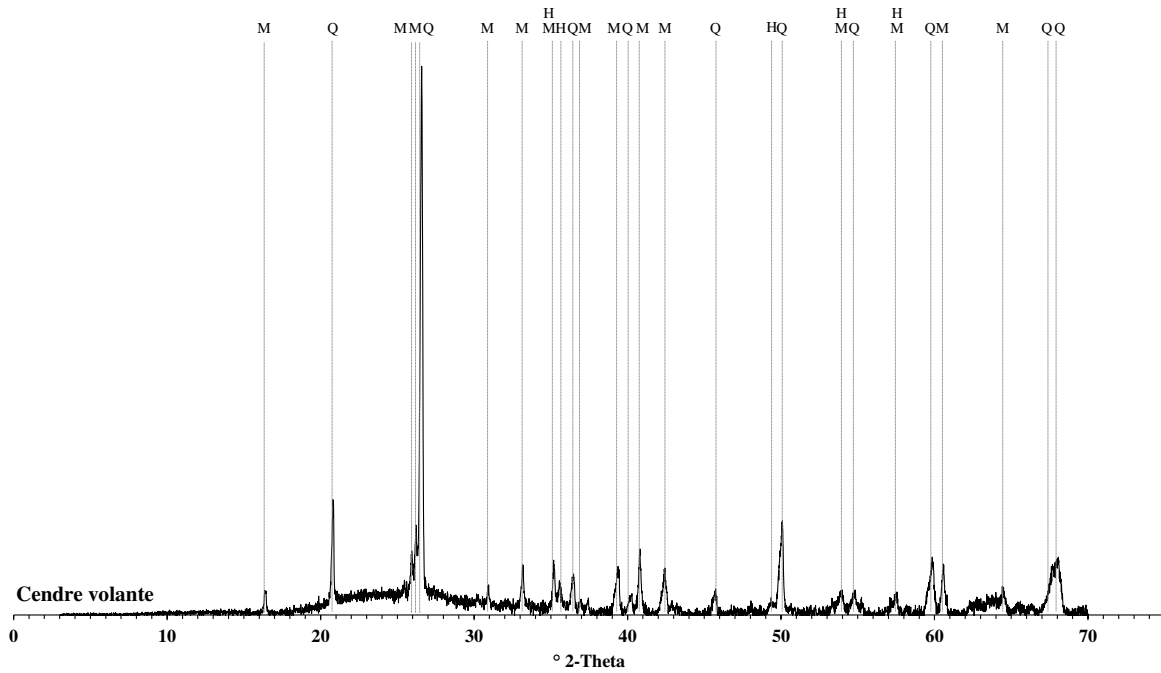


Figure 3-27 : Diffractogramme RX de la cendre volante employée dans le volet pouzzolanité
Abréviations des phases cristallines : H-Hématite, M-Mullite, Q-Quartz

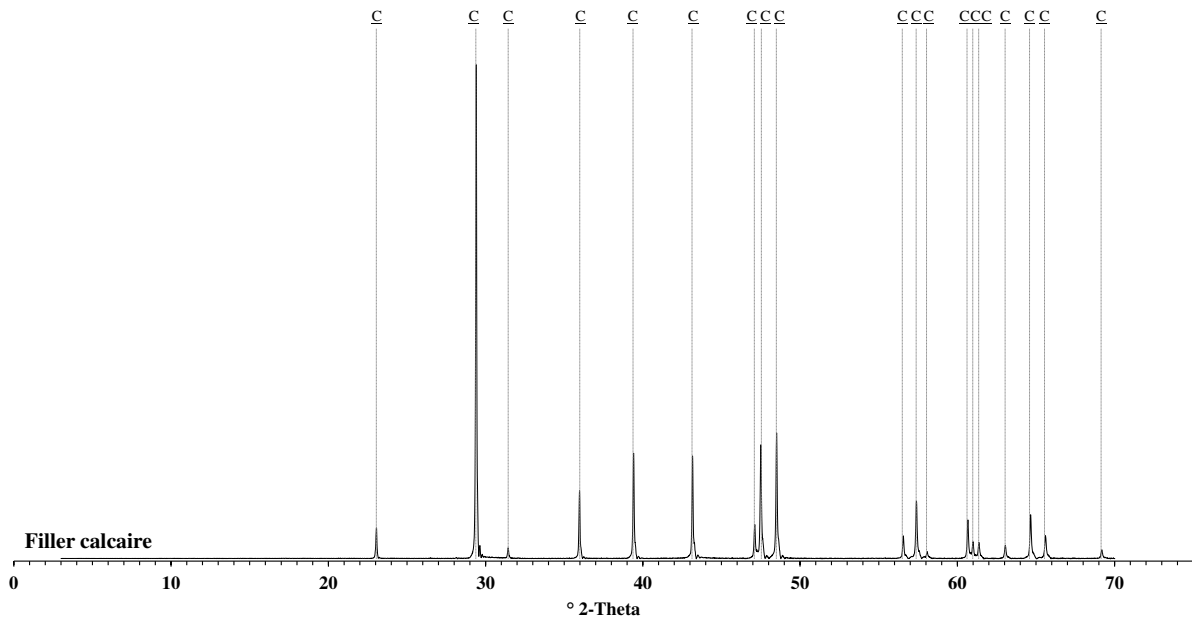


Figure 3-28 : Diffractogramme RX du filler calcaire employé dans le volet pouzzolanité
Abréviations de la phase cristalline : C- Calcite

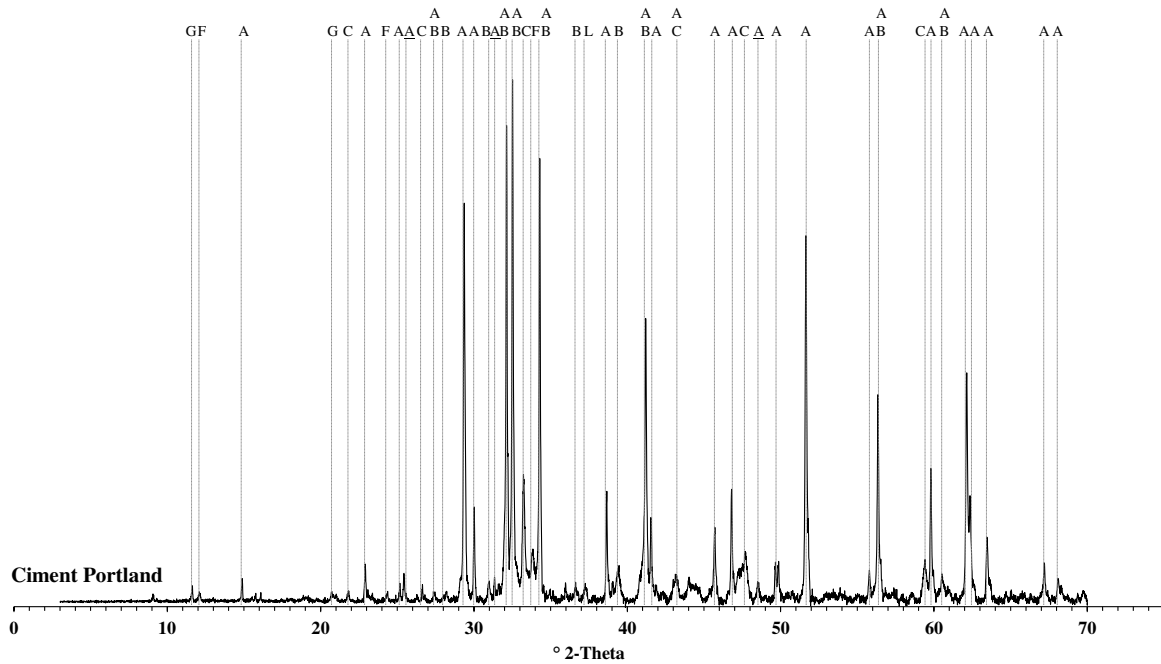


Figure 3-29 : Diffractogramme RX du ciment CEM I employé dans le volet pouzzolanicité de la thèse
 Abréviations des phases cristallines : A-Alite, B-Bélite, C-Aluminate tricalcique, F-Alumino-ferrite tétracalcique, G-Gypse, A-Anhydrite

En ce qui concerne les ajouts cimentaires de référence, plusieurs informations doivent être mentionnées. Premièrement la cendre volante, bien que majoritairement amorphe comme le démontre le halo autour de $25^\circ 2\theta$ présente tout de même un certain nombre de phases cristallines bien identifiables : de la mullite A_3S_2 , du quartz SiO_2 et de l'hématite Fe_2O_3 . Ces phases cristallines sont parmi les plus courantes pour les cendres volantes siliceuses [Kurdowski, 2014]. La nature des composés silico-alumino-calciques cristallins est en lien direct avec la composition chimique. Comme le démontre le diagramme de la figure 3-30 (adapté de Snellings et al. [2012]), les cristallisations observées sur une cendre volante siliceuse sont en règle générale de la mullite tandis que de la gehlénite C_2A_2S et de l'anorthite CAS_2 peuvent être distinguées pour des cendres volantes calciques.

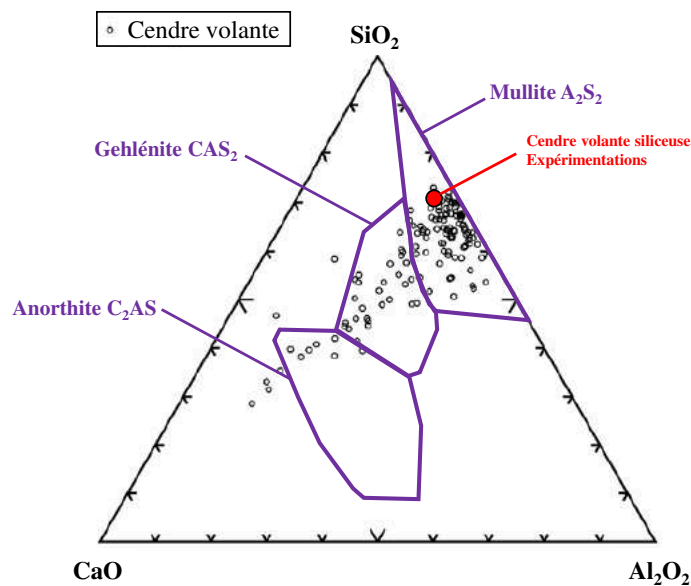


Figure 3-30 : Position des cendres volantes sur le diagramme ternaire SiO_2 - CaO - Al_2O_3 (adapté de [Snellings et al., 2012])

Une augmentation de la teneur en CaO conduit à un déplacement des points représentatifs depuis la région de la mullite vers la région de la gehlénite, voire de l'anorthite [Kruse et al., 2013].

La composition minéralogique du filler calcaire est quant à elle relativement simple : aucune autre espèce cristalline que la calcite CaCO_3 n'a été détectée. Outre la finesse démontrée par les analyses granulométriques, la matière utilisée est donc très pure sur le plan de la minéralogie. Cela est en adéquation avec les 57,5 % massique de CaO relevés en analyse chimique et, inversement, avec les très faibles proportions d'oxydes étrangers.

Enfin le ciment CEM I employé apparaît également assez classique. Les quatre phases traditionnelles d'un clinker (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) sont contenues dans le matériau. Afin de réguler la prise, des matières sulfatées ont été ajoutées : sous forme de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et d'anhydrite CaSO_4 .

IV. Caractérisation du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais avancés

Un ciment Portland CEM I est utilisé spécifiquement pour les essais avancés conduits dans les laboratoires du LERM à Arles aux états frais et durci sur mortier pour les deux volets de la thèse. Il s'agit d'un ciment CEM I différent de celui exposé dans la section (III). Il est préparé par broyage de clinker industriel. La teneur en gypse est ajustée de façon à atteindre une teneur en SO_3 de 2,6 % massique, valeur assez « typique » [Bye, 1999]. Les caractérisations chimiques et minéralogiques de ce matériau sont données dans cette section.

A. Caractérisation chimique

La composition chimique élémentaire du ciment gypsé est donnée dans le tableau 3-23.

Tableau 3-23 : Caractérisation chimique du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais approfondis (en % massique)

Ciment CEM I – Essais approfondis	
SiO ₂	19,94
Al ₂ O ₃	5,33
Fe ₂ O ₃	4,21
CaO	65,74
MgO	0,69
TiO ₂	0,31
MnO	0,04
P ₂ O ₅	0,07
SrO	0,08
Na ₂ O	0,09
K ₂ O	0,41
SO ₃	2,69
PF	0,26
Total	99,86

Les compositions minéralogiques potentielles de Bogue sont exposées au sein du tableau 3-24.

Tableau 3-24 : Composition minéralogique du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais approfondis selon les formules de Bogue (en % massique)

Ciment CEM I – Essais approfondis	
C ₃ S	70,9
C ₂ S	5,2
C ₃ A	7,2
C ₄ AF	13,1

Le ciment Portland utilisé, d'un point de vue de la composition chimique, est tout à fait conforme aux valeurs couramment observées, notamment sur les oxydes majeurs CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃. Relevons toutefois le rapport A/F assez faible (1,27), d'où une forte proportion de C₄AF relativement à C₃A lorsque les compositions minéralogiques potentielles de Bogue sont calculées. Ajoutons que le rapport C₃S/C₂S apparaît assez haut, ce qui permet d'anticiper des performances mécaniques assez élevées pour ce ciment Portland dès les jeunes âges.

B. Caractérisation minéralogique

Le diffractogramme du ciment Portland utilisé dans les essais « approfondis » est montré en figure 3-31.

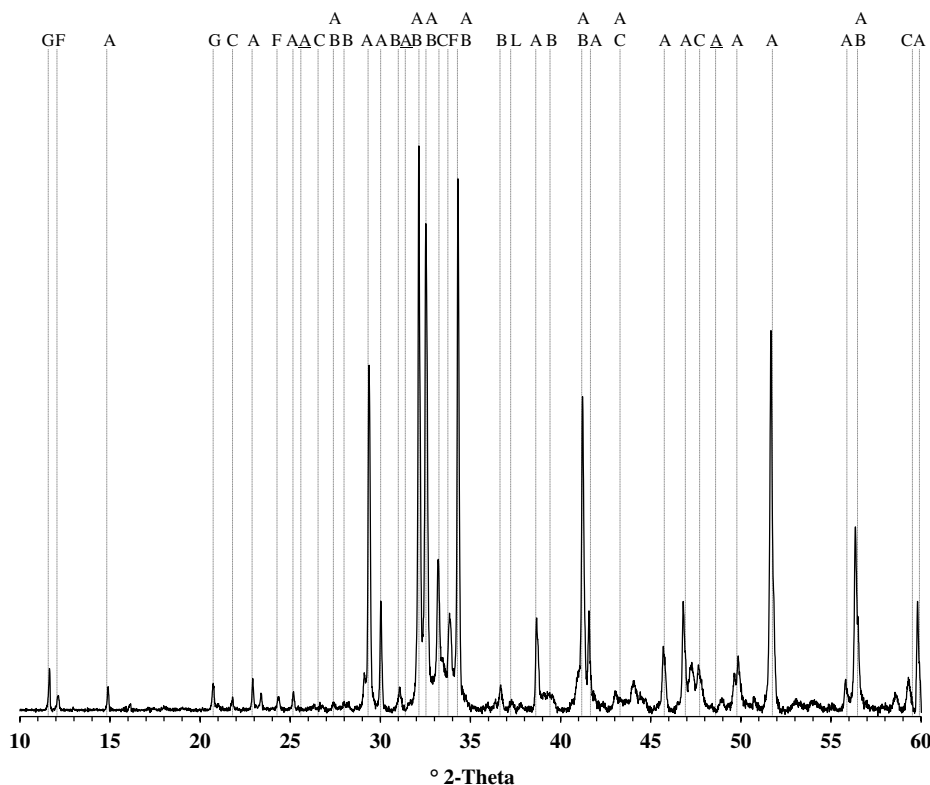


Figure 3-31 : Diffractogramme RX du ciment Portland utilisé dans le cadre des essais approfondis
 Abréviations des phases cristallines : A-Alite, B-Bélite, C-Aluminat tricalcique, F-Alumino-ferrite tétracalcique, G-Gypse, A-Anhydrite

Le diffractogramme confirme la présence des quatre phases classiques du clinker. Les réflexions relatives au gypse ajouté comme régulateur de prise sont également présentes. Les polymorphes de C₃S, C₂S et C₃A sont ceux traditionnellement observés sur des clinkers industriels, respectivement M₁, β et orthorhombique. Par ailleurs, l'intensité relativement forte

de la raie principale de C_4AF légèrement en-dessous de $34^\circ 2\theta$ peut être relevée, en accord avec la caractérisation chimique et les compositions minéralogiques obtenues par les formules de Bogue.

V. Mise en perspective pour une valorisation dans l'industrie cimentière

A. Valorisation dans le cru

Tous les sédiments de barrage, excepté STA sont testés pour une valorisation en tant que matière première du cru cimentier. Mentionnons que le sédiment STA est écarté du volet valorisation dans le cru en raison de la distance au-delà de 150 km séparant l'ouvrage hydroélectrique de la première cimenterie. Il apparaît alors nécessaire d'effectuer une synthèse comparative des caractéristiques des argiles avec celles des matières premières. Plusieurs points peuvent être soulevés. Premièrement, en ce qui concerne la composition chimique, les sédiments prélevés en retenue hydroélectrique ont comme oxyde majoritaire la silice, ce qui est également le cas des argiles. Toutefois, les proportions massiques varient d'un sédiment à l'autre ainsi que les rapports massiques entre les oxydes. Le module silicique, en particulier, apparaît déterminant. La plupart des sédiments étudiés (exception faite de RHI) démontrent des modules siliciques relativement élevés, tout comme l'argile n°1. Ces sédiments seront donc assez « fondants » et participeront à la formation d'une phase interstitielle abondante. Par ailleurs, il doit être relevé que tous les sédiments étudiés pour une introduction dans le cru cimentier ont une teneur en CaO significative et plus élevée que les argiles. La chaux est contenue dans les sédiments principalement sous forme de calcite. En conséquence, le facteur de saturation en chaux est plus élevé pour les sédiments que pour les argiles. Il peut donc être attendu un remplacement à la fois de l'apport silico-alumineux des argiles mais aussi d'une fraction du calcaire suivant la teneur en CaO du sédiment. Les pourcentages d'introduction des sédiments dans le cru seront donc certainement plus hauts que les argiles traditionnellement utilisées.

Ensuite, notons que les porteurs siliceux ne sont pas strictement identiques entre les argiles et les sédiments issus de retenues hydroélectriques. En effet, les argiles contiennent en tant qu'espèces siliceuses essentiellement des minéraux argileux et du quartz. En plus de ces espèces, les sédiments présentent des teneurs assez conséquentes en feldspaths alcalins. Ces minéraux, du fait de leur composition chimique, contribueront à un apport de potassium et de sodium dans le cru. Les oxydes K_2O et Na_2O peuvent, d'une part, générer des spécificités sur le plan de la minéralogie des clinkers et, d'autre part, poser des problématiques de durabilité des bétons du fait des réactions alcali-silice. De façon similaire, plusieurs sédiments présentent un second carbonate minoritaire en plus de la calcite : la dolomite. L'apport en magnésium par les sédiments sera donc également plus important. A l'inverse, par la présence de pyrite et de gypse, les argiles apporteront un autre mineur : le soufre.

B. Valorisation après calcination comme constituant pouzzolanique en ciment composé

Pour l'incorporation de sédiments dans le cru cimentier, l'attention a essentiellement été portée sur la composition chimique des sédiments. En ce qui concerne l'activation thermique des sédiments en vue d'une utilisation comme addition pouzzolanique, la question des minéraux argileux en présence doit également être considérée. L'étude bibliographique proposée dans le chapitre 1 a rappelé que toutes les espèces argileuses ne présentent pas le même potentiel une fois activées. La kaolinite apparaît comme le minéral le plus intéressant, les autres espèces telles que l'illite et la chlorite étant en effet nettement moins réactives malgré le traitement thermique. Or, parmi les sédiments considérés pour une valorisation en tant qu'addition après calcination,

2 sur 7 (RAN et STA) contiennent de la kaolinite tandis que les autres en sont dépourvus. De plus, les teneurs en phyllosilicates doivent être considérées. Dans le cas des sédiments de barrage, elles sont généralement autour de 30 % massique. La question qui se pose est donc : à quel point cette faiblesse relative en minéraux argileux est limitante pour l'activation pouzzolanique ? Par ailleurs, plusieurs autres paramètres sont certainement à intégrer : la granulométrie des sédiments, les espèces minérales auxiliaires qui réagissent également au traitement thermique (carbonates) et la présence de matière organique à l'état brut.

Chapitre 4 : Valorisation de sédiments fins de barrage dans le cru cimentier

Le chapitre qui suit vise à décrire, commenter et interpréter les résultats des essais relatifs à la fabrication de clinkers de laboratoire en incorporant, dans le cru, les sédiments fins de barrage dont les caractéristiques ont été présentées au sein du chapitre 3. Deux stratégies de formulation successives ont été mises en place. Dans un premier temps, des mélanges dits « binaires » ont été proposés. Ils sont dits « binaires » car ils utilisent seulement deux matières premières pour formuler le cru : (i) un calcaire de qualité élevée, pourvoyeur d'oxyde de calcium, et (ii) une argile de carrière ou un sédiment de barrage en tant que matière silico-alumineuse. Dans un second temps, les crus seront qualifiés de « ternaires », avec utilisation de trois matières premières différentes : (i) le calcaire et un mix silico-alumineux composé (ii) d'un sédiment et (iii) d'une argile complémentaire. Enfin, pour l'une des formulations ternaires, des essais « approfondis », en passant de l'échelle pâte cimentaire à l'échelle mortier, ont été conduits de manière à se rapprocher de ce qui se fait industriellement.

I. Synthèse de clinkers « binaires »

Les résultats obtenus sur les clinkers synthétisés à partir de deux matières premières seulement sont présentés dans cette section. Premièrement, les formulations des crus binaires sont détaillées.

A. Modalités de formulation des mélanges crus

a. Stratégie de formulation : paramètre cimentier ciblé

La détermination des masses de chacun des composants du cru est basée sur :

- Les compositions chimiques de chacune des matières premières ;
- Les modules couramment utilisés dans le domaine des ciments : le facteur de saturation en chaux (LSF), le module silicique (MS) et le ratio alumino-ferrique (AF).

Dans l'industrie cimentière, une maîtrise de chacun des trois paramètres précédemment cités est réalisée en jouant sur les proportions des ingrédients du cru. Toutefois, dans la stratégie de clinkers binaires, le seul levier à disposition est la teneur relative en chacun des deux ingrédients, d'où un seul module choisi comme cible d'ajustement. Une combinaison satisfaisante de la chaux avec les autres oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) apparaît comme prioritaire comparativement aux autres modules (silicique et alumino-ferrique). Le LSF est donc choisi comme paramètre cible : les taux d'incorporation de calcaire et de matière silico-alumineuse sont déterminés en fonction de ce facteur. Connaissant les compositions chimiques élémentaires des deux composants de chaque cru, les taux d'introduction sont ajustés de façon à atteindre un LSF de 97 pour le cru. Cette valeur est typiquement dans la gamme des LSF observés pour des mélanges crus industriels. D'après Locher [2006], les LSF calculés sur des mélanges de matières premières destinés à la production de clinker en Allemagne sont en effet compris entre 90 et 104 avec une valeur moyenne de 97. Un LSF de 97 est suffisamment distant de 100 pour éviter la présence en quantité importante de CaO non combinée et, dans le même temps, assez élevé pour obtenir des teneurs importantes en C_3S à partir de C_2S . Cette combinaison satisfaisante de l'oxyde de calcium est théorique : cela suppose que les réactions de clinkérisation puissent aller jusqu'à leur terme. Les deux autres modules, MS et AF, résultent des teneurs en chacun des deux composants, imposées par le LSF ciblé. Ils ne peuvent être ajustés.

b. Composition des crus

i. Pourcentages massiques des différents constituants

A partir de la connaissance (i) des compositions chimiques des deux composants d'entrée et (ii) du LSF ciblé à 97, un système d'équations est résolu de manière à déterminer les pourcentages massiques de chacune des matières premières. Le système d'équations est résolu grâce à un solveur sous logiciel Microsoft Excel dans lequel sont saisies les contraintes citées précédemment (compositions chimiques en éléments majeurs et LSF). Les formulations des crus sont ainsi déterminées et résumées dans le tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Formulation des crus binaires (Pourcentages massiques)

Cru	Calcaire	Porteur silico-alumineux								
		ARG1	ARG2	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP
ARG1-Bin	76,70	23,30	-	-	-	-	-	-	-	-
ARG2-Bin	79,24	-	20,76	-	-	-	-	-	-	-
CAD-Bin	65,19	-	-	34,81	-	-	-	-	-	-
FLU-Bin	72,70	-	-	-	27,30	-	-	-	-	-
ISE-Bin	72,13	-	-	-	-	27,87	-	-	-	-
RAN-Bin	74,20	-	-	-	-	-	25,80	-	-	-
RHI-Bin	73,73	-	-	-	-	-	-	26,27	-	-
ROM-Bin	73,12	-	-	-	-	-	-	-	26,88	-
SEP-Bin	73,82	-	-	-	-	-	-	-	-	26,18

Quelques commentaires doivent être apportés au tableau 4-1 :

- Les teneurs massiques en porteur silico-alumineux au sein des crus se situent entre 20,76 % pour le cru introduisant l'argile n°2 et 34,81 % pour le mélange contenant le sédiment CAD ;
- Il est par ailleurs pertinent de relever que, quel que soit le sédiment considéré, les pourcentages massiques sont toujours supérieurs à ceux de ARG1 et ARG2. Cela s'explique par les teneurs en chaux plus importantes pour les sédiments comparativement aux deux porteurs silico-alumineux traditionnels. Il y a donc une substitution totale de l'apport silico-alumineux et partielle de calcaire. Cet effet est particulièrement net pour le mélange élaboré avec CAD dont la richesse en calcite a été démontrée au sein du chapitre 3. Le LSF ciblé à 97, bien que d'un niveau élevé, permet d'introduire jusqu'à 34,81 % de sédiment dans le cas de CAD. Pour les autres sédiments, les taux d'introduction sont relativement similaires (entre 25,80 et 27,87 % massique) ;
- Les teneurs en sédiments fins de barrage sont donc assez élevées en comparaison aux taux de substitution observés industriellement pour d'autres valorisations matières. Cela devrait donc permettre d'avoir plus de visibilité sur l'influence de l'introduction de sédiments sur les clinkers synthétisés.

ii. Modules cimentiers des clinkers théoriques

A partir des pourcentages massiques présentés dans le tableau 4-1, les trois modules cimentiers LSF, MS et AF peuvent être calculés. Ce sont les modules « théoriques », au sens où ils ne sont pas calculés sur la chimie « réelle » du clinker, mais sur la chimie des composants du cru. Ces modules théoriques sont mentionnés au sein du tableau 4-2 pour l'ensemble des mélanges binaires préparés. De plus, de façon à commenter et interpréter les données du tableau 4-2, les

trois modules ont également été calculés pour les matières premières et sont exposés au sein du tableau 4-3.

Tableau 4-2 : Modules cimentiers théoriques calculés à partir des formulations des crus binaires

Cru	LSF (Théorique)	MS (Théorique)	AF (Théorique)
ARG1-Bin	97,03	1,97	1,83
ARG2-Bin	97,00	2,81	1,50
CAD-Bin	97,00	2,11	1,89
FLU-Bin	97,02	1,97	1,71
ISE-Bin	96,98	2,07	1,68
RAN-Bin	97,01	2,21	1,49
RHI-Bin	97,00	3,37	1,43
ROM-Bin	96,99	1,97	1,70
SEP-Bin	96,98	2,32	1,58

Tableau 4-3 : LSF, MS et AF des matières premières utilisées dans les crus cimentiers

Matière première	LSF	MS	AF
CALC	781,87	0,88	0,59
ARG1	3,41	3,72	2,41
ARG2	4,73	2,30	2,70
CAD	20,48	2,44	2,68
FLU	10,03	2,29	2,38
ISE	10,23	2,43	2,37
RAN	8,12	2,64	2,07
RHI	10,44	4,74	2,41
ROM	10,12	2,28	2,36
SEP	9,28	2,82	2,27

En proposant des mélanges binaires de matières premières, pour lesquels seule la combinaison de la chaux est contrôlée via le LSF, il est intéressant d'observer dans quelles gammes fluctuent le module silicique et le rapport alumino-ferrique. En ce qui concerne le module silicique, il est couramment admis qu'il doit se situer entre 2,0 et 3,0 [Taylor, 1990] avec un optimum, plus restreint, entre 2,4 et 2,6 [Moir, 2003]. Aucun des mélanges binaires n'a de MS théorique dans la gamme « optimale ». Le plus proche est le mix SEP-Bin formulé avec 26,18 % en masse de sédiment. En considérant la plage « étendue », entre 2,0 et 3,0, il peut être constaté que quelques mélanges sont hors gamme également. Certains présentent des MS légèrement inférieurs à 2,0 : ARG1-Bin, FLU-Bin et ROM-Bin. Des mélanges aisés à cuire mais avec des teneurs en phase interstitielle importante sont attendus pour les clinkers ainsi produits en laboratoire. A l'inverse, un seul cru présente un MS théorique nettement au-delà des valeurs usuellement attendues : il s'agit du mélange RHI-Bin, dont le module silicique théorique est de 3,37. En principe, ce mix binaire devrait être assez difficile à cuire. Dans le chapitre 3, il est rappelé la faible proportion d'alumine relativement à la silice pour le sédiment RHI en comparaison aux autres sédiments. La silice contenue dans ce matériau est majoritairement sous forme de quartz, avec un effet d'autant plus négatif sur l'aptitude à la cuisson. Concernant les mélanges de référence formulés avec deux argiles de cimenterie distinctes, il peut être observé que leurs effets respectifs sur le module silicique sont très différents. L'argile n°1 conduit à un module silicique théorique plus réduit que la normale tandis que l'argile n°2, introduite à hauteur de 20,76 % massique, le fait passer au-dessus de 2,6. De façon similaire au commentaire sur le mélange formulé avec le

sédiment RHI, cette différence de comportement entre les deux argiles de cimenterie est à rapprocher de leurs compositions chimiques élémentaires, en particulier le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus élevé pour l'argile n°2. En définitive, ces deux matières prélevées en carrière ont certainement vocation à être complémentaires dans le cadre d'une utilisation conjointe. Par ailleurs, des correcteurs de cru sont souvent utilisés de manière à ajuster notamment les teneurs en aluminium et en fer.

Concernant les rapports A/F théoriques, ils s'établissent entre 1,43 (RHI-Bin) et 1,89 (CAD-Bin). En prenant en compte la limite inférieure (1,0) et supérieure (4,0) fixées par Taylor [1990], il peut être observé que tous les crus sont dans la gamme adéquate. En revanche, si la plage restreinte [1,5;1,8] telle que définie par Moir [2003] est considérée alors les modules aluminoferriques de certains clinkers théoriques sont en dehors de cette plage de valeurs. C'est le cas du mélange RHI-Bin, pour lequel la teneur en oxyde d'aluminium par rapport à l'oxyde de fer est sous la valeur seuil de 1,5. Au contraire, les mélanges ARG1-Bin et CAD-Bin démontrent des rapports A/F supérieurs à 1,8. D'après le tableau 4-3, ces deux composés silico-alumineux sont en effet ceux qui présentent les rapports A/F individuellement les plus hauts. En conséquence de ces rapports A/F théoriques non optimisés pour les différents crus, la composition minéralogique de la phase interstitielle des clinkers devrait également être affectée. La teneur en C_4AF relativement à l'aluminate tricalcique devrait être d'autant plus importante que le rapport A/F est faible.

Il sera donc pertinent de s'intéresser à l'impact des modules non contrôlés lors de la formulation sur l'aptitude à la cuisson des mélanges et sur les faciès des phases minérales des clinkers. Il sera, en somme, nécessaire de vérifier si oui ou non les clinkers sont fondamentalement différents les uns des autres.

B. Caractérisation des clinkers « binaires » anhydres

Les diverses caractérisations effectuées sur les clinkers binaires sont détaillées dans cette sous-section. Dans un premier temps, les résultats de titrage de la chaux libre rémanente sont exposés.

a. Teneur en chaux libre

L'aptitude à la cuisson d'un mélange, c'est-à-dire la capacité de combinaison de CaO avec les autres oxydes majoritaires, peut être déterminée par titrage de la chaux libre. Il s'agit, en d'autres termes, de la chaux résiduelle et non combinée lors des réactions de clinkérisation. Pour l'ensemble des synthèses binaires effectuées en laboratoire, la chaux libre a été dosée après attaque ménagée à l'éthylène-glycol chaud selon la méthodologie décrite au sein du chapitre 2. Les résultats des dosages sont résumés dans la figure 4-1.

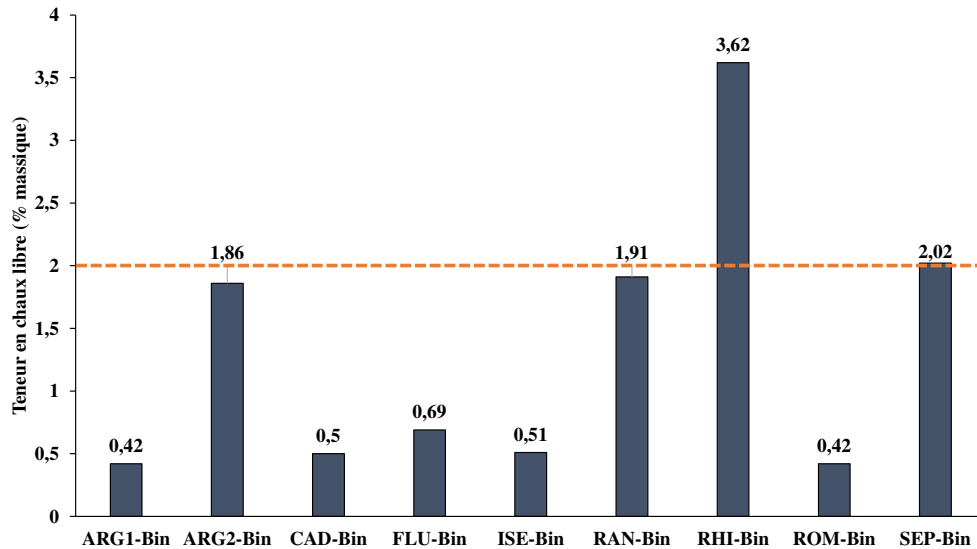


Figure 4-1 : Teneurs en chaux libre des clinkers binaires

Exception faite du clinker RHI-Bin dont la teneur en chaux libre excède significativement la limite usuelle de 2 % massique, l'ensemble des clinkers présentent des concentrations en chaux non combinée « correctes ». Parmi elles, 5 sont particulièrement faibles (< 0,7 % massique) : ARG1-Bin, CAD-Bin, FLU-Bin, ISE-Bin et ROM-Bin. Les trois autres (ARG2-Bin, RAN-Bin et SEP-Bin) sont également acceptables quoique plus élevées. Elles sont en effet comprises entre 1,8 et 2,0 %. La première conclusion qui peut être tirée de ces titrages de chaux libre est une aptitude à la cuisson correcte pour tous les clinkers sauf RHI-Bin.

Ce dernier mérite une attention particulière. Le module LSF ciblé à 97 devrait théoriquement assurer une combinaison plus élevée de la chaux. Par conséquent, le LSF de RHI-Bin ne peut expliquer la teneur en chaux libre de 3,62 %. En revanche, il doit être rappelé que le module silicique n'a pu être réglé lors de la formulation des mélanges binaires. Ainsi, le MS théorique du clinker est de 3,37, en raison du déficit en Al_2O_3 par rapport à SiO_2 pour le sédiment RHI. Avec un tel module silicique, la phase liquide est présente en faible proportion lors de la cuisson, d'où une diffusion réduite du calcium et un mélange, par nature, difficile à cuire. De plus, les propriétés physiques et minéralogiques peuvent aussi être impliquées. En se référant au chapitre 3, il apparaît que le sédiment RHI est le plus grossier des porteurs silico-alumineux considérés avec une fraction sableuse proche de 20 % et un d_{90} dépassant 110 μm . En recoupant ces données de répartition granulométrique avec la composition minéralogique et la teneur en quartz évaluée à 32 %, il peut être supposé que les sables sont majoritairement constitués de particules quartzieuses. Enfin, ajoutons que la cuisson en four électrique de laboratoire à lit fixe ne facilite pas les réactions de clinkérisation comparativement à un four rotatif qui permet la circulation de la phase liquide.

Les interprétations pour les trois mélanges binaires ARG2-Bin, RAN-Bin et SEP-Bin dont les teneurs en chaux libre se situent entre 1,8 et 2,0 % massique sont assez proches de ce qui a été mentionné précédemment pour RHI-Bin. Ils présentent également des modules siliciques plus élevés que les autres mélanges. Par ailleurs, pour ces trois porteurs silico-alumineux, la fraction sableuse est supérieure à 3 % tandis qu'elle est nulle pour l'ensemble des autres matériaux argileux.

Enfin, en ce qui concerne les 5 clinkers dont la combinaison de la chaux est proche de l'optimum, outre une granulométrie assez fine des matières premières argileuses, un autre élément favorable est le faible module silicique. Une phase liquide abondante peut être attendue, d'où une combinaison efficace de la chaux.

b. Composition chimique des clinkers binaires et minéralogie potentielle selon Bogue

Les résultats des analyses chimiques élémentaires par fluorescence X conduites sur les clinkers binaires produits en laboratoire sont donnés dans le tableau 4-4. A partir de cette chimie « réelle », les formules de Bogue sont utilisées de façon à calculer les teneurs potentielles en chacune des phases du clinker. Les calculs tiennent compte des concentrations en chaux libre mesurées après l'attaque à l'éthylène-glycol chaud (soustraction au pourcentage massique en CaO issu de l'analyse élémentaire).

Tableau 4-4 : Analyses chimiques élémentaires des clinkers binaires et compositions minéralogiques potentielles selon les formules de Bogue

Clinker	ARG1-Bin	ARG2-Bin	CAD-Bin	FLU-Bin	ISE-Bin	RAN-Bin	RHI-Bin	ROM-Bin	SEP-Bin
SiO ₂	20,02	21,45	20,82	20,61	20,98	20,21	22,61	20,72	20,93
Al ₂ O ₃	6,58	4,85	6,56	6,53	6,58	5,67	4,06	6,40	5,69
Fe ₂ O ₃	3,64	3,02	3,51	3,79	3,69	3,93	2,83	3,79	3,77
CaO	65,20	67,86	66,32	65,23	65,56	66,75	66,21	65,89	66,50
MgO	1,15	0,93	1,29	1,75	1,45	1,28	1,41	1,30	1,84
TiO ₂	0,32	0,35	0,28	0,34	0,35	0,31	0,15	0,31	0,19
MnO	0,03	0,04	0,10	0,10	0,11	0,06	0,10	0,14	0,10
P ₂ O ₅	0,11	0,10	0,11	0,13	0,13	0,20	0,14	0,15	0,11
SrO	0,05	0,05	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06
Na ₂ O	0,14	0,08	0,16	0,41	0,37	0,35	0,29	0,28	0,35
K ₂ O	1,17	0,44	0,33	0,34	0,50	0,27	0,21	0,26	0,23
SO ₃	1,39	0,56	0,08	0,09	0,13	0,23	0,06	0,12	0,03
PF	0,14	0,20	0,33	0,52	0,02	0,58	1,84	0,50	0,12
Total	99,94	99,93	99,96	99,90	99,94	99,91	99,97	99,93	99,92
Compositions minéralogiques potentielles de Bogue									
C ₃ S	62,1	68,77	60,6	56,8	55,8	66,6	51,6	60,6	59,8
C ₂ S	10,6	9,70	14,0	16,3	18,0	7,7	25,9	13,7	14,9
C ₃ A	11,3	7,74	11,5	10,9	11,2	8,4	6,0	10,6	8,7
C ₄ AF	11,1	9,19	10,7	11,5	11,2	12,0	8,6	11,5	11,5

Les compositions chimiques des clinkers synthétisés en laboratoire doivent être comparées aux compositions données par la littérature pour un clinker usuel. Les pourcentages massiques en oxydes majoritaires tels que suggérés par Locher [2006] sont répertoriés dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Compositions chimiques usuelles des clinkers Portland en oxydes majoritaires

Oxyde majoritaire	% Minimum	% Maximum	% Moyen
CaO	63	70	66,5
SiO ₂	19	24	21,5
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	3	7	5,5
Fe ₂ O ₃	1	5	2,5

Par croisement du tableau 4-4 et du tableau 4-5, il peut être noté que la teneur en CaO des clinkers binaires est proche de la moyenne observée sur les clinkers industriels. En revanche, les pourcentages massiques en SiO₂ et [Al₂O₃ + TiO₂] présentent des écarts par rapport aux valeurs moyennes de la littérature. Le fait que les modules siliciques n'aient pas été ajustés dans la stratégie de formulation se retrouve particulièrement bien :

- Les deux clinkers aux modules siliciques supérieurs à 2,4 (ARG2-Bin et RHI-Bin) présentent des pourcentages en Al₂O₃ relativement faibles par rapport à la silice ;
- A l'inverse, l'apport conséquent d'alumine par les autres sédiments ainsi que par l'argile n°1 amène à des teneurs [Al₂O₃ + TiO₂] en limite haute des valeurs préconisées par la littérature tandis que la silice est au contraire en quantité réduite par rapport à la moyenne industrielle.

Seule la concentration en CaO a été gérée lors de la formulation par l'intermédiaire du LSF. Ainsi, les teneurs en silice, alumine et dans une moindre mesure oxyde de fer peuvent varier d'un clinker à l'autre en fonction des caractéristiques de l'apport silico-alumineux utilisé. Il en va de même pour les oxydes minoritaires. La présence de dolomite démontrée dans la plupart des échantillons sédimentaires conduit à des teneurs significatives en MgO relativement aux clinkers témoins préparés avec les argiles de cimenterie. Les pourcentages massiques en MgO sont néanmoins bien en deçà de la valeur limite de 5 % préconisée. D'ailleurs, le périclase n'a été mis en évidence sur aucune des diffractions RX de clinker binaire. Les sédiments étant très peu soufrés, les teneurs en SO₃ des clinkers sont réduites en comparaison aux témoins. Au contraire, l'apport en Na₂O, via l'albite, est plus important avec les sédiments, d'où les fortes teneurs en Na₂O observées pour les clinkers préparés avec des sédiments, notamment alpins.

Le tableau 4-5 montre que les compositions minéralogiques théoriques tirées de la chimie sont également assez variables avec, de nouveau, les différences observées entre les clinkers très alumineux et les clinkers siliceux. Les clinkers contenant une fraction importante d'alumine présentent en conséquence une phase interstitielle supérieure à 20 % massique. Au contraire, les clinkers riches en silice (ARG2-Bin et RHI-Bin) n'ont pas plus de 17 % de phase interstitielle, d'où une proportion importante de silicates de calcium. De même, puisque les rapports entre oxydes de fer et d'aluminium n'ont pas été gérés lors de la formulation, les proportions massiques relatives de C₄AF et C₃A sont variables entre les clinkers synthétisés. Ainsi, les clinkers pour lesquels la phase interstitielle est riche en C₃A (ARG1-Bin et CAD-Bin) sont effectivement ceux pour lesquels le rapport AF théorique était le plus haut (> 1,80) lors du design des crus. A l'opposé, la ferrite est abondante pour RAN-Bin et RHI-Bin. Afin d'entrer dans les détails de la minéralogie, des analyses RX sont nécessaires et les résultats sont exposés dans la sous-section (c) qui suit.

c. Minéralogie des clinkers binaires

Les diffractogrammes RX des 9 clinkers binaires sont exposés en figure 4-2. Notons que les identifications réalisées s'attachent à distinguer les différentes phases du clinker et, lorsque cela est possible, les polymorphes en présence. En première approche, il peut être noté que l'ensemble des traitements thermiques a conduit à la formation des quatre phases usuelles du clinker : C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF. Pour certains échantillons, des pics de faible intensité relatifs à l'oxyde de calcium sont présents. Ils résultent d'une combinaison incomplète de la chaux. En revanche, aucune autre phase complémentaire n'a été repérée. Précisons ici qu'il aurait pu être pertinent de quantifier les phases, voire les polymorphes, par diffraction des rayons X. Les valeurs obtenues auraient pu être comparées aux résultats tirés des formules de Bogue. Toutefois, pour des raisons de priorisation des manipulations, il a été jugé préférable de réserver du temps pour les essais dits « avancés ».

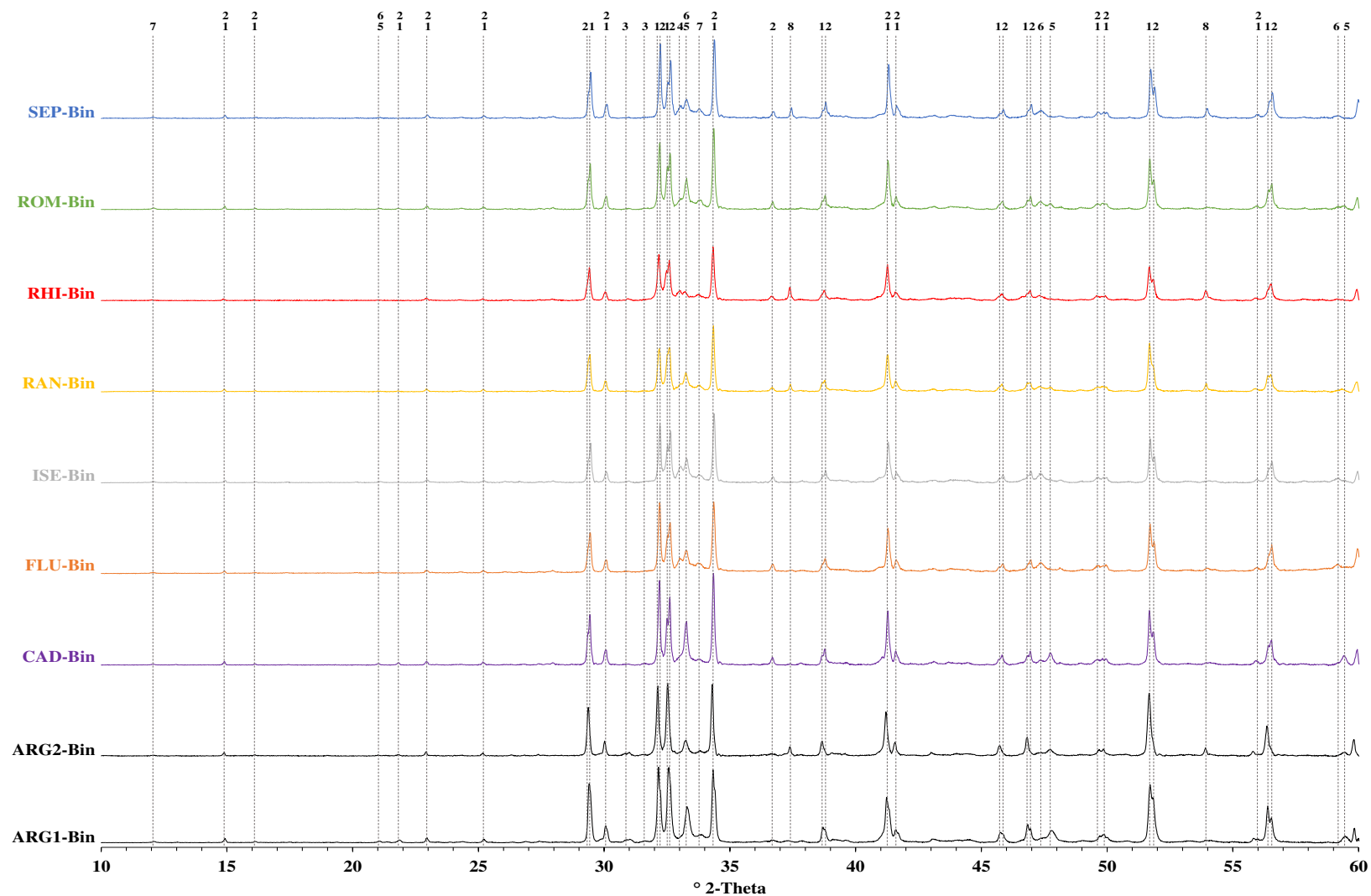


Figure 4-2 : Diffractogrammes RX des clinkers binaires

Nomenclature des phases cristallines : 1 : Alite- M_1 ; 2 : Alite- M_3 ; 3 : Bélite- β ; 4 : Bélite- α ; 5 : Aluminate tricalcique cubique ; 6 : Aluminate tricalcique orthorhombique ; 7 : Brownmillerite ; 8 : Oxyde de calcium

i. C₃S

• Identification du polymorphisme de C₃S pour les clinkers binaires

Une différence de polymorphie marquée est observée entre les clinkers binaires formulés avec, d'une part, les deux argiles de carrière et, d'autre part, ceux pour lesquels l'apport de silice, d'alumine et d'oxyde de fer s'est fait avec des sédiments de barrage. En effet, les clinkers ARG1-Bin et ARG2-Bin présentent sans équivoque le polymorphe M₁ avec, certainement, une faible proportion de polymorphe M₃ pour le clinker ARG1-Bin. En revanche, pour les sept autres clinkers, l'alite est sous sa forme monoclinique M₃. Industriellement, la transformation vers la forme M₁ est couramment observée dans les produits de cuisson, tout comme la forme M₃ [Glasser, 2004]. Le troisième polymorphe mentionné sur des clinkers industriels, le triclinique T₂ [De Noirfontaine, 2000] n'a, à l'inverse, été identifié sur aucun des échantillons synthétisés. Il en va de même pour le polymorphe métastable à température ambiante T₁.

Afin de rendre compte de la distinction faite entre les deux polymorphes M₁ et M₃ sur les diffractogrammes, les plages angulaires entre 36,0 et 38,0 °2θ et entre 55,5 °2θ et 57,5 °2θ sont choisies [Li et al., 2014] et agrandies en figure 4-3 et figure 4-4.

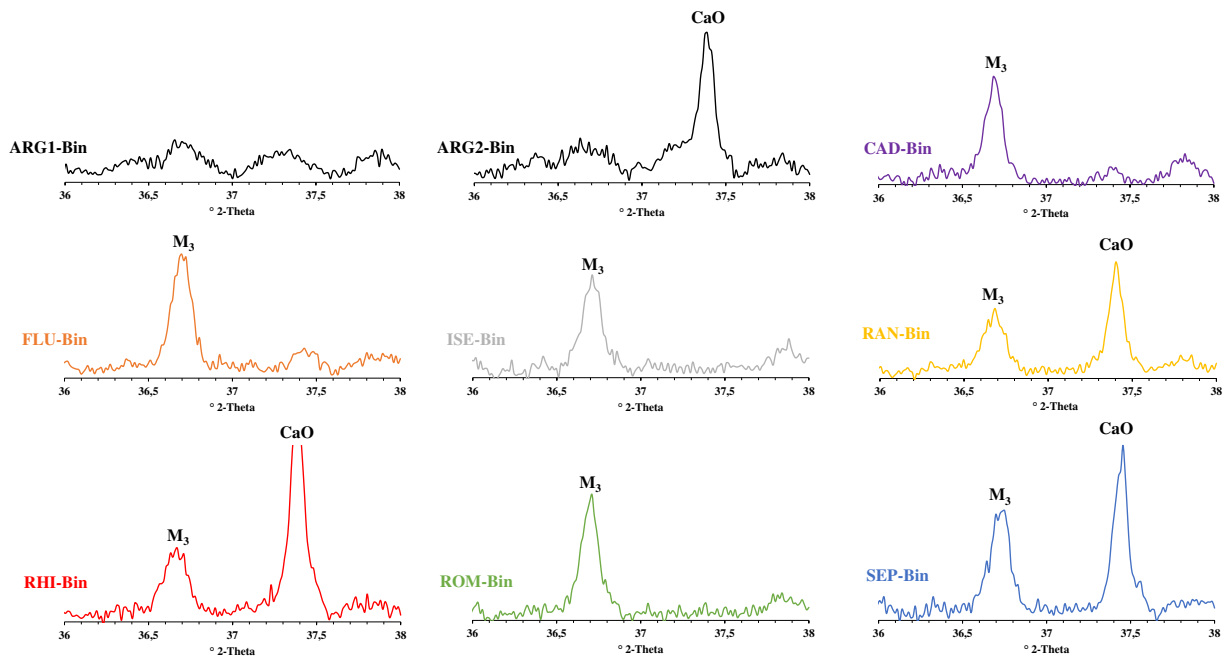


Figure 4-3 : Identification du polymorphe M₃ entre 36,0 et 38,0 °2θ sur les clinkers binaires

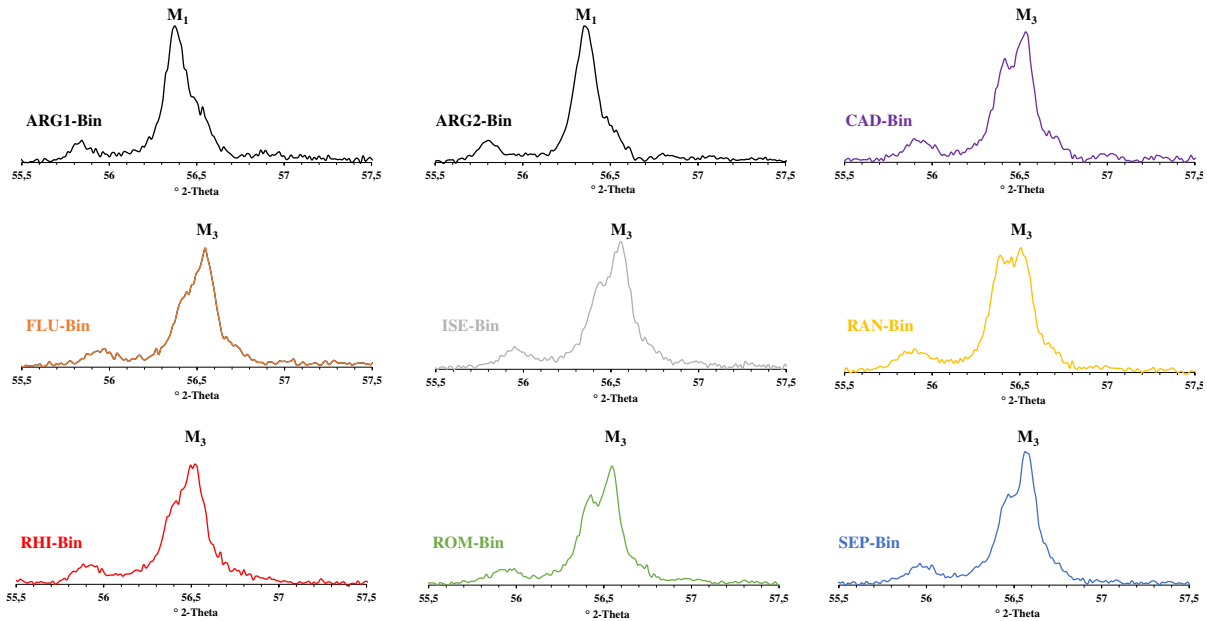


Figure 4-4 : Identification des polymorphes de l'alite entre 55,5 et 57,5 °2θ sur les 9 clinkers binaires

En outre, ajoutons que la fenêtre angulaire de la figure 4-3 permet également de valider la présence de chaux libre sur les clinkers ARG2-Bin, RAN-Bin, RHI-Bin et SEP-Bin, avec une intensité plus importante de ce pic pour le clinker RHI-Bin. Le pic en question, localisé à 37,4 °2θ, correspond au plan de diffraction (200) [Ramos et al., 2015]. La DRX confirme donc les résultats obtenus lors des dosages de chaux libre par la méthode de Schläpfer-Bukowski.

- Interprétation du polymorphisme de C₃S

Une fois l'identification des polymorphes effectuée, une phase d'interprétation est nécessaire à la compréhension de ce polymorphisme. La littérature démontre que deux impuretés tendent à stabiliser l'une ou l'autre des formes monocliniques : l'oxyde de magnésium MgO stabilise M₃ tandis que SO₃ est connu pour favoriser la transition de M₃ vers M₁ [Taylor, 1990]. Un abaque a été proposé [Maki et Goto, 1982] : selon les pourcentages massiques en MgO et SO₃ des clinkers, sont indiquées des régions de prédominance de M₁, de M₃ ou d'un mélange des deux. Les compositions chimiques des clinkers de laboratoire étant connues, ces derniers sont placés dans cet abaque en figure 4-5.

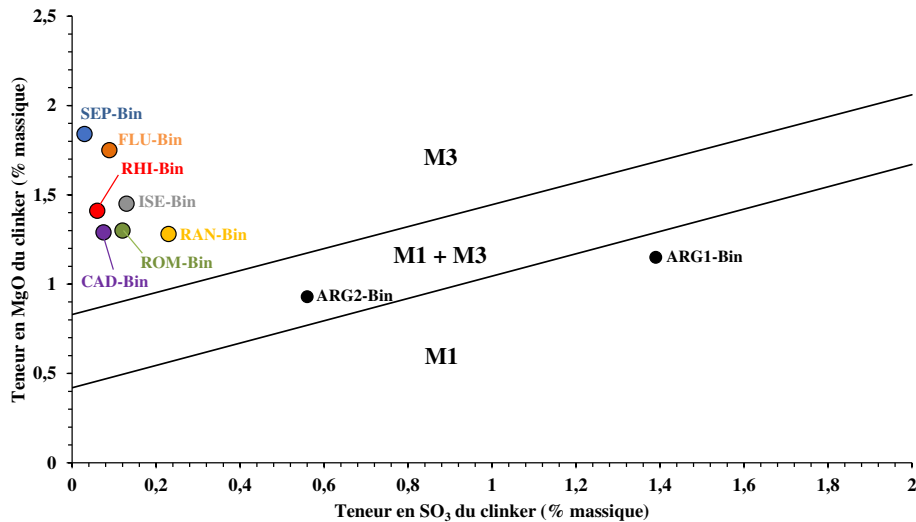


Figure 4-5 : Représentation graphique de la relation entre les teneurs en SO₃ et MgO des clinkers et les transformations polymorphiques de l'alite et localisation des clinkers binaires produits en laboratoire (adapté de [Maki et Goto, 1982])

Le diagramme proposé en figure 4-5 tend à valider l'influence des oxydes mineurs MgO et SO₃ sur la polymorphie de C₃S. Le clinker produit avec l'argile n°1 est localisé dans le secteur de prédominance de M₁ tandis que le clinker ARG2-Bin est dans la zone de cohabitation entre M₁ et M₃. Dans ce deuxième cas, l'abaque contredit les observations DRX. Rappelons toutefois que la construction du diagramme par Maki et Goto s'est faite de façon empirique. Pour les deux matières premières de cimenterie, l'apport de soufre au clinker, porté par les espèces minérales pyrite et gypse, est conséquent et tend à stabiliser la forme M₁. Les ratios MgO/SO₃ sont inversés pour les clinkers produits avec les sédiments : la quantité de soufre incorporée dans le cru par l'intermédiaire des sédiments est faible tandis que des minéraux magnésiens, en particulier la dolomite, sont régulièrement présents. Cela explique pourquoi l'ensemble des clinkers produits avec des matières silico-alumineuses échantillonnées en barrage sont localisées en zone de prédominance de C₃S-M₃ à proximité immédiate de l'axe des ordonnées.

ii. C₂S

• Identification du polymorphisme de C₂S pour les clinkers binaires

L'identification des polymorphes de la bélite (α , α'_H , α'_L , β et γ) est un exercice compliqué étant données les superpositions multiples entre les réflexions de C₃S et celles de C₂S, dont les intensités sont plus faibles. Cela concerne en particulier la fenêtre angulaire entre 32,0 et 33,0 °2 θ . La proximité entre les diffractogrammes des différentes formes de bélite contribue également à rendre la tâche complexe. Un nombre réduit de fenêtres angulaires, sur des pics de faibles intensités, peut toutefois être employé afin de mettre en évidence les polymorphismes en présence. Parmi elles, deux sont utilisées par la suite :

- Entre 30,5 et 32,0 °2 θ [Stutzman, 1996 ; Morsli et al., 2009], fenêtre utilisée en figure 4-6 ;
- Autour de 33,0 °2 θ [Stutzman, 1996 ; Morsli et al., 2009], région montrée en figure 4-7.

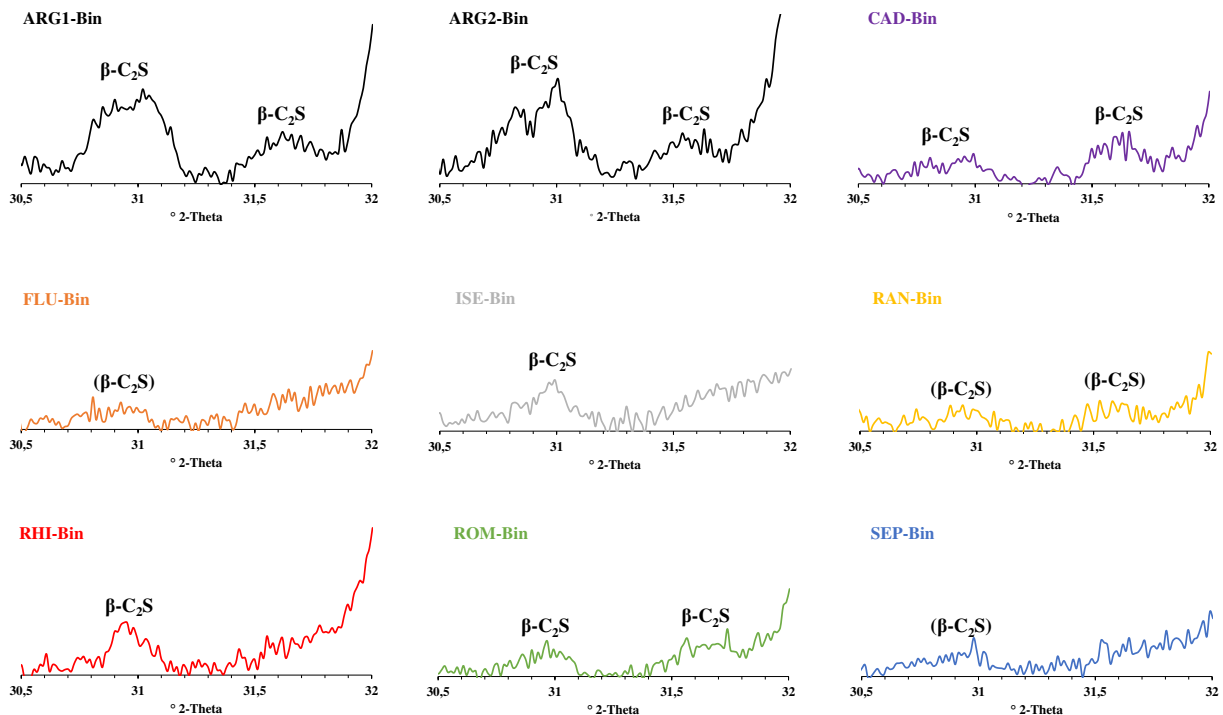


Figure 4-6 : Identification des polymorphes de C₂S sur les clinkers binaires entre 30,5 et 32,0 °2 θ

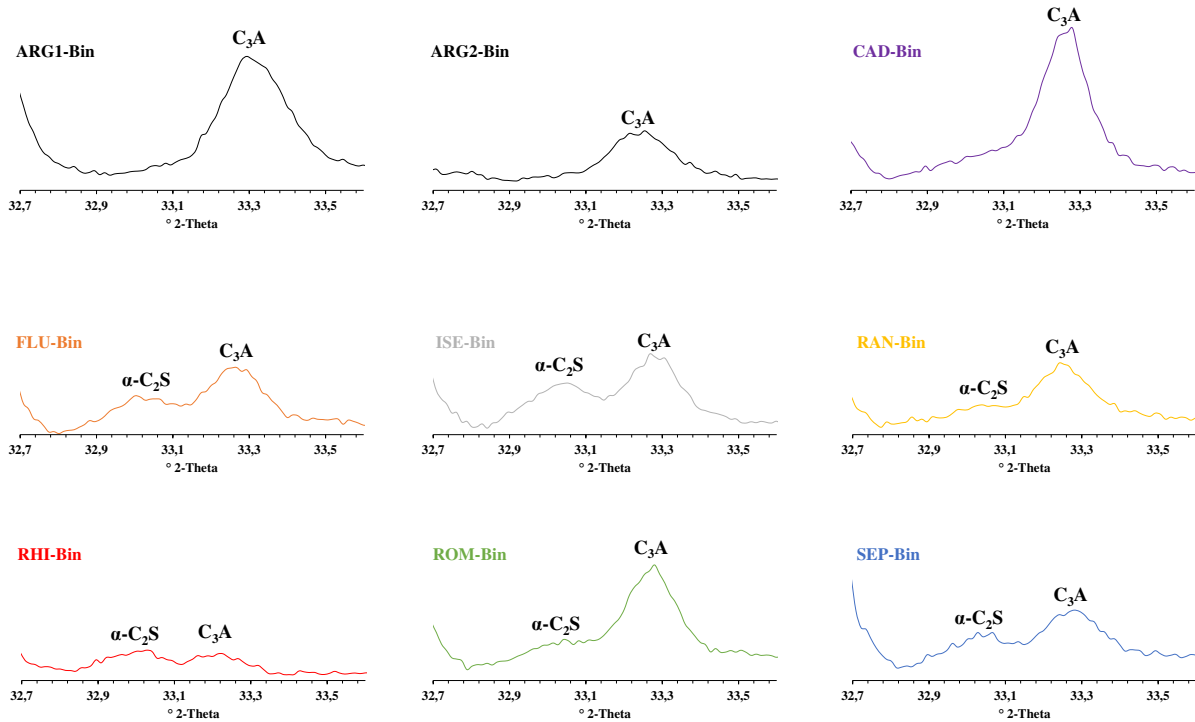


Figure 4-7 : Identification des polymorphes de C_2S sur les clinkers binaires entre 32,7 et 33,6 $^{\circ}2\theta$

A titre de commentaire, sur les segments de diffractogrammes présentés dans la figure 4-6 et la figure 4-7, les deux zones investiguées (avant 32 $^{\circ}2\theta$ et autour de 33 $^{\circ}2\theta$) permettent, par combinaison, une identification appropriée des polymorphes de la bélite contenus dans les échantillons de clinker. La première zone investiguée démontre que, pour l'ensemble des clinkers, un pic plus ou moins net vers 31 $^{\circ}2\theta$ est présent. L'association entre cette réflexion liée au plan (601) et le pic (330) vers 31,7 $^{\circ}2\theta$ démontre, sans équivoque, la présence de bélite- β . Il s'agit de la forme la plus commune de C_2S . Ce couple peut bien être mis en évidence pour ARG1-Bin, ARG2-Bin, CAD-Bin et ROM-Bin. En revanche, pour tous les autres clinkers, l'intensité du second pic est très certainement trop faible pour être clairement identifiée. La bélite- β y est donc présente mais probablement en quantité plus faible. La seconde fenêtre explorée, démontre que pour six des neuf clinkers synthétisés en laboratoire, un pic relatif au plan (110) est présent à 33,0 $^{\circ}2\theta$. Il est un marqueur de la présence de la bélite hexagonale, dite α [Campbell, 1999]. Le tableau 4-6 synthétise les travaux d'identification des polymorphes de C_2S pour chacun des clinkers.

Tableau 4-6 : Résumé de la polymorphie de C₂S pour les clinkers binaires

Clinker	C ₂ S-β	C ₂ S-α
ARG1-Bin	X	
ARG2-Bin	X	
CAD-Bin	X	
FLU-Bin	X	X
	(Intensité faible)	
ISE-Bin	X	X
RAN-Bin	X	X
	(Intensité faible)	
RHI-Bin	X	X
ROM-Bin	X	X
SEP-Bin	X	X
	(Intensité faible)	

- Interprétation du polymorphisme de C₂S

La bélite-β, dans les clinkers industriels, apparaît en règle générale seule ou accompagnée des formes α' et/ou α. La forme bêta résulte de la succession $\alpha \rightarrow \alpha'_H \rightarrow \alpha'_L \rightarrow \beta$ lors du refroidissement du clinker. L'inversion finale entre bélite-β et bélite-γ à la réactivité hydraulique nulle n'intervient que très rarement grâce à la stabilisation de la forme β par les impuretés telles que K, Al, Fe et Cr [Glasser, 2004]. La forme α identifiée dans la section précédente pour 6 clinkers préparés avec des sédiments correspond au polymorphe de plus haute température de C₂S. En ce qui concerne le polymorphisme de C₂S, des facteurs « physiques » et « chimiques » peuvent entrer en jeu [Ghosh, 1983].

Le premier qui peut être cité est « physique » : il s'agit de la vitesse de refroidissement. Si le refroidissement se fait de façon très rapide, en particulier sur la plage de température 1300-900 °C, les formes stables hautes températures tendent à être préservées [Lawrence, 2004c]. Dans notre étude, l'ensemble des clinkers a été refroidi de façon similaire par trempe à l'air. Ce paramètre ne peut donc être retenu pour expliquer les résultats observés en diffraction des rayons X. Un autre effet « physique » pouvant être pris en compte est l'abaissement de la température du « melt » du fait de la présence de Mg, Na et K, trois éléments en quantités importantes dans les clinkers produits en intégrant des sédiments dans le cru.

Le second facteur connu pour avoir une influence sur le polymorphisme de la bélite est la présence d'éléments étrangers capables de stabiliser chimiquement telle ou telle structure. En effet, comparativement à C₃S, la quantité de cations autres que Ca²⁺ et Si⁴⁺ qui peuvent être incorporés dans la structure de la bélite est plus importante [Pöllman, 2002]. Étant donné le nombre d'éléments différents et les valences variables des ions pouvant être intégrés à la structure de la bélite, il peut être complexe d'isoler l'effet de l'un ou l'autre des éléments chimiques étrangers lorsque plusieurs sont en présence. Toutefois, les teneurs en Na₂O sont assez élevées pour l'ensemble des clinkers présentant le polymorphe α de la bélite. L'effet du sodium doit donc être étudié.

Le diagramme exposé en figure 4-8 montre l'influence de diverses impuretés sur la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$. En ce qui concerne Na₂O, même à faible concentration, il contribue à diminuer la température à laquelle se déroule la transformation depuis la forme hexagonale α vers la forme monoclinique β. Du fait de l'abaissement de la température de transition cristalline, l'énergie libre disponible pour assurer ladite transformation est réduite, empêchant le franchissement de la barrière énergétique vers la bélite-β. L'effet de Na₂O sur le maintien de la phase haute température de C₂S a également été démontré par Gies et Knöfel [1986]. De plus,

le refroidissement par trempe à l'air a également un effet positif dans la préservation de la forme α haute température stabilisée par le sodium. A priori, la présence de bélite- α est plutôt positive d'un point de vue de la réactivité lors de l'hydratation. En effet, la forme classique bélite est décrite comme moins réactive que les phases α' et α [Kurdowski, 2014].

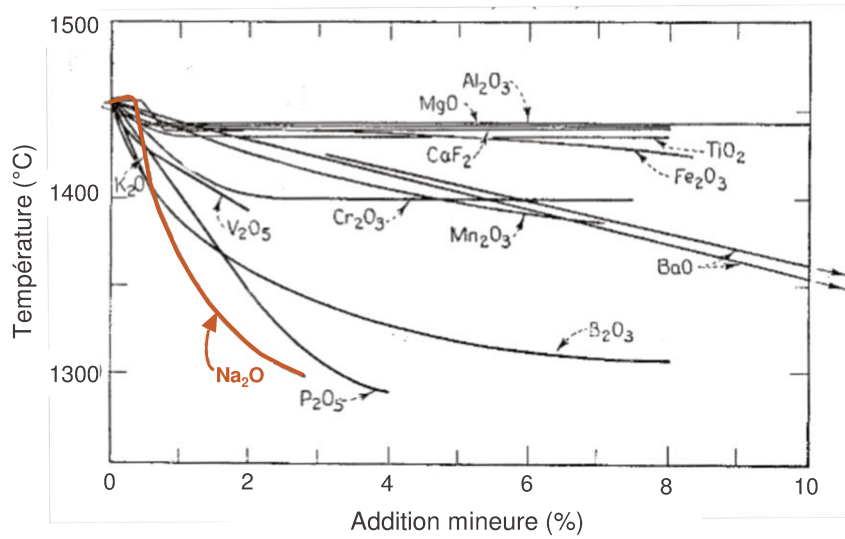


Figure 4-8 : Effet de Na_2O et d'autres éléments mineurs sur la température d'inversion de la bélite- α vers la bélite β (d'après [Newman et Wells, 1946])

iii. C_3A

- Identification du polymorphisme de C_3A pour les clinkers binaires

L'aluminate tricalcique est présent, comme les silicates de calcium décrits précédemment, sous différentes formes allotropiques suivant le clinker considéré : cubique, orthorhombique ou une mixture des deux polymorphes. Dans des cas extrêmes et rares, C_3A peut également se présenter en système cristallin monoclinique. Dans l'optique de discerner le polymorphisme de C_3A , deux plages angulaires sont explorées par la suite :

- (i) Entre $18,0$ et $22,5$ $^\circ 2\theta$ [Stutzman, 1996] ;
- (ii) Entre $47,0$ et $48,0$ $^\circ 2\theta$ [Kirchheim et al., 2009].

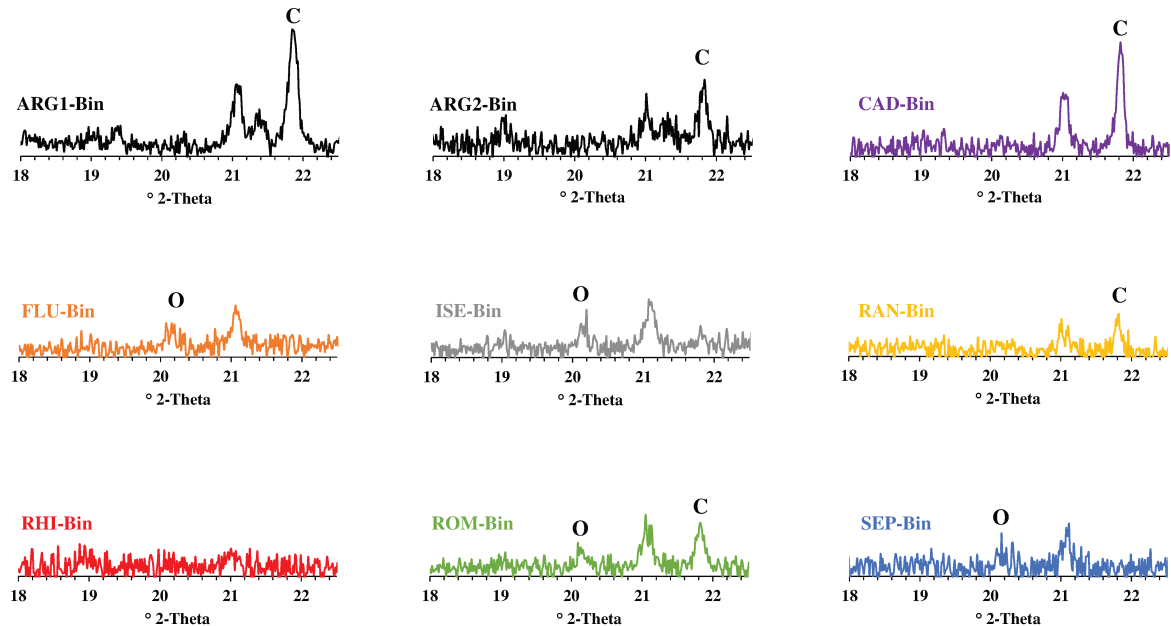


Figure 4-9 : Identification des polymorphes de C_3A sur les clinkers binaires entre $18,0$ et $22,5$ $^\circ 2\theta$

Cette première fenêtre angulaire étudiée en figure 4-9 permet de mettre en évidence la présence de C₃A dans sous forme cubique (C) majoritaire pour les échantillons ARG1-Bin, ARG2-Bin et CAD-Bin (pic à 21,8 °2θ). A l'inverse, l'orthorhombique (O) semble unique pour les clinkers notés FLU-Bin, ISE-Bin, RAN-Bin et SEP-Bin (pic à 20,2 °2θ). Notons que le pic à 21,0 °2θ est présent pour les deux formes allotropiques et n'est donc pas utilisable. Enfin, un mélange des deux polymorphes est contenu dans ROM-Bin. En ce qui concerne RHI-Bin, la teneur en phase interstitielle est trop peu importante pour obtenir une intensité suffisante des pics sur cette plage angulaire. C'est pourquoi la seconde fenêtre est utilisée en appui en figure 4-10.

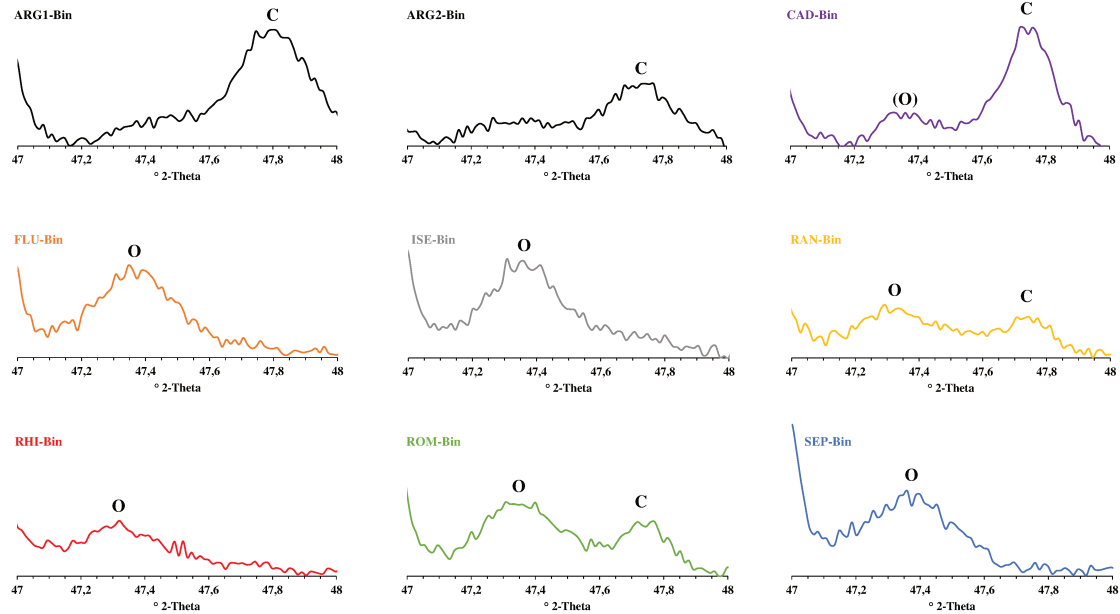


Figure 4-10 : Identification des polymorphes de C₃A sur les clinkers de laboratoire binaires entre 47,0 et 48,0 °2θ

La figure 4-10 confirme certaines observations formulées sur l'intervalle [18,0 °2θ ; 22,5 °2θ], notamment la présence de la phase cubique largement majoritaire pour les deux clinkers de référence et pour celui produit avec le sédiment CAD. Il est toutefois possible qu'une quantité très réduite de C₃A prismatique soit également présente dans la phase interstitielle de CAD-Bin. Cette nouvelle plage angulaire démontre également, qu'outre ROM-Bin, un second clinker a un assemblage de phases C₃A cubique et orthorhombique : il s'agit du clinker binaire synthétisé avec le sédiment RAN. Enfin, pour 4 clinkers, seule la réflexion à 47,3 °2θ est observable, démontrant la présence unique de C₃A orthorhombique : FLU-Bin, ISE-Bin, SEP-Bin et RHI-Bin. Pour ce dernier échantillon, l'intensité du pic est, sur cette fenêtre angulaire, suffisante pour déterminer avec certitude le polymorphe en présence. La polymorphie de C₃A pour chaque clinker est synthétisée dans le tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Résumé de la polymorphie de C₃A pour les clinkers binaires

Clinker	C ₃ A cubique	C ₃ A orthorhombique
ARG1-Bin	X	
ARG2-Bin	X	
CAD-Bin	X	X (Intensité relative faible)
FLU-Bin		X
ISE-Bin		X
RAN-Bin	X	X
RHI-Bin		X
ROM-Bin	X	X
SEP-Bin		X

• Interprétation du polymorphisme de C₃A

L'aluminate tricalcique, en l'absence d'impureté, ne se présente que dans un seul système cristallin : le système cubique. La forme orthorhombique constitue donc une modification de la phase cubique théoriquement stable. Cette transformation est engendrée par la présence d'un cation étranger, Na⁺. La substitution de Ca²⁺ par Na⁺ génère une déformation de la structure cubique initiale pour adopter la forme orthorhombique. Afin de raisonner sur le polymorphisme de C₃A des clinkers de laboratoire, il est donc nécessaire de s'intéresser aux teneurs en Na₂O des clinkers. Parmi les phases minérales du clinker, le sodium se concentre très majoritairement au sein de la phase C₃A [Glasser, 2004]. Ainsi, afin de simplifier le raisonnement et les calculs, il peut être considéré que les pourcentages massiques en Na₂O mesurés sur le clinker sont entièrement contenus dans la phase C₃A. Une fois cette hypothèse posée, dans le tableau 4-8 ci-après sont mis en parallèle pour chaque clinker :

- La concentration en Na₂O ;
- Le pourcentage massique en C₃A déterminé par les formules de Bogue sur la composition chimique « réelle » des clinkers ;
- La teneur en Na₂O rapportée au pourcentage de phase C₃A.

Tableau 4-8 : Calcul de la teneur en Na₂O dans la phase C₃A

Clinker	% Na₂O Clinker	% C₃A (Bogue)	% Na₂O (rapporté à la teneur en C₃A)
ARG1-Bin	0,14	11,3	1,58
ARG2-Bin			
CAD-Bin	0,16	11,5	1,84
FLU-Bin	0,41	10,9	4,47
ISE-Bin	0,37	11,2	4,14
RAN-Bin	0,35	8,4	2,94
RHI-Bin	0,29	6,0	1,74
ROM-Bin	0,28	10,5	2,94
SEP-Bin	0,35	8,7	3,05

D'après Kurdowski [2014], suivant la teneur en Na₂O dans la phase C₃A, des domaines de prédominance de systèmes cristallins peuvent être définis. Ils sont résumés dans le tableau 4-9. Grâce à ces gammes et aux calculs présentés dans le tableau 4-8, les polymorphismes théoriques de C₃A des clinkers binaires sont déterminés dans le tableau 4-9.

Tableau 4-9 : Polymorphisme théorique et issu de l'expérience de la phase C₃A en fonction de la teneur en Na₂O de la phase aluminate tricalcique

Polymorphes prédominants	% Na₂O dans phase C₃A (selon [Kurdowski, 2014])	Polymorphisme théorique des clinkers binaires	Polymorphisme détecté en DRX
Cubique	0 – 1,9	ARG1-Bin ARG2-Bin CAD-Bin RHI-Bin	ARG1-Bin ARG2-Bin
Cubique + Orthorhombique	1,9 – 3,7	RAN-Bin ROM-Bin SEP-Bin	CAD-Bin RAN-Bin ROM-Bin
Orthorhombique	3,7 – 4,6	FLU-Bin ISE-Bin	FLU-Bin ISE-Bin RHI-Bin SEP-Bin
Monoclinique	4,6 – 5,9	-	

En comparant les phases C_3A théoriques avec celles effectivement détectées, il peut être constaté que l'expérience et la théorie se rejoignent pour la majorité des clinkers : ARG1-Bin, ARG2-Bin, RAN-Bin, ROM-Bin, FLU-Bin et ISE-Bin. En ce qui concerne l'échantillon CAD-Bin, la teneur en Na_2O de la phase C_3A apparaît proche de la limite supérieure entre le domaine de prédominance de la phase cubique seule et celui du mélange [cubique + orthorhombique]. Cela explique pourquoi un pic de faible intensité relatif à C_3A orthorhombique a pu être détecté en DRX vers $47,3^\circ 2\theta$. Pour tous les échantillons cités précédemment, l'apport en Na_2O par les sédiments explique donc le polymorphisme de C_3A . Pour rappel, les feldspaths alcalins, en particulier l'albite sodique de formule chimique $NaAlSi_3O_8$, sont présents dans l'ensemble des sédiments testés. Étant donné les pourcentages élevés de substitution dans la stratégie de formulation binaire, l'apport de sodium dans le cru est conséquent.

En revanche, pour les deux clinkers SEP-Bin et surtout RHI-Bin, le polymorphisme observé lors des expérimentations est différent de celui qui était attendu en fondant le raisonnement uniquement sur les apports en Na_2O au cru. En ce qui concerne le clinker produit avec SEP, une faible proportion de phase cubique était anticipée par la théorie. Elle est absente d'après la DRX. Au sujet de RHI-Bin, sa teneur en Na_2O suggère une phase aluminat tricalcique cubique. Toutefois, pour ces deux clinkers, il doit être rappelé que les modules aluminos-ferriques sont relativement faibles. Une conséquence de cette teneur en Fe_2O_3 élevée peut être une substitution partielle de l'aluminium par le fer pouvant également engendrer des modifications de la structure de C_3A . Bien que Na soit l'élément chimique central à considérer pour juger de l'influence de la matière première alternative sur le clinker produit, d'autres éléments comme Fe et Si peuvent également entrer en ligne de compte.

- Complément d'interprétation avec MEB-EDS

Afin de compléter l'interprétation sur le polymorphisme de C_3A en relation avec la teneur en oxyde de sodium, des cartographies élémentaires EDS sont effectuées pour deux clinkers imprégnés en résine époxy, polis puis métallisés : le clinker ARG1-Bin et le clinker ISE-Bin. Il a été mis en évidence par diffraction des rayons X que le premier cité contient uniquement le polymorphe cubique tandis que dans le deuxième cas, l'aluminat tricalcique est dans sa forme orthorhombique. Les cartographies des éléments Si, Al et Na sont représentées en figure 4-11.

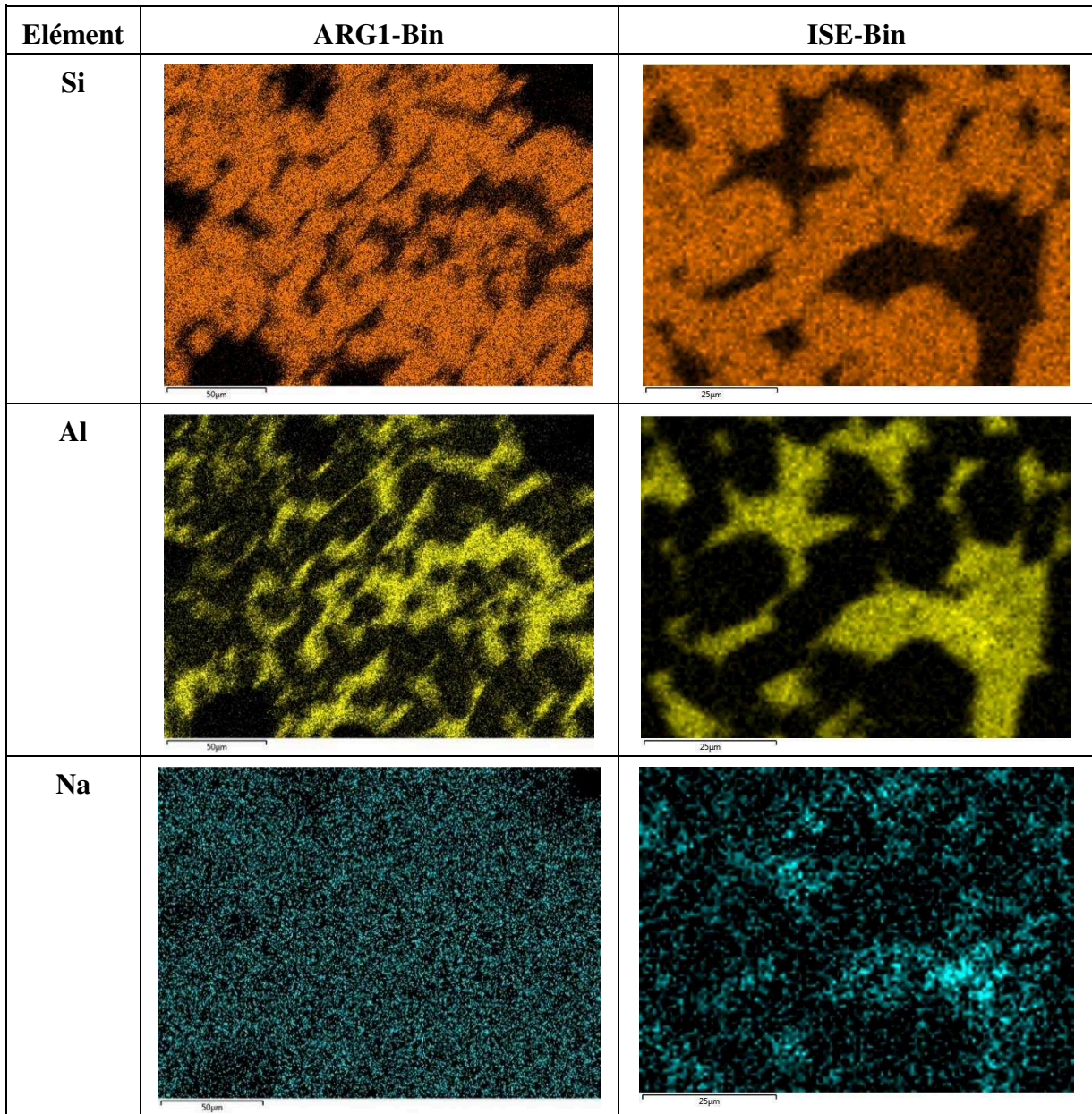


Figure 4-11 : Cartographie EDS des éléments Silicium, Aluminium et Sodium sur sections polies de clinkers ARG1-Bin et ISE-Bin

L'élément Si permet, pour chacun des clinkers, d'identifier les phases silicatées C_3S et C_2S . En négatif par rapport au silicium, la cartographie de l'aluminium permet de mettre en exergue la localisation de la phase interstitielle contenant des cristaux de C_3A et de C_4AF . Enfin, le sodium peut être superposé aux deux éléments précédents. En ce qui concerne le clinker ARG1-Bin, Na est présent de manière diffuse. Aucun réel contraste ne peut être mis en évidence. Au contraire, dans le cas du clinker ISE-Bin, des régions de l'échantillon plus riches en sodium que d'autres peuvent être mises en évidence. Elles sont superposables aux zones où la concentration en aluminium est également plus importante. En conséquence, cela valide la localisation préférentielle de Na au sein de la phase interstitielle, d'où la formation de C_3A orthorhombique pour le clinker ISE-Bin.

iv. C₄AF

Préalablement à l'étude de la phase C₄AF des clinkers binaires, il doit être rappelé que cette notation désigne en réalité une solution solide de formule Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅ avec x compris entre 0 et 0,7. La composition chimique de la solution solide évolue donc entre deux pôles :

- Le pôle purement ferrique Ca₂Fe₂O₅, observé pour x = 0, est désigné par le nom de srebrodol'skite.
- Le pôle maximisant la teneur en aluminium a pour formule chimique Ca₂Al_{1,38}Fe_{0,62}O₅.

La teneur en aluminium présent dans la solution solide a des conséquences cristallographiques identifiables en DRX. Malgré une faible intensité, le pic de réflexion autour de 12,1 °2θ est généralement utilisé du fait de l'absence de superpositions. Un décalage est observé en fonction de la teneur en aluminium : plus la composition s'approche du pôle pur srebrodol'skite, plus le pic est décalé vers des angles faibles (d-spacing élevé). Cette région angulaire est donc étudiée et les diffractogrammes locaux sont présentés en figure 4-12.

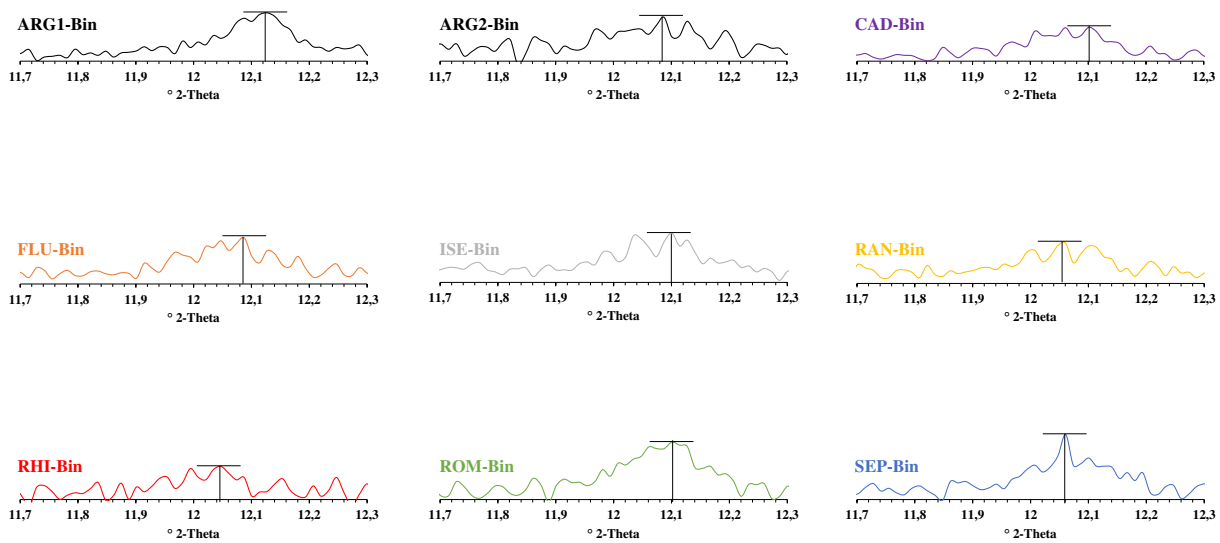


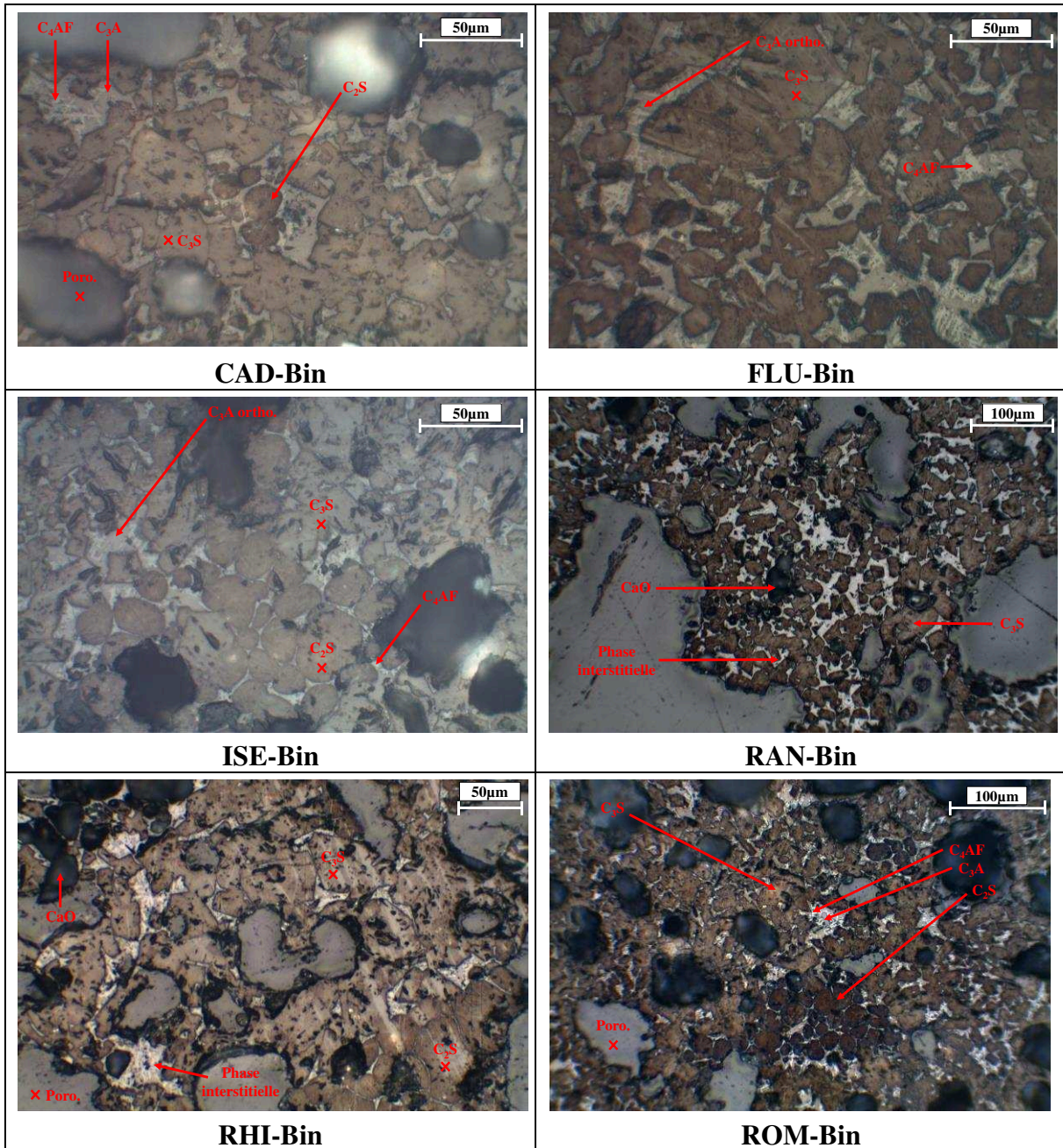
Figure 4-12 : Position du pic relatif à C₄AF autour de 12,1°2θ pour les clinkers binaires

Bien que l'intensité du pic relatif à la phase ferrite du clinker soit assez faible, en particulier lorsque la phase interstitielle est en quantité réduite comme pour l'échantillon RHI-Bin, un décalage du pic vers des d-spacing plus réduits peut être observé pour ARG1-Bin, CAD-Bin, FLU-Bin, ISE-Bin et ROM-Bin (angles proches ou supérieurs à 12,10 °2θ). Or, cette position de la réflexion peut être rapprochée du rapport A/F des différents clinkers. Les 5 échantillons cités précédemment sont aussi ceux qui présentent un ratio alumino-ferrique élevé. Par conséquent, en plus d'accroître la proportion de C₃A par rapport à C₄AF, la présence en quantité importante d'alumine par rapport à l'oxyde de fer amène à une solution solide Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅ riche en Al (coefficient x élevé).

Pour conclure cette section relative à la minéralogie des clinkers binaires, il peut être indiqué que l'impact de l'ajout des sédiments sur les caractéristiques minérales du clinker est extrêmement variable suivant leurs caractéristiques initiales. Les deux clinkers témoins présentent les polymorphismes les plus « classiques » : C₃S-M₁, C₂S-β et C₃A cubique. Le clinker binaire qui se rapproche le plus de ces deux échantillons de contrôle est CAD-Bin. Pour des raisons diverses (MS, % MgO, % Na₂O), les autres échantillons présentent des propriétés minéralogiques particulières comparativement à ce qui est le plus couramment observé bien qu'ils puissent tout à fait être considérés comme étant des clinkers Portland.

d. Observations microscopiques des clinkers

La microscopie optique, en particulier l'observation de sections polies de clinker en lumière réfléchie, est un outil utilisé de longue date pour la caractérisation de ces matières. Après les attaques chimiques révélant les minéraux de la phase interstitielle ainsi que les silicates, les sections polies sont étudiées. Toutes les photographies ne sont pas ici présentées. Celles apportant le plus d'informations sont données en figure 4-13 et un complément est fourni en annexe 1 à ce document.



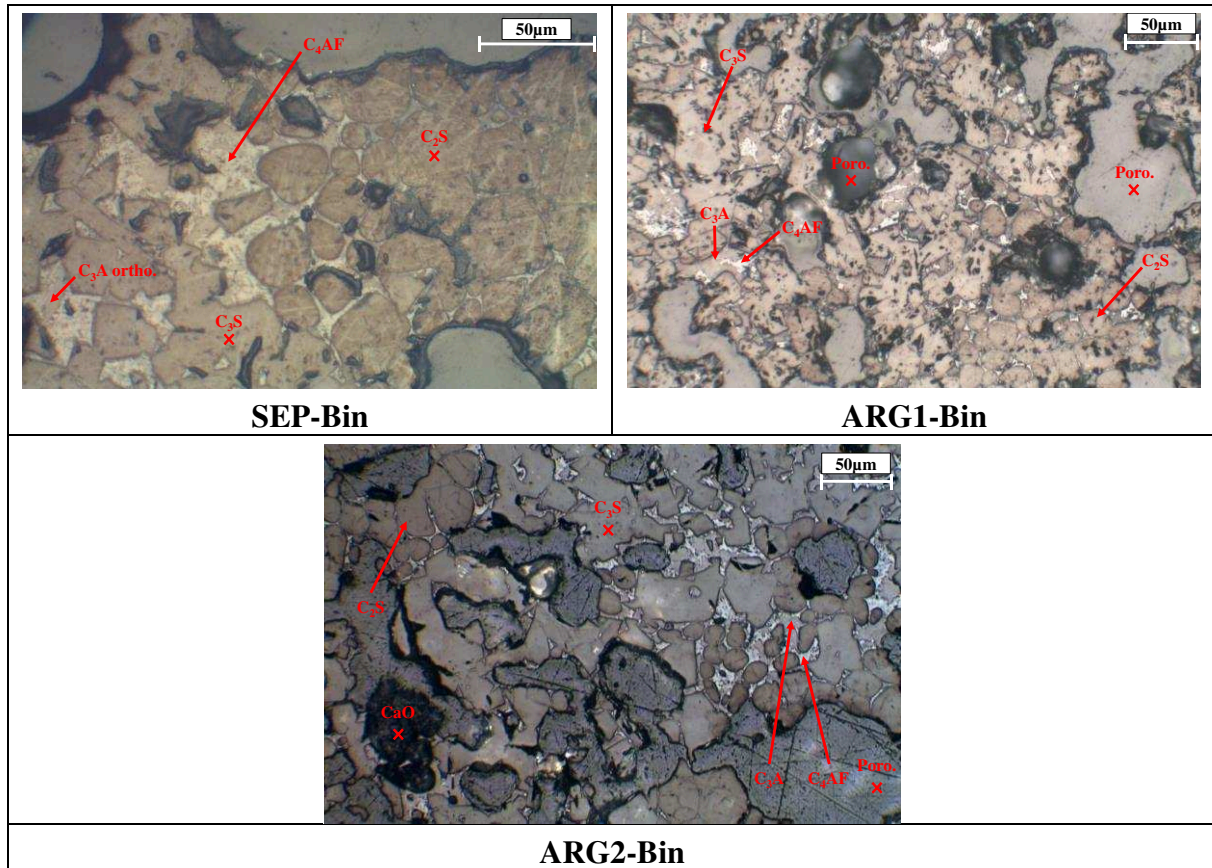


Figure 4-13 : Observations de clinkers binaires en microscopie optique sur sections polies

Les micrographies présentées en figure 4-13 confirment plusieurs des informations issues des autres méthodes analytiques et apportent des données supplémentaires. L'ensemble des conclusions pouvant être tirées des observations microscopiques sont listées ci-après :

- Excepté pour le clinker RHI-Bin, les cristaux de silicates de calcium sont en règle générale assez bien individualisés et de tailles relativement réduites ($< 60 \mu\text{m}$ pour C_3S et $< 40 \mu\text{m}$ pour C_2S).
- La présence de cristaux C_3A prismatiques apparaît très nette pour certains clinkers. Des structures lamellaires de couleur foncée après le traitement à NaOH typiques de C_3A orthorhombique sont bien identifiables pour SEP-Bin et FLU-Bin par exemple. En règle générale, les lames d'aluminate orthorhombique tendent à relier deux cristaux de silicate de calcium entre eux.
- Les phases interstitielles sont abondantes pour les clinkers binaires dont le module silicique a été calculé inférieur à 2,4 lors de l'étape de formulation. CAD-Bin, FLU-Bin et ISE-Bin sont des cas où l'abondance de la phase interstitielle est particulièrement nette. Au contraire, l'observation des sections polies de RHI-Bin et du témoin ARG2-Bin démontre une richesse en silicates de calcium aux dépens de la phase interstitielle.
- Par ailleurs, des grains noirs de chaux libre ont pu être relevés pour les clinkers ARG2-Bin, RAN-Bin, RHI-Bin et SEP-Bin, c'est-à-dire les clinkers pour lesquels les teneurs en chaux libre déterminées par titrage étaient relativement élevées. La micrographie de la section polie de RHI-Bin proposée dans la figure 4-13 est assez intéressante. La photographie peut être découpée en trois zones (depuis le coin supérieur gauche vers le coin inférieur droit) : une zone riche en chaux libre, une seconde contenant exclusivement du silicate tricalcique et une troisième présentant des cristaux de C_2S . En d'autres termes, les réactions mettant en jeu l'oxyde de calcium ont été limitées par le manque de liquide et la cuisson statique.

- Enfin, ajoutons que l'absence d'ajustement du rapport alumino-ferrique des crus est visible en microscopie optique. En effet, les phases interstitielles sont plus ou moins foncées suivant le ratio A/F. A titre d'exemples, les clinkers CAD-Bin et FLU-Bin préparés avec des rapports A/F élevés présentent très peu de cristaux blancs de C₄AF dans la phase interstitielle.

C. Caractérisation des ciments « binaires » en pâtes cimentaires durcies

Précisons que, dans cette sous-section (C), le clinker ARG2-Bin n'est pas étudié. Le clinker ARG1-Bin est en effet utilisé comme seule référence.

a. Masse volumique des clinkers

Les masses volumiques absolues des clinkers binaires obtenues par pycnométrie hélium sont synthétisées dans le tableau 4-10. Elles permettent par la suite d'effectuer les mesures et calculs de surfaces spécifiques Blaine.

Tableau 4-10 : Masse volumique des clinkers binaires (g/cm³)

Clinker	ARG1-Bin	CAD-Bin	FLU-Bin	ISE-Bin	RAN-Bin	RHI-Bin	ROM-Bin	SEP-Bin
Masse volumique	3,21	3,16	3,19	3,18	3,20	3,23	3,23	3,20

Selon Taylor [1990], la masse volumique habituelle d'un clinker se situe autour de 3,15 – 3,20 g/cm³. Les clinkers binaires synthétisés en laboratoire présentent des masses volumiques du même ordre de grandeur.

b. Broyage des clinkers

Les clinkers ont été broyés en jarres à l'aide d'un broyeur planétaire avec du gypse introduit à hauteur de 5 % en masse. Une finesse Blaine constante de 4200 cm²/g était ciblée. Maintenir une même valeur de surface spécifique Blaine a pour objectif principal de ne pas introduire de biais quant à la réactivité hydraulique du matériau notamment au jeune âge. Les finesses des ciments obtenus à la suite du co-broyage sont répertoriées dans le tableau 4-11.

Tableau 4-11 : Finesse Blaine des ciments binaires (cm²/g)

Ciment	ARG1-Bin	CAD-Bin	FLU-Bin	ISE-Bin	RAN-Bin	RHI-Bin	ROM-Bin	SEP-Bin
Finesse	3883	4043	4467	4679	4440	3859	4708	4501

Étant donné les différences de broyabilité, la gestion du broyage en laboratoire s'est avérée complexe. Les finesses Blaine ne sont pas aussi proches de 4200 cm²/g de ce qui était souhaité lors de la mise en place de la démarche expérimentale. Le broyage de RHI-Bin s'est, en particulier, avéré assez complexe, expliquant l'arrêt des opérations de broyage à 3860 cm²/g. Il doit être mentionné que la fragilité des 4 phases du clinker est assez variable. Un indice de fragilité a été construit par Hornain et Regourd [Bye, 1999], échelle sur laquelle peuvent être positionnées les différentes phases anhydres du clinker. Du minéral le plus fragile au moins fragile, les phases cristallines se répartissent comme suit : C₃S : 4,7 ; C₃A : 2,9 ; C₂S et C₄AF : 2,0. D'après les compositions potentielles de Bogue, la teneur en chaux libre du clinker RHI

induit une proportion importante de C₂S. La fragilité faible de cette phase apparaît comme une explication au broyage difficile de RHI-Bin.

Après l'opération de préparation des ciments par broyage, ils sont hydratés sous forme de pâtes cimentaires de manière à caractériser, par la suite, leurs performances mécaniques.

c. Performances mécaniques sur pâtes cimentaires

i. Résultats

Les pâtes cimentaires préparées à partir des clinkers binaires sont caractérisées en compression uniaxiale après des échéances de 2, 7 et 28 jours dans les conditions suivantes : T = 30 °C et HR ≥ 95 %. L'histogramme présenté en figure 4-14 rend compte des contraintes à la rupture pour chacune des formulations. Les performances mécaniques sont comparées à un ciment témoin de type CEM I 52,5 N.

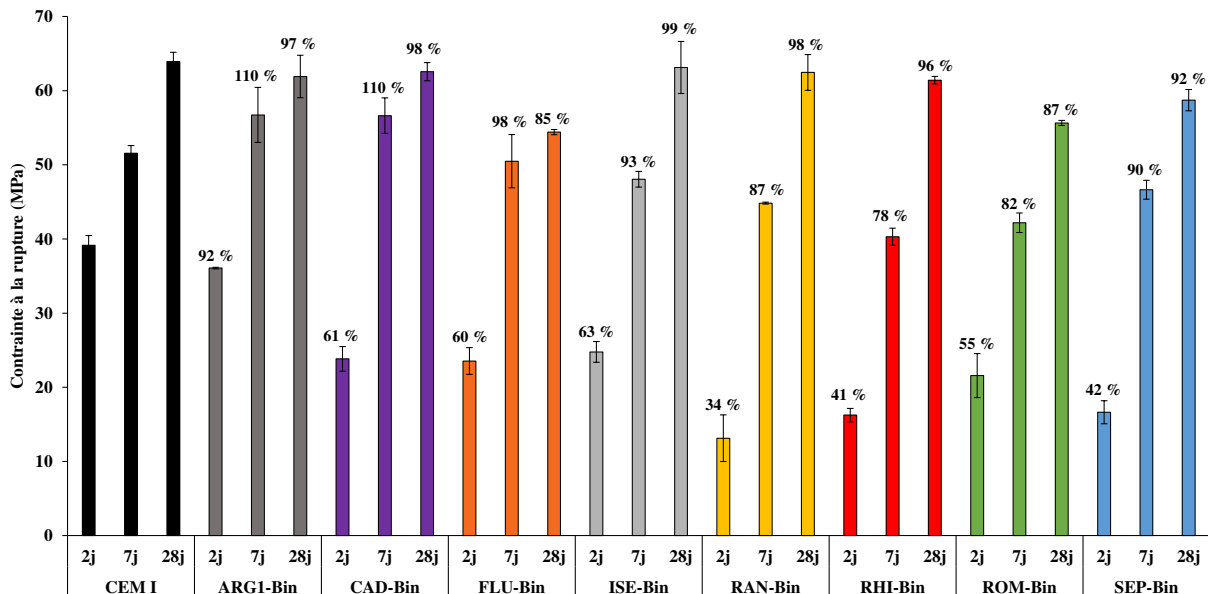


Figure 4-14 : Résistances en compression des pâtes cimentaires aux échéances 2, 7 et 28 jours préparées avec les clinkers binaires synthétisés en laboratoire

A une échéance de 28 jours, le premier constat qui peut être fait est que l'ensemble des ciments produits en laboratoire ont des indices d'activité entre 85 et 99 % par rapport au témoin CEM I de classe de résistance 52,5 N, ce qui est très satisfaisant. Le ciment de laboratoire témoin ARG1-Bin présente une montée en résistance relativement proche de celle du ciment Portland commercial, ce qui n'est pas le cas des ciments produits avec des sédiments. Pour l'ensemble de ces matériaux durcis, les résistances démontrées aux jeunes âges sont plutôt faibles comparativement aux deux témoins, l'un industriel et l'autre produit en laboratoire. A l'échéance 2 jours, les résistances relatives des ciments Portland préparés avec des sédiments comparativement au témoin CEM I sont en effet compris entre 34 % pour RAN-Bin et 63 % pour ISE-Bin. Toutefois, tous ces ciments gagnent significativement en résistance entre les échéances 2 et 7 jours puisque l'indice d'activité le plus faible observé après une semaine de cure est de 78 %. Pour la quasi-totalité des ciments synthétisés avec des sédiments, exception faite de FLU-Bin et CAD-Bin, cet accroissement des performances mécaniques en compression se vérifie également entre 7 et 28 jours puisque les indices d'activité continuent d'augmenter. En somme, le développement des résistances est plus lent lorsque des sédiments de barrage sont ajoutés. Toutefois, à la dernière échéance considérée, 28 jours, l'écart avec les témoins est bien plus faible, voire nul. En d'autres termes, c'est la montée en résistance plutôt que la résistance finale qui diffère d'un ciment à l'autre. Cette affirmation est confirmée par la figure 4-15 qui

représente les résistances en compression en fonction du temps et permet une meilleure visualisation du gain en résistance de chacun des échantillons au fil du temps.

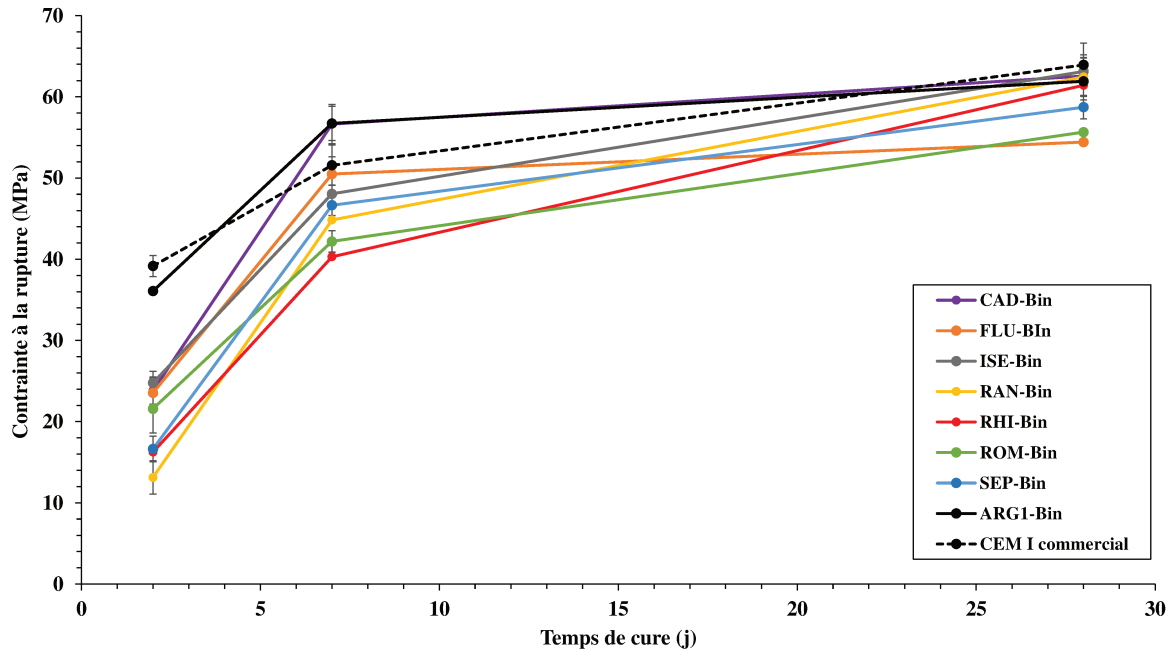


Figure 4-15 : Représentation des résistances mécaniques des pâtes cimentaires binaires en fonction du temps

Pour compléter les commentaires, il doit être précisé que le gypsage n'a pas été optimisé et que les travaux ont été conduits à rapport E/C constant, et non à consistance normale. Ces deux facteurs peuvent avoir une influence, en particulier sur les réactions d'hydratation se déroulant aux jeunes âges.

ii. Interprétations

Les figures 4-14 et 4-15 appellent à plusieurs commentaires et interprétations. Il s'agit particulièrement de mettre en relation les caractéristiques décrites sur les clinkers anhydres et les résistances en compression sur pâtes cimentaires observées après 2, 7 et 28 jours. Tout d'abord, notons que plusieurs paramètres peuvent entrer en ligne de compte et expliquer les propriétés physiques des matériaux durcis :

- La finesse Blaine obtenue après le broyage ;
- La teneur en phase alumineuse et en phase silicatée, en lien avec le module silicique du clinker ;
- La composition de la phase interstitielle, gouvernée par le module alumino-ferrique ;
- La taille des cristaux ;
- La réactivité des polymorphes de chacune des phases.

Précisons qu'il est difficile d'isoler les facteurs explicatifs les uns des autres. La compréhension des états durcis se fait généralement en intégrant une combinaison de différents paramètres.

En ce qui concerne la finesse Blaine des ciments, la valeur recherchée était de 4200 cm²/g. Toutefois, en laboratoire, être constant dans les finesses Blaine s'est avéré assez délicat du fait des différences de broyabilité entre les différents clinkers. Aux jeunes âges, la finesse Blaine peut avoir une influence sur la réactivité [Hu et al., 2014]. Ainsi, la faible résistance du ciment RHI-Bin après 2 et 7 jours de cure peut notamment être expliquée par la granulométrie plus grossière de ce matériau. Ce même paramètre ne peut toutefois pas être retenu pour expliquer les faibles résistances aux jeunes âges des échantillons tels que RAN-Bin et SEP-Bin puisque ces deux matériaux ont été broyés au-delà de 4200 cm²/g. Il apparaît alors pertinent de considérer les compositions minéralogiques en phases cristallines.

Aux jeunes âges, les minéraux réactifs sont essentiellement C_3A et C_3S . En ce qui concerne l'aluminate tricalcique, il peut être rappelé que la forme orthorhombique est observée pour l'ensemble des échantillons synthétisés en utilisant des sédiments de barrage. Seul le clinker préparé avec le sédiment CAD n'est pas concerné par cette affirmation. Certaines références littéraires abondent dans le sens des résultats sur pâtes cimentaires : la réactivité des C_3A prismatiques riches en alcalins y est décrite comme plus faible que celle des formes cubiques plus classiques [Gartner et al., 2002, ; Aïtcin et Mindess, 2011 ; Kurdowski, 2014]. Toutefois, cette explication est sujette à certaines réserves puisque des auteurs, à savoir Kirchheim et al. [2009], ayant travaillé sur des systèmes chimiques plus purs font une démonstration inverse, c'est-à-dire une réactivité plus élevée de la forme orthorhombique comparativement au système cristallin C_3A cubique. Ajoutons qu'en plus du polymorphisme, la proportion de phase C_3A joue un rôle dans la réactivité aux jeunes âges et la montée en résistance. Ainsi, les quatre clinkers les plus riches en phase C_3A (CAD-Bin, FLU-Bin, ISE-Bin et ROM-Bin) sont également ceux qui présentent les résistances mécaniques à 2 jours les plus élevées parmi les ciments produits avec des sédiments fins. De plus, le taux de gypse non optimisé peut jouer un rôle important dans la réactivité de C_3A et les performances mécaniques observées à l'échéance 2 jours.

En ce qui concerne le polymorphisme de l'alite M_3 comparativement à M_1 , les opinions des différents auteurs divergent. Certains considèrent que la transformation M_3 de l'alite est moins réactive que M_1 , ce qui viendrait étayer nos résultats. C'est le cas notamment de Staněk et Sulovský [2002] qui démontrent que les pâtes cimentaires produites avec le polymorphe M_1 sont 10 % plus résistantes en compression que celles fabriquées avec M_3 . D'autres références bibliographiques mentionnent quant à elles que la différence d'hydraulicité entre les deux polymorphes n'est pas significative [Bye, 1999]. Cette impossibilité de distinguer les formes les plus réactives de l'alite tient au fait qu'elles sont intrinsèquement liées aux impuretés chimiques contenues dans la structure. En conséquence, il apparaît complexe de faire la part des choses entre l'effet du polymorphisme et celui de la composition chimique [Glasser, 2004]. En somme, les plus faibles résistances aux jeunes âges observées pour tous les clinkers synthétisés à l'aide de sédiments et présentant le polymorphe M_3 pourraient être en partie expliquées par les transitions polymorphiques de l'alite. Toutefois, étant donné les éléments bibliographiques à disposition, cette influence du polymorphisme de C_3S n'est qu'hypothétique. Le pourcentage massique de chacune des phases silicatées apparaît également intéressant. De manière générale, le rapport C_3S/C_2S est plus élevé pour les clinkers produits avec les argiles de cimenterie comparativement aux clinkers produits avec des sédiments fins de barrage. Cette observation constitue une autre source d'explication aux montées en résistance plus lentes pour les clinkers synthétisés avec les sédiments.

Enfin, pour ce qui est des évolutions entre les échéances 2, 7 et 28 jours, il peut être noté que la plupart des ciments préparés avec des sédiments présentent un important accroissement des résistances entre les échéances 7 et 28, d'où des performances mécaniques à 28 jours assez semblables aux témoins. En d'autres termes, le développement des résistances à long terme est prononcé lorsque des sédiments sont ajoutés. Sur des pas de temps plus longs, les réactions d'hydratation de C_2S entrent en jeu. Deux facteurs peuvent avoir un rôle avec d'une part la teneur massique et d'autre part les polymorphes en présence. Or, à titre de rappel, la bélite était présente dans sa forme α pour tous les clinkers synthétisés en utilisant un sédiment de barrage comme porteur silico-alumineux, exception faite de CAD-Bin. Plusieurs références bibliographiques s'accordent à dire que ce polymorphe à structure cristalline hexagonale est plus réactif que les autres formes, en particulier que l'usuelle bélite- β [Kurdowski, 2014 ; Pöllman, 2002]. La présence de la bélite- α pourrait donc être un facteur explicatif au « rattrapage » des résistances mécaniques à l'échéance 28 jours.

En résumé à ces commentaires et hypothèses d'explication, les particularités des clinkers produits en maximisant le taux d'incorporation de sédiments fins de barrage semblent avoir une influence sur la réactivité des ciments et sur les résistances mécaniques qui en découlent. Toutefois, il peut être constaté que les résistances relatives comparativement aux ciments témoins industriels et de laboratoire sont équivalentes ou acceptables après 28 jours de cure.

d. Caractérisation minéralogique des pâtes cimentaires

Les pâtes cimentaires sont caractérisées par diffraction des rayons X de manière à identifier les phases cristallines en présence, à la fois les phases issues des réactions d'hydratation des clinkers Portland et les phases anhydres, n'ayant pas encore réagi avec l'eau. Ces caractérisations minéralogiques peuvent permettre d'étayer les argumentations développées au sujet des résistances mécaniques en compression de ces mêmes pâtes cimentaires. Les diffractogrammes sont présentés en figure 4-16.

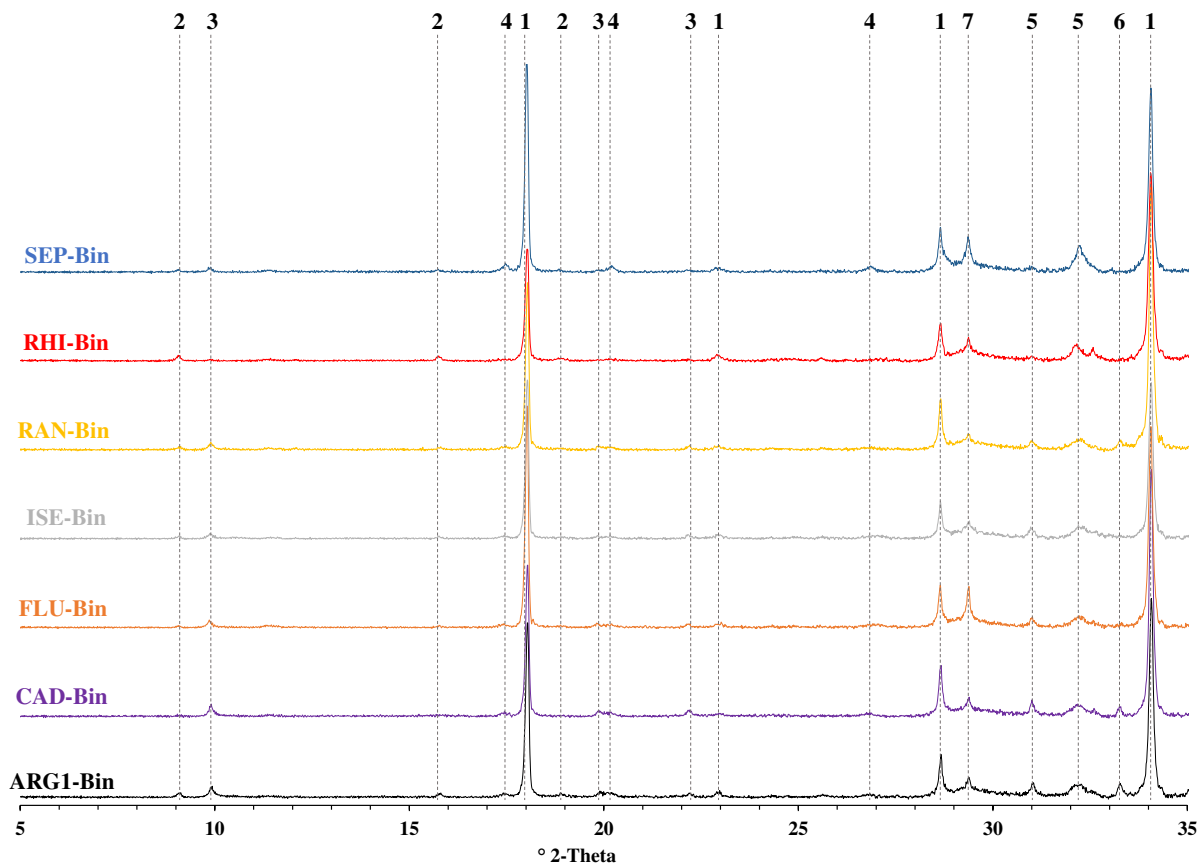


Figure 4-16 : Diffractogrammes RX des pâtes cimentaires après 28 jours de cure produites avec les clinkers binaires
 Nomenclature des phases cristallines : 1 : Portlandite ; 2 : Ettringite ; 3 : Monosulfoaluminate de calcium hydraté ; 4 : Katoite C_3AH_6 ; 5 : Silicates de calcium non hydratés ; 6 : Aluminates de calcium non hydratés ; 7 : Calcite

Bien que difficilement identifiable par DRX, l'hydrate majoritaire résultant de la réaction entre l'eau et les silicates de calcium anhydre est le silicate de calcium hydraté C-S-H. Les C-S-H sont généralement considérés comme une phase nanocristallisée. En d'autres termes, leur identification précise par des méthodologies de diffraction des rayons X est complexe sinon impossible [Taylor, 1990]. Toutefois, le caractère cristallin des autres espèces hydratées les rend bien identifiable. Cela est particulièrement vrai pour la portlandite CH, second produit de l'hydratation de C_2S et C_3S . L'intensité élevée des pics relatifs à cette espèce la rend discernable sans ambiguïté. D'autres espèces issues de l'hydratation peuvent être distinguées, en particulier l'ettringite (AF_t) et le monosulfoaluminate de calcium (AF_m). Du fait de l'apport conséquent d'aluminium au système chimique par les sédiments, SO_3 apporté par le gypse est souvent

limitant, d'où la conversion quasi systématique de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium. Cela se matérialise par la plus forte intensité du pic de réflexion localisé à $10^\circ 2\theta$ attribué à la phase AF_m comparativement à la réflexion (100) de l'ettringite autour de $9,2^\circ 2\theta$. Ce raisonnement est valable pour l'ensemble des ciments présentés, excepté le ciment RHI-Bin pour lequel la proportion en phase interstitielle est nettement moins importante. Par ailleurs, il peut être noté qu'une faible part de C_3A s'hydrate sans interaction avec SO_3 ce qui conduit à la formation d'une espèce hydratée mineure de type C-A-H, en l'occurrence la katoïte (hydrogrenat) de formule C_3AH_6 . Il s'agit de la forme stable des aluminates de calcium hydratés. La phase C_3AH_6 demeure relativement rare, voire inexistante, dans les matrices de ciment Portland traditionnelles. Afin de donner une explication à cette observation, il doit ici être rappelé que le gypsage a été arbitraire. Des sulfates en défaut peuvent conduire à une hydratation directe des cristaux de C_3A sous la forme de C_3AH_6 , sans formation d' AF_m ou d' AF_t . De plus, la cure à température assez élevée ($30^\circ C$) est également susceptible de jouer un rôle dans la formation de cet hydrate. Ajoutons par ailleurs que le pic vers $29,5^\circ 2\theta$ peut être associé à la présence de calcite issue de la carbonatation à l'air de CH lors des différentes manipulations.

Maintenant que l'identification des phases hydratées en présence a été effectuée, il est pertinent de s'intéresser aux espèces anhydres non encore hydratées présentes dans la matrice cimentaire. En ce qui concerne les silicates de calcium C_3S et C_2S , l'intensité des pics est, pour l'ensemble des échantillons, assez réduite démontrant une consommation de ces espèces pour former le gel C-S-H ainsi que la portlandite. Par ailleurs, cela permet de mettre en évidence que les silicates de calcium anhydres synthétisés en laboratoire ont une réactivité hydraulique malgré les particularités de polymorphisme mises en évidence précédemment. Par ailleurs, il apparaît intéressant de se pencher sur le cas de l'aluminate tricalcique. Pour les deux échantillons qui présentaient la forme cubique dans l'étude cristallographique des clinkers, à savoir ARG1-Bin et CAD-Bin, l'hydratation n'apparaît pas totale puisque le pic est encore visible. A l'inverse, les clinkers contenant majoritairement la forme orthorhombique à l'état non hydraté ne présentent plus de C_3A anhydre après 28 jours de cure, d'où une consommation avancée de cette espèce.

Points clés à retenir :

- Le remplacement à 100 % de l'apport silico-alumineux du cru cimentier conduit à une incorporation entre 25,8 et 34,8 % de sédiment de barrage selon la teneur en CaO.
- Les 7 clinkers binaires produits avec un sédiment de barrage comme unique apport Si-Al peuvent être qualifiés de Portland : présence des 4 phases classiques.
- Les clinkers binaires présentent néanmoins un certain nombre de spécificités en lien avec les caractéristiques des matières issues de dragage :
 - Granulométrie grossière et silice sous forme de quartz → Moindre combinaison de la chaux ;
 - Module silicique des sédiments souvent faible → Proportion élevée de phase interstitielle ;
 - Apport de Na par le feldspath albite → $C_2S-\alpha$ et C_3A prismatique ;
 - Apport de Mg par dolomite → C_3S-M_3 .
- Les phases générées sont réactives puisque les résistances à 28 jours sur pâtes cimentaires atteignent des valeurs équivalentes aux témoins malgré des montées en résistance différées aux courtes échéances : 2 et 7 jours.
- CAD est le sédiment particulièrement adapté à la valorisation dans le cru cimentier : taux de substitution élevé et clinker sans réelle spécificité.

II. Synthèse de clinkers « ternaires »

L'ensemble des résultats sur les clinkers dits « binaires », avec deux matières premières seulement dans le cru, ont été présentés dans la partie qui précède. Dans la suite du chapitre, une approche plus « industrielle » est décrite : les propriétés du cru sont affinées et les pourcentages de valorisation matière sont plus proches de ce qui se fait actuellement dans l'industrie.

A. Modalités de formulation des mélanges crus

a. Stratégie de formulation : paramètres cimentiers ciblés

Les matières premières utilisées dans cette seconde approche sont strictement identiques à celles utilisées dans l'approche binaire :

- Un calcaire commun à l'ensemble des crus (absence de biais sur l'apport principal en CaCO_3) ;
- Deux argiles de carrière : l'une, ARG1, présentant un module silicique faible et l'autre, ARG2, un module silicique élevé ;
- 7 sédiments de barrage.

Dans l'approche binaire, la combinaison de CaO, par l'intermédiaire du facteur de saturation en chaux, était le seul facteur ciblé pour les formulations. Le basculement vers un système ternaire avec deux apports silico-alumineux différents ouvre la voie vers le contrôle d'un second paramètre. La quantité de phase interstitielle et la difficulté de cuisson pour certains clinkers binaires ont été longuement discutées. Or, ces deux aspects peuvent être contrôlés par le module silicique. MS est donc choisi comme deuxième paramètre cible. MS et LSF sont donc respectivement ajustés à 2,4 et 97.

Les crus ternaires se présentent sous la forme suivante :

$$\text{CRU-Ter} = \text{Calcaire} + \frac{\text{ARGX} + \text{Sédiment}}{\text{Porteur silico-alumineux}}$$

Dans les stratégies de formulation des mélanges binaires, il avait été montré que les modules siliciques étaient supérieurs ou inférieurs à la valeur théoriquement optimale de 2,4. Or, cela est aussi le cas avec les argiles : le cru ARG1-Bin présente un module silicique plus faible que ce qui est couramment attendu alors que le cru ARG2-Bin est nettement plus difficile à cuire du fait d'un apport de silice conséquent. Ces deux matières pourront donc être utilisées pour ajuster les systèmes binaires calcaire-sédiments. Ainsi, pour les binaires avec sédiments dont les MS sont faibles, l'ARG2 sera utilisée en complément du sédiment afin de rehausser ce module. A l'inverse, pour le mélange binaire avec RHI, le MS élevé était un inconvénient et réduisait fortement l'aptitude à la cuisson. L'ajout de l'ARG1 alumineuse devrait permettre d'accroître la quantité de phase liquide et donc améliorer la cuisabilité. Les assemblages [ARGX + Sédiment] permettant d'atteindre la valeur cible de 2,4 sont représentés selon le diagramme de la figure 4-17 qui suit.

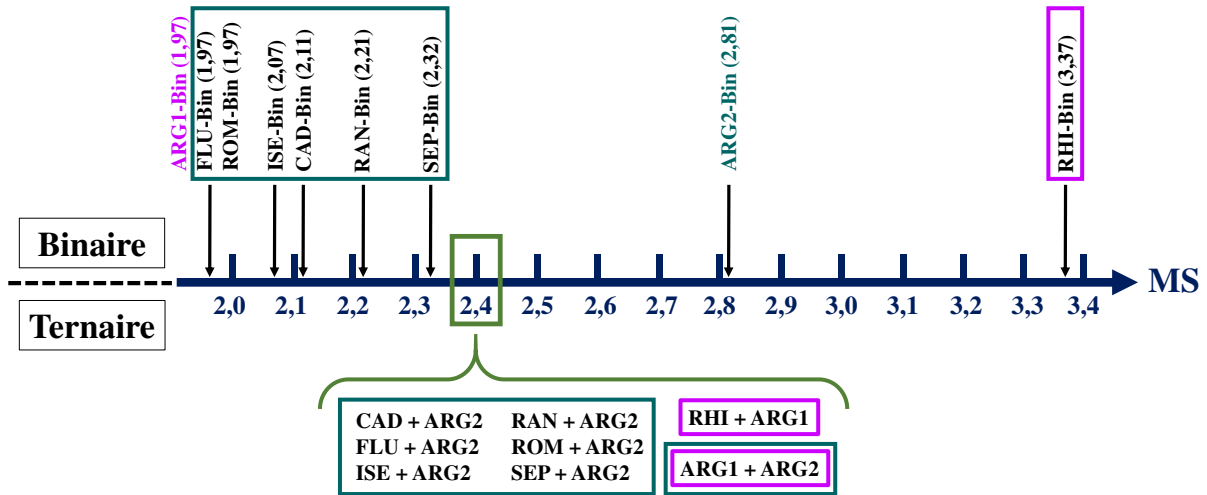


Figure 4-17 : Assemblages argile et sédiment dans la constitution des mélanges ternaires

De même, les deux argiles apparaissent comme complémentaires. Un cru, noté ARG-Ter, associant les deux ressources argileuses est également suggéré.

b. Composition des crus

i. Pourcentages massiques des différents constituants

Une fois les paramètres cimentiers cibles posés, il est possible, comme dans le cas des formulations binaires, de résoudre les systèmes d'équations afin de déterminer les pourcentages d'introduction de chacune des matières premières. Ils sont donnés dans le tableau 4-12.

Tableau 4-12 : Formulation des crus ternaires (% massiques)

Cru	Calcaire	Porteur silico-alumineux								
		ARG1	ARG2	CAD	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP
ARG-Ter	78,18	9,67	12,14	-	-	-	-	-	-	-
RHI-Ter	75,48	13,74	-	-	-	-	-	10,78	-	-
CAD-Ter	71,80	-	9,77	18,43	-	-	-	-	-	-
FLU-Ter	76,50	-	12,06	-	11,44	-	-	-	-	-
ISE-Ter	75,72	-	10,48	-	-	13,79	-	-	-	-
RAN-Ter	76,04	-	7,60	-	-	-	16,36	-	-	-
ROM-Ter	76,70	-	12,14	-	-	-	-	-	11,16	-
SEP-Ter	74,84	-	3,90	-	-	-	-	-	-	21,25

Les teneurs en sédiment varient entre 10,78 % (cru RHI-Ter) et 21,25 % pour SEP-Ter, le pourcentage de sédiment étant d'autant plus faible que le module silicique du binaire est distant du module silicique jugé optimum de 2,40. SEP-Bin ayant un module silicique de 2,32, le tamponnement par l'argile n°2 n'est pratiquement pas nécessaire d'où le pourcentage en argile n°2 inférieur à 4 %. Outre le réajustement du module silicique, un apport plus faible d'éléments mineurs (notamment Mg et Na) est attendu, éléments dont on a pu démontrer qu'ils induisaient un certain nombre d'effets sur le polymorphisme des phases du clinker. Du fait de l'apport de soufre par le gypse et la pyrite contenus dans les roches argileuses, le ratio MgO / SO₃ devrait diminuer, d'où un effet attendu sur le polymorphisme de l'alite. En définitive, si les mélanges binaires pouvaient être qualifiés « d'extrêmes » et permettaient la mise en évidence de l'effet de chaque sédiment sur le clinker, les clinkers ternaires ont vocation à avoir des caractéristiques proches les unes des autres grâce à l'atténuation de l'effet de l'introduction de sédiments par

les argiles de cimenterie. Enfin, notons que la ressource silico-alumineuse du cru témoin ARG-Ter est préparée en mélangeant dans des proportions proches de 50 / 50 l'argile n°1 et l'argile n°2.

ii. Modules cimentiers des clinkers théoriques

En se fondant sur les formulations ternaires précédemment développées, les modules cimentiers peuvent être calculés à partir des compositions élémentaires en oxyde de chaque constituant pondéré. Ils sont regroupés dans le tableau 4-13 suivant.

Tableau 4-13 : Modules cimentiers théoriques calculés à partir des formulations des crus ternaires

Cru	LSF (Théorique)	MS (Théorique)	AF (Théorique)
ARG-Ter	97,00	2,40	1,65
RHI-Ter	97,01	2,40	1,69
CAD-Ter	97,00	2,40	1,71
FLU-Ter	97,00	2,40	1,59
ISE-Ter	97,00	2,40	1,60
RAN-Ter	97,00	2,40	1,50
ROM-Ter	97,00	2,40	1,59
SEP-Ter	97,00	2,40	1,56

Comme explicité auparavant, LSF et MS sont contrôlés et des valeurs cibles respectivement de 97 et 2,40 sont visées. Le rapport A/F demeure le dernier des principaux modules cimentiers à ne pas être ajusté. Ainsi, le ratio A/F théorique évolue entre 1,50 et 1,71. Bien qu'il ne soit pas constant d'un clinker à l'autre, l'ajout d'une argile de carrière en complément de sédiment tend à uniformiser les mélanges. En effet, l'écart-type sur les rapports A/F des clinkers binaires était de 0,15 tandis qu'il est de 0,06 pour les mélanges ternaires, d'où une diminution de la dispersion des valeurs.

B. Caractérisation des clinkers « ternaires » anhydres

a. Teneur en chaux libre

Les teneurs en chaux libre des clinkers ternaires, ainsi que l'évolution par rapport aux binaires, sont exposées sous forme d'histogramme dans la figure 4-18 qui suit.

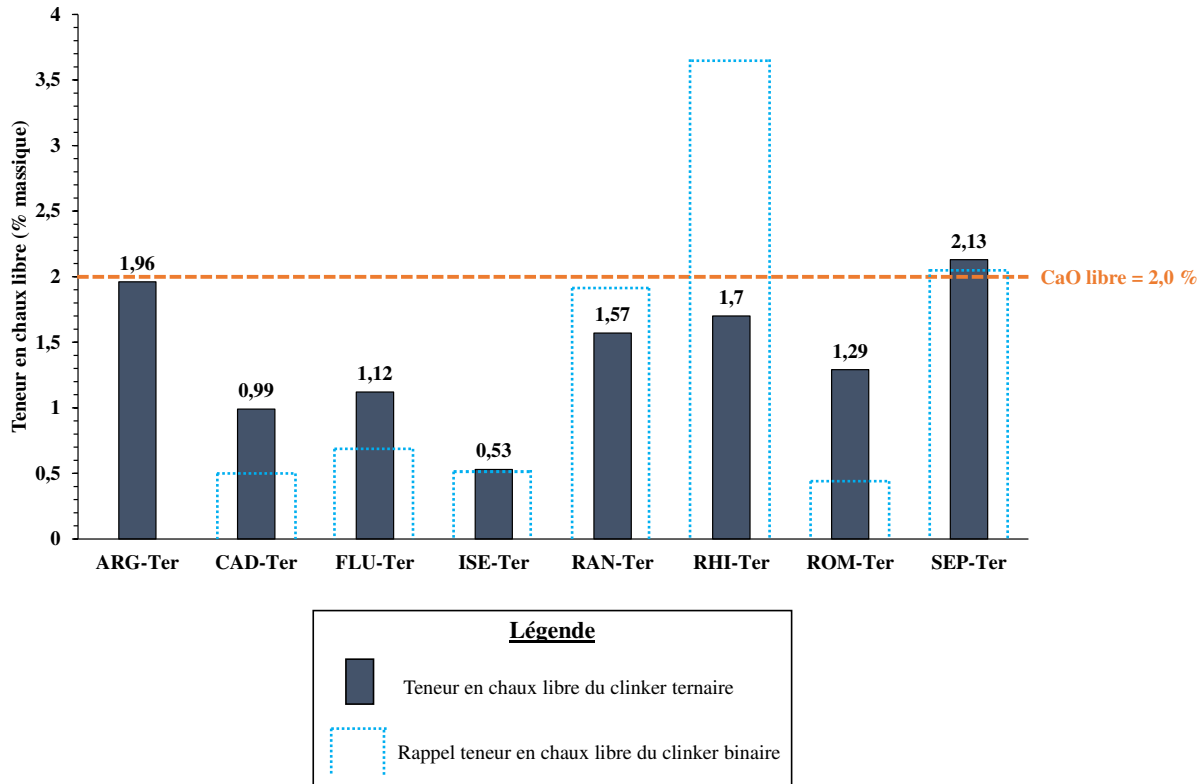


Figure 4-18 : Teneurs en chaux libre des clinkers ternaires et évolution par rapport aux crus binaires

Le premier commentaire qui peut être formulé au sujet des teneurs en chaux libre des clinkers ternaires est que la totalité respecte le critère de CaO libre maximale de 2,0, exception faite du clinker SEP-Ter dont le pourcentage massique en chaux libre est de 2,13. Dans un deuxième temps, les évolutions des valeurs entre le binaire et le ternaire correspondant sont pertinentes à étudier. Commençons par l'incorporation de sédiment RHI dans les crus. La présence de chaux non combinée en quantité importante avait été mise en exergue pour le clinker RHI-Bin. En diminuant le taux d'incorporation de RHI à 10,78 % et en ajoutant ARG1, une argile alumineuse « fondante » pour compléter l'apport silico-alumineux, la teneur en chaux libre est réduite de plus de 50 % et se situe désormais à un niveau satisfaisant. La granulométrie grossière de RHI ainsi que sa dominante siliceuse et quartzreuse, paramètres négatifs pour les réactions de clinkérisation, ont donc été corrigées par l'argile de cimenterie appropriée.

Pour l'ensemble des autres crus ternaires incorporant des sédiments, l'argile n°2 a été utilisée. Siliceuse et plus sableuse que l'argile n°1, elle était supposée rendre les mélanges plus difficiles à cuire en augmentant la proportion de SiO₂ par rapport à Al₂O₃. Les titrages après solubilisation partielle des clinkers ternaires démontrent en effet que, pour les binaires détenant les aptitudes à la cuisson les plus élevées (CAD-Bin, FLU-Bin, ISE-Bin et ROM-Bin), la concentration en chaux libre après basculement vers les crus ternaires augmente sensiblement tout en demeurant dans des gammes de valeurs satisfaisantes. Une quantité réduite de phase interstitielle au profit de silicates de calcium est donc attendue. Enfin, dans le cas de SEP-Ter et RAN-Ter, l'évolution de la teneur en chaux libre entre le binaire et le ternaire est moins marquée puisque l'on remplace un sédiment plus grossier que la moyenne par une argile également difficile à cuire.

b. Composition chimique des clinkers ternaires et minéralogie potentielle selon Bogue

Dans le tableau 4-14 ci-après, les compositions chimiques élémentaires mesurées sur les clinkers ternaires sont explicitées. Grâce à elles, les minéralogies potentielles sont calculées en

utilisant les formules de Bogue au sein desquelles la teneur en CaO est corrigée par le pourcentage massique de chaux libre obtenu par titrage de Schlöpfer-Bukowski.

Tableau 4-14 : Analyses chimiques élémentaires des clinkers ternaires et compositions minéralogiques potentielles selon les formules de Bogue

Clinker	ARG-Ter	CAD-Ter	FLU-Ter	ISE-Ter	RAN-Ter	RHI-Ter	ROM-Ter	SEP-Ter
SiO₂	20,40	21,14	20,61	21,78	21,12	20,94	20,74	20,95
Al₂O₃	5,40	5,73	5,86	5,64	5,85	6,01	5,62	5,54
Fe₂O₃	3,14	3,16	3,29	3,26	3,54	3,18	3,23	3,41
CaO	68,29	67,16	67,20	66,25	66,61	66,59	67,68	67,11
MgO	1,02	1,14	1,24	1,21	1,19	1,23	1,06	1,68
TiO₂	0,30	0,28	0,32	0,31	0,33	0,28	0,33	0,21
MnO	0,02	0,09	0,07	0,09	0,07	0,08	0,08	0,09
P₂O₅	0,10	0,09	0,08	0,11	0,13	0,09	0,11	0,12
SrO	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06
Na₂O	0,11	0,13	0,17	0,18	0,17	0,19	0,12	0,31
K₂O	0,42	0,36	0,43	0,38	0,40	0,55	0,35	0,20
SO₃	0,55	0,36	0,47	0,33	0,41	0,63	0,30	0,06
PF	0,18	0,26	0,16	0,32	0,10	0,14	0,30	0,23
Total	99,98	99,96	99,95	99,92	99,98	99,96	99,97	99,97
Compositions minéralogiques potentielles de Bogue								
C₃S	74,27	65,6	68,3	59,4	59,8	60,0	70,2	63,2
C₂S	2,52	11,1	7,6	17,6	15,4	14,8	6,5	12,4
C₃A	9,00	9,8	10,0	9,4	9,5	10,5	9,4	8,9
C₄AF	9,55	9,6	10,0	9,9	10,8	9,7	9,8	10,4

Les caractérisations chimiques démontrent que les compositions entre les différents clinkers tendent à s'uniformiser par l'apport d'une argile en complément de sédiment fin de barrage. Il peut en particulier être noté une augmentation de la teneur en SiO₂ pour l'ensemble des clinkers qui, en binaire, étaient préparés avec des argiles riches en aluminium. Le module silicique est ajusté grâce au passage en ternaire, ce qui se constate par les compositions minéralogiques potentielles de Bogue. La somme des deux phases cristallines interstitielles est quasi-constante entre les 8 clinkers (autour de 20 % en masse). Ainsi, les ratios entre phases silicatées et phases alumineuses sont stabilisés.

c. Minéralogie des clinkers ternaires

i. C₃S

- Identification du polymorphisme de C₃S pour les clinkers ternaires

Afin de décrire le polymorphisme de C₃S, les plages angulaires identiques aux clinkers binaires sont employées : [36,0 ; 38,0] et [55,5 ; 57,5] en °2θ. Ces régions sont représentées respectivement en figures 4-19 et 4-20.

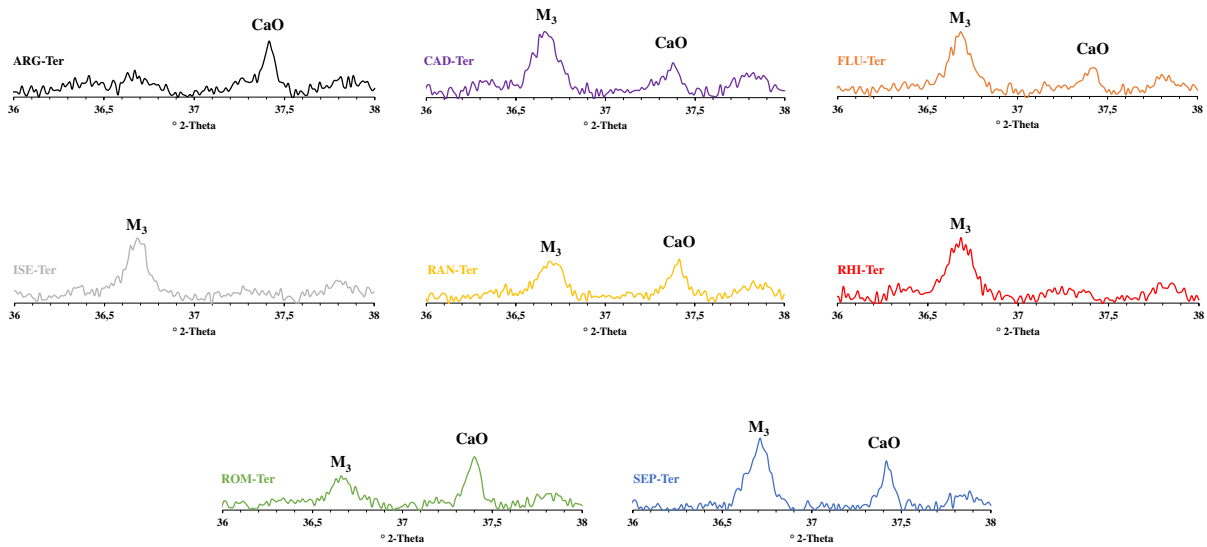


Figure 4-19 : Identification du polymorphe M_3 entre $36,0$ et $38,0$ $^{\circ}2\theta$ sur les clinkers ternaires

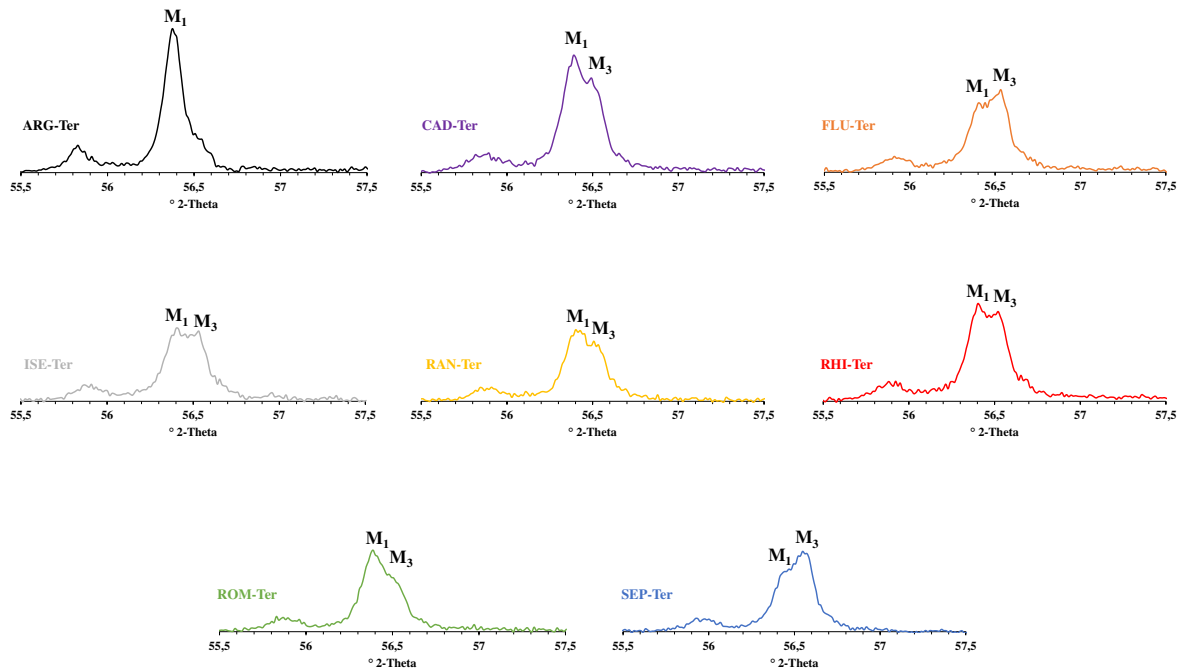


Figure 4-20 : Identification des polymorphes de l'alite entre $55,5$ et $57,5$ $^{\circ}2\theta$ sur les 8 clinkers ternaires

Les figures numérotées 4-19 et 4-20 appellent plusieurs commentaires. Premièrement, sur la figure 4-19, la présence (ou l'absence) du pic à $36,7$ $^{\circ}2\theta$, permet de discriminer les échantillons qui contiennent l'alite dans sa structure M_3 et ceux qui en sont dépourvus. En l'occurrence, seul l'échantillon témoin ARG-Ter préparé avec le calcaire de référence et les deux argiles ne présente pas ce polymorphe de l'alite. Tous les échantillons synthésés avec des sédiments détiennent du C_3S - M_3 , comme dans le cas des mélanges binaires. Toutefois, le point intéressant à observer entre les diffractogrammes binaires et ternaires est l'intensité dudit pic, pour des cycles de DRX identiques (bornes, pas et temps de pause). Le nombre de coups pour cette réflexion entre les clinkers binaires et ternaires est donné dans le tableau 4-15.

Tableau 4-15 : Intensité du pic M₃ à 36,7 °2θ (en nombre de coups)

Sédiment	CAD	FLU	ISE	RAN	ROM	SEP
Clinker-Bin	876	844	700	497	856	748
Clinker-Ter	520	512	515	327	270	568

L'intensité de ce pic relatif à M₃ diminue donc lors du passage du mélange binaire au mélange ternaire, alors que, parallèlement, les teneurs en C₃S sont généralement plus élevées dans les clinkers ternaires. Cela peut également être constaté en figure 4-20. Pour l'ensemble des clinkers produits avec des sédiments, lorsque le taux d'incorporation en sédiment est diminué (binaire vers ternaire), le pic relatif à M₁ tend à s'intensifier au détriment du pic M₃. D'après les diffractogrammes de la figure 4-20, M₃ reste en proportion importante relativement à M₁ essentiellement pour les clinkers FLU-Ter et SEP-Ter. Dans tous les cas de synthèse avec des sédiments en remplacement partiel des matières traditionnelles du cru, un mélange de polymorphes M₁ + M₃ est observé.

- Interprétation du polymorphisme de C₃S

Comme indiqué dans l'analyse des résultats de diffraction, les proportions en alite M₁ et M₃ sont principalement gouvernées par le ratio MgO/SO₃. Un graphique similaire à celui de la figure 4-5 est proposé en figure 4-21 de manière à replacer les compositions chimiques des clinkers préparés avec 3 composants différents en fonction des zones de prédominance de l'une ou/et l'autre des structures.

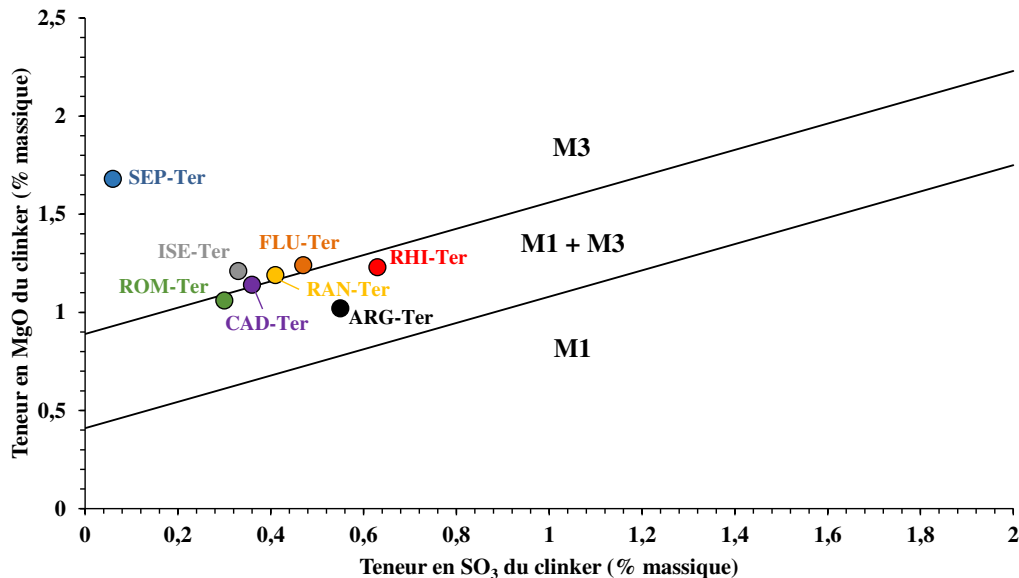


Figure 4-21 : Représentation graphique de la relation entre les teneurs en SO₃ et MgO des clinkers et les transformations polymorphiques de l'alite et localisation des clinkers ternaires produits en laboratoire

En ne tenant pas compte du point SEP-Ter, un resserrement des ratios MgO/SO₃ peut être observé entre les clinkers ternaires comparativement à la dispersion des clinkers binaires. L'apport en sédiments fins de barrage étant moindre, la teneur en oxyde de magnésium tend à se réduire au contraire de la concentration en SO₃. Les points représentatifs des clinkers CAD-Ter, FLU-Ter, ISE-Ter, RAN-Ter, RHI-Ter et ROM-Ter se sont fortement rapprochés de la zone de coexistence des polymorphes M₁ et M₃. Cela est bien corrélé avec les identifications effectuées sur les DRX. De même, la prédominance du polymorphe M₃ pour le clinker SEP-Ter identifiée en diffraction des rayons X est en bonne corrélation avec le diagramme de Maki et Goto. Enfin, au sujet du clinker ARG-Ter, la figure 4-21 suggérerait une fraction significative de polymorphe M₃ en complément de M₁. Toutefois la forme M₃ de l'alite n'a pu être identifiée en DRX. Précisons que le diagramme de Maki et Goto a été construit de manière empirique à

partir de l'observation microscopique de clinkers commerciaux. Plusieurs des clinkers qu'ils ont étudiés se situent ainsi en zone $[M_3+M_1]$ sans que toutefois le polymorphe M_3 n'ait pu être détecté, ce qui est identique au cas du clinker ARG-Ter.

ii. C_2S

- Identification du polymorphisme de C_2S pour les clinkers ternaires

En ce qui concerne les clinkers binaires, de la bélite dans sa forme haute température α avait été indexée sur les diffractogrammes des clinkers préparés avec un remplacement total de l'apport silico-alumineux par des sédiments. Identifications à présent sur les fenêtres angulaires analogues les polymorphes en présence pour les clinkers confectionnés avec trois matières premières.

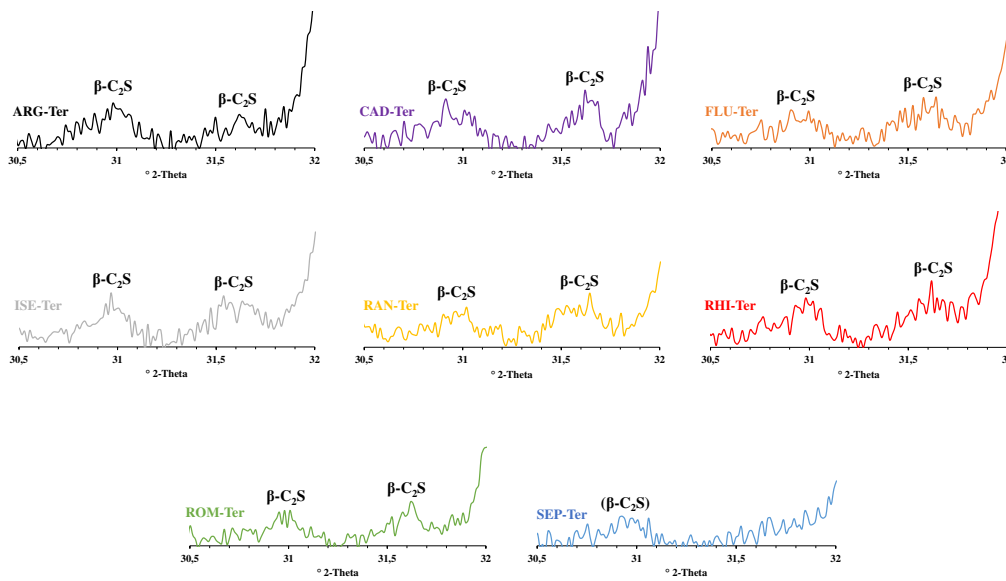


Figure 4-22 : Identification des polymorphes de C_2S sur les clinkers ternaires entre 30,5 et 32,0 ° 2θ

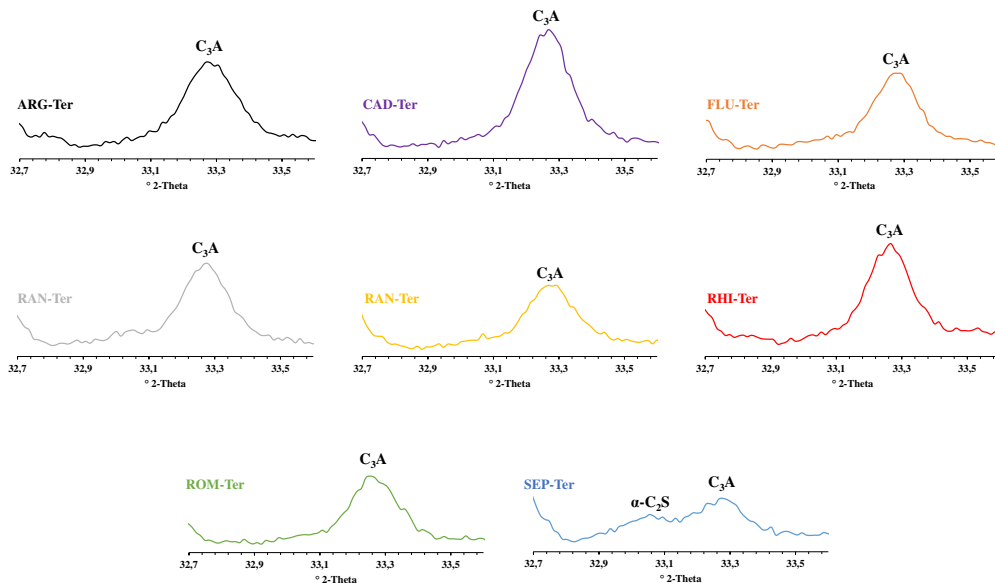


Figure 4-23 : Identification des polymorphes de C_2S sur les clinkers binaires entre 32,7 et 33,6 ° 2θ

L'identification des pics entre 30,5 et 32,0 °2θ sur la figure 4-22 démontre de manière marquée la présence de bélite-β pour l'ensemble des clinkers produits sauf SEP-Ter pour lequel l'identification de la seconde réflexion entre 31,5 et 32,0 °2θ est moins évidente. Comparativement aux diffractogrammes des clinkers binaires, la proportion de C₂S-β a donc augmenté. En revanche, du fait de la teneur en sédiment SEP maintenue à un niveau élevée, le tamponnement est moins important pour le clinker SEP-Ter. Des conclusions similaires peuvent être tirées de la figure 4-23. Le pic à 33,0 °2θ, caractéristique de la bélite-α, a complètement disparu pour les échantillons préparés avec les sédiments CAD, FLU, TER, ISE, RAN, RHI et ROM. Pour tous ces matériaux, la bélite est donc entièrement sous forme β. En revanche, il peut être nettement constaté que la réflexion à 33,0 °2θ est toujours visible pour le mélange avec SEP, bien qu'il soit ternaire. En d'autres termes, ce clinker détient les deux polymorphes : α et β. Un résumé des polymorphes de la bélite pour les clinkers ternaires est donné en tableau 4-16.

Tableau 4-16 : Synthèse de la polymorphie de C₂S pour les clinkers ternaires

Clinker	C ₂ S-β	C ₂ S-α
ARG-Ter	X	
CAD-Ter	X	
FLU-Ter	X	
ISE-Ter	X	
RAN-Ter	X	
RHI-Ter	X	
ROM-Ter	X	
SEP-Ter	X	X

(Intensité faible)

- Interprétation du polymorphisme de C₂S

La polymorphie de la bélite évolue de façon importante pour la plupart des clinkers synthétisés en utilisant des sédiments. En effet, la forme α de C₂S n'est plus identifiable pour les clinkers FLU-Ter, ISE-Ter, RAN-Ter, RHI-Ter et ROM-Ter alors qu'elle était parfaitement observable pour leurs équivalents binaires. A l'inverse, en ce qui concerne le clinker SEP-Ter, le polymorphe α apparaît toujours dominant malgré la diminution de la proportion en sédiment. La bélite-β est la forme la plus courante dans les clinkers Portland traditionnels. Une teneur suffisante en impuretés stabilise cette forme et garantit que le phénomène de « dusting », c'est-à-dire la transition vers la bélite-γ thermodynamiquement stable à température ambiante, n'ait pas lieu. L'influence de l'oxyde de sodium avait été mise en évidence pour les clinkers binaires dans la formation de bélite-α. En réduisant l'apport en sédiment, la teneur en Na₂O des clinkers tend à s'homogénéiser. Elle est comprise entre 0,11 et 0,19 % pour tous les clinkers, sauf SEP-Ter. Il peut donc être envisagé que la teneur en élément stabilisant sodium est désormais insuffisante pour observer le maintien de la phase α, i.e. la forme haute température, lors du refroidissement rapide du matériau. La diminution de la teneur en Na₂O par la réduction du taux d'incorporation en sédiments permet donc un « retour » à la forme la plus classique de la bélite, le polymorphe β. Pour l'échantillon SEP-Ter, la teneur en Na₂O demeure à un niveau assez haut, à savoir 0,31 %, ce qui explique la transition encore limitée vers β.

iii. C₃A

- Identification du polymorphisme de C₃A pour les clinkers ternaires

Comme pour les clinkers binaires, la question du polymorphisme de C₃A est traitée à l'aide de la fenêtre angulaire représentée en figure 4-24.

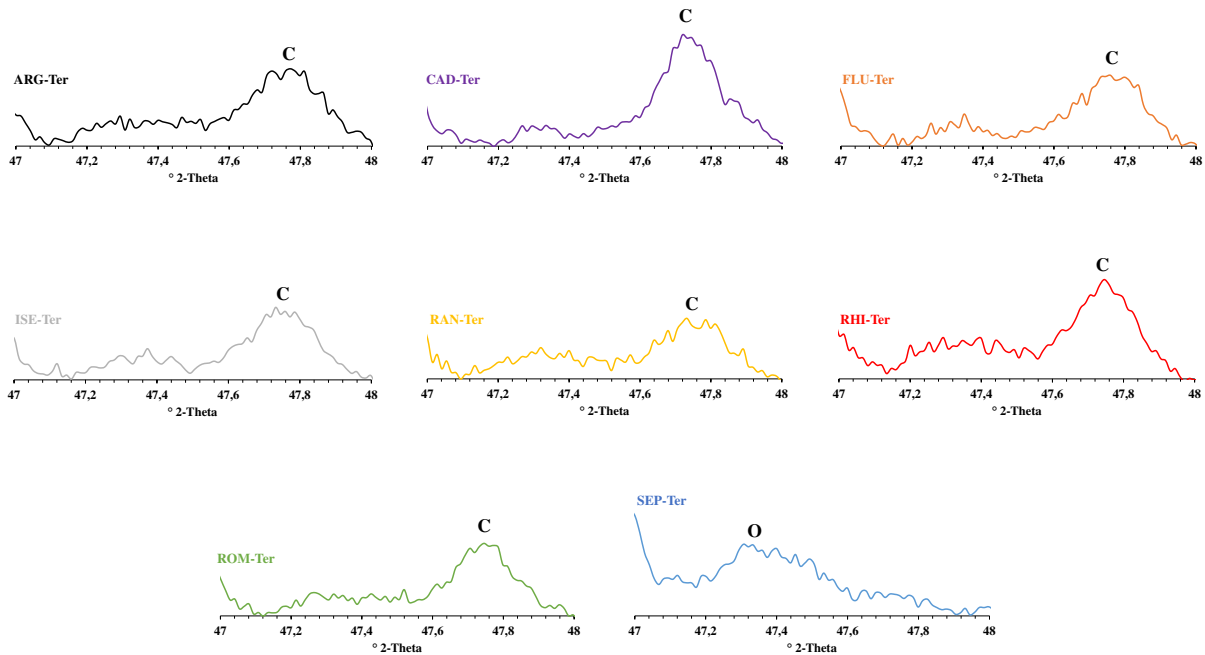


Figure 4-24 : Identification des polymorphes de C₃A sur les clinkers de laboratoire ternaires entre 47,0 et 48,0 °2θ

Par analogie avec les identifications conduites sur la bélite, deux schémas différents sont observés :

- D'une part le clinker SEP-Ter qui présente exclusivement le C₃A en système cristallin orthorhombique ;
- D'autre part, les 7 autres clinkers pour lesquels la forme cubique, industriellement la plus courante, apparaît largement majoritaire.

Comparativement aux clinkers binaires préparés avec des sédiments, seul SEP, dont le pourcentage d'introduction a peu varié entre les deux stratégies ne voit pas de modification du polymorphisme de C₃A entre l'une et l'autre des stratégies de formulation.

• Interprétation du polymorphisme de C₃A

La proportion d'inclusions de sodium dans la structure de C₃A a été précédemment citée comme paramètre influençant majoritairement le caractère cubique ou orthorhombique. Il apparaît donc de nouveau pertinent de calculer la teneur en Na₂O de la phase C₃A, en faisant l'approximation que la totalité de l'oxyde de sodium est localisée dans l'aluminate tricalcique. Les résultats sont présentés au sein du tableau 4-17, auxquels sont apposés les systèmes cristallins théoriques de C₃A tel qu'anticipés par Kurdowski [2014].

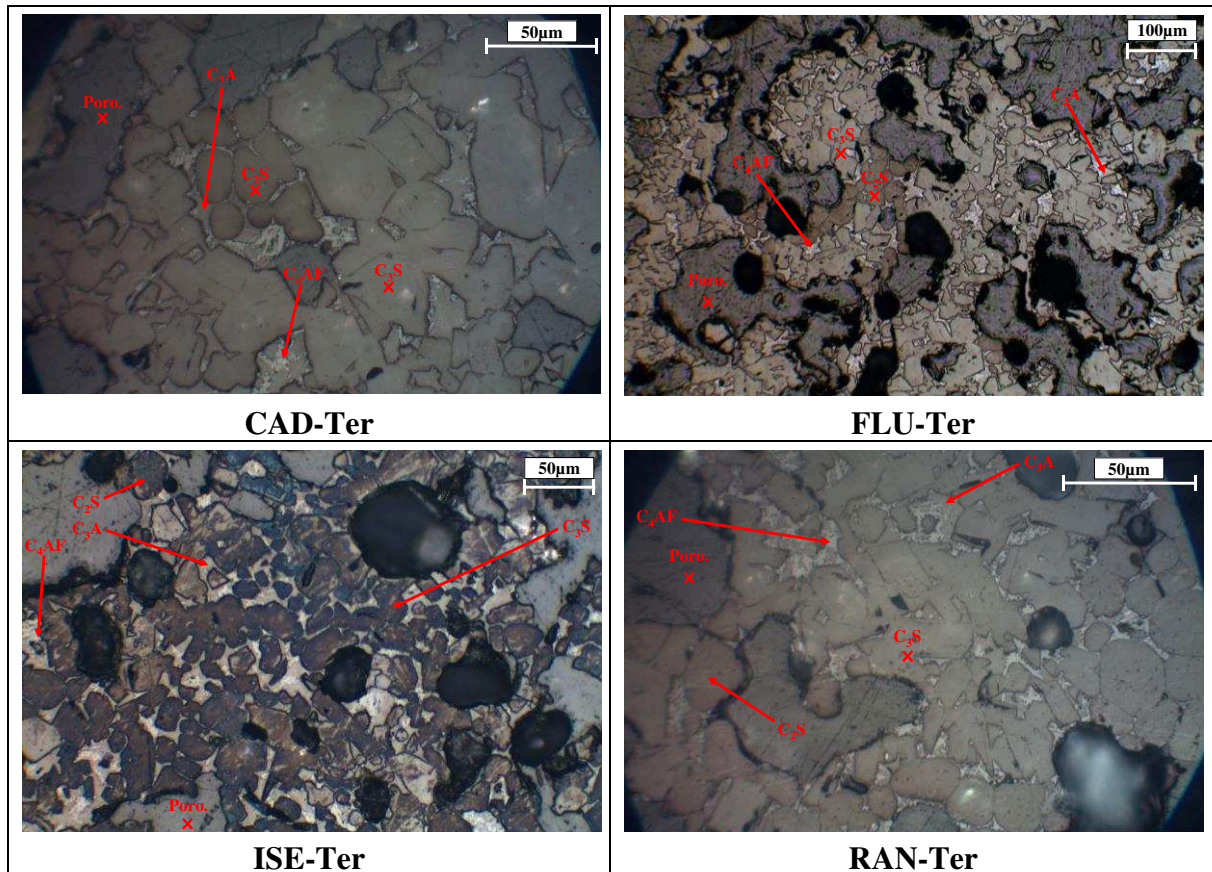
Tableau 4-17 : Teneur en Na₂O de la phase C₃A des clinkers ternaires et structure théorique de l'aluminate tricalciques

Clinker	% Na ₂ O Clinker	% C ₃ A (Bogue)	% Na ₂ O (rapporté à la teneur en C ₃ A)	Système cristallin théorique de C ₃ A
ARG-Ter				Cubique
CAD-Ter	0,13	9,8	1,29	Cubique
FLU-Ter	0,17	10,0	1,70	Cubique
ISE-Ter	0,18	9,4	1,69	Cubique
RAN-Ter	0,17	9,5	1,62	Cubique
RHI-Ter	0,19	10,5	2,00	Cubique + Orthorhombique
ROM-Ter	0,12	9,4	1,13	Cubique
SEP-Ter	0,31	8,9	2,76	Cubique + Orthorhombique

En accord avec les données de la bibliographie sur le polymorphisme de C_3A , l'expérience a démontré que la diminution de la teneur en sédiments de barrage riches en sodium dans le cru au profit d'une matière argileuse plus pauvre en Na_2O conduit à un aluminat tricalcique 100 % cubique pour les matières CAD, FLU, ISE, RAN et ROM. En ce qui concerne RHI-Ter, la valeur de 2,00 % de sodium dans la phase C_3A est proche de la limite de 1,90 % fixée par Kurdowski pour l'apparition de la phase orthorhombique. La diffraction des rayons X n'a toutefois pas permis de mettre clairement en évidence la présence de C_3A prismatique. Enfin, pour SEP-Ter, les pics relatifs à l'aluminat tricalcique cubique devraient être visibles selon l'échelle établie par Kurdowski. Ce n'est toutefois pas le cas. Comme pour le clinker binaire, l'hypothèse d'une stabilisation par un autre élément étranger peut être formulée. Entre 26,18 % et 21,25 % d'introduction de sédiment SEP, la différence n'est pas suffisante pour atténuer les effets de l'incorporation de ce matériau dans le cru, ce qui était également valable pour la bélite.

d. Observations microscopiques des clinkers

Les observations par microscopie optique des sections polies de clinkers ternaires en lumière réfléchie sont exposées en figure 4-25. Des micrographies complémentaires sont fournies en annexe 2 au présent manuscrit.



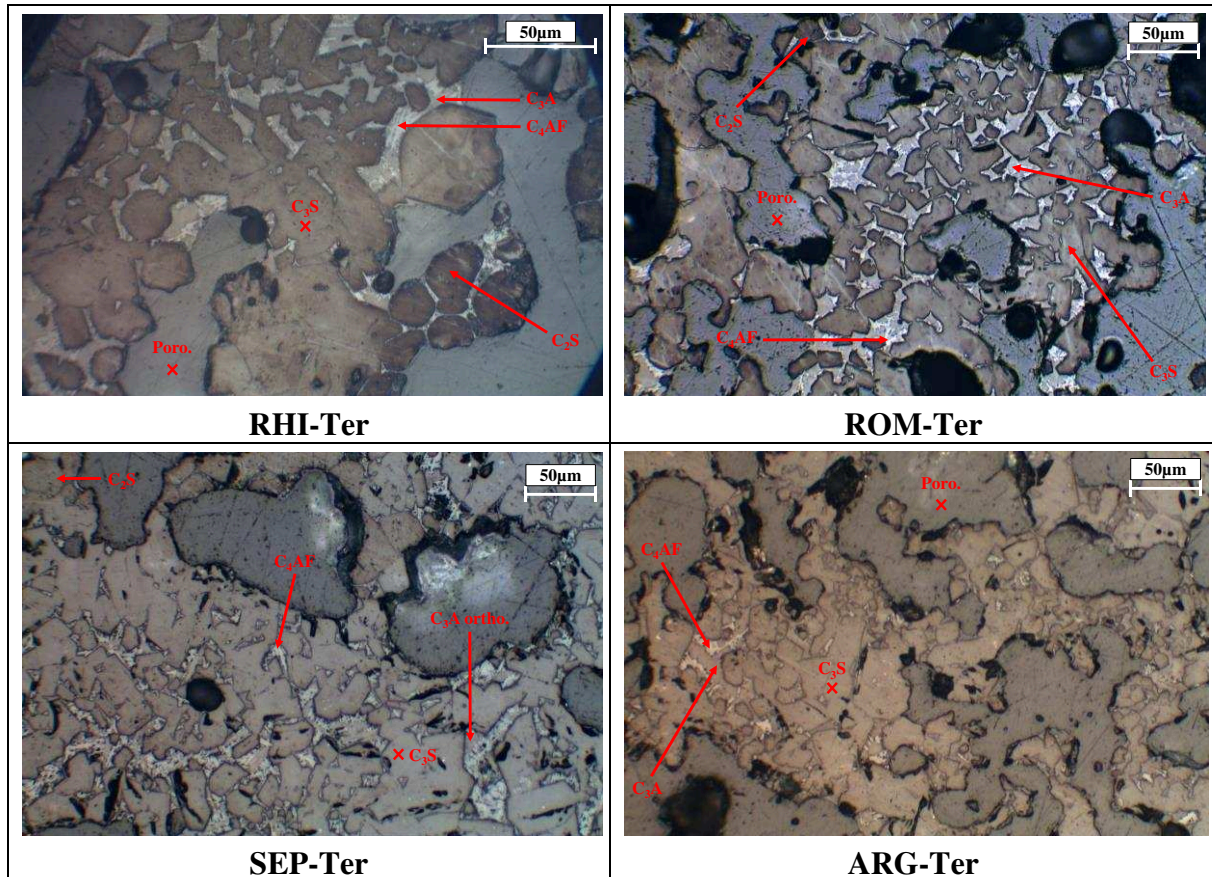


Figure 4-25 : Observations de clinkers ternaires en microscopie optique sur sections polies

Les observations en lumière réfléchie démontrent, comme pour les clinkers préparés avec seulement deux constituants, la présence des quatre phases cristallines typiques du clinker. De plus, les faciès tendent à « s'homogénéiser » entre les clinkers. Les proportions de phase interstitielle, désormais contrôlées par le module silicique, sont assez semblables d'un clinker à l'autre. Leur composition est toutefois encore variable étant donné que le ratio Al_2O_3/Fe_2O_3 n'a pas été ajusté lors de l'étape de formulation des crus. C'est pourquoi les clinkers RAN-Ter et SEP-Ter présentent des phases interstitielles assez claires du fait de la richesse en C_4AF au contraire de la phase interstitielle de CAD-Ter qui est plus sombre en raison de la teneur en C_3A . Toutefois, malgré l'absence d'optimisation du rapport A/F, la composition des phases interstitielles apparaît plus homogène que dans la stratégie binaire. Pour poursuivre sur la thématique de la phase interstitielle, les C_3A prismatiques ne sont plus identifiables pour tous les clinkers binaires qui en possédaient lorsque les crus étaient préparés avec deux constituants seulement. De nouveau, une seule exception notable est SEP-Ter, clinker pour lequel des cristaux de C_3A orthorhombiques sont identifiables au microscope optique en confirmation des essais de diffraction des rayons X.

En ce qui concerne les cristaux de C_3S , pour la plupart des clinkers, une coexistence entre des cristaux larges ($> 50 \mu m$) et des cristaux de tailles plus réduites (autour de $20 \mu m$) peut être observée. Les cristaux de grande taille résultent généralement d'une coalescence et d'un regroupement de cristaux de petite taille. Les arêtes du polygone ne sont pas particulièrement bien marquées et peuvent contenir des inclusions de C_2S . Cela est caractéristique de l'ajout d'un constituant siliceux difficile à cuire [Campbell, 1999], en l'occurrence, l'argile n°2. Cet aspect irrégulier des cristaux d'alite peut également être un marqueur du polymorphe M_1 de l'alite. Au contraire, des petits cristaux assez bien individualisés et aux contours nets (caractère

xénomorphe) peuvent être observés, notamment sur la micrographie relative à ROM-Ter. Ce faciès correspond plutôt au polymorphe M_3 de l'alite.

Points clés à retenir :

- L'ajustement simultané du LSF et du module silicique conduit à des taux d'incorporation de sédiments entre 10,8 et 21,3 % massique.
- Le choix de l'argile dépend de la volonté de rehausser ou, à l'inverse, réduire le module silicique.
- Spécificités des clinkers réduites avec un retour aux formes classiques de la bélite et de C_3A , respectivement bêta et cubique et la présence en mélange de C_3S-M_1 et M_3 .
- Diminution de la teneur en éléments mineurs dans le cru.
- Valable pour tous les clinkers sauf SEP-Ter avec 21,3 % massique de sédiment.
- Synthèse de clinker avec les caractéristiques souhaitées en conservant des pourcentages d'introduction relativement élevés, entre 10 et 18 %.

III. Résultats des essais avancés

L'ensemble des sédiments ont été étudiés dans les sections (I) et (II) du présent chapitre. L'ultime étape des travaux de recherche, avec changement d'échelle (mortier), s'est concentrée sur une seule ressource sédimentaire et une formulation unique. Le choix s'est porté sur le sédiment FLU, du fait des enjeux industriels liés à l'exploitation de cette retenue et de la disponibilité de ce matériau pour effectuer, par la suite, des essais à l'échelle du pilote industriel. La formulation FLU-Ter a été préférée à FLU-Bin pour plusieurs raisons : d'une part, les caractéristiques du clinker, en particulier le pourcentage massique en chacune des phases, apparaissaient meilleures avec la formulation ternaire et, d'autre part, un mélange ternaire avec 11,5 % de substitution par des matières premières alternatives semble plus proche de ce qui se fait actuellement en industrie cimentière.

Dans cette section (III), sont successivement détaillés les résultats des essais avancés pour le ciment FLU-Ter :

- Demande en eau et temps de prise ;
- Essais mécaniques sur mortier ;
- Chaleur générée lors de l'hydratation ;
- Variations dimensionnelles lors du séchage en conditions contrôlées.

A. Demande en eau et temps de prise

La demande en eau des deux ciments, à savoir FLU-Ter et le CEM I industriel, est déterminée à partir du rapport eau/ciment nécessaire pour atteindre la consistance normalisée d'une pâte cimentaire. Cela se fait grâce à une sonde de consistance appropriée, montée sur un appareil Vicat manuel. Les rapports E/C conduisant à des pâtes de consistance équivalente sont répertoriés dans le tableau 4-18.

Tableau 4-18 : Rapports Eau/Ciment à consistance équivalente du ciment FLU-Ter et du ciment Portland témoin

Témoin CEM I	FLU-Ter
0,260	< 0,245

Étant donné les quantités de matière disponible, notamment pour FLU-Ter, seulement deux essais étaient possibles pour l'évaluation du rapport E/C à consistance équivalente. En ce qui concerne le ciment témoin, la pénétration de la sonde pour une pâte produite avec un rapport E/C de 0,260 correspond exactement à la consistance normalisée. En revanche, pour le ciment

FLU-Ter, la distance sonde-plaque de base est de 1 mm pour un rapport E/C de 0,245 lors du deuxième essai contre 6 mm comme attendu par la norme NF EN 196-3. En conséquence, il ne s'agit que d'une valeur approchée du rapport E/C pour consistance équivalente. Bien que les deux ciments présentent des demandes en eau du même ordre de grandeur, elle est légèrement plus faible pour le ciment FLU-Ter. Selon Zhang [2011], la consistance standard se situe généralement à des rapports E/C compris entre 0,24 et 0,30. Les deux ciments de l'étude, que sont FLU-Ter et le CEM I issu de l'industrie, ont donc des demandes en eau assez réduites comparativement à cette fourchette.

Sur ces deux pâtes cimentaires, les mesures des temps de prise Vicat ont été effectués selon la norme NF EN 196-3. Les temps de début et fin de prise sont résumés dans la figure 4-26.

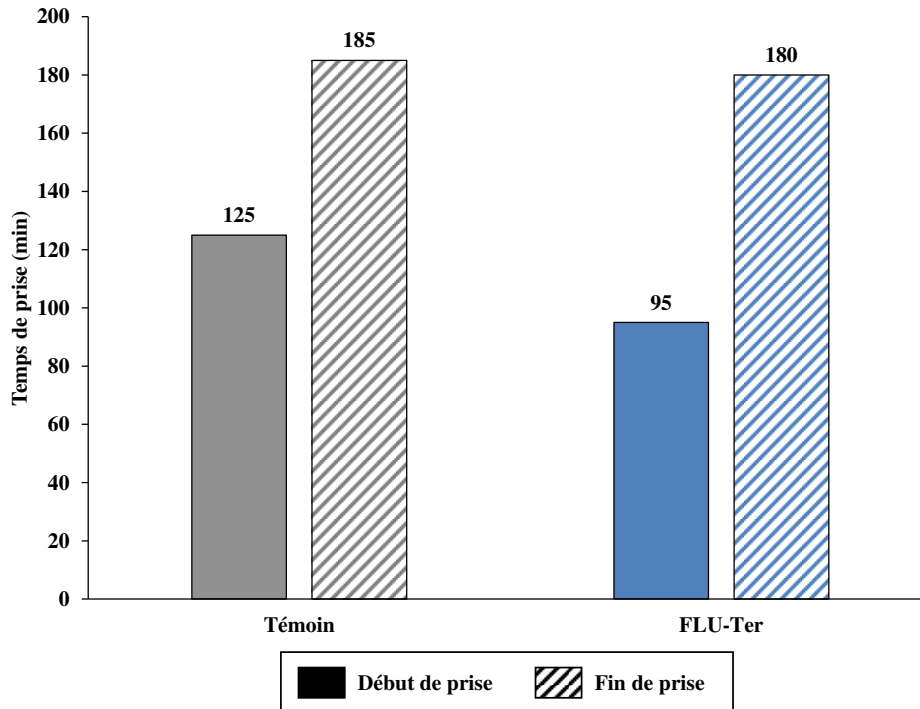


Figure 4-26 : Temps de début et fin de prise Vicat du ciment FLU-Ter et du ciment Portland témoïn

Le temps de début de prise est significativement plus court pour le ciment de laboratoire FLU-Ter. Il est de 95 min pour FLU-Ter et de 125 min pour le ciment témoïn, soit 30 minutes plus tard. D'après la norme NF EN 197-1, un ciment de classe 52,5 doit présenter un temps de prise supérieur ou égal à 45 min. Ce critère est validé pour les deux ciments pris en compte. En revanche, les temps de fin de prise de 180 et 185 minutes respectivement pour FLU-Ter et pour le témoïn sont sensiblement identiques. Il est préférable que le temps de fin de prise n'aille pas au-delà de 10 heures, soit 600 minutes [Siddiqi, 2012]. Cette condition est remplie pour l'un et l'autre des ciments. Ces temps de fin de prise autour de 3 heures assurent un durcissement et un gain rapide en résistance, en particulier pour le ciment FLU-Ter de laboratoire, comme cela a été constaté avec les essais mécaniques sur mortier. Étant donné que le gypsage du ciment s'est fait de manière identique (co-broyage et pourcentage massique en SO₃ similaire), ce paramètre ne peut expliquer la différence de temps de début de prise observé entre le ciment préparé avec les sédiments FLU. Les teneurs en gypse étant appropriées, le début de prise est corrélé avec la période d'accélération et la formation de quantités conséquentes de C-S-H et de portlandite à partir d'alite jusqu'à ce que les entités individuelles viennent à coalescer (point de cohésion) [Taylor, 1990 ; Kurdowski, 2014]. Par ailleurs, ajoutons que la teneur potentielle en C₃A pour le clinker de laboratoire s'élève à 10 % contre 7 % massique pour le clinker industriel. D'un point de vue de la stratégie de gypsage, la teneur en gypse aurait également pu être ajustée

selon la concentration en C_3A de chacun des clinkers. Cette différence sur le pourcentage massique en C_3A peut être une explication au temps de début de prise plus court pour FLU-Ter comparativement au témoin.

B. Résistances mécaniques

Les résultats des essais mécaniques sur mortier sont expliqués dans cette section. La figure 4-27 permet de rendre compte de l'aspect des éprouvettes prismatiques produites avec le ciment alternatif FLU-Ter. La photographie est prise à $t = 24$ h, c'est-à-dire lors du démoulage des prismes.

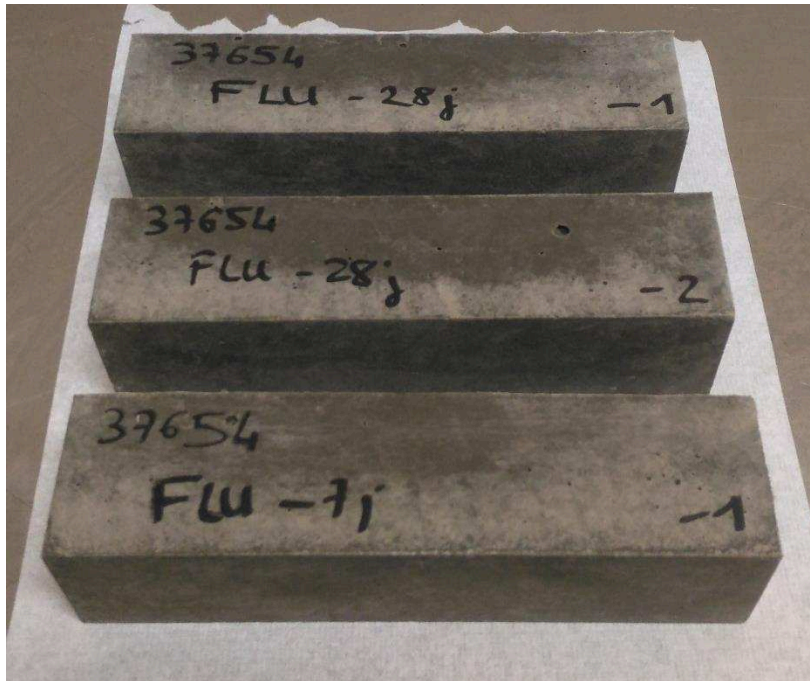


Figure 4-27 : Eprouvettes prismatiques 4x4x16 cm de mortier FLU-Ter destinées aux essais mécaniques

Dans un premier temps, les résistances obtenues lors des essais en flexion 3 points sont représentées en figure 4-28, tandis que les données chiffrées sont fournies au sein du tableau 4-19. Compte tenu du nombre limité de prismes de mortier par échéance, les barres d'erreur ne sont pas mentionnées sur la figure 4-28.

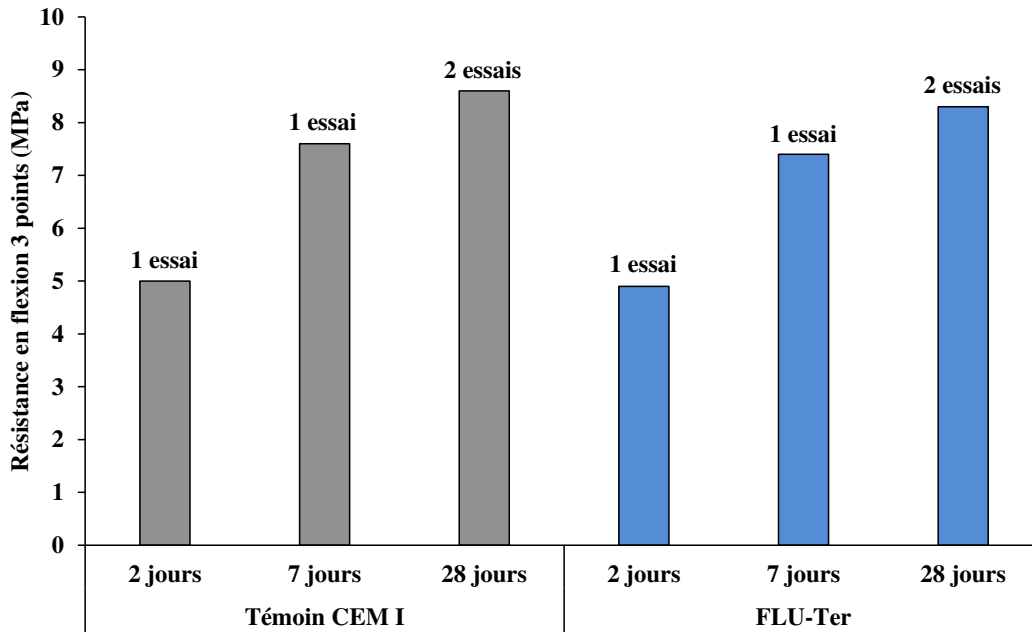


Figure 4-28 : Histogramme représentant les résistances en flexion 3 points du mortier préparé avec le ciment FLU-Ter aux échéances 2, 7 et 28 jours et comparaison au mortier témoin CEM I

Tableau 4-19 : Résistances en flexion aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers FLU-Ter et témoin

Echéance (jours)	Résistance en flexion (MPa)	
	Témoin CEM I	FLU-Ter
2	5,0	4,9
7	7,6	7,4
28	8,6	8,3

Les éprouvettes de mortier 4x4x16 cm avec le ciment de laboratoire FLU-Ter après 28 jours de cure en eau à 20 °C présentent une résistance en flexion de 8,3 MPa. La résistance relative par rapport au ciment Portland témoin CEM I 52,5 est de 97 %. A tous les temps de cure considérés, cette valeur de résistance relative est comprise entre 97 et 98 %. En d'autres termes, les résistances en flexion sont sensiblement identiques entre le ciment incorporant des sédiments dans le cru et le ciment CEM I industriel.

A présent, les résultats obtenus en compression uniaxiale sur les demi-prismes de l'éprouvette de mortier normalisée sont représentés sous forme d'histogramme en figure 4-29 et en fonction du temps avec la figure 4-30. De plus, les valeurs de contrainte à la rupture sont synthétisées dans le tableau 4-20.

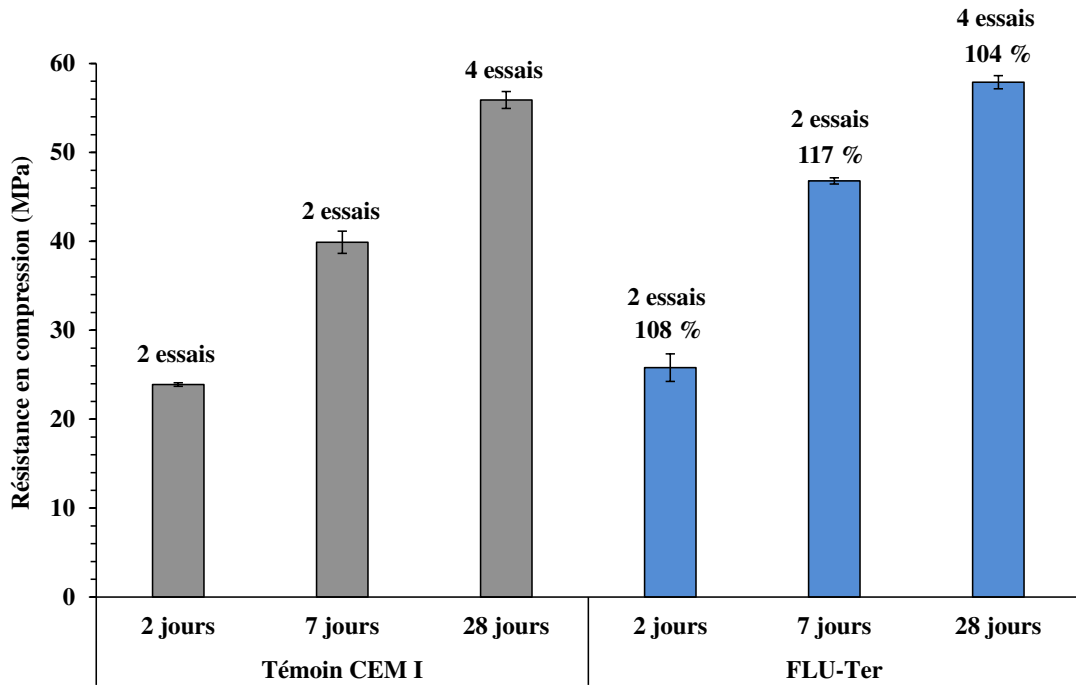


Figure 4-29 : Histogramme représentant les résistances en compression uniaxiale du mortier préparé avec le ciment FLU-Ter aux échéances 2, 7 et 28 jours et comparaison au mortier témoin CEM I

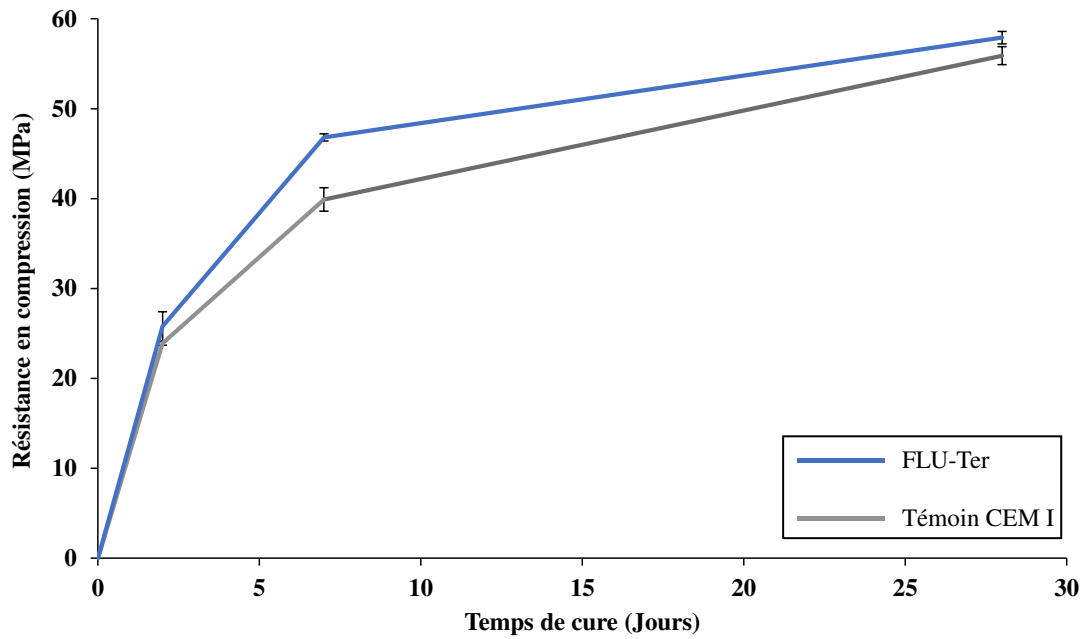


Figure 4-30 : Représentation graphique de l'évolution de la résistance en compression uniaxiale du mortier préparé avec le ciment FLU-Ter en fonction du temps et comparaison au mortier témoin CEM I

Tableau 4-20 : Résistances en compression aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers FLU-Ter et témoin CEM I

Echéance (jours)	Résistance en compression (MPa)	
	Témoin CEM I	FLU-Ter
2	23,9	25,8
7	39,9	46,8
28	55,9	57,9

Après 28 jours de cure, le mortier fabriqué selon un protocole normalisé à partir du ciment FLU-Ter présente une valeur moyenne de résistance en compression de 57,9 MPa. Cette valeur étant supérieure à 52,5 MPa, le ciment produit en incorporant à hauteur de 11,44 % en masse de sédiment FLU dans le cru satisfait largement aux exigences de résistance à 28 jours d'un ciment CEM I 52,5 selon la norme NF EN 197-1. Après 2 jours de cure, la résistance en compression est comprise entre 20 et 30 MPa. Le ciment Portland incorporant une matière alternative de barrage doit donc être considéré comme un ciment CEM I 52,5 N (résistance à court terme ordinaire). Le ciment Portland industriel comparatif appartient à cette même classe de résistance. Toutefois, il peut être observé que les contraintes à la rupture sont moindres pour le ciment témoin comparativement au ciment FLU-Ter et ce, à toutes les échéances. Les résistances relatives par rapport au témoin CEM I sont en effet de 108, 117 et 104 %, après respectivement 2, 7 et 28 jours de cure. Le ciment FLU-Ter apparaît donc plus réactif que le témoin au jeune âge (première semaine de cure). La différence de résistance devient ensuite moins prononcée à plus longue échéance (28 jours). Étant donné que les modalités de gypage ont été identiques pour l'un et l'autre des ciments Portland et que les surfaces Blaine atteintes lors du broyage sont également similaires, les performances mécaniques meilleures pour FLU-Ter par rapport au témoin peuvent directement être attribuées à la réactivité des phases du clinker. Notons que, d'un point de vue des essais complémentaires, il aurait pu être intéressant d'observer le clinker témoin (taille des cristaux de silicates de calcium) et de conduire des essais de calorimétrie sur matrices cimentaires, afin d'identifier les quantités d'hydrates formés à chaque échéance. En résumé, le ciment synthétisé en laboratoire avec une utilisation partielle du sédiment FLU dans le cru présente des performances tout à fait conformes à un ciment Portland industriel avec une réactivité assez prononcée pendant la première semaine de cure. Cela est bien corrélé avec les temps de prise relativement courts et laisse présager d'un dégagement de chaleur assez marqué en calorimétrie semi-adiabatique.

C. Chaleur d'hydratation

Les chaleurs générées par l'hydratation du mortier témoin et du mortier FLU-Ter sont suivies en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant. Les cumuls de chaleur sont représentés en fonction du temps en figure 4-31 tandis que les échauffements des éprouvettes de mortier sont donnés en figure 4-32.

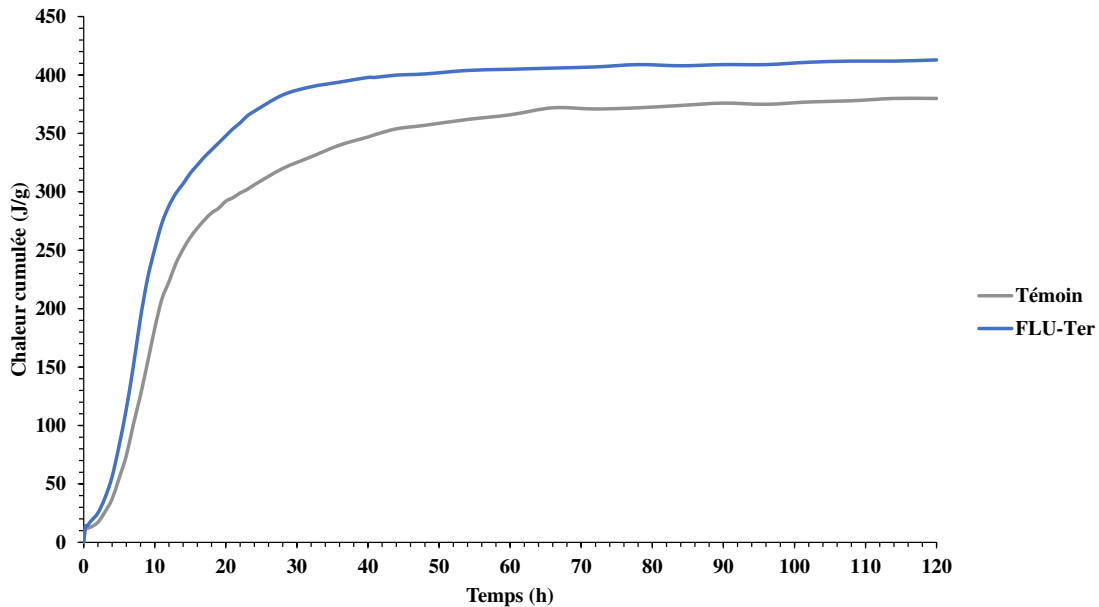


Figure 4-31 : Chaleurs cumulées générées lors de l'hydratation de mortiers normalisés produits avec le ciment FLU-Ter et le ciment Portland témoin

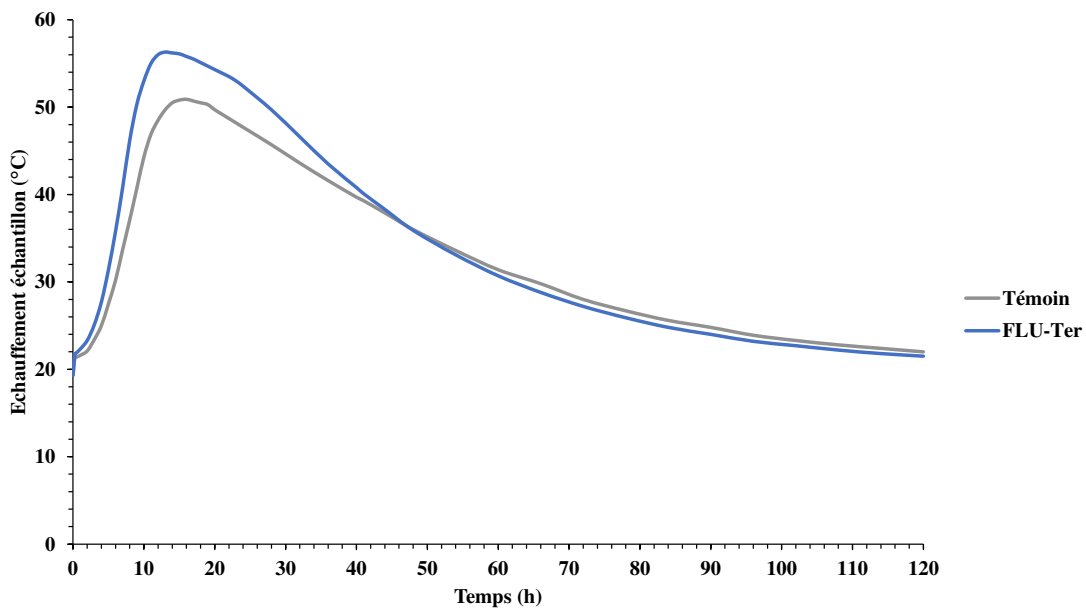


Figure 4-32 : Échauffement des mortiers FLU-Ter et du mortier témoin en fonction du temps

Après 5 jours de conservation en enceinte quasi-adiabatique, la chaleur d'hydratation totale générée par le mortier FLU-Ter est de 413 J/g contre 380 J/g pour le témoin. Le dégagement de chaleur d'un ciment, suivant son type (présence d'addition) et ses propriétés chimiques et minéralogiques, est compris entre 200 et 500 J/g. Les deux ciments en présence se situent donc plutôt dans la fourchette haute. D'après les chaleurs d'hydratation des 4 constituants minéralogiques du clinker, la quantité totale de chaleur générée sera d'autant plus importante que les teneurs en C_3A (1000 à 1200 J/g) et, dans une moindre mesure, en C_3S (500 à 525 J/g) seront conséquentes [Acker, 1998]. A titre de comparaison, Kurdowski [2014] présente la chaleur d'hydratation d'un ciment CEM I 52,5 N polonais à diverses échéances. Après 24 h, la chaleur générée est de 329 J/g et à $t = 72h$, elle est de 378 J/g. Le ciment FLU-Ter, aux mêmes échéances, a généré 369 et 407 J/g. Les phases minérales synthétisées sont donc très réactives et leur hydratation apparaît particulièrement exothermique. De plus, la présence d'une phase

C₃A en quantité plus importante pour le ciment FLU-Ter est une explication aux différences observées du point de vue de la chaleur générée.

La figure 4-32 confirme que l'élévation de température est plus importante pour le ciment FLU-Ter par rapport au ciment témoin. Les températures maximales atteintes par les mortiers intégrant le ciment FLU-Ter synthétisé en laboratoire et le ciment industriel sont respectivement de 56,3 °C et de 50,9 °C. Outre cette différence dans l'amplitude de l'augmentation de température, un décalage dans le temps peut également être observé : le maximum de température est atteint après 16 h pour le ciment industriel et 13 h pour le ciment de laboratoire. Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur le temps de prise Vicat ainsi que sur le durcissement et l'accroissement rapide des résistances mécaniques du ciment FLU-Ter.

D. Variations dimensionnelles

Les résultats des essais de retrait sur mortiers, conduits selon les exigences de la norme NF P 15-433 [AFNOR, 1994a], sont exposés dans le graphique de la figure 4-33. Il s'agit d'une représentation de la variation de la longueur des éprouvettes en fonction du temps, exprimée en µm/m et obtenue suivant l'équation 4-1.

$$\Delta = \frac{dL}{L} \times 1000 \quad \text{Équation 4-1}$$

Avec : dL la variation de longueur (en µm) entre t = 0 et l'échéance de mesure et L la longueur de base du prisme (soit 160 mm).

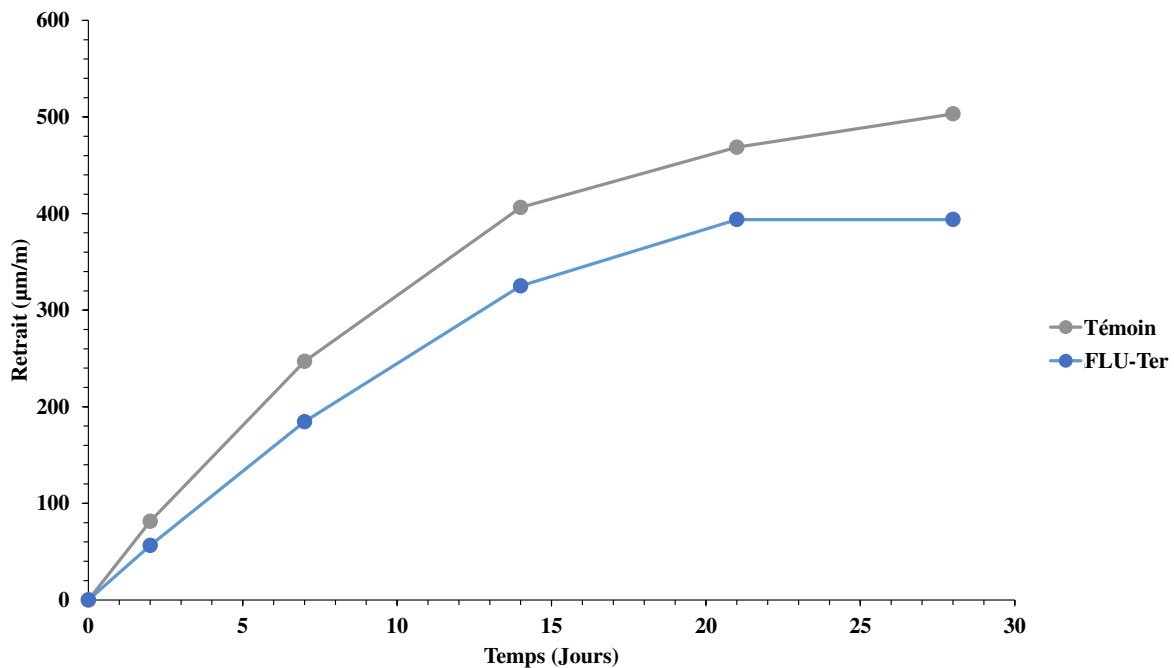


Figure 4-33 : Retrait sur mortier en fonction du temps pour le ciment FLU-Ter et le CEM I témoin

Les éprouvettes, sur la période de suivi des variations dimensionnelles, sont conservées en cabinet à humidité relative contrôlée : 50 %. C'est principalement le retrait de dessiccation qui est en œuvre pour une telle humidité relative (le maximum de retrait de séchage étant en effet observé pour HR = 55 % [Kurdowski, 2014]). Un retrait de séchage trop important peut causer des fissurations micro voire macroscopiques lorsque les forces capillaires liées au départ d'eau dépassent les forces de compression en résistance de la part de la matrice cimentaire [Aïtcin et al., 1998]. D'un point de vue général, un ciment est considéré comme d'autant plus performant que son retrait est limité, bien que d'autres paramètres entrent également en ligne de compte.

D'après la figure 4-33, après 28 jours de séchage, le mortier préparé avec le sédiment FLU connaît un retrait de 390 $\mu\text{m/m}$ tandis qu'il est 500 $\mu\text{m/m}$ pour le mortier témoin. Même si le retrait apparaît numériquement supérieur pour le mortier témoin, les valeurs restent du même ordre de grandeur. Cela s'explique en particulier par le choix de travailler à finesse Blaine constante. En effet, il est fréquemment mentionné qu'une finesse Blaine élevée conduit à des pores de taille plus réduite et un retrait de dessiccation accru. Massazza [2004] donne les résultats de retrait de plusieurs ciments CEM I commerciaux pour des mortiers conservés dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que l'expérimentation présentée. Les valeurs s'établissent entre 329 et 461 $\mu\text{m/m}$ pour une moyenne sur 8 ciments de 414 $\mu\text{m/m}$. Précisons que toutes les classes de résistance sont représentées et que le seul ciment de classe 52,5 est également celui qui démontre le retrait maximal. Cette comparaison aux données de la bibliographie permet de montrer que le ciment FLU-Ter répond tout à fait aux attentes en termes de retrait et ne présente pas d'aléa physique et mécanique particulier lors du séchage. De plus, bien que le retrait ne soit aujourd'hui plus pris en compte dans la normalisation sur les ciments, il est toutefois intéressant de se référer à des textes révolus de façon à s'assurer que le ciment FLU-Ter produit en laboratoire respecte les prescriptions qui ont été en vigueur jusqu'à un passé récent. Pour ce faire, la norme NF P15-301 [AFNOR, 1994b] est considérée. Elle mentionne qu'un ciment atteignant 55 MPa à 28 jours doit présenter un retrait inférieur à 1000 $\mu\text{m/m}$ sur éprouvette prismatique de mortier dans les conditions de la norme NF P15-433. Avec moins de 400 $\mu\text{m/m}$ pour le ciment FLU-Ter, les variations dimensionnelles de retrait après 28 jours apparaissent tout à fait correctes et acceptables.

En ce qui concerne la forme des courbes de retrait au cours du temps, il peut être noté que l'évolution est nulle pour le ciment FLU-Ter entre les échéances 21 et 28 jours. A l'inverse, le retrait continue d'augmenter pour l'échantillon témoin CEM I sur cette même période, à savoir de 34 $\mu\text{m/m}$. Il est possible de mettre en parallèle cette observation avec les essais précédemment décrits. Le mortier FLU-Ter ne semble plus évoluer à partir de 21 jours du point de vue des dimensions, au contraire du CEM I commercial pour lequel les réactions d'hydratation et la montée en résistance ont été décrites comme plus lentes.

Afin de compléter ces résultats relatifs aux variations dimensionnelles, il apparaît pertinent d'analyser les variations massiques qui s'opèrent en parallèle. Elles sont présentées au sein de la figure 4-34.

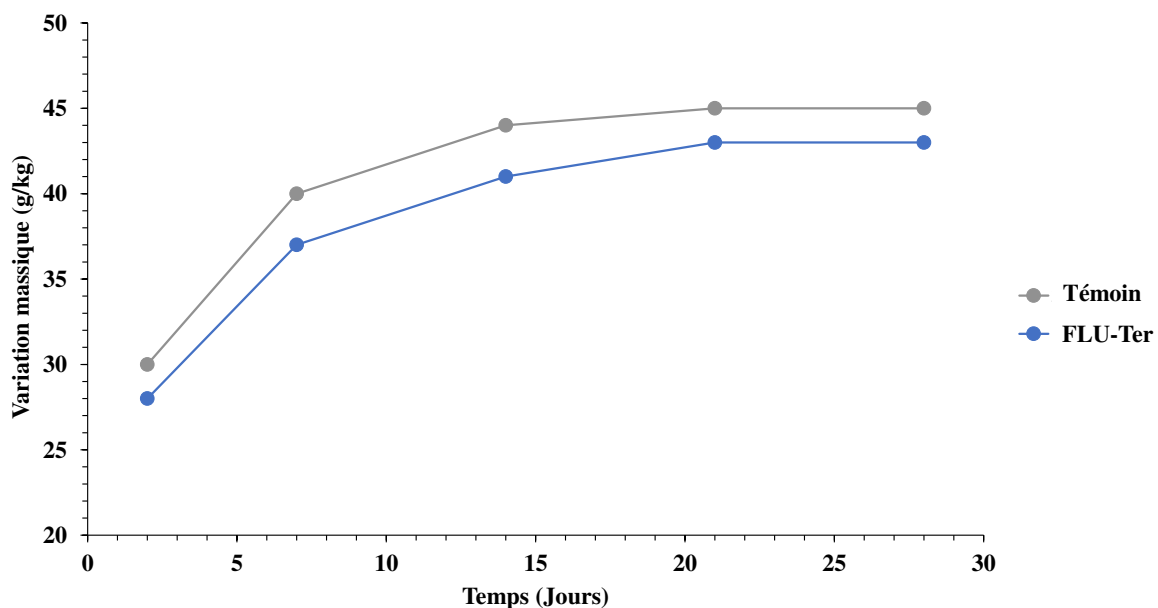


Figure 4-34 : Variations massiques sur mortier en fonction du temps pour le ciment FLU-Ter et le CEM I témoin

Les variations massiques suivies en parallèle du retrait démontrent qu'à toutes les échéances étudiées, les pertes de masse du témoin sont supérieures à celles du ciment FLU-Ter. Ces observations sont bien corrélées avec les variations dimensionnelles. Le témoin présente une dessiccation accrue comparativement à FLU-Ter en raison d'une hydratation moins avancée. Une quantité d'eau plus importante est alors susceptible de passer dans l'atmosphère engendrant retrait et pertes de masse.

Points clés à retenir :

- Ciment Portland produit à partir d'un clinker intégrant 11,3 % de sédiment de barrage FLU.
- Production d'un CEM I aux propriétés satisfaisantes :
 - Classe de résistance 52,5 N ;
 - Réactivité élevée : développement des résistances mécaniques, temps de prise et *chaleur d'hydratation* ;
 - Retrait conforme.

IV. Conclusions

A. Synthèse des résultats du chapitre

L'objectif de ce chapitre était de démontrer qu'une valorisation de sédiments fins de barrage en tant que matière première capable d'apporter les oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et, parfois, CaO au cru cimentier est possible. Parallèlement à cela, il s'agissait également de mettre en évidence les aléas et particularités que l'ajout de sédiments pouvait conférer au clinker produit. Ainsi, le raisonnement et les expérimentations ont débuté avec des crus qualifiés de « binaires » incorporant deux matières premières seulement : d'une part un calcaire de référence, pauvre en impuretés, et, d'autre part, un porteur silico-alumineux pouvant être soit une argile prélevée en carrière, soit un sédiment fin extrait d'une retenue hydroélectrique. Les taux d'incorporation de matière première alternative apparaissent donc assez élevés, de 25 à 35 % massique pour la plus calcaire d'entre elles. Ces taux de substitution sont bien au-delà de ce qui est couramment observé dans les cimenteries françaises pour d'autres valorisations matière dans le cru. L'intérêt de cette phase est d'accentuer les effets que peuvent avoir les sédiments sur le produit final qu'est le clinker.

Quel que soit le sédiment incorporé dans le cru, tous les clinkers sont qualifiables de « Portland » au sens où ils présentent les quatre phases anhydres typiques : C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . Toutefois, plusieurs caractéristiques des sédiments bruts ont été identifiées comme jouant un rôle dans la synthèse du clinker.

Premièrement, la granulométrie est apparue comme un facteur limitant, en particulier pour le sédiment RHI, d'autant plus que la distribution grossière peut être associée à de la silice sous forme de quartz. Cela conduit donc à une réduction de l'aptitude à la cuisson du mélange, d'où un taux de chaux libre plus important dans le matériau.

Par ailleurs, la teneur en feldspath sodique ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) semble être un élément important à considérer. Pour l'ensemble des clinkers binaires produits avec des sédiments, la concentration en Na_2O est plus élevée que pour les deux clinkers témoins synthétisés avec des argiles dépourvues d'albite. Certes l'albite apporte de la silice au cru mais, parallèlement, elle contribue à accroître la teneur en sodium. Or, cet élément mineur a tendance à modifier les polymorphismes usuels : le C_3A adopte une structure orthorhombique et les formes haute température de la bélite sont stabilisées. Sur ces deux phases, les différences de polymorphisme sont marquées entre les clinkers témoins et les clinkers avec sédiments, exception faite du

clinker binaire produit avec le sédiment CAD pour lequel l'apport en Na_2O est moindre malgré son taux d'incorporation élevé. Les essais mécaniques sur pâtes cimentaires démontrent que les phases produites sont réactives malgré le polymorphisme. En revanche, des teneurs en sodium trop importantes peuvent générer des contraintes d'utilisation liées aux risques d'alcali-réaction. Les questions de durabilité sur les ciments innovants introduisant des sédiments ne sont toutefois pas l'objet de la présente thèse de doctorat.

Le second élément chimique important à l'origine de différence de polymorphisme entre les clinkers témoins et les clinkers contenant des sédiments est le magnésium. Cet élément induit une structure monoclinique M_3 pour le minéral principal du ciment Portland, l'alite. Sur les clinkers témoins, le silicate tricalcique prend la structure cristalline monoclinique M_1 généralement considérée comme plus courante au niveau industriel. Toutefois, comme pour le silicate bicalcique, les essais sur pâtes cimentaires durcies ont démontré que l'alite M_3 est réactive vis-à-vis de l'eau et est capable de former des hydrates, accroissant la résistance du matériau cimentaire au fil du temps.

La principale conclusion sur cette première phase de réflexion avec remplacement total des matières silico-alumineuses traditionnelles par un sédiment est donc que le clinker produit, quel que soit le sédiment, est un clinker présentant quelques spécificités par rapport à un clinker traditionnel. Il est toutefois prouvé qu'une substitution totale de l'apport silico-alumineux traditionnel est réalisable, au moins à l'échelle du laboratoire.

Dans la suite du raisonnement, l'objectif est de réduire la proportion massique de sédiments dans le cru de manière à « tamponner » le système et atteindre des teneurs en matière à valoriser plus proches de ce qui se fait industriellement. Le calcaire est alors mélangé à deux porteurs silico-alumineux : (i) le sédiment et (ii) une argile de cimenterie adaptée. Elle est jugée « adaptée » au sens où elle permet d'intervenir sur le module silicique du cru. La proportion de phase interstitielle est donc, dans cette seconde approche, contrôlée, ce qui n'avait pas été possible dans le premier échelon de la réflexion. La plupart des crus ternaires, dont les mélanges binaires étaient riches en liquide du fait de l'apport conséquent d'aluminium, voient diminuer leur aptitude à la cuisson et augmenter la teneur en chaux libre lors du passage en ternaire, tout en demeurant tout à fait acceptable. A l'inverse, le sédiment RHI, par sa fraction sableuse et sa richesse en SiO_2 , induisait des difficultés de cuisson et de combinaison de la chaux. Il apparaissait plutôt problématique pour la synthèse de clinker lorsqu'introduit seul à hauteur de 26,3 % massique. En le mélangeant à une argile fondante et en réduisant son taux d'incorporation à 10,8 %, le pourcentage de chaux libre diminue drastiquement jusqu'à passer sous la limite des 2 % massique. Par conséquent, même un sédiment jugé plutôt inapproprié à l'utilisation dans le cru cimentier est susceptible d'être corrigé. Il s'agit dans ce cas d'une correction chimique et granulométrique. Par ailleurs, en ce qui concerne les polymorphismes spécifiques mis en évidence sur les clinkers binaires introduisant des sédiments, ils sont également plus ou moins atténués, d'où une uniformisation des clinkers et une plus grande similarité vis-à-vis d'un clinker témoin sans matière première alternative. Le retour à des polymorphismes usuels semble dépendre :

- Du niveau de correction par des matières premières traditionnelles de carrière de cimenterie. Dans 6 cas sur 7, les modifications sont importantes lors du passage du binaire vers le ternaire. Cela correspond à des diminutions entre 37 et 68 % de la part de sédiment dans le cru. Au contraire, lorsque la réduction de la proportion de sédiment est seulement de 10 % (SEP), les effets de l'introduction de sédiment sur le polymorphisme sont peu estompés.
- De la phase considérée. En l'occurrence C_2S et C_3A sont revenus à leurs polymorphes les plus habituels, respectivement monoclinique β et cubique sauf dans le cas du clinker ternaire avec SEP. Ces modifications ont été expliquées par la réduction de l'apport en

oxyde de sodium dans le cru. En revanche, en ce qui concerne C_3S , bien que M_1 soit clairement mis en évidence pour tous les clinkers ternaires corrigés, il apparaît en mélange avec le monoclinique M_3 . Cela ne semble toutefois pas poser de problème en termes de réactivité.

Ainsi, il a été montré que les effets des sédiments sur le clinker produit pouvaient être partiellement ou totalement annihilés par une correction appropriée. Cette seconde approche doit être considérée comme plus « industrielle » au sens où les pourcentages de substitution sont plus proches de ce qui se fait en usine. Le système est donc moins « perturbé » par l'incorporation d'une matière première alternative, à la fois sur le procédé et sur le produit synthétisé. En définitive, des taux d'incorporation entre 10 et 15 % massique apparaissent comme tout à fait envisageables sans modification du produit de clinkérisation.

Enfin, la troisième et dernière étape avait vocation à montrer qu'un clinker produit avec des sédiments était non seulement satisfaisant à l'état anhydre (phases et faciès) mais aussi à l'état frais et durci sur mortier. Un clinker ternaire a été choisi pour mener ces expérimentations, FLU-Ter, dont le taux d'incorporation de sédiment FLU est de 11,4 %. Il a été démontré, par des essais mécaniques normalisés, que le ciment FLU-Ter gypsé de manière à atteindre une teneur en SO_3 de 2,6 % et broyé à une finesse Blaine de 3600 cm^2/g , atteignait les performances d'un ciment de classe de résistance CEM I 52,5 N. Cela correspond à la classe de résistance la plus élevée du point de vue de la normalisation. Le ciment Portland FLU-Ter démontre donc une réactivité tout à fait intéressante et au moins équivalente à un ciment Portland CEM I traditionnel. Le développement des résistances est assez rapide : sa résistance à 2 jours atteint une valeur équivalente à 86 % de celle exigée pour un CEM I 52,5 R. Outre le paramètre des performances mécaniques, la réactivité des phases du clinker a également été démontrée par le temps de prise relativement court pour ce liant alternatif et par la chaleur générée au cours de l'hydratation. Enfin, sur un pas de temps de 28 jours, un mortier préparé avec le ciment FLU-Ter présente de faibles variations dimensionnelles dues au retrait de séchage.

Une conclusion synthétique de ces différents paramètres testés est donc que le clinker préparé avec 11,4 % de sédiment FLU peut être utilisé en tant que ciment Portland et présente les qualités requises pour un CEM I 52,5 N. Suite à cette étude, il peut donc être envisagé qu'une proportion similaire de sédiment FLU puisse être incorporée dans un cru cimentier sans que le produit final ne montre de spécificité. De plus, au niveau industriel, l'usage courant d'autres matières premières permet d'affiner la formulation du cru, ce qui serait d'autant plus facilitateur pour une utilisation de ce sédiment fin de barrage.

B. Typologie des sédiments

Grâce au large panel de sédiments étudiés, il est possible d'effectuer une typologie, autrement dit une catégorisation des sédiments en fonction des effets qu'ils induisent sur les caractéristiques du clinker. A partir des analyses chimiques élémentaires ainsi que des semi-quantifications de phases cristallines, deux diagrammes ternaires (voir figure 4-35) apparaissent pertinents pour obtenir des informations sur les effets engendrés par l'introduction d'un sédiment fin de barrage dans un cru cimentier :

- Le diagramme de Rankin permet d'obtenir des informations sur l'aptitude à la cuisson de la matière ainsi que sur le taux d'introduction potentiel du sédiment ;
- Le diagramme ternaire construit avec les phases minérales contenant des alcalins, en isolant l'albite espèce cristalline qui porte l'élément sodium. En fonction de la position du sédiment par rapport à ce pôle sodique, il est possible d'obtenir des informations quant aux polymorphismes engendrés par les sédiments.

Précisons que, outre les propriétés du sédiment lui-même, il est évidemment nécessaire de prendre en compte son taux d'incorporation dans le cru.

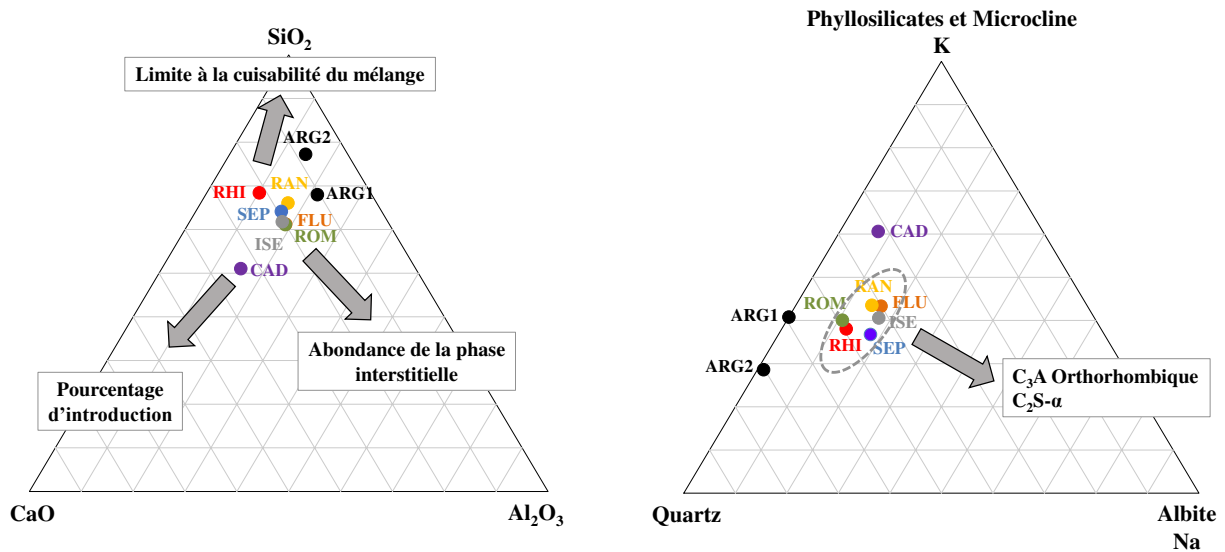


Figure 4-35 : Localisation des ressources sédimentaires dans deux diagrammes ternaires et prédiction du comportement lors de la clinkérisation

Ces deux diagrammes permettent une première approche, d'autres caractéristiques essentielles peuvent ensuite être intégrées, en particulier la teneur en MgO et la granulométrie.

C. Mise en œuvre pratique

Il a été démontré que des taux d'incorporation de sédiments dans le cru pouvaient atteindre 10-15 % sans influence sur le produit final. Or, en France, les masses de cru utilisées chaque année par un site cimentier se comptent en dizaines voire centaines de milliers de tonnes par an. En prenant une valeur moyenne de 450 milliers de tonne par an, un taux d'introduction autour de

11 % d'un sédiment de barrage correspond à environ 50000 t de sédiment sec valorisé chaque année. La préparation des sédiments, en particulier le séchage, n'était pas le cœur des travaux de thèse. Néanmoins, le sujet étant central pour envisager une valorisation de la matière, certains éléments de réflexion sont donnés ci-après. Après des échanges oraux avec la profession cimentière, atteindre une teneur en eau de 10 à 15 % maximum apparaît nécessaire pour une introduction dans le cru. Lors d'une extraction de sédiments fins dans le lit d'une retenue hydroélectrique, autour de 50 % de la masse extraite est de l'eau.

La technique la moins coûteuse serait un entreposage sur un site dédié et un séchage à l'air libre. Un périmètre où des sédiments sont entreposés en vue d'une valorisation est un site de transit temporaire. Au titre de la réglementation, le temps de séjour est limité à 3 ans si une valorisation est envisagée pour les matériaux en transit (rubriques ICPE 2516, 2517 et 2716) [DREAL Nord - Pas-de-Calais, 2012]. Ces structures de transit sont soumises au régime de la déclaration administrative. Pour des durées plus importantes, le terme transit n'est plus approprié. Il s'agit d'un stockage de sédiments défini par la rubrique ICPE 2760 [JORF, 2016] pour lequel une demande d'autorisation préfectorale est nécessaire. Afin de ne pas grever les coûts, il semble préférable de transporter une quantité d'eau réduite, d'où le fait d'envisager un site de transit-séchage situé à proximité immédiate de la retenue hydroélectrique lorsque cela est possible. Une fois un niveau de siccité suffisamment faible pour rendre le matériau pelletable, les sédiments seraient transportés jusqu'au site cimentier. Un enjeu réside dans le fait que les opérations d'extraction de sédiments sont ponctuelles tandis que l'industrie cimentière fonctionne à feu continu. En conséquence, un stock tampon de sédiment sur le site cimentier et une utilisation au fil de l'eau de la matière première alternative peut être anticipé, avec un taux d'introduction ne perturbant pas le procédé industriel. Cela doit permettre une utilisation sans contrainte pour l'industrie cimentière et sur un pas de temps long des sédiments de retenues hydroélectriques. Un schéma de la logistique pour une utilisation de sédiments fins de barrages en industrie cimentière est suggéré en figure 4-36.

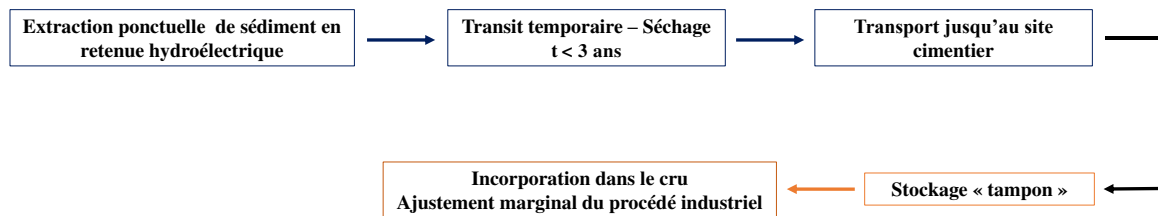


Figure 4-36 : Proposition d'organisation logistique pour la valorisation de sédiments fins dans le cru cimentier

Chapitre 5 : Valorisation de sédiments fins de barrage comme constituant du ciment Portland composé

Du fait de la présence en quantité significative de minéraux argileux au sein de l'assemblage cristallin des sédiments, une opération de calcination de la matière peut développer leur caractère pouzzolanique et ainsi ouvrir la voie vers une valorisation en tant que constituant du ciment. Comme dans le chapitre précédent concernant la valorisation dans le cru cimentier, l'objectif est d'avoir une vision large et ouverte sur les sédiments fins de barrage. Ainsi, 7 ressources différentes sont intégrées à la démarche, à savoir les matériaux notés FLU, ISE, RAN, RHI, ROM, SEP et STA. Comme cela a été démontré dans le chapitre 3, chacun présente des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques qui sont propres à la retenue. Toutefois, sur plusieurs critères, des similitudes ont pu être mises en avant entre certains matériaux, notamment entre les quatre sédiments alpins de l'étude : FLU, ISE, ROM et SEP.

La démarche entreprise se décline selon différents axes :

- Identifier l'évolution des caractéristiques des sédiments issus de dragage lors de leur calcination en vue d'en déterminer la température optimale. En effet, la température optimale de calcination pour le développement de la réactivité pouzzolanique ne peut être connue a priori, si tant est qu'un optimum existe. Comme cela a été démontré par l'étude bibliographique du chapitre 1, la température adéquate de calcination dépend notamment du cortège argileux en présence. Outre les caractérisations, des essais chimiques de consommation de chaux sont effectués de manière à sélectionner les températures les plus pertinentes pour la suite de l'étude.
- Rendre compte du comportement de ces matières sédimentaires calcinées lorsqu'elles sont introduites en remplacement partiel de ciment Portland afin de créer un ciment composé. Le développement de résistances est suivi pour les pâtes cimentaires et l'influence de l'addition sur la demande en eau est déterminée.
- Effectuer des essais physiques « approfondis » aux états frais et durci sur mortier, d'où un changement d'échelle, dans des conditions proches de ce qui se fait industriellement.

I. Caractéristiques et propriétés des sédiments calcinés

La section (I) permet d'étudier l'effet de la température de calcination sur les caractéristiques et propriétés des sédiments fins issus de barrage. L'objectif est d'estimer l'effet de la calcination sur les poudres en suivant l'évolution de certains paramètres physiques et de la minéralogie entre l'état initial, le sédiment prétraité, et celui après plusieurs températures comprises entre 550 et 1000 °C. Dans les différentes représentations graphiques de cette section, les valeurs associées à la température de 20 °C correspondent à l'état de référence, c'est-à-dire le matériau brut avant calcination.

A. Évolution des propriétés physiques avec la calcination

a. Masse volumique

Les variations de masse volumique des échantillons en fonction de la température de calcination des matériaux issus de dragage sont représentées en figure 5-1.

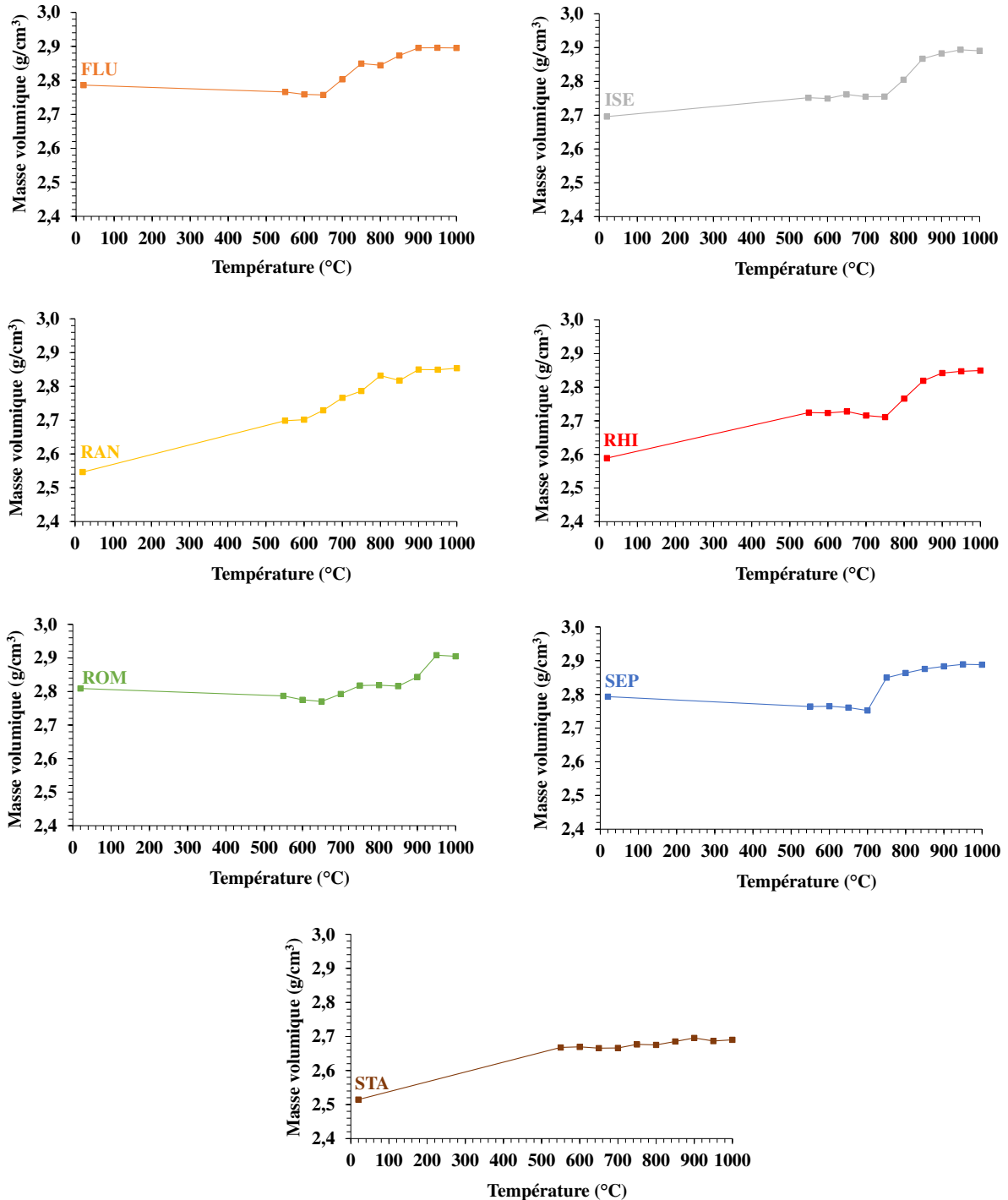


Figure 5-1 : Évolution de la masse volumique des sédiments en fonction de la température de calcination

Plusieurs remarques peuvent être formulées au sujet de l'évolution de la densité du fait de la calcination. En comparant simplement la masse volumique du matériau brut à celle de la matière calcinée à la plus basse des températures, 550 °C, il peut être noté qu'elle peut dans certains cas demeurer relativement stable et, dans d'autres, augmenter de manière importante. Cette augmentation concerne particulièrement les sédiments RAN, RHI et STA.

L'accroissement de la masse volumique est en effet supérieur à 4 % pour ces trois sédiments de barrage entre l'état brut de référence et après le traitement thermique à 550 °C. Or, ce sont précisément les échantillons qui avaient été décrits comme contenant le plus de matière organique dans le chapitre 3 relatif à la caractérisation des sédiments bruts. L'augmentation est donc attribuable à la dégradation de la matière organique autour de 300 °C qui tendait à réduire la masse volumique des échantillons à l'état brut.

Au-dessus de 550 °C, pour l'ensemble des sédiments fins de barrage, la masse volumique est assez stable jusqu'à 600-700 °C. Seuls des phénomènes de déshydroxylation des argiles interviennent sur cette plage de température, sans réelle influence sur la masse volumique du matériau. En revanche, lorsque la température dépasse 700 °C, un accroissement de la densité est observé pour tous les échantillons, exception faite du sédiment STA. A 950 °C, les masses volumiques atteignent des valeurs assez homogènes, autour de 2,90 g/cm³. Plusieurs paramètres entrent en ligne de compte. Premièrement, la nature des minéraux en présence doit être intégrée à l'étude. A partir de 700 °C, les carbonates sont dégradés. Le départ de CO₂ génère un composé à masse volumique élevée, l'oxyde de calcium (environ 3,30 g/cm³). Les phases qui recristallisent ensuite, tels que la gehlénite et la wollastonite, sont également des composés à masses volumiques assez élevées. Deuxièmement, outre ce paramètre purement minéral, les phénomènes de frittage et de grossissement des grains sont également à prendre en compte dans la densification du matériau [Carter et Norton, 2007]. Sur la plage de températures investiguée, la masse volumique semble se stabiliser vers 950-1000 °C.

Seul le sédiment STA présente une évolution de la masse volumique très différente. En effet, entre 550 et 1000 °C, sa densité est pratiquement constante, la valeur étant comprise entre 2,65 et 2,70 g/cm³. Le rôle de la composition minéralogique initiale et la quasi absence de CaO dans la composition minéralogique semblent jouer un rôle significatif. En effet, ce matériau est, pour simplifier, composé à l'état brut essentiellement de quartz et d'espèces argileuses. Hormis les phénomènes de déshydroxylation des phyllosilicates, les transformations minéralogiques sont limitées. Le quartz, phase cristalline principale de STA, n'évolue pas sur cette gamme de température.

b. Surface spécifique BET

L'évolution des surfaces spécifiques des sept sédiments en fonction de la température de calcination est représentée en figure 5-2.

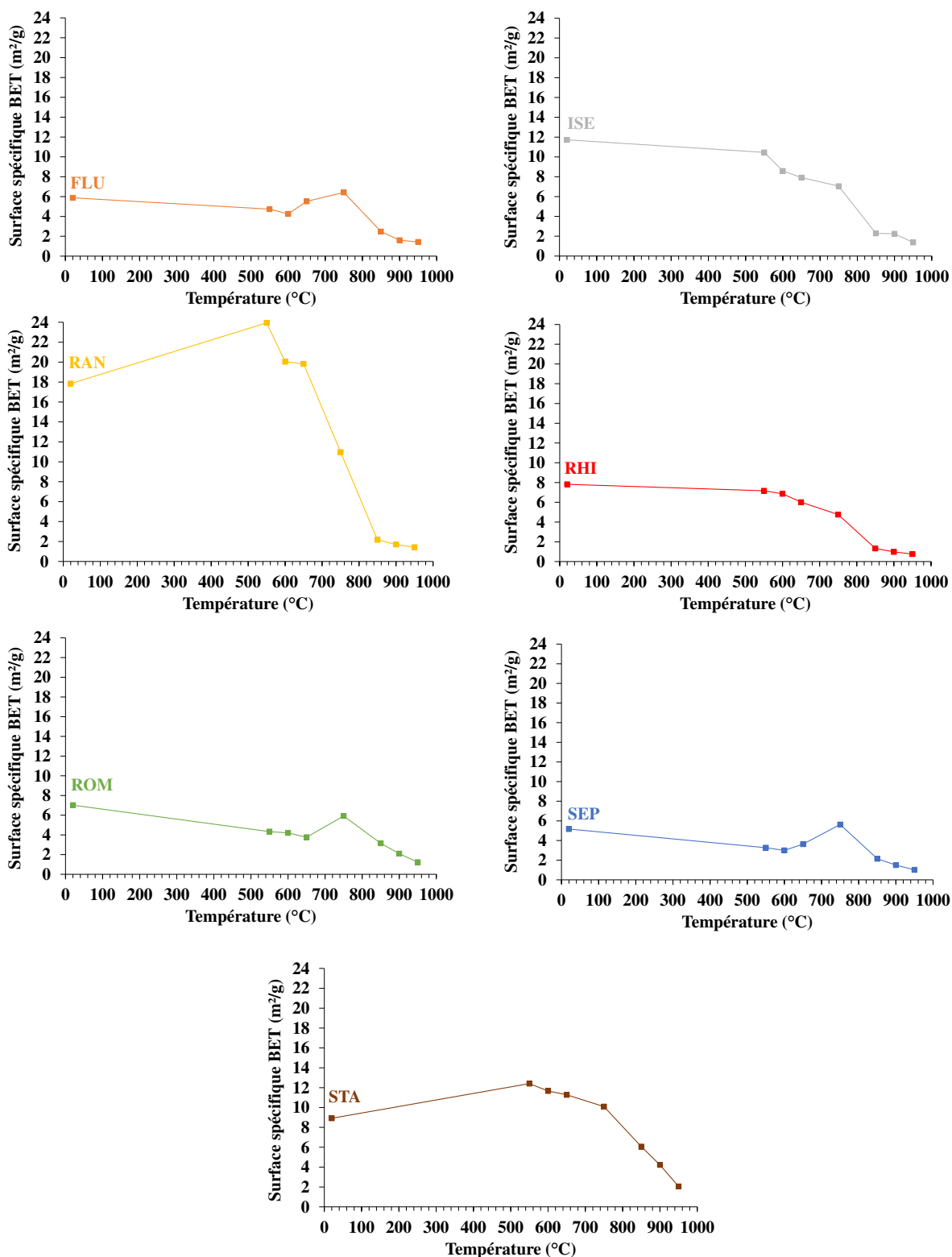


Figure 5-2 : Évolution de la surface spécifique BET des sédiments en fonction de la température de calcination

La figure 5-2 met en exergue diverses catégories de sédiments selon leurs comportements en fonction de la température de calcination. Une première catégorie peut être extraite avec RAN et STA. Il s'agit des deux seuls matériaux pour lesquels la surface spécifique s'accroît très légèrement par rapport à l'état brut lorsque la matière est calcinée à faible température (< 700 °C). Ce comportement est probablement relié à la teneur en kaolinite de ces deux prélèvements. En effet, d'après Alujas et al. [2015], la déshydroxylation de la kaolinite peut

générer un désordre dans la zone interfoliaire, d'où un accroissement peu marqué de la surface spécifique. Pour des températures inférieures à 800 °C, des évolutions identiques de la surface spécifique BET ont été observées dans la littérature pour des argiles à dominante kaolinique [Fernandez et al., 2011 ; Hollanders, 2017]. Au-delà de 800 °C, des phénomènes de frittage peuvent débiter expliquant la diminution drastique de la surface spécifique. Outre l'influence de la deshydroxylation de la kaolinite aux faibles températures de calcination, la dégradation de la matière organique avant 400 °C peut également être impliquée dans l'augmentation de la surface spécifique entre le matériau brut et la première température de calcination, soit 500 °C. En effet, l'oxydation de la matière organique tend à générer de la porosité, d'où une augmentation de la surface spécifique du matériau [Ramaroson, 2008].

Pour les cinq autres sédiments, le traitement thermique à faible température (550 et 600 °C) conduit à une diminution de la surface spécifique du matériau. Toutefois, la diminution n'apparaît pas continue entre 550 et 950 °C. En effet, un épaulement peut être observé pour une température de calcination de 750 °C pour les échantillons ISE et RHI. Il s'agit même d'un réel pic de surface spécifique pour les trois autres sédiments FLU, ROM et SEP. Tous ces sédiments sont assez carbonatés. Or, la température de 750 °C correspond précisément à la température à laquelle la réaction de décomposition de la calcite atteint son maximum sans que la chaux ainsi produite ne soit recombinaée. En mettant en relation analyses thermiques et mesures de surface spécifique, il peut donc être supposé que les valeurs de surface spécifique BET observées à 750 °C sont directement reliées à la présence de chaux. Cette observation à 750 °C est donc indépendante du comportement des espèces argileuses en température. Pour tous ces matériaux issus de dragage, l'espèce argileuse la plus représentée est l'illite. Plusieurs références bibliographiques mentionnent que cette argile de type 2:1 voit sa surface spécifique BET diminuer avec la température de calcination, y compris pour des températures de calcination assez basses (650 °C) [He et al., 1995 ; Hollanders, 2017]. Le second minéral argileux le plus présent, à savoir la chlorite, connaît également une diminution de surface spécifique dès que le matériau est calciné, même à 600 °C [Villieras et al., 1994].

Quel que soit l'échantillon et sa composition minéralogique initiale, le traitement thermique aboutit dans tous les cas à un phénomène de frittage et une surface spécifique faible et assez uniforme d'un échantillon à l'autre. En effet, à la température de 950 °C, tous les échantillons montrent une surface spécifique BET comprise entre 0,8 et 2,0 m²/g. A des températures de calcination plus faibles, cette étude a permis de montrer que les variations de surface spécifique sont grandement liées aux caractéristiques minéralogiques initiales des sédiments, à savoir les phases argileuses contenue dans l'échantillon et la présence (ou absence) de calcite. L'influence de la surface spécifique sur la réactivité pouzzolanique des matériaux n'est pas particulièrement claire. Étant donné que les réactions pouzzolaniques se déroulent aux interfaces entre argiles calcinées et solution aqueuses, il est très probable que la surface développée par les particules ait une influence sur la réactivité, en particulier à court terme [Tironi et al., 2012 ; Torgal et Jalali, 2011]. Toutefois, sur d'autres matériaux pouzzolaniques, en l'occurrence des cendres provenant de balles de riz calcinées, Cordeiro et al. [2011] démontrent l'absence de corrélation directe entre la surface spécifique BET des matériaux et leur réactivité pouzzolanique.

c. Granulométrie

L'évolution de la granulométrie des sédiments en fonction de la température est étudiée. L'objectif est d'identifier si le traitement thermique induit des variations dans la taille des grains, en particulier un grossissement granulaire. Ces résultats pourront notamment être rapprochés de l'évolution de la densité des matériaux présentée dans la sous-section (a). Dans une première approche, il est possible de prendre en compte le diamètre du grain médian, noté d_{50} , et de suivre son évolution au cours de la montée en température. Ce critère est représenté en figure 5-3.

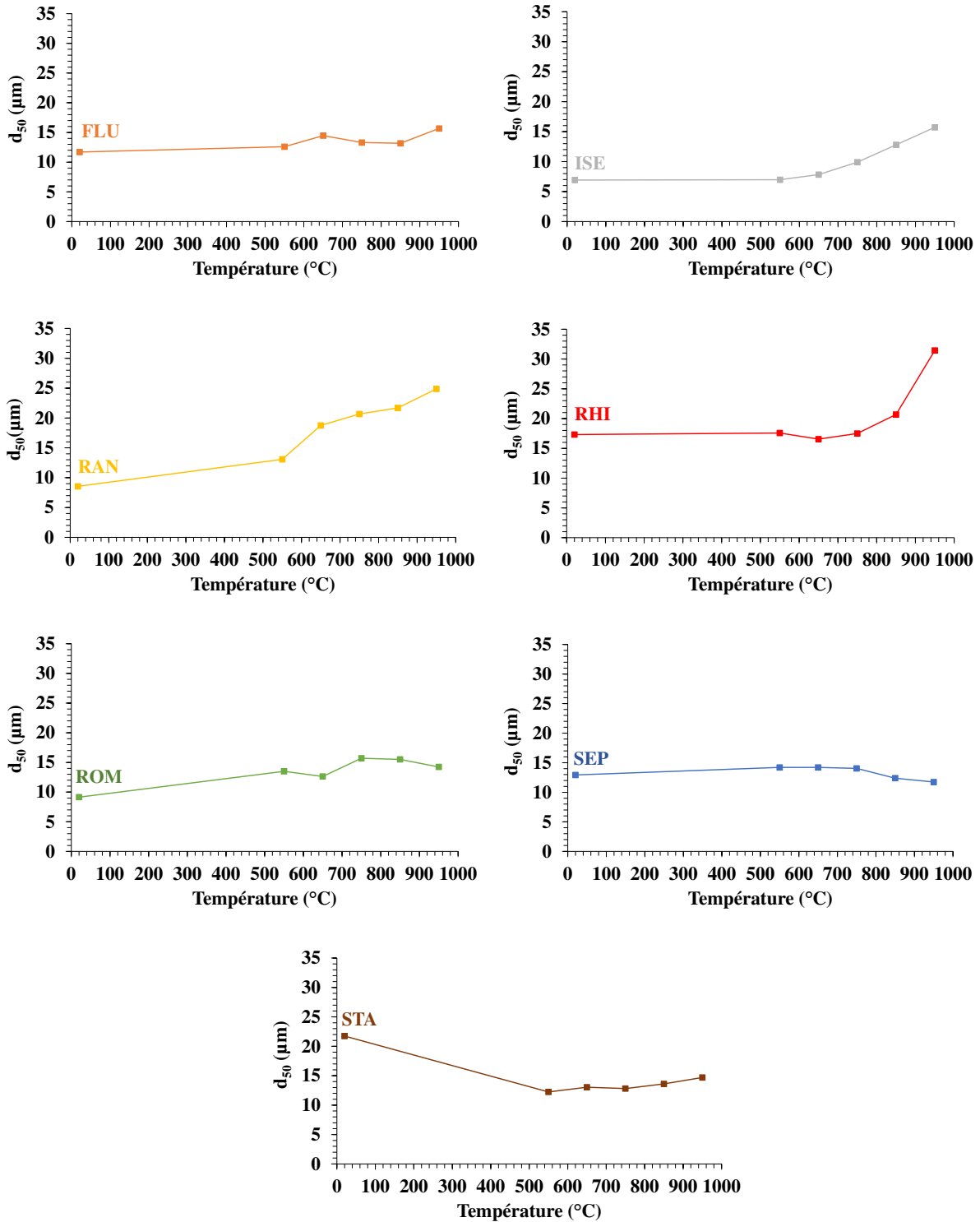


Figure 5-3 : Évolution du diamètre médian d_{50} des particules de sédiment en fonction de la température de calcination

Deux comportements différents sont observés en ce qui concerne l'évolution de la taille des particules. Dans un certain nombre de cas, le d_{50} varie très peu entre 550 et 950 $^{\circ}\text{C}$. C'est le cas notamment des sédiments FLU, ROM, SEP et STA. Pour les trois derniers, ISE, RAN et RHI un grossissement granulaire est nettement observable. Il peut donc être conclu de ces analyses en diffraction laser qu'il n'existe pas de relation tout à fait directe entre l'accroissement de la densité observé pour la plupart des échantillons et la taille des particules. La tendance générale est plutôt à l'accroissement de la taille des grains lorsque le matériau est calciné mais il ne semble pas y avoir de « règle » quant à l'importance de cet accroissement. Notons par ailleurs

qu'à des températures de l'ordre de 750-850 °C, il existe une relative homogénéité du d_{50} entre les échantillons de sédiments. Fernandez Lopez [2009] met en avant la réaction différenciée du type d'argile. Dans le cas de l'illite, l'effet sur la taille des particules est décrit comme limité. Danner [2013], en travaillant sur cinq échantillons argileux, démontre que dans trois cas, une calcination à 800 °C conduit à une augmentation du diamètre médian et que, dans les deux autres cas, une diminution peut être observée. Les minéraux accessoires jouent probablement un rôle dans l'évolution de la taille des grains. En effet, des espèces peu sensibles sur cette gamme de températures, comme le quartz ou les feldspaths, seront assez inertes sur le plan des variations de la taille des grains. Le caractère fondant des feldspaths intervient au-delà de 1000 °C [Haussonne et al., 2005]. Un dernier phénomène intéressant est la diminution forte du d_{50} de STA entre l'état non calciné et après le traitement thermique à la plus basse des températures, 550 °C. Une réduction de 21,7 à 12,2 μm peut être notée. Cela pourrait correspondre à l'élimination d'une matière organique plus grossière autour de 300 °C. Ce phénomène a déjà été mentionné dans la littérature lors de calcination de sédiments [Dang, 2011].

B. Évolution des caractéristiques minéralogiques des sédiments avec le traitement thermique

Les phases cristallines en présence sont identifiées par diffraction des rayons X pour chaque sédiment et pour chaque température de calcination entre 550 et 1000 °C. L'objectif est de déterminer à quelle température les phases sensibles à la calcination sont dégradées, en particulier les minéraux argileux et les carbonates. Précisons que de telles expérimentations de suivi des phases cristallines en présence suivant la température de calcination existent pour diverses ressources minérales mais qu'aucun travail de ce type n'a été identifié pour des sédiments fins de barrage. A ce jour, seuls Snellings et al. [2016] ont étudié les diffractogrammes de sédiments fins maritimes calcinés à trois températures entre 820 et 905 °C. Toutefois, il s'agissait de calcination flash, méthodologie qui peut conférer à la matière des caractéristiques particulières. En conséquence, les références bibliographiques qui seront utilisées dans les commentaires et interprétations de résultats n'auront pas nécessairement de rapport avec la thématique des sédiments fins.

Par ailleurs, il apparaît pertinent de caractériser les températures auxquelles les recristallisations interviennent. Les diffractogrammes aux différentes températures de calcination pour les sédiments ROM (présence de calcite et dolomite à l'état brut) et STA (absence de carbonate à l'état brut) sont donnés respectivement en figures 5-4 et 5-5. Ces deux figures permettent d'expliquer visuellement la méthode employée. Des travaux identiques ont été conduits sur les autres matériaux issus de dragage et une synthèse est proposée en figures 5-6 et 5-7.

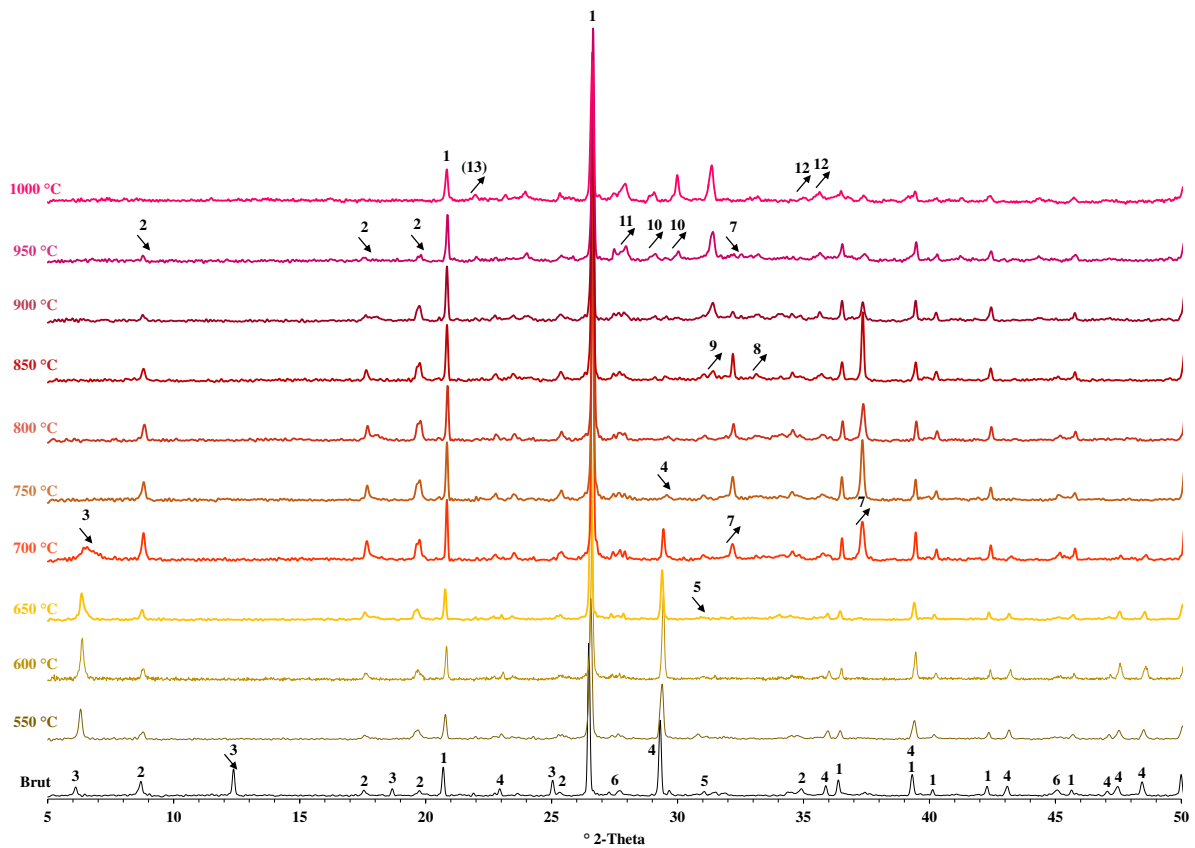


Figure 5-4 : Évolution minéralogique du sédiment ROM en fonction de la température de calcination

Numérotation des phases cristallines : 1 : Quartz ; 2 : Illite ; 3 : Chlorite ; 4 : Calcite ; 5 : Dolomite ; 6 : Feldspaths ; 7 : Chaux ; 8 : Hématite ; 9 : Gehlénite ; 10 : Wollastonite ; 11 : Anorthite ; 12 : Diopside (Pyroxène) ; 13 : Cristobalite

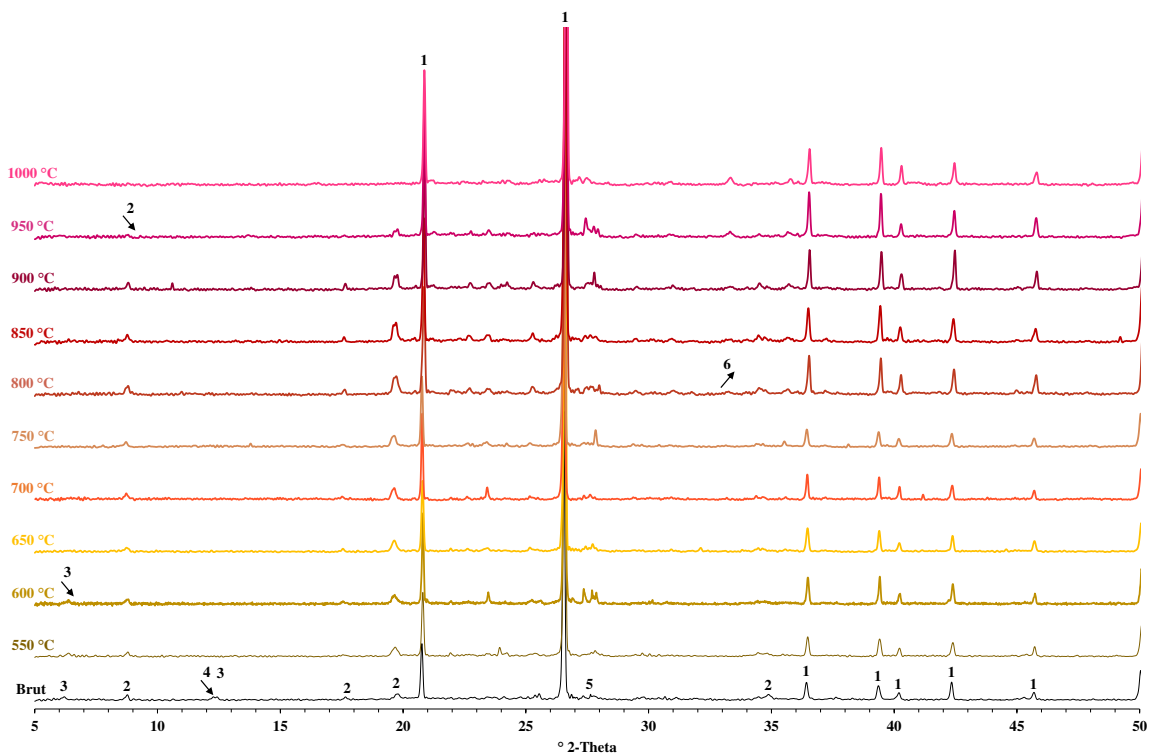


Figure 5-5 : Évolution minéralogique du sédiment STA en fonction de la température de calcination

Numérotation des phases cristallines : 1 : Quartz ; 2 : Illite ; 3 : Chlorite ; 4 : Kaolinite ; 5 : Feldspaths alcalins ; 6 : Hématite

Chapitre 5 : Valorisation de sédiments fins de barrage comme constituant du ciment Portland composé

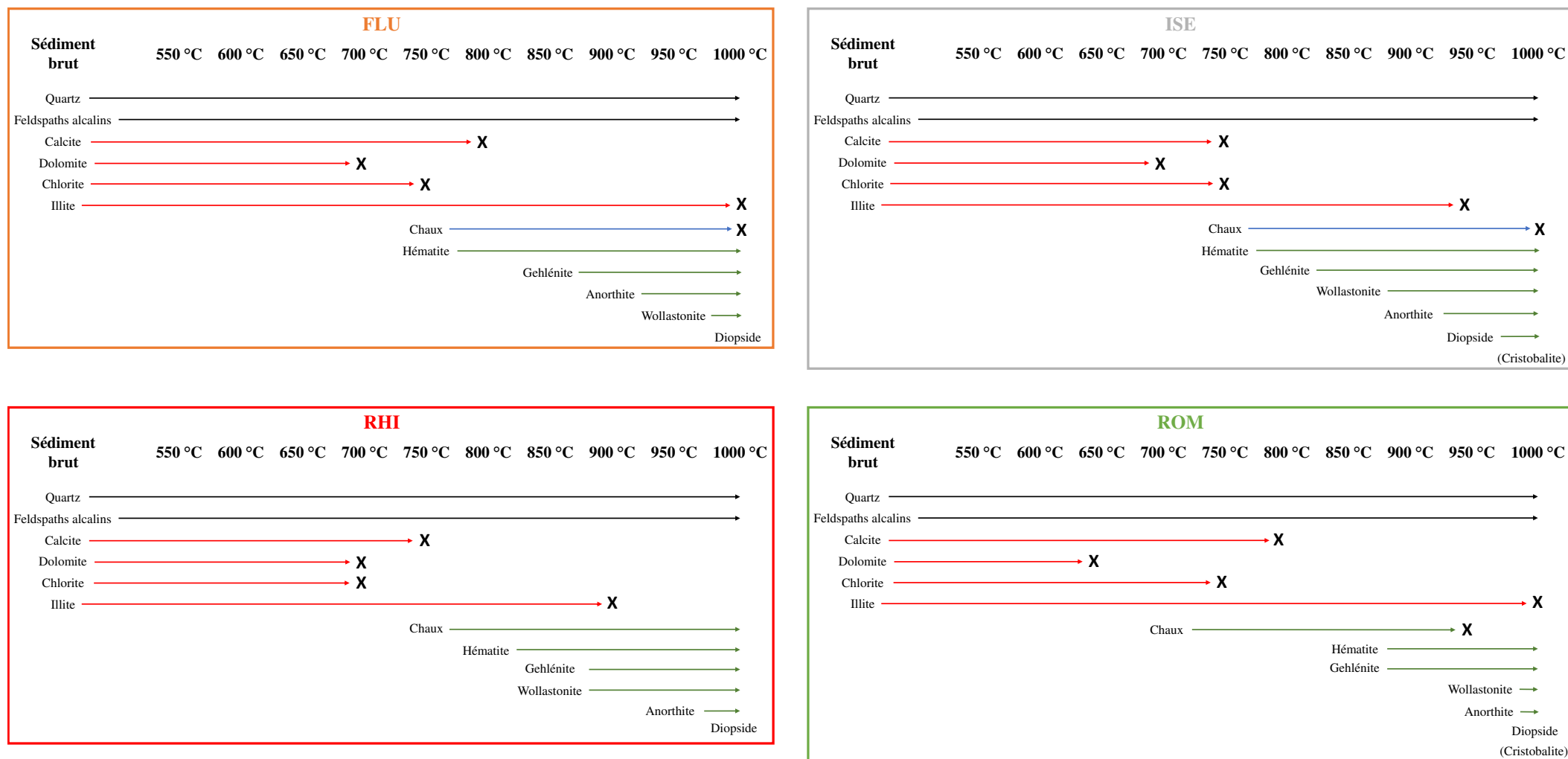


Figure 5-6 : Évolution minéralogique avec la température de calcination des sédiments FLU, ISE, RHI et ROM

Note : Les croix (X) désignent des températures auxquelles des extinctions définitives d'espèces cristallines ont lieu

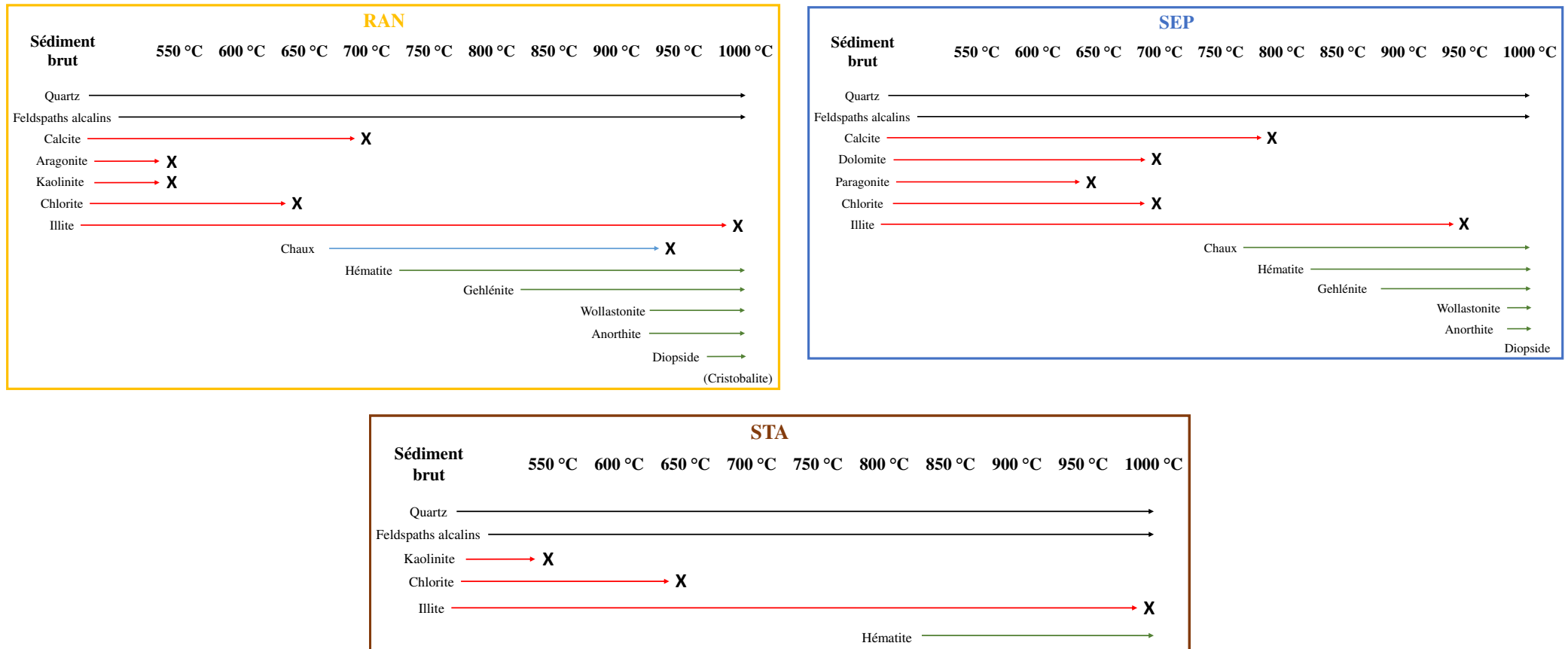


Figure 5-7 : Évolution minéralogique avec la température de calcination des sédiments RAN, SEP et STA
 Note : Les croix (X) désignent des températures auxquelles des extinctions définitives d'espèces cristallines ont lieu

Les figures 5-4, 5-5, 5-6 et 5-7 donnent lieu à de nombreuses observations. Il est possible d'identifier deux types de comportement avec la température de calcination, selon que le sédiment contient en quantité significative, ou non, l'oxyde de calcium à l'état brut. Nous détaillerons donc successivement le cas singulier du sédiment STA puis les comportements en température de l'ensemble des autres sédiments.

a. Interprétation de l'évolution minéralogique du sédiment STA lors de la montée en température

Le sédiment STA est quasiment dépourvu de calcium à l'état initial. En effet, le pourcentage massique en CaO en composition chimique élémentaire est de 0,34 %. Les phases cristallines en présence sont celles décrites dans le chapitre 3 relatif à la caractérisation des matières premières, à savoir du quartz, des feldspaths et des minéraux argileux. Ce sont donc exclusivement des phases silicatées : tectosilicates et phyllosilicates. Du fait de la température, les phases argileuses subissent des pertes de matières par déshydroxylation et des désorganisations structurales. En ce qui concerne STA, trois espèces argileuses sont présentes à l'état brut : la kaolinite, l'illite et la chlorite. L'espèce dont la déstructuration est la plus précoce est la kaolinite. Dès 550 °C, ce minéral n'est plus présent dans l'échantillon. Cette transformation conduit à l'obtention d'une phase amorphe : la métakaolinite de formule $Al_2O_3,2SiO_2$. La température exacte de destruction totale de la kaolinite dépend de la durée du traitement thermique ainsi que de la cristallinité de ce minéral. Selon He et al. [1994], 40 min à la température de 550 °C sont suffisantes pour voir disparaître le pic de la kaolinite en diffraction des rayons X. La durée de palier de 5 heures choisie lors de nos expérimentations explique donc pourquoi la phase kaolinite n'est plus présente dans l'échantillon STA après le traitement à 550 °C. La seconde phase argileuse qui disparaît lors de la montée en température est la phase chlorite. L'extinction totale du pic (001) localisé à environ 14 Å, soit $6,3^\circ 2\theta$, a lieu à la température de 650 °C. Cela correspond aux données de la littérature. Dans le cas de déchets de l'industrie papetière, García et al. [2008] ont également suivi la déstructuration de la chlorite sous l'effet de la température. Selon les auteurs, elle intervient entre 650 et 800 °C. Il est pertinent de montrer que la disparition des pics relatifs à la chlorite se fait en deux temps. En effet, dès 550 °C, un certain nombre de pics, dont la raie (002) légèrement au-dessus de $12^\circ 2\theta$, ne sont plus présents. A l'inverse, pour des calcinations à faible température, la réflexion (001), autour de $6^\circ 2\theta$, tend à gagner en intensité. Ce comportement en température, observable en DRX, est une caractéristique des chlorites [Bailey, 1975]. Le minéral argileux le plus résistant à la température est l'illite. Bien que l'intensité des pics diminue au cours de la montée en température, cette espèce est encore identifiable après un traitement de 5 heures à 950 °C du sédiment STA. La nécessité d'atteindre des températures aussi élevées pour dégrader la structure de l'illite a été démontrée par d'autres auteurs, dont He et al [1995a] qui préconisent une température de 930 °C pour atteindre une déstructuration avancée de l'illite et par Lemma et al. [2015] qui mentionnent, comme pour l'illite contenue dans le sédiment STA, la température de 950 °C. Il peut toutefois être précisé que les phénomènes de déshydroxylation peuvent être plus précoces mais que la structure en feuillets est capable de se maintenir jusqu'à la température de 950 °C, visible en particulier avec la raie basale (001) avec un d-spacing de 10 Å, soit une position autour entre $8,5$ et $9,0^\circ 2\theta$.

Une seule recristallisation intervient au cours de la montée en température pour le matériau STA. Il s'agit de l'hématite qui commence à être détectée à 800 °C et dont l'intensité se renforce lorsque la température augmente. La formation d'hématite résulte de l'oxydation du fer et a été mise en évidence par plusieurs auteurs sur divers matériaux. Premièrement, Danner [2013] démontre qu'en calcinant une marne, c'est-à-dire un calcaire riche en silice, la formation d'hématite est observée à partir de 900 °C. Par ailleurs, Escalera et al. [2014], Alujas et al. [2015] ainsi que Lemma et al. [2015] distinguent la formation d'hématite en partant de matières

premières argileuses contenant à la fois des argiles 1:1 de type kaolinite et des argiles 2:1 de type illite. La température à laquelle l'hématite peut être détectée dépend donc certainement (i) de la teneur en fer du matériau et (ii) de la forme sous laquelle est présent le fer dans l'échantillon à l'état brut (hydroxyde de fer amorphe et/ou substitution dans les feuillettes argileux). L'hématite est par ailleurs responsable de la coloration orangée observée pour l'échantillon STA calciné, comme cela est montré en figure 5-8. Pour obtenir une matière réactive, il est préférable d'éviter les processus de recristallisation. Ces derniers conduisent à la formation de phases stables et non réactives. Toutefois, le cas de la cristallisation d'hématite est particulier. Il ne met pas en jeu les phases amorphes silico-alumineuses formées par la déshydroxylation des minéraux argileux dont la kaolinite. Il peut donc être supposé que la cristallisation de Fe_2O_3 sous l'effet du traitement thermique n'interfère pas avec la réactivité pouzzolanique de la matière. Pour le sédiment STA, il apparaît donc possible de pousser relativement loin le traitement thermique avec dégradation conjointe de la kaolinite et de l'illite sans que des recristallisations n'aient lieu et soient néfastes pour la pouzzolanité du matériau.

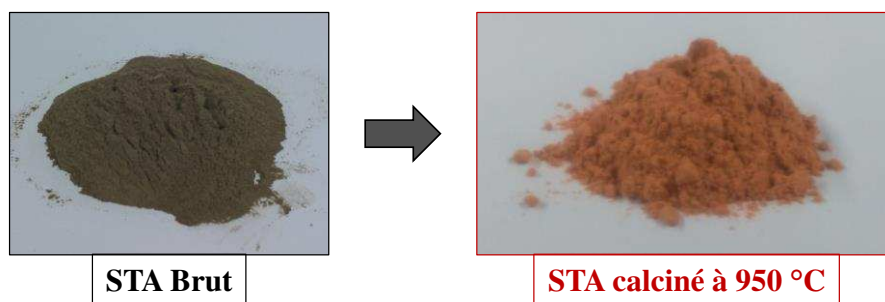


Figure 5-8 : Évolution de la couleur du sédiment STA au cours de la montée en température

b. Interprétation de l'évolution minéralogique des six autres sédiments de barrage lors de la montée en température

En ce qui concerne les six autres sédiments étudiés dans ce volet de thèse sur le développement de la réactivité pouzzolanique, les évolutions sont suffisamment semblables pour pouvoir les traiter conjointement. Le cas du sédiment ROM présenté en détail avec la figure 5-4 peut être vu comme le sujet de référence. Comparativement au sédiment STA, les six sédiments étudiés dans cette sous-section présentent à l'état brut des quantités variables de carbonates, majoritairement sous forme de calcite. Afin d'organiser la discussion, la déstructuration des minéraux argileux, la dégradation des minéraux carbonatés et les phénomènes de recristallisation à haute température sont décrits successivement.

i. Déstructuration des minéraux argileux

La déstructuration des minéraux argileux concerne des mélanges chlorite/illite pour les sédiments FLU, ISE, RHI, ROM et SEP et kaolinite/chlorite/illite pour le sédiment RAN. Les températures de dégradation des minéraux argileux sont sensiblement identiques à celles décrites pour le sédiment STA. Il peut simplement être noté que la disparition totale de l'illite intervient à une température qui peut varier d'un sédiment à l'autre entre 900 et 1000 °C. Les variations peuvent être expliquées par le caractère plus ou moins ordonné et structuré de ce minéral ainsi que par la quantité contenue dans chacun des échantillons.

ii. Décomposition des carbonates

Dans les sédiments bruts, les carbonates peuvent se présenter sous trois formes différentes. Le premier carbonate qui peut être décrit est la dolomite, carbonate double de formule $CaMg(CO_3)_2$. Les deux autres minéraux contenus dans les échantillons sont des carbonates de calcium simples $CaCO_3$, avec d'une part la calcite trigonale majoritaire et, d'autre part, le

polymorphe orthorhombique aragonite. Ce dernier minéral est exclusivement contenu dans l'échantillon RAN et résulte de la présence de débris coquillers d'organismes vivants tels que des mollusques. La dégradation de ces trois minéraux doit donc être étudiée.

- Décomposition de la dolomite

La disparition des pics relatifs à la dolomite est observée pour tous les échantillons qui en contiennent à la température de 700 °C. Cet effet est identifié par l'extinction définitive du pic principal (104) localisé autour de $31^\circ 2\theta$. Précisons toutefois que la décomposition de la dolomite a théoriquement lieu en deux temps avec un premier départ de CO₂ à 700 °C puis un second entre 850 et 900 °C [Földvari, 2011]. La décarbonatation de la dolomite participe donc à la formation de chaux CaO et génère également de l'oxyde de magnésium (ou périclase). Néanmoins, en raison de la proportion réduite de dolomite, MgO n'a pu être détecté dans aucun des échantillons calcinés.

- Transformation de l'aragonite

L'aragonite contenue dans l'échantillon RAN apparaît nettement plus instable en température que le second polymorphe, à savoir la calcite. En effet, dès la calcination à 550 °C, les pics relatifs à l'aragonite ne sont plus présents. Les données de la littérature confirment que l'aragonite est transformée en calcite entre 250 et 500 °C. Les formes biogéniques sont moins stables que celles provenant de cristallisations inorganiques [Yoshioka et Kitano, 1985]. En conséquence, la transformation de l'aragonite génère de la calcite additionnelle dans le système. Cette calcite pourra être qualifiée de calcite secondaire.

- Décomposition de la calcite

La calcite contenue dans les échantillons se décompose sous forme de chaux CaO et de dioxyde de carbone. La disparition totale des pics de diffraction attribués à la calcite intervient à des températures de l'ordre de 750-800 °C. Une diminution de leur intensité peut être observée dès 650 °C. En parallèle, le signal de diffraction caractéristique de la chaux peut également être détecté. Mentionnons que, dans le cas de RAN, la calcite n'est plus identifiable dès 700 °C. En d'autres termes, la calcite de cet échantillon apparaît plus instable thermiquement comparativement aux autres sédiments, en particulier ceux prélevés dans des retenues alpines. Une explication possible à ce phénomène est la sensibilité plus élevée à la température de la calcite secondaire, provenant de la transformation de l'aragonite.

iii. Recristallisations à haute température

Une première forme de recristallisation qui peut être observée pour l'ensemble des échantillons est l'apparition d'hématite. Tous les échantillons sont concernés. Seule varie la température à laquelle ce minéral peut être nettement identifié. Elle est comprise entre 700 et 850 °C. En ce qui concerne l'apparition de cristaux d'hématite, ces six échantillons sont tout à fait comparables au sédiment STA présenté auparavant.

En revanche, la présence simultanée de chaux issue de la décomposition des carbonates et de phases silico-alumineuses amorphes et réactives provenant des processus de déshydroxylation des argiles amène à des recombinaisons cristallines. Calcium, aluminium et silicium sont en effet présents dans des quantités significatives et susceptibles d'interagir. L'ordre de recristallisation est assez proche d'un échantillon à l'autre. Dès 800 à 850 °C, des pics peu intenses attribués à la gehlénite, de formule C₂AS en notation cimentière, peuvent être distingués. Au-dessus de 850 °C, d'autres recristallisations apparaissent contenant de la silice, de l'alumine et de la chaux : la wollastonite (CS) et l'anorthite (CAS₂). Ces deux dernières phases contiennent des proportions relatives en SiO₂ plus importantes que la gehlénite. Cela signifie que de la silice réactive additionnelle est présente. Elle peut provenir d'une part de la dégradation à haute température de l'illite mais aussi du quartz dont l'intensité des pics tend à diminuer à partir de 900 °C. En règle générale, à 950 °C, les trois phases issues de

recristallisations sont présentes. En complément à ces phases du diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, autour de 1000 °C des phases de type clinopyroxènes peuvent voir le jour et sont détectées en diffraction des rayons X. En l'occurrence, du diopside, avec incorporation de Mg selon la formule $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, a été noté. Il est toutefois probable que la structure chimique et cristallographique ne soit pas constante avec des possibilités d'incorporation d'atomes de fer notamment. Des calcinations de marnes danoises [Danner, 2013] ont conduit à l'identification de phases haute température similaires à celles observées sur les six échantillons prélevés en barrage. De la même façon, en calcinant des argiles riches en calcite ou en dolomite, Trindade et al. [2009], à la suite des réactions de décarbonatation et de déshydroxylation des argiles, ont noté la présence de phases telles que la gehlénite et la wollastonite pour le cas d'argiles riches en calcite et de phases de type pyroxènes lorsque de la dolomite est présente à l'état initial. Dans des proportions mineures, de la béliite- β a pu être formée, ce qui n'est pas le cas des sédiments de barrage, soit par défaut de CaO, soit par une température trop faible pour atteindre la cristallisation de béliite.

Ajoutons que, dans la littérature, des essais de traitement thermique ont été conduits en laboratoire sur des mélanges minéraux composés d'espèces argileuses et de calcite. Ces formulations sont préparées par les auteurs eux-mêmes tandis que, dans le cas des sédiments, le mélange est « naturel ». Ainsi, Traoré et al. [2003] démontrent par exemple l'existence d'une séquence Métakaolinite (AS_2) > Gehlénite (C_2AS) > Anorthite (CAS_2) au cours de la montée en température d'un mélange composé d'argile kaolinitique et de calcite. La formation de gehlénite y est décrite comme résultant de la réaction entre la métakaolinite AS_2 et deux molécules de CaO. Dans un deuxième temps, lorsque la quantité de silice susceptible de réagir est suffisante, la gehlénite est transformée en anorthite, dont la formule abrégée est CA_2S_2 . La gehlénite peut donc être vue comme une phase transitoire lors de la montée en température. Toutefois, 1000 °C n'est pas une température suffisante pour atteindre une consommation totale de la gehlénite pour former de l'anorthite. Par diffraction en température d'un mélange [Kaolinite + Calcite], Ptáček et al. [2013] décrivent une succession de phases cristallines assez similaire à celles observées sur les sédiments calcinés avec dans un premier temps la formation de gehlénite puis de wollastonite et anorthite.

Par ailleurs, un autre aspect assez intéressant qui peut être relevé de ces essais est la similarité entre l'évolution minéralogique observée sur les sédiments contenant de la calcite à l'état brut et les mélanges minéraux destinés à la production de céramiques traditionnelles pour le bâtiment, telles que des tuiles poreuses. A des températures de $900\text{-}1100\text{ °C}$, des phases cristallines identiques à celles observées sur les sédiments calcinés sont distinguées [Dondi et al., 1998]. Il est alors compréhensible que les essais présents dans la littérature d'utilisation de sédiments fins dans l'industrie de la terre cuite aient été concluants.

Enfin, ajoutons qu'à 1000 °C , de la cristobalite (SiO_2) est possiblement formée. Le pic le plus intense (101) est localisé légèrement en dessous de $22\text{ °}2\theta$. Toutefois, son identification sur les diffractogrammes est rendue incertaine par la superposition avec la raie (211) de la wollastonite, espèce minérale dont la concentration au sein de l'échantillon tend également à s'accroître à cette température. Fernandez Lopez [2009] met en évidence la formation de cristobalite à la température de 1000 °C après calcination d'un mélange argileux cubain composé d'illite et de kaolinite. Il se pourrait donc que des recristallisations identiques aient lieu avec des sédiments fins issus de dragage.

En conclusion à ces travaux sur le comportement minéralogique des sédiments fins de barrage lors de la montée en température, il peut être mentionné que la réactivité pouzzolanique ne peut avoir lieu qu'en présence d'une phase silico-alumineuse amorphe issue de la dégradation des minéraux argileux. Étant donné que ces échantillons, sauf RAN, contiennent de l'illite comme espèce argileuse majoritaire, il est certainement nécessaire de monter à des températures

relativement élevées nécessaires à l'altération de cette phase. Dans le même temps, il apparaît important de prévenir la recristallisation de silice et d'alumine en combinaison avec la chaux pour former d'autres phases cristallisées, ce qui réduit la réactivité par consommation des phases amorphes. Il s'agit donc de faire la balance entre dégradation suffisante des minéraux argileux et recristallisations, connues pour avoir un effet négatif sur la réactivité pouzzolanique du matériau. D'après les travaux en diffraction des rayons X conduits sur les six sédiments autres que le matériau STA, cet optimum doit se situer entre 800 et 900 °C.

C. Essais chimiques de consommation de chaux

Les essais chimiques de consommation de la chaux ont été conduits selon deux protocoles :

- l'essai Frattini au titre de la norme NF EN 196-5 ;
- l'essai simplifié de chaux saturée.

La seconde méthodologie a été conduite sur un nombre d'échantillons et de températures de calcination moins important. L'objectif était en effet de s'assurer de l'adéquation entre les résultats donnés par chacun des deux essais chimiques.

a. Résultats de l'essai Frattini

Les résultats de l'essai Frattini sont décrits dans cette sous-section. Pour rappel, il s'agit d'un essai direct de pouzzolanité consistant à titrer les ions Ca^{2+} et HO^- dans une solution contenant une pâte cimentaire à différentes échéances, pâte composée de ciment Portland CEM I et d'une addition dont la pouzzolanité doit être déterminée, dans des proportions massiques respectives de 80 et 20 %. Autrement dit, l'objectif de la manipulation est d'identifier si la portlandite générée par hydratation de C_3S et C_2S a été ou non consommée par l'addition. Si la solution demeure en sursaturation, alors l'addition est décrite comme non réactive ou insuffisamment réactive. A l'inverse, si la consommation de calcium est telle que la solution n'est plus saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, alors la réactivité pouzzolanique est caractérisée. Cette pouzzolanité est d'autant plus prononcée que la consommation de calcium est importante. En accord avec la norme NF EN 196-5, les résultats des titrages sont présentés relativement à la courbe de saturation de l'hydroxyde de calcium dans un diagramme avec en ordonnées la concentration en CaO et en abscisse la concentration en HO^- . Les essais ont été conduits à 3 échéances différentes : 7, 15 et 28 jours. Au titre de la norme, seules les deux échéances 7 et 15 jours sont théoriquement nécessaires à explorer. Néanmoins, devant la réactivité faible ou modérée des sédiments calcinés, il apparaissait pertinent d'un point de vue expérimental de pousser les essais jusqu'à 28 jours. Les résultats sont représentés dans les graphiques des figures 5-9 et 5-10. Afin d'assurer une lisibilité des diagrammes, seuls les résultats aux échéances 7 et 28 jours sont présentés. De manière à vérifier que la présence d'une éventuelle réactivité pouzzolanique est ou non le résultat de l'opération de calcination, les mêmes tests ont aussi été réalisés avec les sédiments non calcinés. De façon à comparer les sédiments calcinés par rapport à des matières de référence, deux autres échantillons sont intégrés à l'étude :

- Un échantillon composé de 80 % de ciment CEM I et de 20 % massique de cendres volantes, matière dont la réactivité pouzzolanique est avérée ;
- Un ciment témoin de type CEM I 52,5 N, sans remplacement par des sédiments et sans réactivité pouzzolanique.

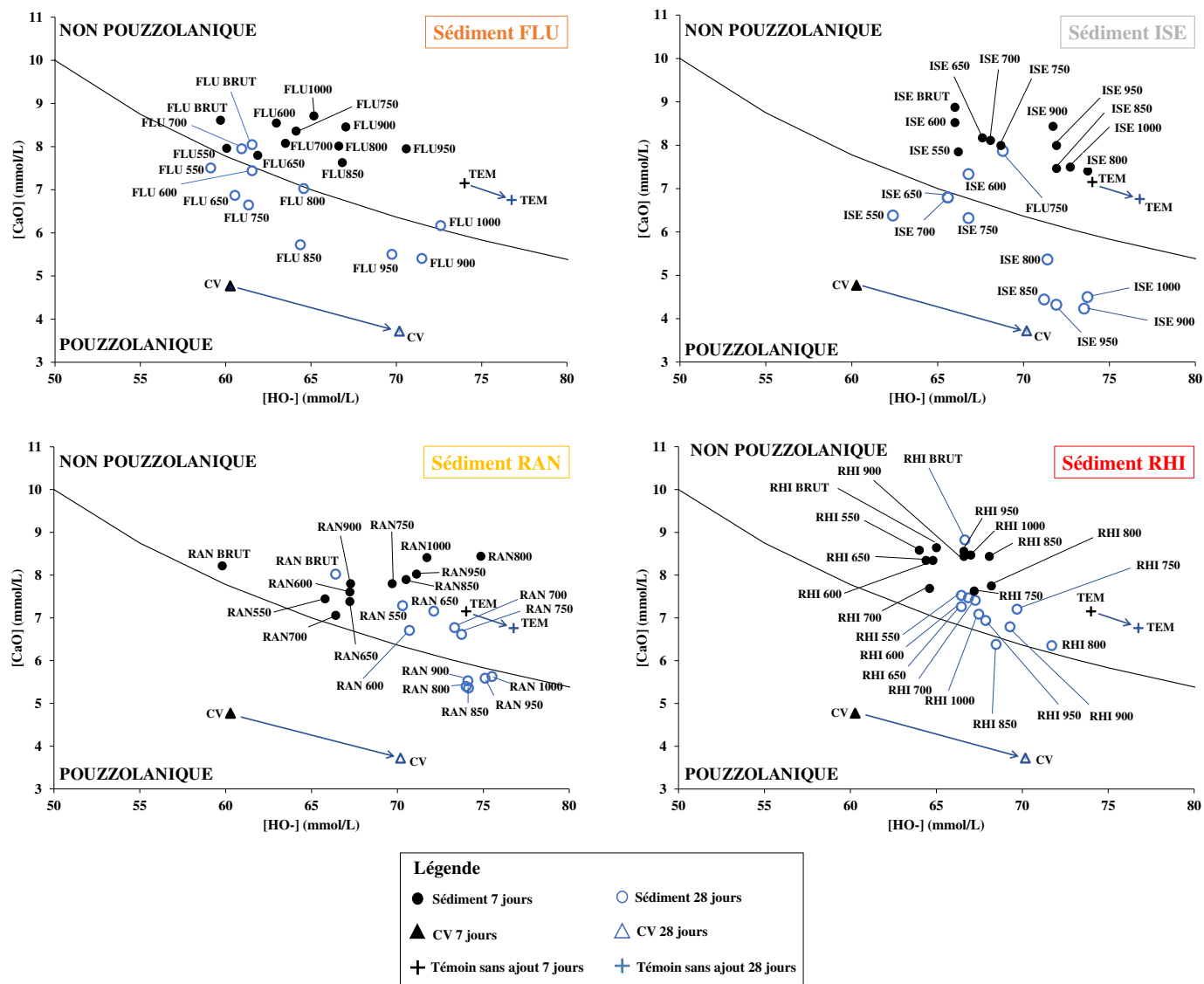


Figure 5-9 : Résultats des essais Frattini de pouzzolanicité pour les sédiments FLU, ISE, RAN et RHI calcinés après des temps de cure de 7 et 28 jours

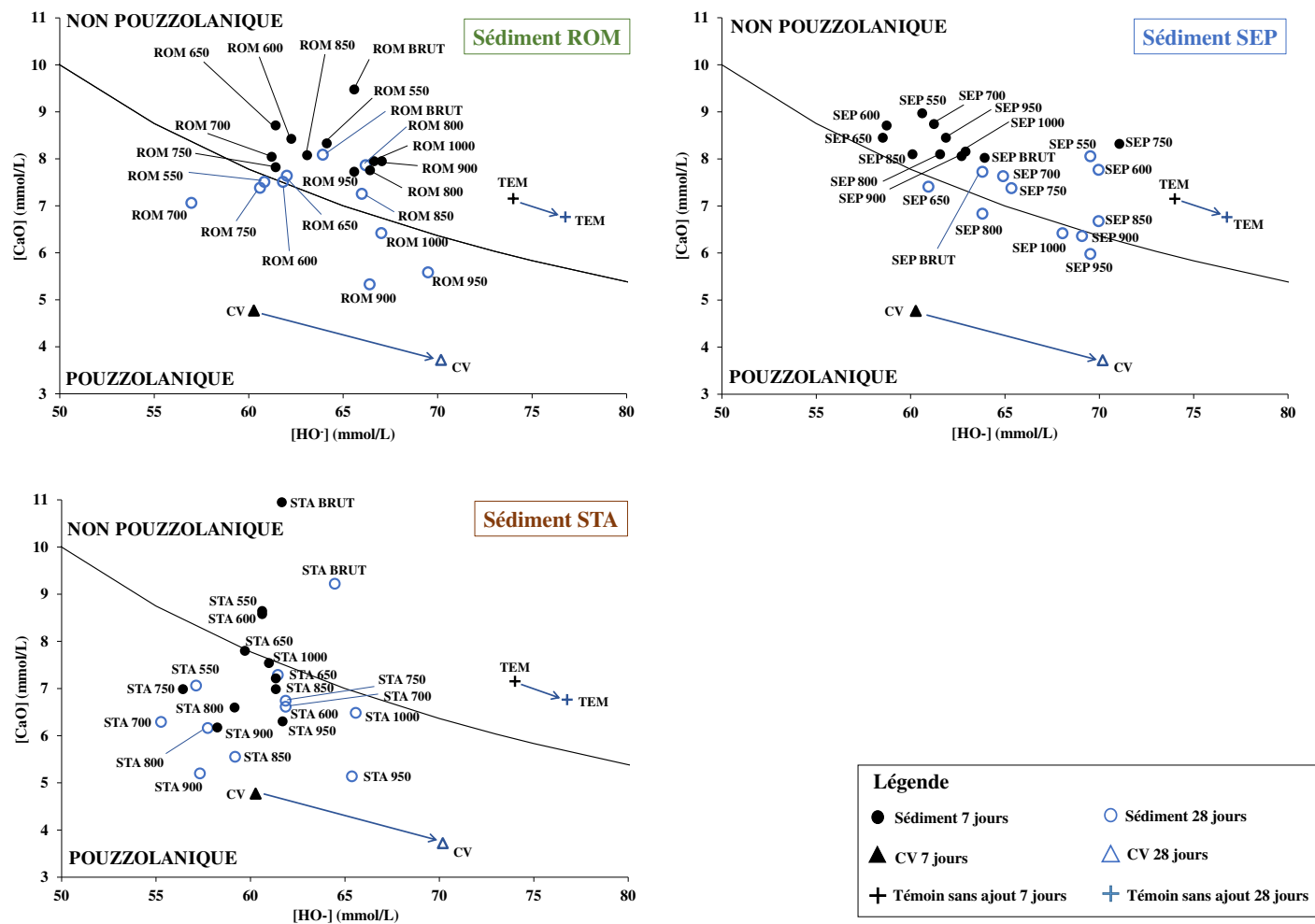


Figure 5-10 : Résultats des essais Frattini de pozzolanicité pour les sédiments ROM, SEP et STA calcinés après des temps de cure de 7 et 28 jours

Pour rappel, les additions minérales dont les points sont positionnés au-dessus de la courbe doivent être considérées comme non pouzzolaniques. A l'inverse, un passage sous la courbe de saturation démontre qu'il y a eu fixation de chaux, d'où une solution à nouveau sous-saturée et une réactivité pouzzolanique de la matière ajoutée.

On observe sur les figures 5-9 et 5-10 que la cendre volante (notée CV) se situe nettement sous la courbe de saturation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La pouzzolanité de cette matière est donc confirmée, et ce, dès l'échéance 8 jours. Le ciment témoin se situe quant à lui dans la zone de sursaturation, ce qui est une localisation typique pour un échantillon ne faisant l'objet d'aucune substitution [Kannan et al., 2017]. Entre les dates 7 et 28 jours, la solution du ciment témoin voit sa concentration en CaO et en HO- évoluer parallèlement à la courbe de saturation, avec une légère augmentation du pH au cours du temps. L'échantillon CV suit quant à lui une évolution semblable mais dans la zone inférieure du graphique. Les points figuratifs du ciment témoin et de CV ayant été localisés, comparons à présent ces références aux sédiments calcinés à différentes températures. Différents comportements peuvent être identifiés. Deux cas successifs seront traités : celui de STA, d'une part, et l'ensemble des autres sédiments, d'autre part.

i. Cas du sédiment STA

En ce qui concerne le matériau STA, il s'agit du seul qui, dans certaines conditions de calcination, démontre une réactivité pouzzolanique notable dès 7 jours. En effet, les points représentant des températures de calcination supérieures ou égales à 650 °C sont sous la courbe de saturation. A 28 jours, l'effet est plus prononcé puisque seul le sédiment non traité est dans la zone de non pouzzolanité. Il est ainsi possible de noter un déplacement général des points figuratifs vers des concentrations en CaO plus faibles. La consommation de chaux s'accroît donc entre 7 et 28 jours. La température optimale de calcination peut être décrite comme celle pour laquelle la fixation de chaux est maximale. Après 28 jours, le point démontrant la teneur en CaO la plus faible est le point figuratif de STA calciné à 900 °C. Il est positionné à une distance à la courbe de saturation équivalente celle du point représentant la cendre volante et cette même courbe.

ii. Cas des sédiments FLU, ISE, RAN, RHI, ROM et SEP

Les six autres sédiments sont traités simultanément dans le sens où, après 7 jours de cure, aucun d'entre eux ne démontre une activité pouzzolanique au sens de la norme NF EN 196-5. Entre 7 et 28 jours, un déplacement généralisé le long de la courbe de saturation est observé pour tous ces échantillons. Dans plusieurs cas, certaines températures de calcination conduisent à des points légèrement sous la courbe. Cela concerne généralement des températures de calcination supérieures à 800 °C, en accord avec la richesse en illite et sa température de déstructuration élevée. Cette meilleure réactivité aux températures élevées de calcination est particulièrement visible avec le cas du sédiment ISE pour lequel des températures de calcination au-dessus de 800 °C semblent amener à une fixation accrue de chaux après 28 jours. Ce comportement est assez analogue à celui observé avec un test Frattini sur des argiles illitiques argentines par Lemma et al. [2015]. Toutefois, même si plusieurs points figuratifs se situent sous la courbe de saturation après 28 jours, la réactivité semble peu marquée : aucun effet n'a pu être remarqué après une semaine de conservation et les points restent proches de la courbe de saturation. La consommation de chaux n'est jamais aussi importante qu'avec la cendre volante. Dans certains cas, la réactivité apparaît même comme quasi-nulle quelle que soit la température de calcination, en particulier les sédiments RHI et SEP. Parmi les travaux antérieurs, seuls les travaux de doctorat de Dang [2011] mentionnent l'utilisation du test Frattini avec des sédiments de barrage calcinés. Il apparaissait qu'aucun des deux sédiments calcinés étudiés ne démontrait une réactivité pouzzolanique selon la norme NF EN 196-5. Précisons que les sédiments calcinés peuvent, en fonction de la température de calcination, apporter au système chimique de la chaux

vive provenant de la décarbonatation, chaux qui passera ensuite en solution. Au titre de la norme NF EN 196-5, les matériaux issus de dragage ne sont pas considérés comme pouzzolaniques. Toutefois, il serait pertinent de prendre en compte cet apport de chaux additionnel, ce qui conduirait probablement à une quantité de chaux consommée plus importante de la part des sédiments calcinés.

iii. Synthèse sur les températures pertinentes pour la calcination

L'utilisation de cet essai a vocation à :

- Sélectionner le (les) sédiment(s) dont l'étude apparaît la plus pertinente ;
- Identifier une température optimale de calcination de chacun des sédiments.

D'après les résultats du test Frattini, le sédiment qui apparaît le plus prometteur en termes de réactivité après calcination est le sédiment STA. Plusieurs autres matériaux semblent acquérir une réactivité plus réduite après calcination dont ISE, RAN et ROM.

Bien que, dans certains cas, l'optimum de température de calcination soit assez peu marqué, il est possible, dans tous les cas, d'identifier une température à laquelle la réduction de la concentration en CaO est maximale. Pour chacun des sédiments calcinés, cet optimum est rappelé dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Températures optimales de calcination tirées de l'essai Frattini

Sédiment	FLU	ISE	RAN	RHI	ROM	SEP	STA
Température optimale (°C)	850	900	850	850	900	950	900

Dans la suite du document, ces températures particulières seront réemployées.

b. Résultats de l'essai de chaux saturée

L'essai de chaux saturée est généralement décrit comme le test direct le plus simple à mettre en œuvre pour l'évaluation de la pouzzolanité puisque la matière à tester est mise en suspension dans une solution de chaux saturée préparée préalablement par dissolution de 2 g Ca(OH)₂ dans 1 L d'eau. En d'autres termes, la portlandite dont la consommation est suivie ne résulte pas de l'hydratation complexe des silicates de calcium comme dans le cas de l'essai Frattini mais d'une simple dissolution d'un hydroxyde de calcium commercial. Dans cet essai, seul l'ion calcium est titré et à l'EDTA. Les résultats de ces manipulations sont présentés dans l'histogramme de la figure 5-11. Ils sont exprimés en pourcentage par rapport au témoin c'est-à-dire une solution de chaux saturée dans laquelle aucune matière minérale n'est introduite. Les essais ont été effectués pour les sédiments FLU, ISE, RAN, RHI, ROM, SEP et STA avec des calcinations à basse température (600 °C) et à la température jugée optimale au titre de l'essai Frattini (850, 900 °C ou 950 °C selon le matériau). A titre de comparaison, une cendre volante (notée CV), dont le caractère pouzzolanique est avéré, est également intégrée à l'étude. Les valeurs données en figure 5-11 sont mesurées après un temps de cure de 28 jours.

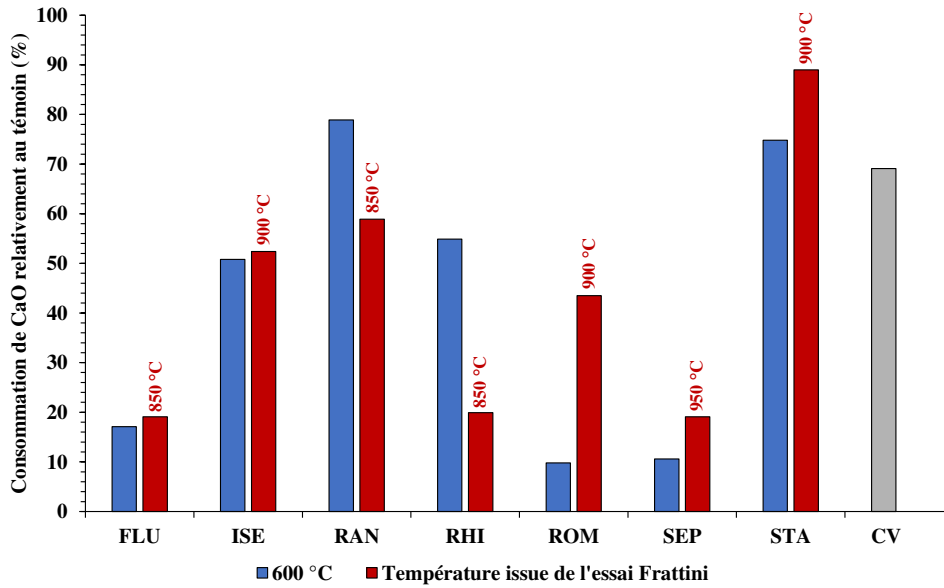


Figure 5-11 : Consommation de CaO à 28 jours selon l'essai de chaux saturée

Après 28 jours de cure, les sédiments calcinés présentant la consommation de chaux la plus importante sont RAN et STA, voir figures 5-9 et 5-10. Ce test permet donc de montrer la réactivité de RAN qui n'apparaissait pas de façon claire avec l'essai Frattini. 60 à 90 % de CaO sont consommés selon le sédiment et la température de calcination. Il est à noter que la cendre volante démontre une consommation de chaux du même ordre de grandeur, à savoir 69 %. Au travers de cet essai, les sédiments calcinés RAN et STA apparaissent comparables à la cendre volante. A l'opposé, deux sédiments n'apparaissent pas en mesure de consommer des quantités significatives de chaux (< 20 %) : les matériaux SEP et FLU. Cette observation est vraie pour les deux températures de calcination investiguées. Ces résultats semblent en accord avec le test Frattini qui indiquait une réactivité faible, voire nulle, pour ces deux sédiments fins de barrage. Enfin, les trois autres sédiments que sont ISE, RHI et ROM présentent des comportements particuliers. La consommation de chaux par ISE, premièrement, peut être décrite comme intermédiaire (autour de 50 %). Elle n'est ni aussi élevée qu'avec les sédiments RAN et STA et ni aussi faible qu'avec FLU et SEP. Deuxièmement, le sédiment RHI présente également une consommation de chaux proche de 50 % lorsque la température de calcination est de 600 °C. Pour des températures plus élevées, le retrait de CaO semble plus limité. Ce résultat à 600 °C n'est pas particulièrement bien corrélé avec l'essai Frattini lors duquel RHI avait été décrit comme non réactif. Troisièmement, le sédiment ROM semble gagner en réactivité lorsque la température de calcination passe de 600 à 900 °C. Cette observation apparaît en accord avec le positionnement des points à 28 jours dans le diagramme de solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Comme pour l'essai Frattini, les interprétations qui précèdent sur l'essai de saturation en chaux peuvent être modulées par le fait que, dans certains cas, de la chaux additionnelle est apportée par le sédiment calciné. Elle est susceptible d'être également consommée, d'où une modification des bilans. C'est le cas de FLU 850, ISE 900, RHI 850, ROM 900 et SEP 950. Pour ces matériaux, il est probable que les consommations de chaux soient légèrement plus élevées que celles affichées dans l'histogramme de la figure 5-11.

En définitive, le test de chaux saturée permet, dans un système chimique plus simple que celui de l'essai Frattini, de juger de l'aptitude d'une matière à consommer $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Certains résultats sont en bon accord avec l'essai Frattini, en particulier la réactivité importante de STA vis-à-vis de l'hydroxyde de calcium et la pouzzolanicité très faible de SEP et FLU. Des éléments de contradiction peuvent également être relevés, dont la réactivité assez marquée de RHI lorsque calciné à 600 °C. Les deux tests chimiques employés apparaissent plus simples à mettre en

œuvre que des essais mécaniques permettant l'évaluation des indices d'activité. Toutefois, les résultats n'étant pas à 100 % concordants, l'étude des indices d'activité en compression apparaît primordiale. Les consommations de chaux données par l'essai Frattini et par le test de chaux saturée sont représentées en figure 5-12 pour les températures « optimales ». La droite de régression linéaire est tracée et le coefficient de corrélation R^2 est déterminé à 0,60. Donatello et al. [2010] indiquent également que les résultats entre test Frattini et essai de chaux saturée ne sont pas rigoureusement identiques. Toutefois, le coefficient de corrélation qu'ils mentionnent pour des échantillons après 28 jours de cure est nettement plus faible, à savoir $R^2 = 0,25$. Afin d'affiner les résultats, il aurait également été pertinent de prendre en compte la quantité d'oxyde de calcium apportée au système par les sédiments calcinés.

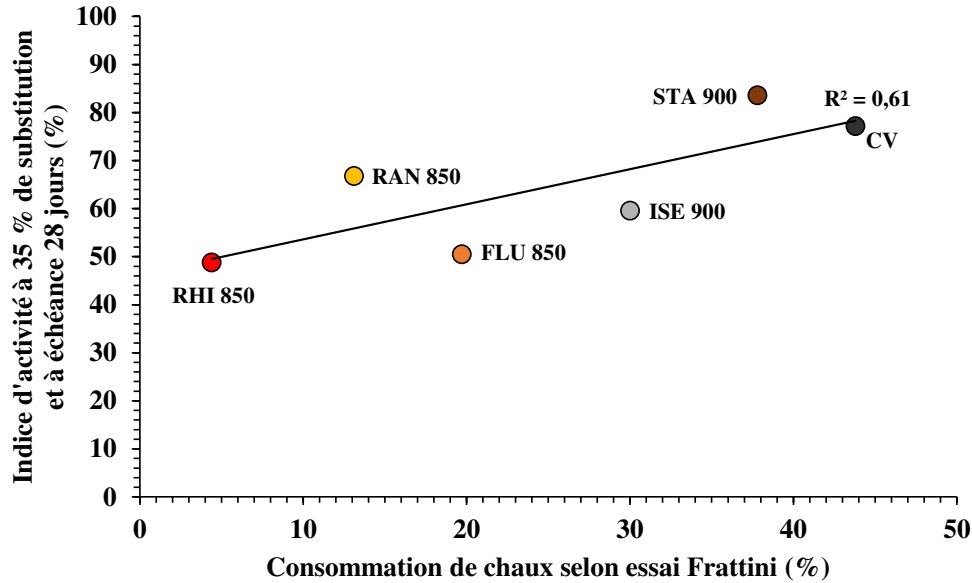


Figure 5-12 : Corrélation entre les consommations de chaux selon les deux protocoles de mesure directe de la pouzzolanité

En définitive, ces tests de consommation de chaux permettent d'identifier des sédiments et des températures de calcination prometteuses. Ces conclusions se doivent ensuite d'être vérifiées sur le plan des résistances mécaniques. Les essais sur pâtes cimentaires et sur mortiers qui suivent permettent de juger de l'activité mécanique des ajouts cimentaires, en l'occurrence les sédiments calcinés. Deux composantes sont à intégrer dans cette notion d'activité mécanique : (i) l'effet physique, souvent qualifié d'effet « filler », et (ii) l'effet chimique qui concerne la capacité à former des espèces hydratées liantes complémentaires. Par ailleurs, les essais chimiques ne sont adaptés qu'aux réactions de type pouzzolanique. La présence de chaux pour certains sédiments calcinés peut conduire à une réactivité de type hydraulique qu'il n'est pas possible d'évaluer avec les essais chimiques précédemment exposés.

D. Synthèse sur la caractérisation des sédiments calcinés

Les sédiments calcinés ont été caractérisés sur des aspects physiques (masse volumique, surface spécifique BET et distributions granulométriques) et sur leur minéralogie. En ce qui concerne les caractéristiques physiques, il a été généralement constaté une densification des matériaux en lien certainement avec les minéraux en présence (déstructurations et recristallisations) et en lien avec les phénomènes de frittage. La surface spécifique BET a montré quant à elle une évolution différente selon que les sédiments contenaient, ou non, de la kaolinite. Enfin, en ce qui concerne la distribution granulométrique, aucun schéma clair d'évolution de ce paramètre avec la température de calcination n'a pu être extrait bien qu'une tendance générale à l'accroissement de la taille des particules ait pu être notée. Par ailleurs, en ce qui concerne la

minéralogie, il était pertinent d'étudier les températures auxquelles les réactions de déshydroxylation et de déstructuration des minéraux argileux s'opèrent. Dans le cas du sédiment STA, il est préférable d'atteindre des températures assez élevées. En effet, aucune recristallisation délétère n'a lieu. Une température élevée, de l'ordre de 900 °C, peut donc permettre de déstructurer la kaolinite et l'illite afin d'atteindre un développement maximal de la réactivité vis-à-vis de la chaux. En revanche, pour tous les autres sédiments, la fenêtre de calcination apparaît plus restreinte dans le sens où il est nécessaire de porter la température de calcination suffisamment haute pour déstructurer l'illite tout en limitant les recombinaisons des phases silico-alumineuses amorphes avec la chaux issue de la décomposition des carbonates.

Parallèlement à ces caractérisations physiques et minéralogiques, des essais directs de pouzzolanité, faisant appel à des titrages chimiques de CaO ont été conduits. Il s'agit du test Frattini, considéré comme la référence puisque normalisé, et de l'essai de chaux saturée. Ces deux essais donnent des résultats concordants sur un certain nombre de points : la réactivité intéressante du sédiment STA calciné et les réactivités faibles des sédiments les plus carbonatés et dont les cortèges argileux sont dépourvus de kaolinite (FLU, ROM, SEP). D'autres informations méritent d'être précisées dont la réactivité du sédiment RAN et celle de RHI, deux sédiments sur lesquels les résultats des deux essais ne sont pas corrélés. Toutefois cette batterie d'essais chimiques permet d'effectuer une sélection des sédiments à étudier en pâtes cimentaires à l'état durci et sur les températures de calcination à investiguer. Cinq sédiments semblent pertinents : FLU, ISE, RAN, RHI et STA. Deux sédiments ne sont donc pas intégrés à la suite de l'étude : ROM et SEP. Étant donné les comportements « peu prometteurs » de ces deux matériaux et les résultats proches de ceux obtenus avec le sédiment FLU, ce dernier est utilisé comme unique représentant pour les quatre sédiments alpins. En ce qui concerne les températures de calcination les plus pertinentes, la température issue du test Frattini sera considérée ainsi qu'une température plus faible et inférieure à la température de dégradation des carbonates, soit 600 °C.

Points clés à retenir :

- L'évolution des caractéristiques minéralogiques et physiques ont été suivies pour 7 sédiments sur la plage de température entre 550 et 1000 °C susceptible de conférer une activité pouzzolanique aux sédiments calcinés.
- En fonction des minéraux argileux en présence, l'évolution de la surface spécifique BET avec la température varie, la présence de kaolinite faisant légèrement accroître la S_{BET} pour de faibles températures de calcination.
- Pour l'ensemble des sédiments, des températures élevées de calcination conduisent à une diminution importante de la surface spécifique BET par réduction de la rugosité de surface. Cela peut être associé à une densification et à un grossissement granulaire.
- En ce qui concerne les phases cristallines, les décompositions ne se font pas aux mêmes températures selon les minéraux argileux. A 550 °C, la kaolinite 1:1 est déstructurée tandis que la structure de l'illite 2:1 peut perdurer jusque 1000 °C.
- Parallèlement, des recristallisations néfastes pour la réactivité des phases argileuses déstructurées peuvent apparaître par recombinaison de Si, Al et Ca. Un compromis entre déstructuration avancée des minéraux argileux et limitation des recristallisations se situe autour de 800 – 900 °C.
- Le test Frattini démontre une réactivité élevée seulement pour le sédiment STA avec un optimum à 900 °C. En revanche, pour les autres ressources sédimentaires, le test Frattini indique une activité faible à modérée pour des températures entre 800 et 900 °C.
- Le test de chaux saturée confirme la réactivité élevée de STA et démontre que certains autres sédiments pourraient avoir une réactivité intéressante, dont RAN à 850 °C.

II. Étude des propriétés des ciments incorporant des sédiments calcinés aux états frais et durcis

Les cinq sédiments calcinés sélectionnés pour la poursuite de l'étude, que sont FLU, ISE, RAN, RHI et STA, sont désormais caractérisés comme constituants du ciment. Leurs comportements sous forme de pâtes cimentaires à l'état frais par l'étude de la demande en eau, et à l'état durci, par l'étude des propriétés mécaniques, sont présentés dans cette section. Grâce aux caractérisations des sédiments calcinés, deux températures de calcination pour chacun de ces matériaux ont été retenues pour la suite des essais. De manière à connaître l'effet de la calcination sur le comportement des sédiments dans la matrice cimentaire, la modalité « sédiment brut » est également intégrée à l'étude. De façon à calculer des indices d'activité, il apparaît primordial de considérer également le cas du ciment CEM I sans substitution. Enfin, ajoutons qu'il semble pertinent de comparer ces ajouts à des constituants minéraux courants : une cendre volante issue de la combustion de charbon en centrale électrique et un filler calcaire. En toute rigueur, les sédiments doivent désormais être considérés comme une addition cimentaire et non un constituant du ciment puisque la matière substituée est le ciment Portland et non du clinker.

A. État frais et demande en eau

A rapport eau sur ciment (E/C) constant, lors des manipulations relatives à la réalisation des éprouvettes en vue des essais en compression à l'état durci, des différences de maniabilité des pâtes cimentaires ont pu être constatées par rapport au témoin et selon l'addition utilisée. Cette différence de maniabilité révèle des variations de demande en eau. Ce paramètre peut être de grande importance pour une utilisation future de ce constituant du ciment en substitution partielle au clinker. La demande en eau a donc été étudiée pour un taux de remplacement moyen de 20 % massique de ciment CEM I par un sédiment. Les résultats des rapports E/C nécessaires pour obtenir des pâtes cimentaires à consistances équivalentes sont exposés au sein de la figure 5-13.

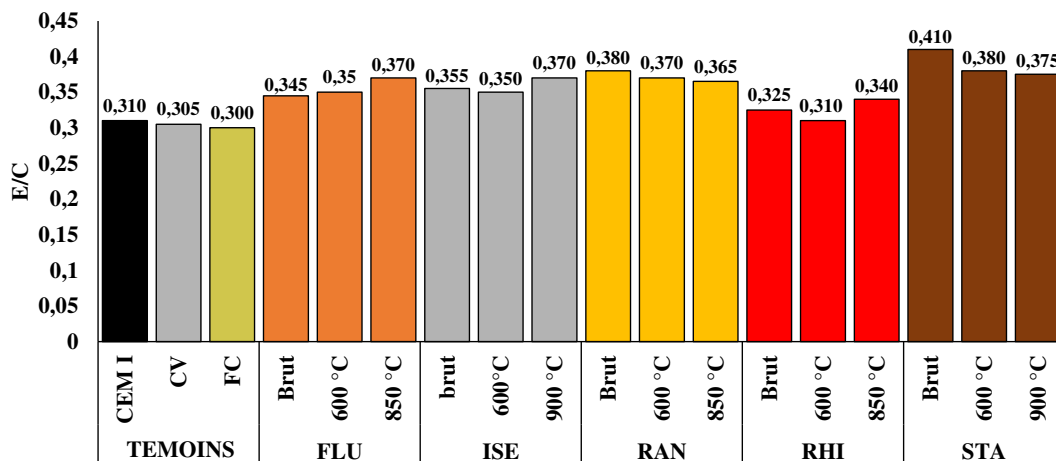


Figure 5-13 : Rapports E/C à consistance équivalente pour les ciments préparés avec 20 % de sédiment

Plusieurs critères doivent être analysés avec, d'une part, la nature du sédiment et, d'autre part, l'influence de la température de la calcination.

En première approche, il peut être noté que le rapport E/C de référence est celui du témoin CEM I avec un E/C à consistance équivalente de 0,31. Comparativement à cet échantillon, les additions de types cendre volante et filler calcaire ne font que très peu varier la demande en eau des ciments composés, avec une légère tendance à la diminution du rapport E/C. A l'inverse, pour l'ensemble des sédiments, calcinés ou non, la demande en eau est plus élevée, exception

faite de RHI 600. En d'autres termes, pour atteindre une maniabilité similaire, la quantité d'eau qui doit être ajoutée par l'opérateur est supérieure lorsqu'un sédiment est employé en substitution de 20 % du ciment Portland. Toutefois des disparités peuvent être observées entre les sédiments. Afin d'organiser la réflexion, l'introduction de matériaux bruts puis celle des produits de calcination seront successivement étudiées.

a. Effet de l'introduction de sédiments bruts sur la demande en eau

Les rapports E/C à consistance équivalente s'établissent entre 0,325 et 0,41. Deux sédiments présentent des demandes en eau particulièrement élevées à l'état brut : RAN et STA dont les rapports E/C pour atteindre la consistance normalisée s'établissent respectivement à 0,38 et 0,41. Ces ciments sont donc particulièrement peu maniés. La présence d'espèces minérales argileuses en quantités conséquentes et la richesse en matière organique offrent des sites d'adsorption nombreux pour l'eau. Pour les autres sédiments, à l'état brut, la demande en eau accrue par rapport au témoin tient essentiellement à la présence d'argiles et à la rugosité de surface qu'elles induisent. Une analyse statistique telle que l'ACP pourrait permettre de relier la demande en eau des sédiments calcinés, ou non, avec certains paramètres comme la surface spécifique, la granulométrie, la teneur en matière organique et la composition minéralogique.

b. Évolution de la demande en eau avec la température de calcination des sédiments

L'évolution de la demande en eau varie de façon différente selon le sédiment lors de la montée en température. En ce qui concerne les sédiments FLU, ISE et RHI, le rapport E/C nécessaire pour obtenir une pâte cimentaire à consistance normalisée augmente lorsque l'on passe du sédiment brut à la température dite optimale et issue de l'essai Frattini. Cette observation pourrait être mise en relation avec la présence de chaux libre à cette température qui va être en mesure de fixer l'eau ajoutée au système. A l'inverse, pour les sédiments RAN et STA, une diminution de la demande en eau des ciments avec additions est notée au fur et à mesure que la température de calcination du matériau s'accroît. Cette réduction est particulièrement nette pour le sédiment STA dont le rapport E/C à consistance équivalente passe de 0,41 à 0,38 dès la calcination à 600 °C. En plus de la destruction des kaolinites 1:1, la matière organique est détruite sur cette plage de température. Leur effet combiné sur l'accroissement de la demande en eau se trouve donc réduit du fait de la destruction. De plus, la forme et l'état de surface des particules de ce sédiment sont considérablement modifiés entre l'état brut et la calcination à 900 °C avec une diminution de la rugosité et des aspérités de surface, donc de la demande en eau. Ces modifications morphologiques de STA sont montrées en figure 5-14.

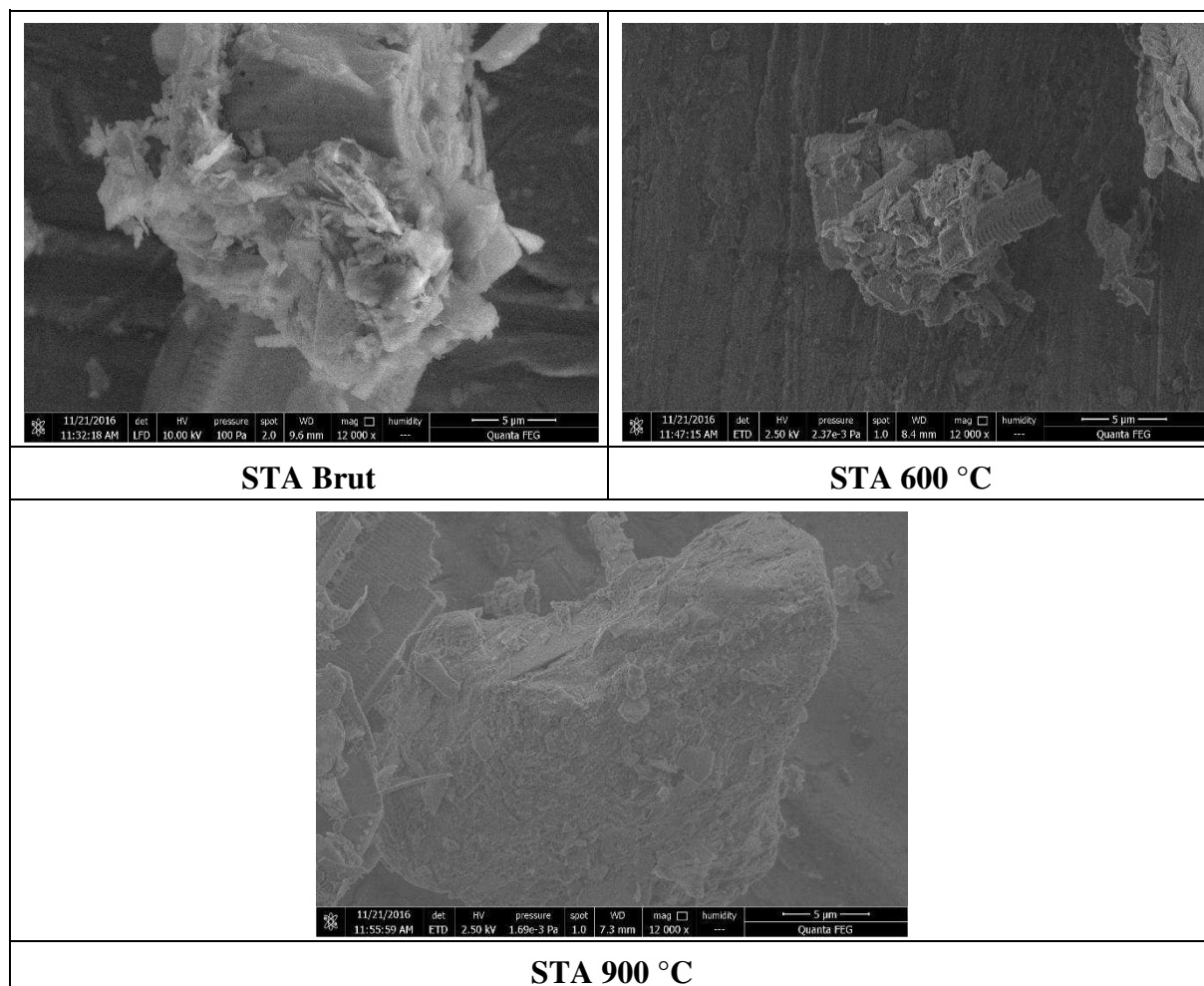


Figure 5-14 : Évolution morphologique du sédiment STA lors de la montée en température

Une agglomération progressive des particules peut être mentionnée, d'où l'obtention à 900 °C d'une particule nettement plus « lisse » que ce qui pouvait être observé à l'état brut.

B. Propriétés mécaniques en compression

a. Sélection des pourcentages massiques de substitution

Concernant le niveau de remplacement, il est choisi de se référer aux compositions définies par la norme NF EN 197-1. Les bornes des classes CEM II/A et CEM II/B sont choisies, d'où les trois taux de substitution massique retenus pour chacun des échantillons : 6, 20 et 35 %. Les travaux sont conduits à rapport E/C constant ($E/C = 0,5$). Il peut être mentionné que le dosage en eau n'est pas optimal pour tous les ciments puisque chacun à une demande en eau différente selon l'addition incorporée. Ainsi, en plus des travaux conduits à rapport E/C constant, il aurait également été intéressant d'effectuer des essais à consistance normale.

b. Résistances mécaniques sur pâtes cimentaires

i. Synthèse générale

A 35 % d'introduction en masse de sédiments, l'effet de l'incorporation de sédiments est accru. Les résultats mécaniques après des temps de cure de 2, 14 et 28 jours sur pâtes cimentaires durcies sont représentés en figure 5-15. La cure des échantillons s'est faite à 30 °C et humidité relative de 95 %.

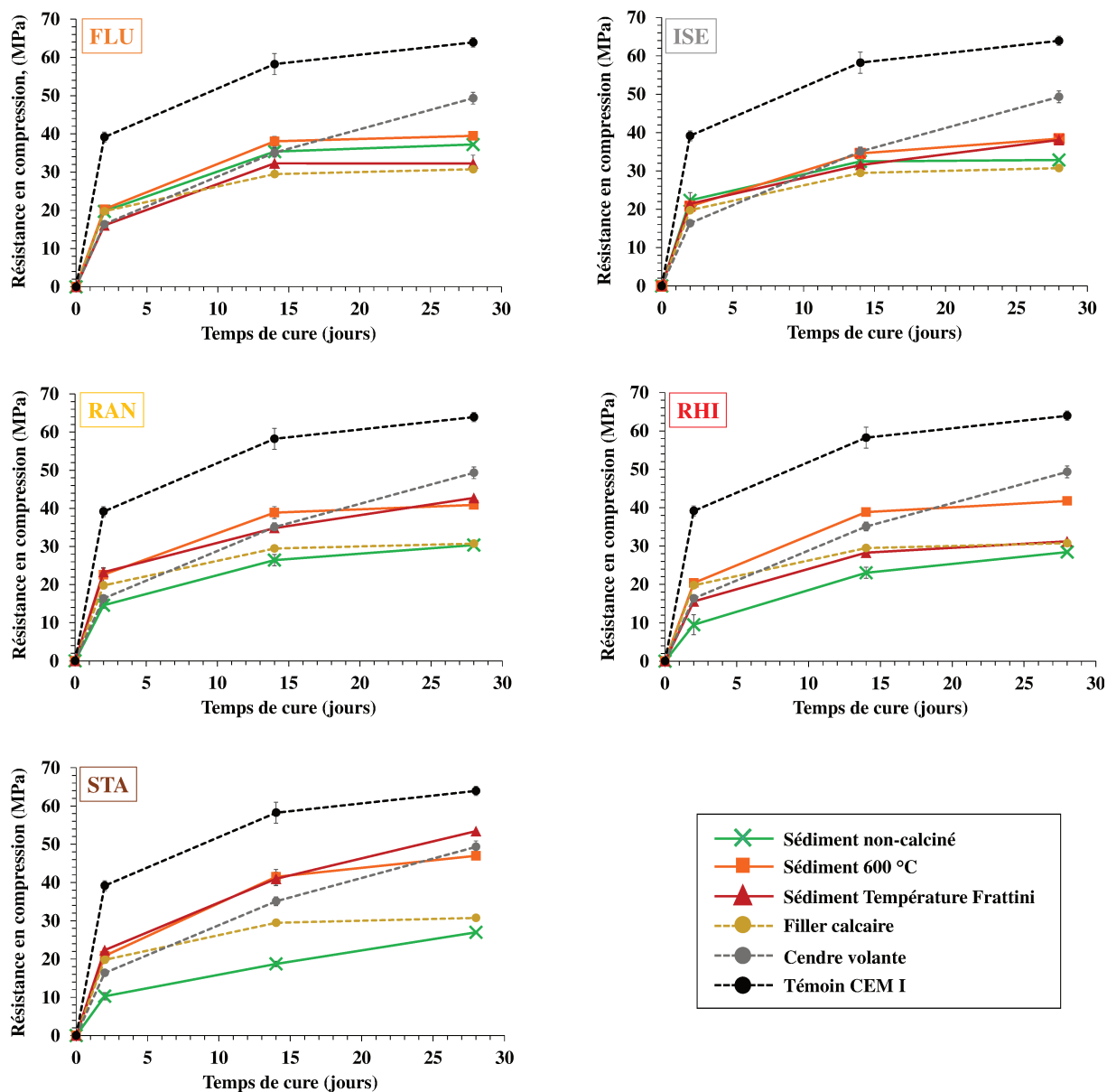


Figure 5-15 : Synthèse des résistances en compression aux différentes échéances pour un taux d'introduction de 35 % en masse

Rappel des « Températures Frattini » pour chacun des sédiments : FLU : 850 °C ; ISE : 900 °C ; RAN : 850 °C ; RHI : 850 °C ; STA : 900 °C

En ce qui concerne les résultats présentés en figure 5-15, trois comportements différents peuvent être distingués pour les sédiments calcinés :

1. RAN et STA
2. RHI et ISE
3. FLU

Pour ce qui est de RAN et STA, ces sédiments présentent la caractéristique commune de contenir une fraction de kaolinite au sein du cortège argileux et une proportion significative de matière organique à l'état brut. Il peut être constaté qu'après 28 jours de cure, les pâtes cimentaires contenant les sédiments RAN et STA calcinées aux températures optimales issues de l'essai chimique Frattini présentent des résistances en compression respectivement de 42,7 et 53,4 MPa, soit des indices d'activité de 67 et 84 % à 28 jours. En d'autres termes, la dégradation des contraintes à la rupture est plus faible que le taux d'introduction de ces deux matières (35 %). Ainsi, les performances mécaniques observées pour ces deux échantillons sont supérieures au cas théorique d'une addition non réactive pour laquelle la dégradation des résistances serait proportionnelle à la dilution. En conséquence, il peut être envisagé que ces deux matières réagissent chimiquement avec la chaux générée par l'hydratation des silicates de calcium du clinker. L'autre élément intéressant est le développement des résistances. Entre 14 et 28 jours, les ciments avec RAN 850 et STA 900 voient leurs résistances s'accroître nettement. La pente des segments est plus faible lorsque la calcination est effectuée à 600 °C. Autre paramètre intéressant, en ce qui concerne l'échantillon STA 900, les résistances à 28 jours sont supérieures à l'échantillon préparé avec 35 % de cendre volante. La réactivité à long terme de cette addition comparative se manifeste par une augmentation importante de la résistance entre 14 et 28 jours. Il peut par ailleurs être constaté que la calcination a un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques. En effet, à l'état brut, les résistances à 28 jours demeurent inférieures à 30 MPa, d'où les indices d'activité extrêmement réduits : 42 % pour le ciment contenant 35 % de sédiment STA brut et 47 % avec RAN. Cette observation est à relier à la teneur en matière organique élevée pour ces deux sédiments. Il est bien connu que la matière organique engendre des perturbations sur les phénomènes de prise et de durcissement des matrices cimentaires [Poole et Sims, 2003]. En définitive, la calcination est, pour ces deux sédiments, bénéfique puisqu'elle contribue à un développement de la réactivité et à une élimination de la matière organique délétère à une utilisation à l'état brut. Il peut également être rappelé que la calcination tend à réduire la demande en eau de ces deux matériaux, ce qui est également positif.

Il est ensuite possible de commenter simultanément les sédiments RHI et ISE. Ces deux sédiments, lorsqu'ils sont traités thermiquement, semblent améliorer légèrement les propriétés mécaniques des pâtes cimentaires. Dans le cas de RHI, il apparaît préférable de se limiter à une température de calcination de 600 °C. Au-delà, à 850 °C, les contraintes à la rupture diminuent, certainement en raison de la proportion importante de chaux vive formée à cette température. Pour le sédiment ISE, le procédé de calcination permet d'améliorer légèrement les performances comparativement au sédiment brut.

Enfin, le cas du sédiment FLU est particulier. La calcination à 600 °C semble conduire à une légère amélioration des propriétés mécaniques par rapport au sédiment brut. Cependant, le gain est marginal puisque l'indice d'activité passe de 58 à 62 %. Par ailleurs, à une température plus élevée, les résistances sont dégradées fortement. L'indice d'activité à 28 jours est seulement de 51 % pour une calcination à 850 °C. Cela pourrait être en lien avec la présence de chaux libre dans ce sédiment calciné. Ajoutons que lorsque le niveau de remplacement de ciment Portland par le sédiment FLU brut est de 6 % (voir figure 5-16), l'indice d'activité est très élevé (99 %). En d'autres termes, pour ce type de sédiment carbonaté, peu argileux et peu organique, une utilisation sans traitement thermique préalable et avec un taux de substitution réduit apparaît pertinente. A un niveau plus élevé de remplacement, c'est-à-dire 20 ou 35 %, l'effet de dilution devient trop important.

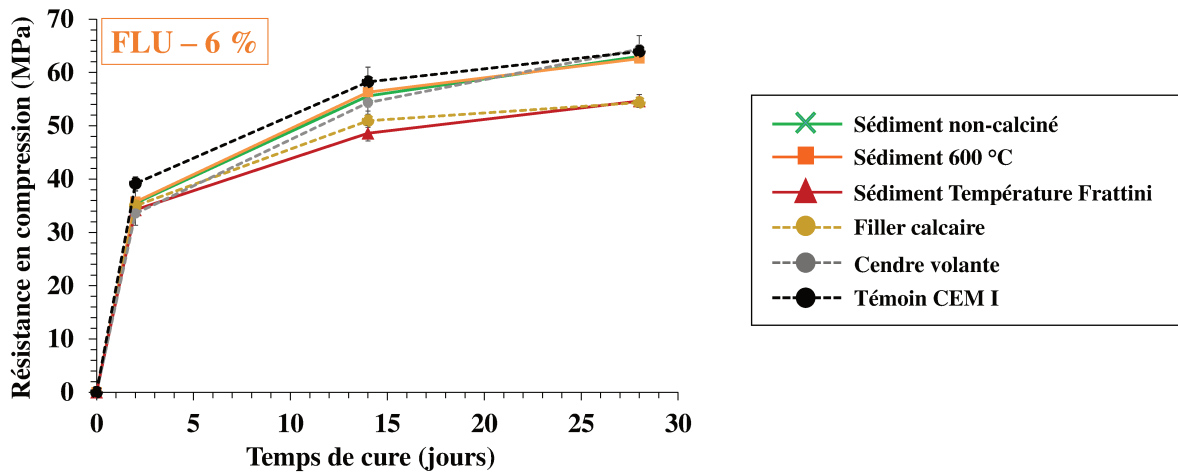


Figure 5-16 : Résistances en compression des pâtes cimentaires contenant le sédiment FLU à hauteur de 6 % massique

ii. Cas spécifique du sédiment RAN calciné à 850 °C

Du fait d'une utilisation du sédiment RAN calciné à 850 °C dans la suite du chapitre pour des essais physiques « approfondis » (transition vers échelle mortiers), il apparaît nécessaire de donner des détails sur cet échantillon. La variation des résistances mécaniques à 28 jours en fonction du taux de substitution est représentée en figure 5-17.

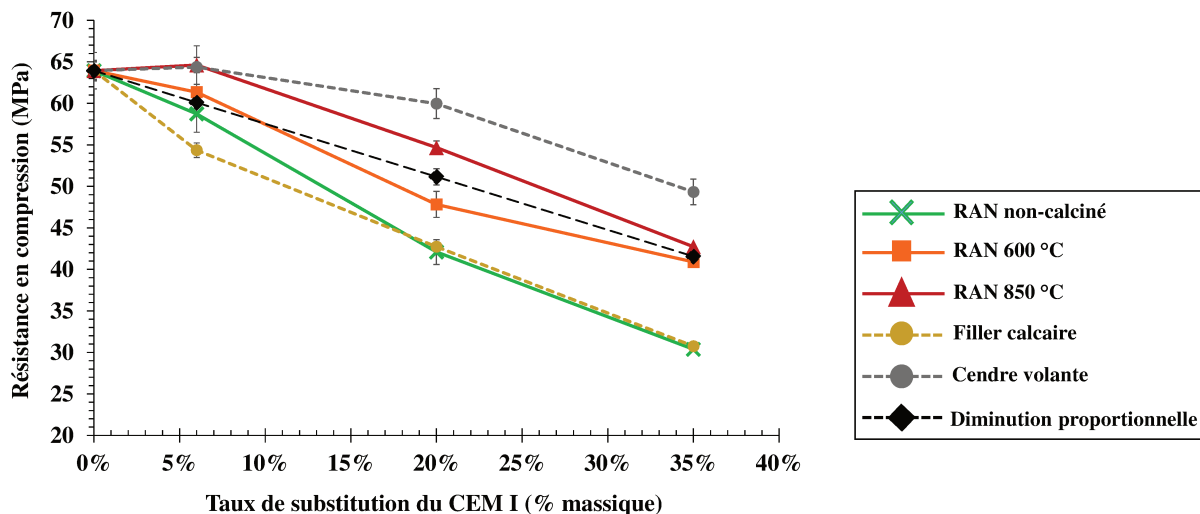


Figure 5-17 : Évolution des résistances mécaniques à 28 jours en fonction du taux d'introduction

Quelle que soit l'addition, au-delà de 6 % en masse, la substitution tend à diminuer la résistance mécanique comparativement au témoin. En revanche, avec un faible taux de remplacement (6 %), les ajouts de cendre volante et de sédiment RAN 850 ne dégradent pas les résistances. A tous les pourcentages de substitution, le ciment préparé avec RAN 850 est au-dessus de la courbe en pointillés noirs et symboles losanges. Cette dernière représente une substitution « fictive » pour laquelle la diminution des résistances mécaniques serait proportionnelle au taux de remplacement (seul effet de dilution). RAN 850 améliore donc les propriétés mécaniques comparativement à ce témoin théorique, bien qu'il ne soit pas aussi performant que la cendre volante lorsque le taux de substitution s'accroît. De plus, ce diagramme démontre bien que la température de calcination de 850 °C est meilleure que 600 °C.

c. Corrélation de l'indice d'activité avec les tests chimiques d'évaluation de la pouzzolanité

Les essais mécaniques peuvent être vus comme plus proches de la réalité de l'utilisation des liants comparativement aux essais chimiques directs au sens où ce sont les propriétés de la matrice cimentaire incorporant l'addition qui sont étudiées. Cela dit, leur mise en œuvre pratique peut parfois s'avérer chronophage. En ce sens, il apparaît pertinent d'étudier la corrélation entre les évaluations chimiques de la pouzzolanité conduites en section (I) et les résistances mécaniques sur pâtes cimentaires. La représentation graphique des contraintes à la rupture en fonction des consommations de chaux selon l'essai Frattini est donnée en figure 5-18, tandis que celle des résistances mécaniques en fonction de la consommation de CaO d'après le test de saturation en chaux est présentée en figure 5-19.

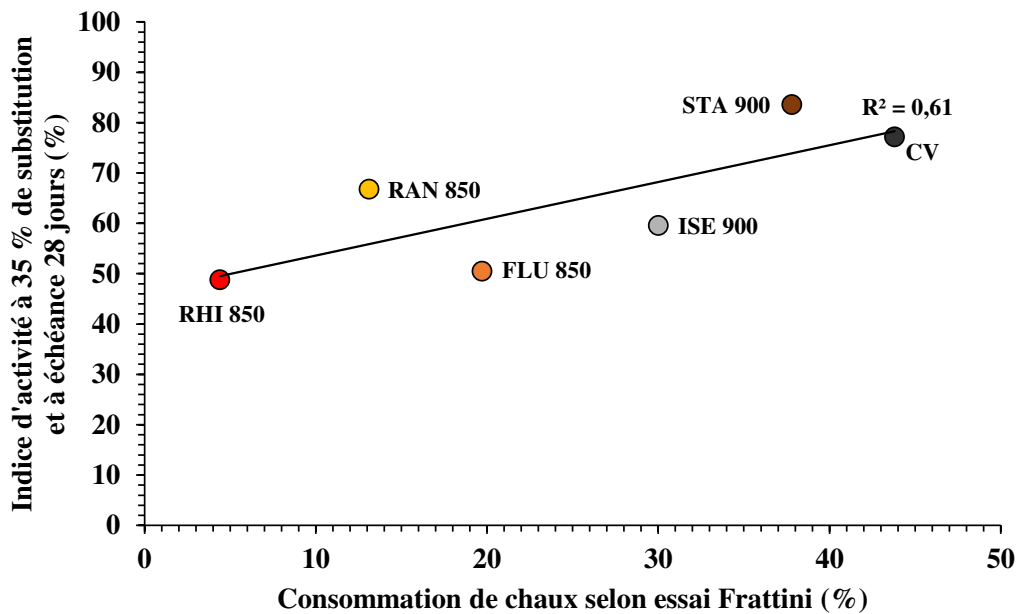


Figure 5-18 : Corrélation entre les essais mécaniques sur pâtes cimentaires et les résultats de consommation de chaux selon l'essai Frattini

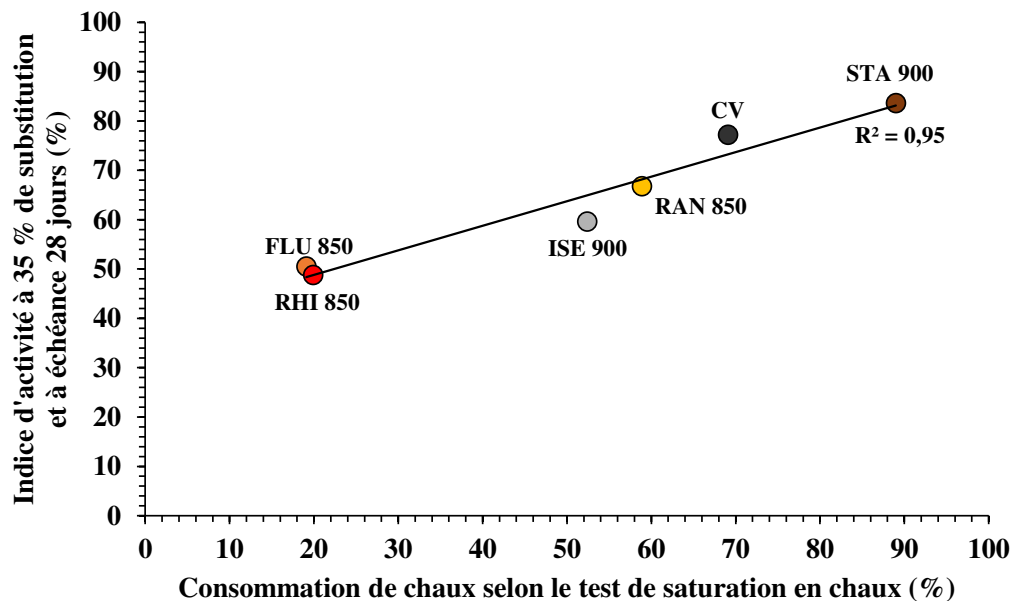


Figure 5-19 : Corrélation entre les essais mécaniques sur pâtes cimentaires et les résultats de consommation de chaux selon l'essai de chaux saturée

Les deux essais chimiques démontrent des corrélations acceptables entre l'indice d'activité sur pâtes cimentaires et la consommation de la chaux, avec des valeurs de R^2 au-delà de 0,6. Toutefois, il apparaît très nettement que le test de saturation en chaux, avec un coefficient de corrélation de 0,95, peut permettre de prévoir avec précision le comportement mécanique de l'addition sédimentaire calcinée. Étant donné qu'il est plus aisé du point de vue de la mise en place, il apparaît donc pertinent de le sélectionner comme pré-indicateur.

C. Caractérisation minéralogique des pâtes cimentaires

a. Sélection des échantillons

A la suite des essais physiques en compression, certaines pâtes cimentaires ont été retenues pour des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X. Les réactions d'hydratation sont arrêtées par immersion dans l'acétone pendant 48 heures puis un séchage à 40 °C est effectué de manière à évaporer l'acétone résiduelle. Les pâtes sont ensuite broyées et les échantillons sont analysés en DRX. Étant donné que les sédiments RAN calciné à 850 °C et STA après traitement thermique à 900 °C apparaissaient comme les matériaux les plus probants d'un point de vue de la réactivité pouzzolanique et des résistances mécaniques développées (voir figure 5-15), ce sont les pâtes cimentaires à 28 jours et 35 % de remplacement qui sont étudiées dans cette section (B).

b. Résultats de diffraction des rayons X sur pâtes cimentaires intégrant des sédiments calcinés

Les diffractogrammes des pâtes cimentaires avec introduction à hauteur de 35 % de sédiments RAN 850, STA 900, filler calcaire et cendre volante sont présentés en figure 5-20.

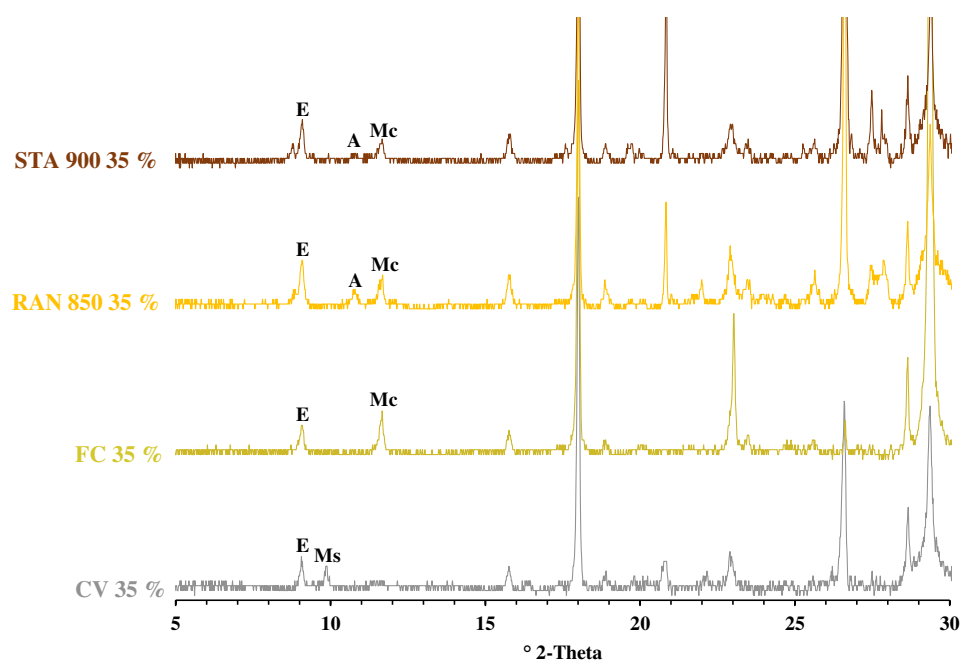


Figure 5-20 : Identification des espèces cristallines hydratées sur les pâtes cimentaires à 28 jours CV 35 %, FC 35 %, RAN 850 35 % et STA 900 35 %

Abréviations des phases cristallines hydratées : A : C_4AH_{13} ; E : Etringite ; Mc: Monocarboaluminate de calcium
Ms : Monosulfoaluminate

Outre la production de C-S-H lors de l'hydratation des ciments, des espèces hydratées complémentaires peuvent être observées suivant l'addition minérale introduite en substitution au ciment Portland. Commençons tout d'abord par l'aluminoferrite trisubstituée (AF_t) présente dans tous les échantillons : il s'agit de l'ettringite. Elle n'a, a priori, aucun rapport avec

l'utilisation d'additions cimentaires puisqu'il s'agit de l'hydrate formé par réaction de C_3A avec le gypse du ciment Portland initial. Il peut être noté que l'ettringite AF_t et le monosulfoaluminate de calcium AF_m (M_s) coexistent dans le cas de l'échantillon CV 35 %.

En ce qui concerne l'utilisation de filler calcaire, l'apparition d'un pic intense légèrement sous $12^\circ 2\theta$ marque la présence de monocarboaluminate de calcium hydraté. Il peut résulter, d'une part, de la réaction entre le ciment Portland et la calcite du filler calcaire et, d'autre part, de la carbonatation à l'air d'espèce C-A-H, sensibles au dioxyde de carbone. Parallèlement, de la calcite additionnelle peut être formée par carbonatation de la portlandite durant les manipulations. De la même façon, cette calcite supplémentaire peut être convertie en monocarboaluminate de calcium. Ipavec et al. [2011] démontrent que le monocarboaluminate de calcium hydraté $C_4A\bar{C}CH_{11}$ est la forme stable à long terme. Toutefois, à des échéances inférieures à 28 jours, il est également possible d'identifier un carboaluminate transitoire, l'hémicarboaluminate de calcium hydraté de formule $C_4A\bar{C}_{0,5}CH_{12}$.

Le monocarboaluminate AF_m est également identifié pour les échantillons contenant 35 % en masse de sédiments RAN 850 et STA 900. Si l'on s'en réfère à la bibliographie, la présence de monocarboaluminate est fréquemment démontrée [Fernandez Lopez, 2009 ; Danner, 2013]. Un autre pic d'intensité plus faible est identifié dans la même zone angulaire pour les deux pâtes cimentaires préparées avec des sédiments de barrage calcinés. Il est attribué à l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13} . La présence de cette espèce de type C-A-H peut (i) résulter de réactions pouzzolaniques [Siddique et Khan, 2011] ou (ii) être simplement liée à un déficit en sulfates dans le système. Notons qu'une partie de C_4AH_{13} a pu être convertie sous forme de monocarboaluminate du fait de la réaction avec le CO_2 atmosphérique. Cela concerne particulièrement le sédiment STA calciné qui ne présentait pas de calcite initialement et qui, toutefois, présente du monocarboaluminate de calcium dans les pâtes cimentaires durcies. Une température plus élevée et/ou un temps de cure plus long sont susceptibles d'assurer une transition de C_4AH_{13} vers la forme thermodynamiquement stable C_3AH_6 . En revanche la strätlingite, ou gehlénite hydratée, de formule C_2ASH_8 , n'a pas été détectée. Bien qu'il s'agisse d'un produit de réaction pouzzolanique couramment observé, sa formation se fait sur des pas de temps généralement assez longs (entre 28 et 90 jours). La nature des produits d'hydratation de type C-A-H et C-A-S-H détectés au sein d'une matrice cimentaire durcie à une échéance donnée dépend des équilibres chimiques, en particulier les proportions relatives en calcium, silicium et aluminium. Pour compléter ces résultats, il aurait pu être intéressant de travailler en analyse thermogravimétrique afin d'identifier (i) l'évolution de la teneur en portlandite des pâtes et (ii) la quantité d'eau liée ayant participé à la formation des hydrates.

Il peut être noté que lorsque du monocarboaluminate de calcium est présent (FC-35 %, RAN-850 35 % et STA-900 35 %), seule l'ettringite est formée en tant que sulfoaluminate de calcium hydraté (absence de monosulfoaluminate). Cette observation est bien corrélée avec les analyses de Glasser démontrant la stabilisation de l'ettringite par le monocarboaluminate de calcium et la coexistence de ces différentes espèces [Glasser, 2002].

Points clés à retenir :

- Les sédiments introduits en remplacement de ciment Portland tendent à augmenter la demande en eau du fait des surfaces accessibles pour l'adsorption d'eau.
- La calcination peut augmenter ou diminuer cette demande en eau selon que le sédiment contient initialement de la calcite, transformée en chaux, ou de la matière organique et des espèces argileuses.
- Des pâtes cimentaires sont produites de manière à évaluer le comportement des sédiments calcinés en matrice cimentaire à l'état durci.
- Les sédiments RAN et STA confirment leur aptitude à une valorisation en tant que composant à caractère pouzzolanique. Avec un taux de remplacement élevé, à savoir 35 %, les indices d'activité atteignent 67 % pour RAN 850 et 84 % pour STA 900.
- Outre l'activation des argiles, la calcination permet la décomposition autour de 300 °C de la matière organique. Cette dernière apparaît particulièrement problématique pour une introduction de RAN et STA non calciné.
- Pour les sédiments particulièrement carbonatés comme FLU et dépourvus de kaolinite et de matière organique, une utilisation à l'état brut en faible taux de substitution (6 %) apparaît économiquement et techniquement plus judicieuse. La calcination tend à générer de la chaux vive néfaste quand intégrée en matrice cimentaire.
- D'un point de vue des méthodologies, l'indice d'activité avec le taux de remplacement de 35 % et le test de saturation en chaux apparaissent particulièrement bien corrélés.

III. Résultats des essais approfondis

Comme pour la thématique de la valorisation dans le cru cimentier, la première partie des essais sur le volet développement de l'activité pouzzolanique a été conduite sur un panel étendu de sédiments. De façon à approfondir le sujet et se rapprocher de conditions industrielles d'utilisation des sédiments calcinés comme substitut partiel au clinker, des essais à l'état frais et à l'état durci sur mortier sont mis en place aux laboratoires de la société LERM à Arles sur un des sédiments calcinés : le matériau noté RAN et calciné à 850 °C, noté « RAN 850 » par la suite. Ce choix répond à plusieurs critères :

- Le sédiment RAN calciné à 850 °C donne les résultats parmi les plus probants lors des essais décrits précédemment, en raison notamment de sa teneur en kaolinite au sein du cortège cristallin ;
- Ce matériau revêt également un intérêt industriel par le fait qu'il constitue un gisement géré à terre qui restera relativement constant dans le temps.

Outre le choix du sédiment fin de barrage à étudier lors des essais approfondis, il est également nécessaire d'avoir une réflexion autour du pourcentage de substitution. Il a été décidé de se placer à un taux d'incorporation de sédiments RAN 850 de 19 % massique. Cela s'explique par la classification des ciments courants telle qu'établie par la norme NF EN 197-1. Parmi les ciments Portland composés CEM II, deux classes coexistent suivant le taux de substitution. Les ciments sont catégorisés en tant que CEM II/A si le remplacement est inférieur à 20 % et CEM II/B s'il est compris entre 21 et 35 %. En conséquence, un pourcentage massique en addition cimentaire de 19 % permet de se placer nettement en limite haute de la classe CEM II/A.

Afin de comparer cette addition à d'autres composés minéraux fréquemment utilisés dans l'industrie cimentière, trois autres modalités sont étudiées :

1. Le ciment Portland témoin, utilisé dans la formulation du CEM II/A avec sédiment, est identique au CEM I témoin utilisé dans le cadre des essais approfondis du volet clinkérisation de la thèse ;
2. Ce même ciment Portland avec une substitution à hauteur de 19 % massique par un filler calcaire (FC-19 %) ;
3. Le même niveau de remplacement par une cendre volante (CV-19 %).

Les résultats des essais ainsi que les interprétations sont donnés dans la suite de ce chapitre. Ces résultats portent sur les consistances équivalentes et temps de prise Vicat, les mesures de chaleur d'hydratation en cellule de Langavant, les résistances mécaniques sur prismes de mortier ainsi que les variations dimensionnelles lors du séchage du mortier.

A. Demande en eau et temps de prise

a. Demande en eau

La mesure du rapport E/C pour atteindre la consistance équivalente permet de rendre compte de l'effet de l'addition minérale sur la demande en eau du ciment. Les ratios E/C permettant d'obtenir une consistance de pâte cimentaire standard sont exposés dans l'histogramme de la figure 5-21.

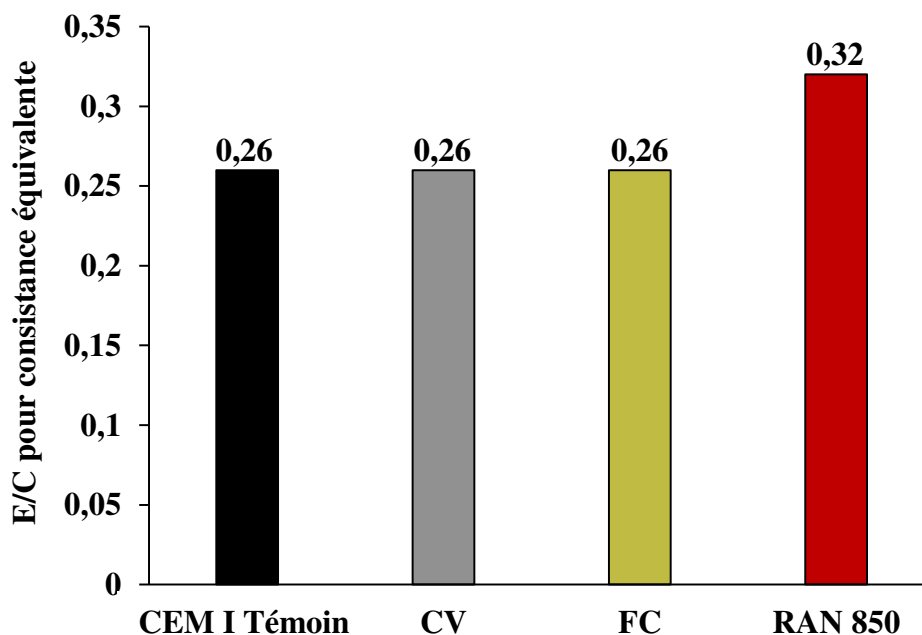


Figure 5-21 : Rapports E/C à consistance équivalente selon l'addition cimentaire incorporée à hauteur de 19 %

Avec une substitution de 19 %, la demande en eau du ciment apparaît modifiée par l'incorporation de sédiment RAN 850. Pour atteindre une consistance équivalente au témoin, il est nécessaire pour l'addition sédiment d'accroître de 23 % la masse d'eau introduite par rapport au témoin CEM I seul et aux CEM II/A avec les additions CV et FC qui montrent une consistance équivalente avec un même rapport E/C de 0,26. Il peut donc être conclu que l'incorporation du sédiment RAN 850 influence l'ouvrabilité du ciment. Pour les ajouts de calcite en poudre, Kara-Ali et Gallias [1998] démontrent également que le besoin en eau de cette matière est comparable à celui d'un ciment Portland. En ce qui concerne les références bibliographiques faisant état d'une utilisation de sédiments fins comme additions pouzzolaniques après calcination, certaines mentionnent que la demande en eau du ciment est

modifiée. C'est le cas de Dang [2011] sans toutefois préciser de façon chiffrée l'accroissement. En outre, Bibi et al. [2008] constatent une augmentation de 15 % de la demande en eau pour atteindre la consistance équivalente en substituant le ciment Portland à hauteur de 20 % par un sédiment algérien calciné à 750 °C. En étendant la réflexion sur les sédiments aux argiles calcinées plus généralement, dont les métakaolins, il est assez largement admis que ces matières, bien que pouzzolaniques, présentent le désavantage de diminuer l'ouvrabilité à l'état frais [Sabir et al., 2001 ; Siddique et Khan, 2011]. La morphologie des particules peut souvent expliquer les effets des additions cimentaires sur le comportement du matériau à l'état frais et sa maniabilité [Aïtcin, 2008]. Afin d'approfondir les interprétations relatives à la demande en eau, les particules de chacune des additions cimentaires sont observées en microscopie électronique à balayage de manière à décrire leur morphologie et leur état de surface. Les micrographies sont présentées en figure 5-22.

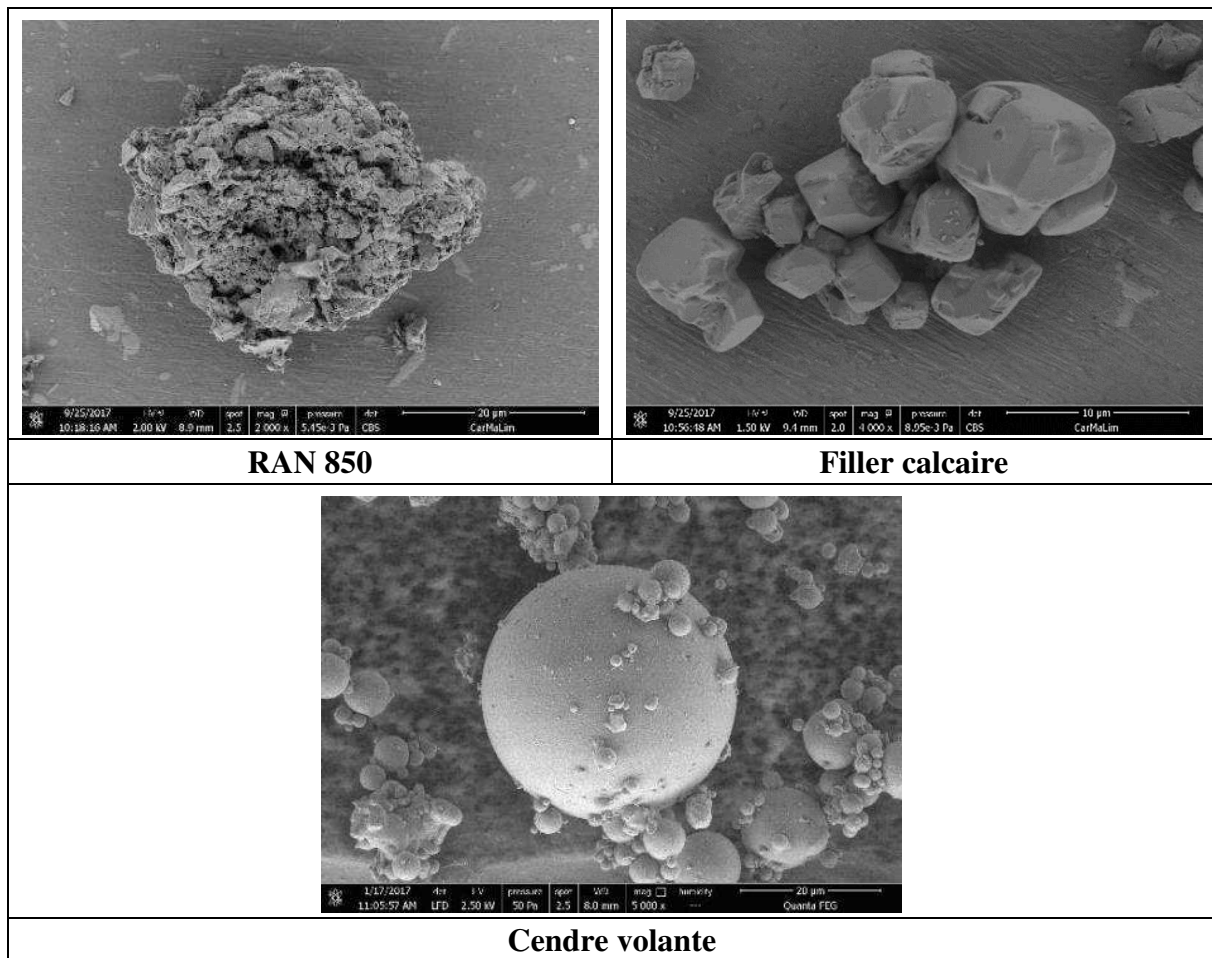


Figure 5-22 : Morphologie des particules des matières utilisées comme additions cimentaires

La morphologie des particules de chacun des constituants minéraux explique assez largement les différences de demande en eau suivant le composé incorporé. La cendre volante se présente sous forme de sphères avec une surface relativement lisse. En conséquence, la combinaison de la sphéricité des grains et de l'absence de reliefs de surface conduit à une surface réactive réduite. De la même manière, les surfaces accessibles à l'eau sont assez faibles pour le filler calcaire. Comme le démontre la micrographie, les particules de calcite ont des arrêtes et des faces nettes et bien marquées. A l'inverse, les particules issues de la calcination du sédiment RAN à 850 °C développent une surface nettement plus importante. Bien que le frittage ait certainement débuté à cette température, les particules présentent toujours une topographie de

surface marquée. Les sites d'adsorption pour l'eau sont nombreux ce qui explique la différence de maniabilité entre les différentes pâtes cimentaires.

Comme l'indiquent Aoune-Seghir et al. [1998], plus que la surface spécifique BET et le diamètre des particules, c'est le critère morphologique qui gouverne la demande en eau des additions cimentaires. Les auteurs proposent une classification des particules en fonction des observations MEB. De la demande en eau la plus réduite à la plus élevée, les formes de particules sont catégorisées comme suit : arrondies, angulaires, nodulaires et irrégulières. Les cendres volantes peuvent être placées dans la première catégorie. D'après Aoune-Seghir et al. [1998], les fillers calcaires entrent également dans cette classe. Les argiles calcinées comme les métakaolins intègrent quant à elles la catégorie des formes nodulaires. C'est le cas également du sédiment calciné RAN 850 dont la morphologie répond à la description : « agglomérats caractérisés par une très grande rugosité de surface ».

Afin de corriger l'effet négatif du sédiment calciné sur la maniabilité du ciment, plusieurs suggestions peuvent être formulées. D'une part, une adjuvantation chimique est envisageable avec des superplastifiants. Parmi les plus courants, des molécules organiques de type lignosulfonates et polycarboxylates sont utilisées [Bediako et Kevern, 2016]. Elles permettent d'améliorer la maniabilité du ciment à l'état frais sans accroître le rapport E/C [Aïtcin, 2016b]. D'autres auteurs suggèrent la formulation de mélange ternaire contenant du clinker, une argile calcinée ainsi qu'un matériau inerte de type filler. Le filler, suivant ses caractéristiques, peut compenser l'effet négatif de l'argile calcinée sur la maniabilité [Perez et al., 2015].

b. Temps de prise

Sur les pâtes cimentaires utilisées pour les mesures de consistance équivalente, les temps de début et de fin de prise Vicat sont déterminés. Ils sont représentés dans l'histogramme en figure 5-23.

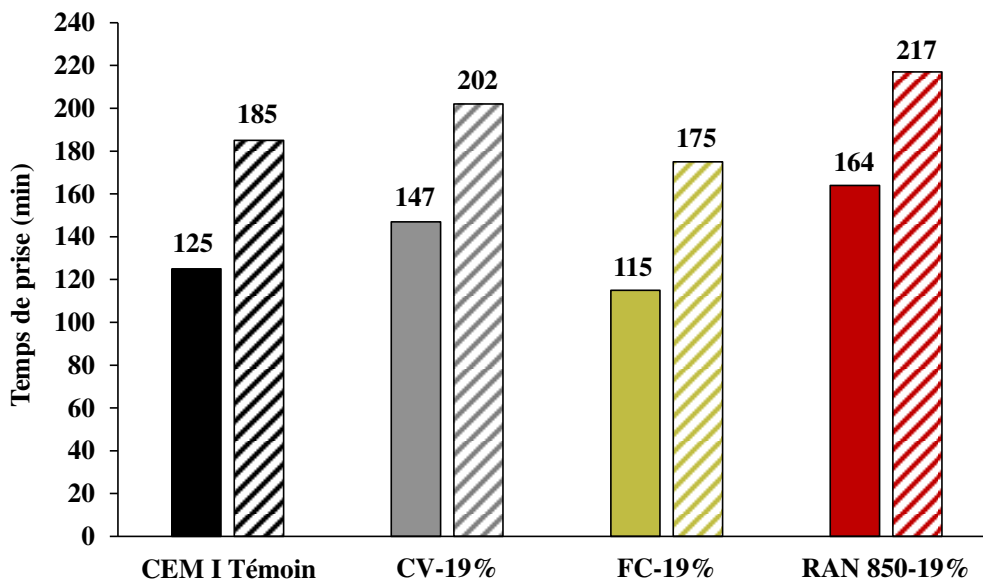


Figure 5-23 : Temps de prise Vicat du ciment incorporant 19 % de sédiment RAN 850 comparativement au ciment non substitué et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire

Note : Les barres pleines indiquent les temps de début de prise et les barres hachurées les temps de fin de prise

L'effet sur les temps de prise est variable selon l'addition minérale employée. Le filler calcaire, introduit avec un ratio de 19 % massique tend à accélérer très légèrement le temps de prise. Cet effet des additions de type filler calcaire sur le temps de prise est confirmé par d'autres auteurs dont Bentz et al. [2017]. L'accélération de l'hydratation aux jeunes âges est expliquée par

plusieurs phénomènes dont l'effet physique filler associé à une diminution de la compacité du matériau et le fait que les particules de calcaire se comportent comme des sites additionnels de nucléation pour la précipitation de C-S-H sous forme de nodules nanométriques individualisés. Cela favorise l'hydratation du clinker, d'où la légère diminution des temps de prise observée. Plus récemment, le caractère d'inertie chimique des poudres calcaires a été quelque peu remis en cause. Dans une faible mesure, les carbonates seraient à même de réagir avec les phases alumineuses du clinker en présence d'eau d'où la formation de carboaluminates de calcium [Moon et al., 2017], espèces appartenant aux groupes génériques des AF₁ et AF_m. Bonavetti et al. [2001] avaient pour leur part démontré que des systèmes hydratés purs contenant C \bar{C} et C₃A conduisaient au cours du temps à la formation de monocarboaluminate de calcium.

Les deux autres additions, le sédiment RAN calciné à 850 °C et la cendre volante, ont toutes deux un effet retardant sur la prise. En effet, comparativement au témoin, les temps de début de prise sont allongés de 20 et 40 min respectivement pour la cendre volante et le sédiment calciné. En ce qui concerne la cendre volante, plusieurs références bibliographiques rapportent l'allongement des temps de prise dû à l'introduction de cendre volante siliceuse en remplacement de clinker/ciment Portland [Joshi et Lohtia, 1997 ; Siddique et Khan, 2011]. Plusieurs explications peuvent être données à l'effet des cendres volantes sur les temps de prise, notamment la dilution du clinker, plus réactif que la cendre, et des interactions chimiques liées à la présence d'alcalins et de sulfates dans ces matières [Elkhadiri et al., 2002]. L'allongement des temps de début et de fin de prise est plus prononcé encore avec RAN 850. Deux effets conjoints peuvent être soulignés :

- Un effet dû aux particules elles-mêmes ;
- Une influence du rapport E/C.

Un élément intéressant à souligner est que, malgré un retard dans le début de prise, l'intervalle de temps entre le début et la fin de prise n'est quant à lui pas modifié pour RAN 850 par rapport aux autres additions. Sa valeur est maintenue à 60 minutes.

Au titre de la norme NF EN 196-3, les déterminations des temps de prise Vicat sont conduits sur les pâtes cimentaires confectionnées lors de la mesure des consistances équivalentes. En d'autres termes, l'évaluation des temps de prise ne se fait pas à rapport E/C constant. La présence d'une quantité plus importante d'eau par rapport aux autres échantillons comparatifs peut expliquer partiellement les différences de prise observées [Hu et al., 2014]. Outre la différence de rapport E/C, les caractéristiques physico-chimiques des argiles calcinées sont connues pour induire un retard dans le phénomène de prise et de durcissement des matrices cimentaires [Brooks et al., 2000].

B. Chaleur d'hydratation

L'influence de l'incorporation de RAN 850 sur la chaleur d'hydratation est détaillée dans cette sous-section au travers de deux représentations graphiques : l'échauffement de l'échantillon en figure 5-24 et le cumul de chaleur générée au cours du temps en figure 5-25.

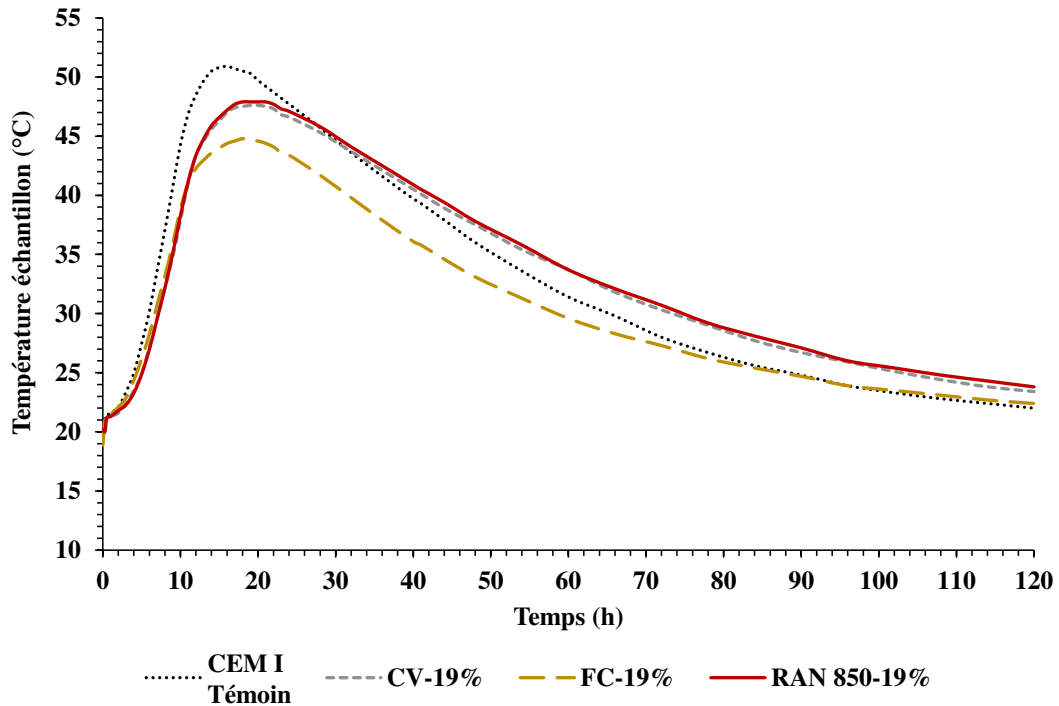


Figure 5-24 : Échauffement de l'échantillon RAN 850-19% en calorimétrie semi-adiabatique en comparaison au ciment témoin et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire

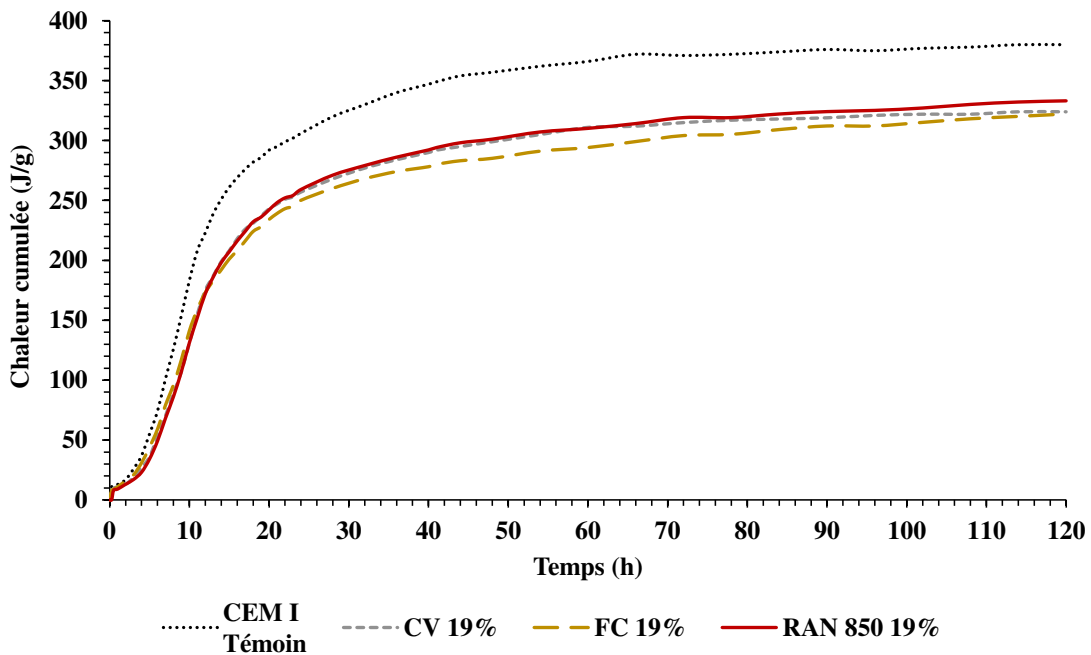


Figure 5-25 : Chaleur générée par l'échantillon RAN 850-19% en calorimétrie semi-adiabatique en comparaison au ciment témoin et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire

En ce qui concerne l'échauffement des différents échantillons placés dans les calorimètres semi-adiabatiques de Langavant, il peut être noté en première approche que la substitution de ciment Portland CEM I par une addition minérale conduit à une réduction de la température maximale atteinte au cours de l'hydratation. La température maximale atteinte par les mortiers contenant 19 % de sédiment RAN 850 et 19 % de cendre volante est de 3 °C inférieure à celle du témoin ne faisant l'objet d'aucune substitution. La diminution de l'échauffement est encore plus prononcée pour l'échantillon préparé avec le filler calcaire, à savoir une réduction de 6 °C.

Outre cette différence dans l'amplitude du pic de température, un décalage peut également être mentionné au niveau du temps auquel intervient ce maximum de température après le gâchage. Avec une addition minérale, le pic de l'échauffement est atteint entre 2 et 3,5 heures après le pic du témoin. En conséquence, une diminution de la réactivité peut être mise en évidence. Cela dit, réduire les variations de température au sein du matériau présente un intérêt dans la prévention des risques de fissuration lors du refroidissement et des risques de réaction sulfatique interne. Une autre observation assez intéressante est la quasi-superposition des courbes relatives aux échantillons RAN 850-19% et CV-19% quelle que soit la date considérée. Les comportements thermiques peuvent donc être décrits comme similaires. Ces deux échantillons se maintiennent à des températures assez élevées au-delà de 30 h post-gâchage, températures qui sont supérieures à celle du témoin et à celle de l'échantillon préparé avec le filler calcaire. Ainsi, une réactivité chimique à plus long terme peut être suggérée pour ces deux échantillons, en l'occurrence le début de réactions pouzzolaniques à caractère exothermique. Pour confirmer ces résultats, il apparaît pertinent de rapporter la chaleur cumulée à la masse de clinker utilisée. Un graphique similaire à la figure 5-25 est proposé en figure 5-26 en multipliant la chaleur générée à chaque instant t par 0,81 pour l'échantillon témoin, de façon à prendre en compte une quantité équivalente de clinker Portland et l'effet de dilution.

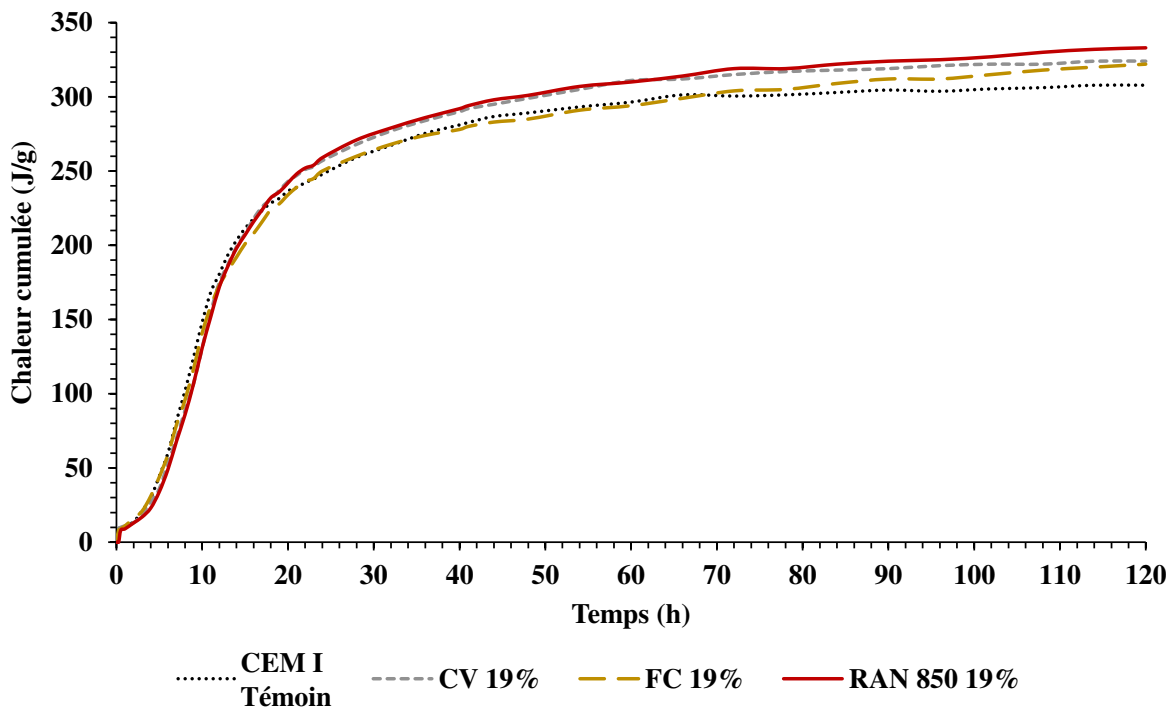


Figure 5-26 : Chaleur générée par l'échantillon RAN 850-19% en calorimétrie semi-adiabatique en comparaison au ciment témoin et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire en tenant compte de l'effet de dilution

Il peut être noté en figure 5-26, qu'en tenant compte de la quantité de clinker introduite, la chaleur cumulée est supérieure à celle du témoin, auquel est attribué un facteur 0,81, lorsque l'addition RAN 850 est utilisée. L'écart au témoin est d'autant plus marqué que l'échéance est tardive. La calorimétrie permet donc vraisemblablement de mettre en évidence une réactivité de l'addition qui était peu manifeste à 28 jours en se plaçant du point de vue des résistances mécaniques. Le développement des résistances mécaniques est certainement long à se mettre en place. Une échéance à 90 jours, ou plus, sur mortier aurait pu permettre de confirmer cette réactivité à long terme.

Sur la période de 120 heures étudiée durant les manipulations, la chaleur générée par les trois échantillons contenant des additions minérales est significativement réduite par rapport au ciment témoin sans substitution. La diminution est de 12,4 % pour RAN 850-19% ; 14,8 % pour

CV-19 % et 15,3 % pour FC-19 %. Ces résultats sont en accord avec les amplitudes des pics d'échauffement décrites précédemment. L'échantillon RAN 850-19% produit en valeur absolue une quantité de chaleur plus importante que les deux autres additions comparatives. Néanmoins, l'écart, de l'ordre de l'erreur expérimentale, semble trop mince pour juger de façon certaine d'une chaleur générée accrue lorsque le sédiment RAN 850 est utilisé en substitution au ciment Portland. En revanche, une conclusion à ces valeurs de chaleur d'hydratation est que le sédiment calciné ajouté à hauteur de 19 % n'induit pas de particularité par rapport aux autres additions couramment utilisées.

C. Résistances mécaniques

Des essais de résistance mécanique en flexion et en compression sur mortiers normalisés ont été menés. Les prismes après démoulage sont représentés en figure 5-27. Du fait de la pigmentation du sédiment RAN 850, à savoir une couleur rouge en lien avec la teneur en fer de la matière brute, le ciment est également teinté lorsque le remplacement se fait à hauteur de 19 %. En définitive, cela impacte également la coloration des éprouvettes de mortier. A l'inverse, les autres additions ne modifient pas fondamentalement la coloration initiale due au ciment Portland gris.



Figure 5-27 : Aspect des éprouvettes de mortier pour essais mécaniques à t = 24 h

c. Résistances mécaniques en flexion

Les contraintes à la rupture en flexion 3 points des éprouvettes de mortier sont représentées pour les différentes échéances en figure 5-28 et les valeurs chiffrées sont fournies au sein du tableau 5-2. Le nombre de prismes est trop restreint pour pouvoir donner une barre d'erreur sur la figure 5-28.

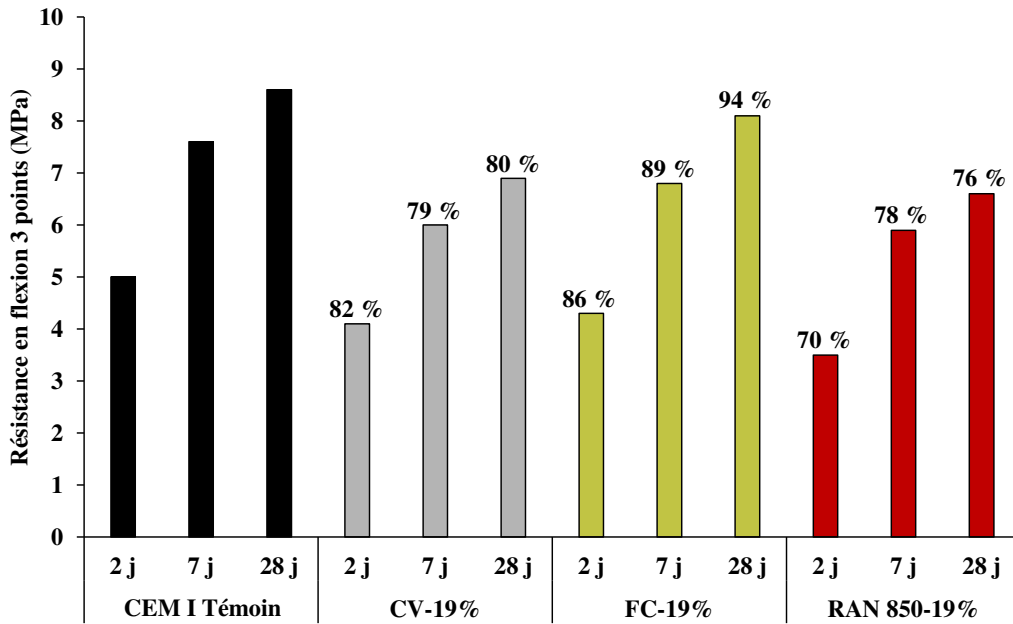


Figure 5-28 : Résistances mécaniques en flexion 3 points du mortier selon l'addition cimentaire introduite à hauteur de 19 % et indice d'activité par rapport au témoin CEM I

Tableau 5-2 : Résistances en flexion aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers RAN 850-19%, CV-19%, FC-19% et témoin CEM I

Echéance (jours)	Résistance en flexion (MPa)			
	Témoin CEM I	CV-19%	FC-19%	RAN 850-19%
2	5	4,1	4,3	3,5
7	7,6	6	6,8	5,9
28	8,6	6,9	8,1	6,6

Quelles que soient l'échéance et l'addition, les résistances mécaniques en flexion sont significativement dégradées comparativement au témoin n'ayant fait l'objet d'aucune addition. L'échantillon RAN 850-19% démontre un indice d'activité assez proche de celui de la cendre volante aux échéances 7 et 28 jours. A l'inverse, l'échantillon préparé avec 19 % de filler calcaire apparaît plus résistant en flexion avec un indice d'activité qui s'accroît au cours du temps, passant de 86 à 94 % entre les dates 2 et 28 jours.

d. Résistances mécaniques en compression

Les résistances mécaniques en compression sur mortiers normalisés sont explicitées au sein des figures 5-29 et 5-30, respectivement sous forme d'histogramme et en fonction du temps de cure. En complément, les données chiffrées sur les contraintes à la rupture des demi-prismes en compression sont fournies au sein du tableau 5-3.

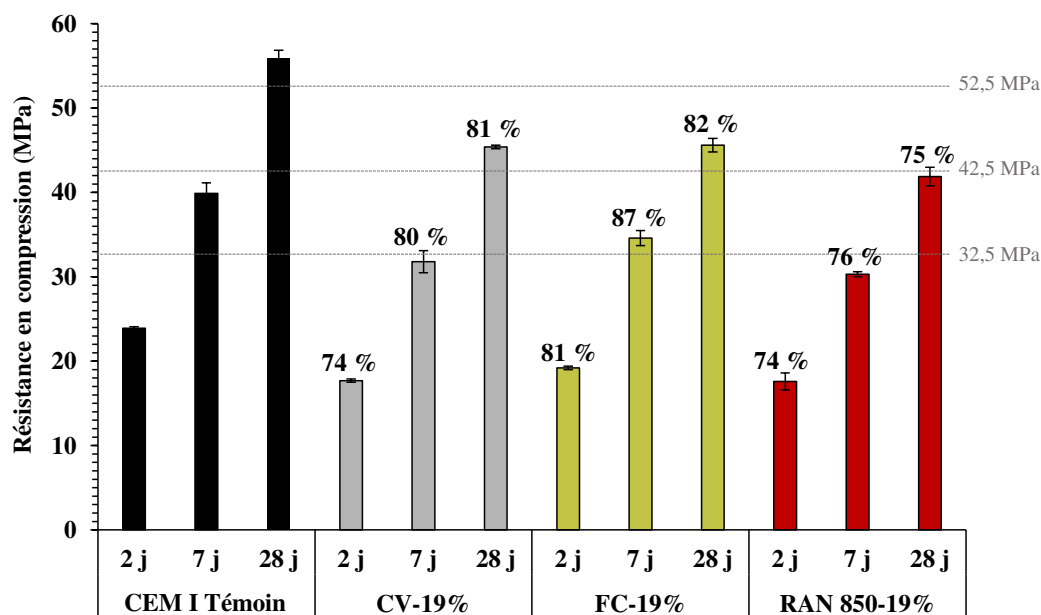


Figure 5-29 : Résistances mécaniques en compression sur mortier selon l'addition cimentaire introduite à hauteur de 19 % et indice d'activité par rapport au témoin CEM I

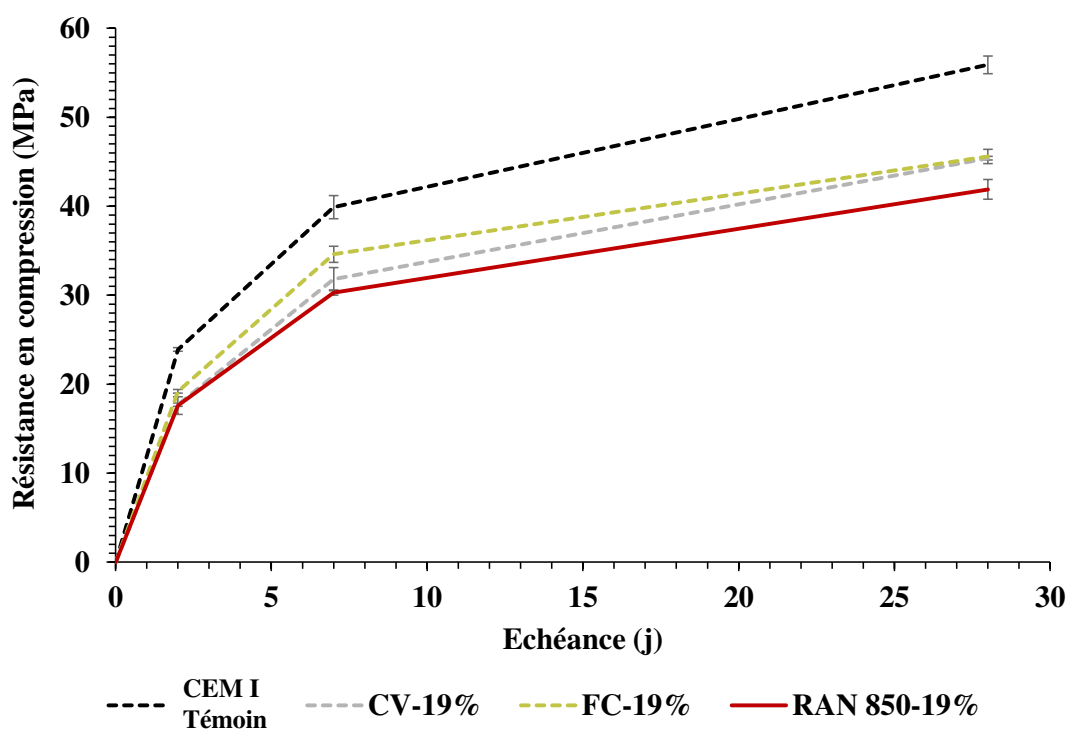


Figure 5-30 : Évolution des résistances mécaniques en compression sur mortier en fonction du temps de cure – Étude du sédiment RAN 850 et comparaison par rapport au témoin CEM I et aux autres additions cimentaires

Tableau 5-3 : Résistances en compression aux échéances 2, 7 et 28 jours des mortiers RAN 850-19%, CV-19%, FC-19% et témoin CEM I

Échéance (jours)	Résistance en compression (MPa)			
	Témoin CEM I	CV-19%	FC-19%	RAN 850-19%
2	23,9	17,7	19,2	17,6
7	39,9	31,8	34,6	30,3
28	55,9	45,4	45,6	41,9

Comme pour les résistances en flexion 3 points, les performances mécaniques en compression sont dégradées à tous les âges lorsque le CEM I de référence est substitué à hauteur de 19 % par chacune des trois additions minérales. Après 28 jours de cure en eau maintenue à 20 °C, les indices d'activité relativement au mortier témoin s'établissent à 75, 81 et 82 %, respectivement pour les additions de RAN 850, CV et FC. Le sédiment RAN calciné à 850 °C tend donc à réduire de façon plus marquée que les autres additions les résistances en compression. En termes de classe de résistance, en partant d'un CEM I de classe 52,5, le ciment composé avec introduction de RAN 850 atteint quasiment la limite 42,5 MPa à 28 jours. Cette limite est franchie par les deux autres additions de référence qui s'inscrivent bien dans la classe 42,5 MPa. A toutes les dates, le mortier produit avec le filler calcaire présente des résistances en compression meilleures que ceux fabriqués avec les deux autres additions. Toutefois, la différence de résistance tend à se réduire lorsque le temps de cure augmente, en particulier avec l'échantillon CV-19 %.

Le comportement des additions cimentaires lorsqu'elles sont introduites dans la matrice cimentaire est différent et peut s'expliquer en partie par la distribution granulométrique de ces matières (voir figures 5-31, 5-32 et tableau 5-4). Le filler calcaire, du fait de sa finesse, promeut l'hydratation du clinker au jeune âge en fournissant des sites de nucléation supplémentaires pour le développement du gel C-S-H. De plus, l'effet physique filler au jeune âge est un paramètre à prendre en compte : le matériau est densifié par la présence de fines particules dans les pores qui augmentent la compacité. Cette densification du matériau durci est d'autant plus importante que l'addition calcaire est fine, d'où un accroissement des résistances mécaniques en compression [Moon et al., 2017]. En l'occurrence, si l'on s'en réfère aux figures 5-31 et 5-32 ainsi qu'au tableau 5-4, il peut être constaté que l'ajout de calcite en poudre amène à une granulométrie plus fine par rapport au ciment de référence. Le diamètre médian est en effet abaissé de 11,2 à 8,3 μm . De plus, comme l'expliquent Matschei et al., le filler calcaire tend à stabiliser l'ettringite, espèce qui joue un rôle dans la densification et la diminution de la porosité du matériau durci [Matschei et al., 2007]. A l'inverse, du fait de la présence de particules grossières dans les sédiments calcinés ($> 50 \mu\text{m}$), le d_{50} et plus encore le d_{90} sont accrus pour le ciment RAN 850-19% comparativement au ciment témoin. Le sédiment RAN 850 est donc beaucoup moins fin que le filler calcaire. Par conséquent, l'effet physique est moindre comparativement à l'addition de type filler, expliquant le développement plus faible des résistances au jeune âge. En vue d'une valorisation industrielle, il serait donc pertinent d'étudier un broyage de RAN calciné de manière à améliorer ses propriétés physiques de type filler. Pour aller plus loin dans les analyses, il aurait pu être pertinent d'effectuer des essais de porosimétrie.

En parallèle, la cendre volante a un rôle sur le plan chimique avec la formation de phases liantes hydratées additionnelles du fait de la réactivité pouzzolanique. Or, cette réactivité est bien plus lente que la réactivité hydraulique du clinker. En conséquence, le développement des résistances mécaniques se fait sur des pas de temps plus longs. Du point de vue de la réactivité chimique (pouzzolanité), la pente de la courbe relative à RAN 850 entre 7 et 28 jours est moins forte que celle de la cendre volante, voir figure 5-30. La réactivité du sédiment calciné est donc certainement plus faible et/ou plus lente. Comme pour l'effet filler, diminuer la taille des particules par broyage pourrait être un moyen d'accroître la finesse Blaine et la réactivité du matériau calciné.

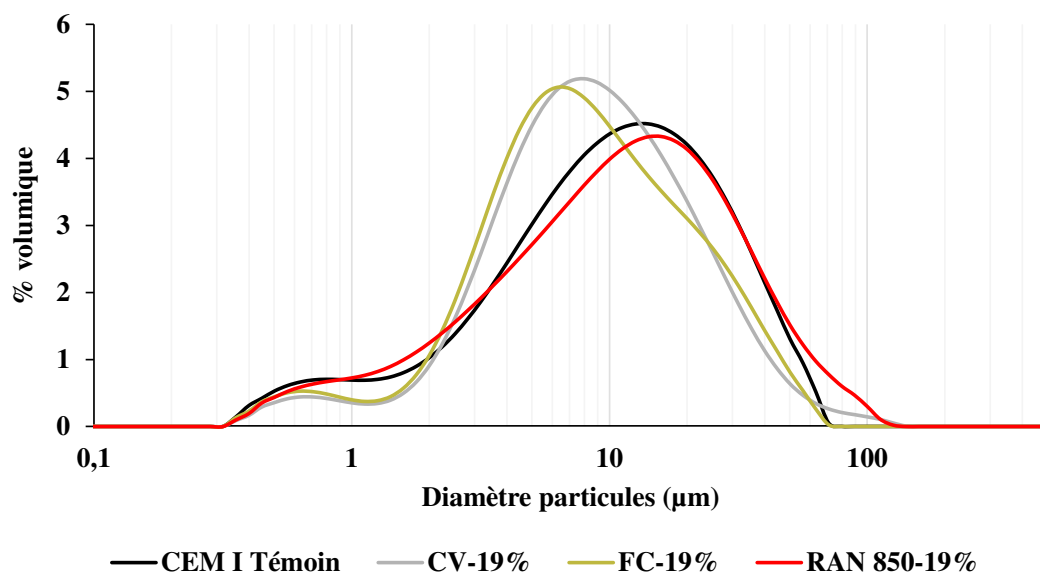


Figure 5-31 : Distribution granulométrique en volume de particules pour les quatre ciments étudiés dans les essais approfondis du volet pouzzolanité

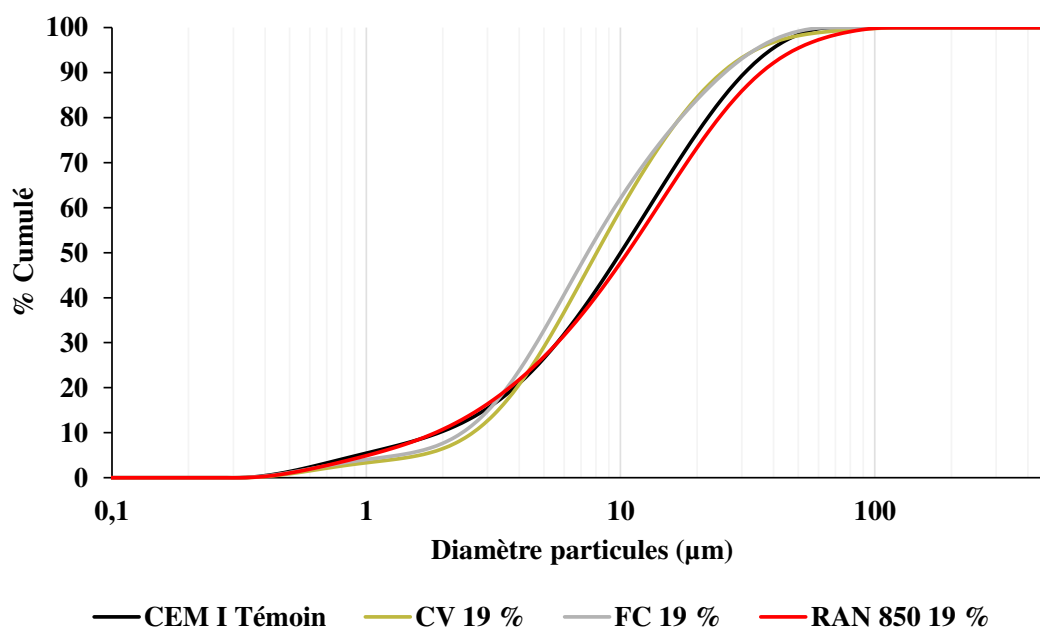


Figure 5-32 : Passant cumulé pour les ciments étudiés dans le volet pouzzolanité de la thèse

Tableau 5-4 : Déciles caractéristiques issus des distributions granulométriques des quatre ciments étudiés dans les essais approfondis du volet pouzzolanité de la thèse

Ciment	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
CEM I Témoin	2,2	11,2	34,6
RAN 850-19 %	2,1	11,9	40,0
FC-19 %	2,7	8,3	28,8
CV-19 %	2,9	9,0	28,1

A titre de comparaison avec les données de la littérature, Dang et al. [2013], en travaillant avec des échantillons de sédiments calcinés ayant des caractéristiques assez proches, et pour lesquels le taux de remplacement de CEM I par des sédiments calcinés est de 16 %, obtiennent des indices d'activité entre 76 et 86 %. Les résultats obtenus, relativement proches, sont donc concordants avec les travaux conduits antérieurement.

Outre la réactivité pouzzolanique probablement réduite des sédiments calcinés sur une échéance de 28 jours, il est à noter que, dans le respect de la norme NF EN 196-1, les mortiers ont été préparés à rapport E/C constant, à savoir 0,5. Or, comme cela est indiqué plus loin dans le manuscrit, les 19 % massique de sédiment calciné rendent moins maniable le mortier à l'état frais. Par conséquent, le gâchage, la mise en place des éprouvettes et le serrage sont des opérations moins aisées, d'où une porosité des mortiers durcis potentiellement accrue influençant la diminution des performances mécaniques. Cela serait à vérifier par des essais de porosimétrie.

D. Variations dimensionnelles

Les variations dimensionnelles des éprouvettes sont suivies pendant 28 jours de stockage en atmosphère contrôlée ($T = 20\text{ °C}$ et $HR = 50\%$). La première mesure est effectuée à $t = 24\text{ h}$, c'est-à-dire lors du démoulage du prisme de mortier. L'évolution du retrait, exprimé en $\mu\text{m/m}$, pour les mortiers confectionnés avec et sans addition cimentaire est représentée en figure 5-33.

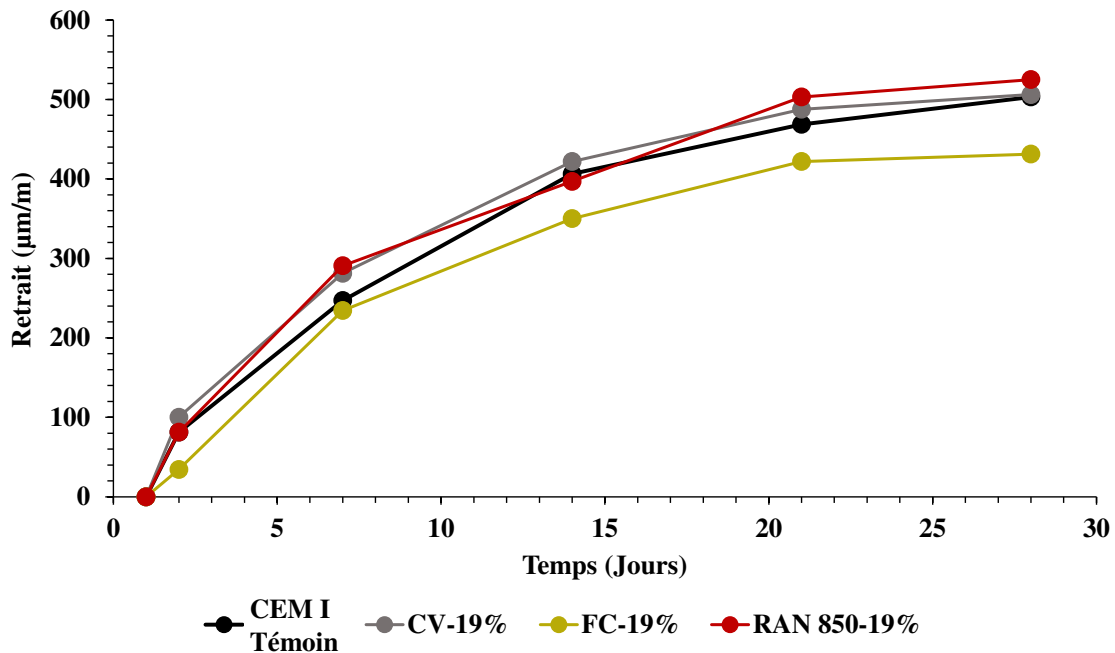


Figure 5-33 : Retrait entre 1 et 28 jours de séchage de l'échantillon RAN 850-19% en comparaison au ciment témoin CEM I et aux substitutions avec cendre volante et filler calcaire

Le mortier produit avec le ciment contenant le sédiment RAN 850 à hauteur de 19 % présente un retrait au séchage à 28 jours de 525 $\mu\text{m/m}$. Cette valeur de retrait est sensiblement identique à celle du mortier témoin sans addition et celle du mortier préparé avec le ciment contenant 19 % de cendre volante silico-alumineuse, respectivement 506 et 503 $\mu\text{m/m}$. A toutes les dates de mesure, les valeurs sont similaires. En conséquence, il peut être considéré que le sédiment RAN calciné à 850 °C n'influe aucunement sur le retrait du matériau durci lors du séchage. Sur l'aspect des variations dimensionnelles, le sédiment RAN calciné est comparable à la cendre volante. En revanche, le filler calcaire démontre quant à lui un retrait plus faible après 28 jours. Toutefois, avec une variation dimensionnelle de 431 $\mu\text{m/m}$, l'ordre de grandeur n'est pas fondamentalement différent des trois autres échantillons. En comparant ces matériaux durcis

aux préconisations de l'ancienne norme NF P15-301, la valeur limite de 800 $\mu\text{m}/\text{m}$ est bien respectée quel que soit l'échantillon. En d'autres termes, malgré la substitution de ciment Portland par des particules de sédiment calciné et les changements dans la structure des pores qu'elle peut engendrer, le retrait ne s'en trouve pas modifié. Les deux additions cimentaires employées à titre comparatif sont en accord avec les données de la bibliographie sur des matières comparables. Joshi et Lohtia [1997] indiquent en effet que le retrait de séchage n'est pas modifié par l'introduction de cendre volante jusqu'à un taux de remplacement de 20 %. Par ailleurs, Benachour et al. [2008], dans des conditions atmosphériques de séchage équivalentes à celles utilisées dans les essais présentés, démontrent que les fillers calcaires diminuent faiblement le retrait sur mortier lorsqu'ils sont introduits à des pourcentages massiques inférieurs à 35 % en masse.

Points clés à retenir :

- Des essais « approfondis », à l'état frais et sur mortier, sont proposés avec le sédiment RAN calciné à 850 °C pour un taux de remplacement de 19 %, c'est-à-dire en limite haute de catégorie CEM II/A.
- A l'état frais, les travaux démontrent que la demande en eau est augmentée de près de 25 % par rapport au témoin CEM I seul et aux autres additions comparatives, à savoir un filler calcaire et une cendre volante.
- Le début de prise est retardé de 40 min avec l'addition RAN 850 mais l'intervalle de temps entre le début et la fin de prise est similaire aux ciments comparatifs (60 min).
- Les essais de chaleur d'hydratation démontrent un comportement strictement identique entre le sédiment RAN calciné à 850 °C et la cendre volante avec certainement des réactions exothermiques à long terme de type pouzzolanique.
- Les essais de résistance mécanique en compression indiquent que le ciment composé préparé avec 19 % massique de sédiment atteint quasiment la classe 42,5, ce qui constitue une bonne performance.
- La relative dégradation des contraintes à la rupture tient à :
 - La réactivité pouzzolanique modérée ;
 - La granulométrie assez grossière des sédiments calcinés, d'où l'absence d'effet filler ;
 - La maniabilité réduite susceptible d'introduire de la porosité et des résistances mécaniques plus faibles sur les prismes préparés.
- L'introduction de sédiments calcinés n'induit aucune problématique du point de vue des variations dimensionnelles sous air.

IV. Conclusions

A. Synthèse des résultats du chapitre

En conclusion, il peut être rappelé qu'un panel relativement étendu de sédiments de barrage a été testé en vue d'une valorisation comme constituant du ciment à caractère pouzzolanique en substitution de clinker. Étant donné les teneurs en phyllosilicates de ces matériaux issus de dragage (environ 1/3 en masse du cortège cristallin), une analogie a été faite avec les études et procédés mettant en œuvre les argiles calcinées. Il est en effet connu que les produits issus de la calcination de kaolin et, dans une mesure nettement plus faible, d'illite, conduisent à des matières à réactivité pouzzolanique. En d'autres termes, de la silice et de l'alumine réactives sont formées du fait de la calcination et sont à même de réagir avec l'hydroxyde de calcium

généralisé par l'hydratation du ciment Portland, d'où la synthèse d'hydrates liants proches de ceux produits par l'hydratation d'un clinker.

Du fait de cortèges argileux variés d'un sédiment à l'autre, la température optimale de calcination ne peut être déterminée à l'avance. Les premiers travaux entrepris ont donc concerné la caractérisation approfondie des sédiments calcinés. Des paramètres physiques et minéralogiques sont connus pour influencer directement sur la réactivité pouzzolanique des matériaux. Les températures de déstructuration des phyllosilicates ainsi que celles de recristallisation d'espèces sont notamment recherchées. Lorsque la calcite est absente, comme dans le cas du sédiment STA, les recristallisations ne semblent pas particulièrement marquées sur la gamme de température 550-1000 °C. En revanche, en présence de calcite, de la chaux CaO est formée autour de 750 °C. Cet oxyde est alors à même de se recombinaison avec Al₂O₃ et SiO₂, d'où la formation d'espèces cristallines du diagramme ternaire silice-alumine-chaux. La température idéale de calcination est alors beaucoup plus étroite et demande de faire la balance entre la dégradation avancée des minéraux argileux et les phénomènes de recristallisation. Les essais de consommation directe de chaux par des méthodes chimiques, telles que l'essai Frattini et de saturation en chaux, démontrent que seuls quelques sédiments calcinés semblent en mesure de réagir avec Ca(OH)₂ selon des réactions pouzzolaniques : STA et, dans une proportion plus réduite, RAN. Ces deux sédiments sont les deux seuls pour lesquels les analyses minéralogiques en lame orientée avaient démontré la présence de kaolinite dont la meilleure réactivité après calcination comparativement aux autres espèces argileuses, est relativement bien documentée. Toutefois, la proportion de kaolinite sur la composition minéralogique totale demeure relativement faible, autour de 10 % pour ces deux matériaux. Les minéraux « accessoires » sont nombreux, en particulier du quartz et des feldspaths inertes. Ces matières issues de dragage sont donc assez distantes d'un point de vue de la composition minéralogique comparativement aux argiles kaoliniques prélevées en carrière. Même des argiles considérées comme de faible pureté « low grade kaolinitic clays » dans la littérature contiennent 40 % de kaolinite [Alujas et al., 2015]. Cela dit, au contraire des roches argileuses prélevées en carrière, les sédiments issus de dragage apparaissent comme des matières renouvelables. Les sédiments sont extraits des retenues hydroélectriques en raison de contraintes d'exploitation. Leur gestion à terre générera nécessairement un coût. Il apparaît alors pertinent d'en faire un produit ayant une plus-value environnementale et, si possible, économique. Comparativement aux argiles extraites de carrière à des fins de calcination, il peut être noté pour les sédiments fins issus de dragage que :

- Les impacts environnementaux liés à l'exploitation de carrière sont absents ;
- D'un point de vue économique, la réutilisation de sédiments de barrage évite un certain coût, dont celui de l'élimination de déchets et ceux d'exploitation de la carrière ;
- Cela offre la possibilité de s'inscrire dans une démarche vertueuse d'économie circulaire.

Dans la suite des essais, il apparaissait pertinent d'étudier aux états durci et frais l'influence de l'addition de sédiments calcinés. Il a été démontré, grâce aux essais de laboratoire, que pour les deux sédiments les plus probants, à savoir RAN et STA, des résistances mécaniques intéressantes sur pâtes cimentaires pouvaient être obtenues par l'utilisation de ces matières calcinées en substitution de ciment Portland. En effet, les indices d'activité après 28 jours de cure et avec des taux de remplacement élevés, à savoir 35 % massique, s'établissent à 67 et 84 % respectivement pour RAN et STA. Les propriétés mécaniques après 28 jours de cure apparaissent assez analogues à celles d'une addition pouzzolanique classique qu'est une cendre volante provenant de la combustion de charbon. Des phases hydratées additionnelles sont formées, telles que des AFm et des C-A-H. Cela s'explique par la présence d'aluminates réactifs, due à la calcination. Toutefois, il sera nécessaire de contrôler la maniabilité des ciments incorporant des sédiments calcinés. En effet, que ce soit avec STA 900 ou RAN 850, la demande

en eau des ciments est accrue d'environ 20 % par rapport au témoin CEM I seul. A l'inverse, la calcination semble moins pertinente pour des sédiments riches en carbonates et dépourvus de kaolinite. La formation de chaux et la faible réactivité de l'illite déstructurée rendent ces matériaux peu intéressants pour une utilisation après calcination. De plus, il a été démontré par l'expérimentation que de tels sédiments riches en carbonates pouvaient être utilisés comme charge minérales de type filler à l'état brut. Avec un pourcentage de substitution faible (6 %), les résistances mécaniques ne sont pas dégradées par rapport au témoin. Il s'agit donc d'une solution relativement économique d'utilisation de ces sédiments peu adaptés à la calcination. Cela est rendu possible par les faibles proportions en phyllosilicates et en matière organique qui ne dégradent pas les propriétés de l'addition.

Afin de se rapprocher d'une mise en place industrielle, des essais « approfondis » ont été proposés avec le sédiment RAN calciné à 850 °C. Un changement d'échelle a été opéré avec des essais sur mortier. La calorimétrie semi-adiabatique a démontré que le comportement de RAN 850 est tout à fait semblable à celui de la cendre volante. Cela dit, les résistances mécaniques à 28 jours sur mortier apparaissent plus faibles lorsque RAN 850 est utilisé comme addition à hauteur de 19 % massique comparativement à une même proportion de cendre volante de charbon ou de filler calcaire. Cela peut être dû à une réactivité à long terme de RAN 850, mais également à la différence de maniabilité lors de la confection des prismes de mortier. La demande en eau plus élevée peut en effet contribuer à générer une porosité accrue lors de la préparation des éprouvettes et, en conséquence, affecter les résistances mécaniques après 28 jours de cure. Toutefois, les résistances en compression à 28 jours sont satisfaisantes puisque la classe 42,5 N est quasiment atteinte. De plus, il a été constaté que l'addition de cette matière n'induit pas de surplus de retrait, ce qui est intéressant pour une utilisation future. En définitive, les propriétés minéralogiques initiales des matériaux font que l'addition RAN 850 détient une pouzzolanité modérée. Ainsi, en tenant compte de la réduction des résistances mécaniques, une introduction de ces sédiments calcinés en substitution de clinker apparaît possible.

Points clés à retenir :

- La température optimale de calcination se situe entre 800 et 900 °C pour l'ensemble des sédiments avec un compromis entre dégradation avancée des minéraux argileux et limitation des recristallisations.
- Les sédiments contenant de la kaolinite, RAN et STA apparaissent comme les plus pertinents à l'état calciné : les indices d'activité s'établissent à 67 et 84 % respectivement pour RAN 850 et STA 900 introduits dans des pâtes cimentaires avec un taux de substitution de 35 % de ciment Portland.
- La maniabilité est légèrement diminuée par l'introduction de sédiments, calcinés ou non, en raison de la morphologie des particules.
- Un mortier dans lequel est incorporé 19 % de sédiment RAN 850 atteint quasiment une classe de résistance de 42,5 MPa en partant d'un ciment Portland CEM I 52,5.

B. Typologie des sédiments

Comparativement à la voie de valorisation envisagée dans le chapitre 4, tous les sédiments ne semblent pas avoir la même adéquation pour une utilisation après calcination comme constituant du ciment. La calcination revêt un intérêt lorsque :

- La kaolinite est présente et en quantité significative, entre 5 et 20 % dans les gisements étudiés ;
- La teneur en CaO en analyse élémentaire est limitée ;
- La teneur en matière organique est importante : la calcination permet de détruire ces substances néfastes pour la prise et le durcissement des ciments.

Les sédiments dont l'adéquation pour cette filière de valorisation est la plus élevée sont donc les sédiments plus riches en silice et alumine sur le plan de la composition chimique et en kaolinite du point de vue de la composition minéralogique. Il a été montré que le test de saturation en chaux constitue un essai simple et rapide de mise en œuvre permettant de s'assurer de la réactivité des sédiments calcinés.

C. Pistes d'évolution vers une mise en œuvre pratique

a. Amélioration du comportement à l'état frais

Les diverses expérimentations relatives à l'état frais ont démontré que la maniabilité pouvait être diminuée par l'incorporation de sédiments en substitution de clinker. Cela peut poser des contraintes d'utilisation qu'il est nécessaire de gérer. Une première proposition simple est de réduire le taux d'incorporation de matières sédimentaires. Nécessairement, la quantité de particules susceptibles de participer à l'augmentation de la demande en eau sera diminuée. Une seconde proposition est l'utilisation d'adjuvants tels que des super-plastifiants et réducteurs d'eau permettant d'accroître la maniabilité sans pour autant introduire plus d'eau lors du gâchage. L'ajout de superplastifiants dans des matrices cimentaires incorporant des sédiments a d'ores et déjà été observé dans la littérature, notamment dans la thèse de doctorat de Limeira de Ajaúro. Les sédiments étaient alors incorporés à l'état brut [Limeira de Ajaúro, 2011].

b. Amélioration du comportement à l'état durci

L'utilisation de sédiments calcinés en tant que constituant du ciment apparaît envisageable dans le sens où le traitement thermique a un effet bénéfique sur un certain nombre de sédiments par activation pouzzolanique et dégradation de la matière organique. Toutefois, l'étude avancée de RAN 850 a démontré que la réactivité est modérée et que le caractère grossier des particules limite l'effet physique de type filler lors de l'hydratation. Il est alors pertinent de proposer un certain nombre de pistes permettant d'améliorer le comportement des sédiments calcinés au sein de la matrice cimentaire durcie :

- Pour accroître la réactivité du matériau calciné, il est judicieux d'augmenter la proportion relative en argiles. Cela pourrait se faire par un tri granulométrique. En effet, les particules les plus grossières sont généralement des cristaux de minéraux accessoires comme le quartz, la calcite ou les feldspaths. Conserver la fraction fine des sédiments, inférieure à 40 μm voire moindre, pourrait permettre un enrichissement relatif en argiles, donc en minéraux potentiellement réactifs. A l'inverse, le refus grossier pourrait être utilisé pour des applications de type travaux publics, en remplacement des sables habituellement utilisés. La ressource qu'est le sédiment est alors optimisée et sa valorisation plus efficace.
- L'effet filler intervient lorsque les particules sont de taille plus faible que les particules de clinker, ce qui n'est pas le cas avec le sédiment RAN calciné à 850 °C. Une solution

pourrait donc être un broyage fin du matériau calciné, ce qui pourrait également améliorer la pouzzolanité par augmentation de la surface réactive.

c. Ouvertures

Afin d'ouvrir le sujet, deux ultimes propositions peuvent être formulées.

Premièrement, à l'image de ce qui a été proposé par Snellings et al. [2016] sur des sédiments de port maritime, il pourrait être pertinent d'étudier le comportement pouzzolanique de sédiments traités par la méthodologie de la calcination flash. Comparativement aux méthodes de calcination conventionnelles, le temps de séjour des particules argileuses est très réduit, au maximum d'une seconde. Le procédé flash a des conséquences sur les propriétés des particules calcinées, à savoir une morphologie généralement sphérique et une densité faible, ce qui peut induire des différences d'un point de vue de la réactivité pouzzolanique par rapport aux argiles calcinées de manière traditionnelle [Teklay et al., 2015].

Deuxièmement, devant la variété des sédiments présents dans les retenues hydroélectriques, des ciments à plus de deux composants pourraient être envisagés. Plusieurs travaux de recherche actuels convergent vers des mélanges dits « ternaires » composé de clinker, d'une argile calcinée et de poudre calcaire. L'objectif est de profiter d'une part de l'effet physique à court terme du filler et d'autre part de la réactivité de la pouzzolane artificielle, d'où une synergie [Nied et al., 2015]. Il pourrait alors être imaginé que des sédiments assez riches en kaolinite (STA ou RAN par exemple) et d'autres carbonatés (FLU et SEP) puissent avoir un effet complémentaire.

Chapitre conclusif

Cet ultime chapitre du manuscrit vise à rappeler les résultats marquants des essais conduits au cours de la thèse de doctorat et les réponses qu'ils apportent aux objectifs initialement définis. Par ailleurs, un certain nombre d'éléments de discussion et d'ouverture du sujet sont également apportés.

I. Conclusion générale

A. Caractérisation détaillée des sédiments bruts

Afin de pouvoir interpréter de manière pertinente les résultats obtenus après les traitements thermiques destinés à la production de clinker ou au développement de l'activité pouzzolanique, les sédiments de barrage doivent être préalablement caractérisés dans le détail sur le plan des propriétés physiques, de la composition chimique et de la minéralogie.

D'un point de vue physique, il a pu être démontré que l'ensemble des 8 sédiments étudiés pouvaient être qualifiés de fins au sens où le diamètre médian est inférieur à 63 μm . Néanmoins, des disparités existent, en particulier la présence d'une fraction sableuse dans le cas du sédiment RHI. De la même manière, suivant la finesse, la composition minérale et la morphologie des particules, les surfaces spécifiques BET sont assez différentes, comprises entre 5,2 et 17,9 m^2/g . Par ailleurs, en ce qui concerne les compositions chimiques en oxydes majoritaires, le nombre d'échantillons sédimentaires retenus et étudiés apparaît large et varié, à la fois sur le ratio SiO_2/CaO et sur le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces différences sur le plan de la composition chimique sont à mettre en miroir avec la minéralogie des matériaux issus de dragage, en particulier la teneur en calcite par rapport à celle en silicates. La présence de phases minérales minoritaires comme les feldspaths et la dolomite est également à mentionner en raison des éléments minoritaires qu'elles portent, respectivement des alcalins et du magnésium. Afin d'approfondir les caractérisations, il a été jugé pertinent d'effectuer une identification fine des espèces argileuses contenues dans les sédiments. Les échantillons contiennent soit un mélange à deux composants illite-chlorite, soit un mélange de trois espèces illite-chlorite-kaolinite.

B. Réponses aux objectifs du volet clinker

La valorisation des sédiments fins de barrage comme matière première alternative et innovante pour l'industrie cimentière a été étudiée dans ce manuscrit de thèse. En première approche, cette industrie nécessite des ressources minérales en quantités importantes pour la préparation de cru destiné à la cuisson et la synthèse de clinker. Afin de donner un ordre de grandeur, il peut être rappelé que chaque site cimentier prépare et consomme plusieurs centaines de milliers de tonnes de cru par an. Les éléments chimiques fondamentaux dans les réactions de clinkérisation sont, par ordre d'importance : le calcium, le silicium, l'aluminium et le fer. Or, ce sont également des éléments apparaissant comme constituants majoritaires des sédiments. A partir de ces observations initiales, l'objectif des travaux était de déterminer l'influence des sédiments fins de barrage sur les caractéristiques du clinker en fonction de leurs propriétés à l'état brut. Par ailleurs, si influence il y a, il apparaît pertinent d'identifier dans quelle mesure les spécificités induites par les sédiments fins peuvent être atténuées.

La méthodologie de la thèse suit deux logiques successives avec d'abord des crus dits « binaires » préparés avec un calcaire relativement pur en calcite et un sédiment fin de barrage employé comme unique ressource silico-alumineuse. Cette stratégie de formulation, bien qu'assez éloignée des conditions industrielles de préparation des crus, a pour objectif scientifique de mettre en exergue les effets des différents sédiments. La première étape a permis de montrer que les sept sédiments utilisés comme uniques constituants silico-alumineux ont conduit à la synthèse de clinkers qui peuvent être qualifiés de Portland au sens où tous contiennent les quatre phases typiques de ce matériau que sont C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .

Toutefois, un certain nombre de particularités a été identifié en relation avec les caractéristiques initiales des sédiments. Un sédiment quartzeux et à la granulométrie assez grossière, tel que RHI, génère des problématiques d'aptitude à la cuisson et de CaO rémanente. Les travaux ont été effectués à cycle thermique constant. Il est probable qu'un temps de cuisson allongé aurait permis de réduire la quantité de chaux libre avec, en revanche, une consommation d'énergie accrue. Un autre point extrêmement important à considérer est la teneur en calcium du matériau brut. Ce paramètre peut conduire à des différences importantes dans les taux de substitution. Ainsi, le sédiment le plus carbonaté, CAD, peut être introduit à près de 35 % dans les crus binaires quand les proportions d'emploi des autres matériaux issus de dragage sont comprises entre 26 et 28 % massique. Du fait des phases argileuses contenues dans les sédiments fins de barrage, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est assez réduit, en conséquence de quoi la phase interstitielle est fréquemment abondante ce qui peut poser des problématiques de durabilité. Toutefois, cet aspect n'a pas été considéré dans la thèse. Par ailleurs, pour la plupart des sédiments, de la magnésie est apportée au cru par l'intermédiaire de la dolomite, fréquente dans les Alpes et par les substitutions atomiques dans les feuillettes d'argiles. MgO conduit à un polymorphisme de C_3S , avec la forme M_3 . L'effet de cette dernière sur la réactivité de l'alite est peu connue et sujet à débat. D'autres éléments mineurs sont portés par les sédiments comme des alcalins en particulier le sodium porté notamment par le feldspath albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Ce dernier génère des particularités de polymorphisme pour C_3A , avec la prédominance de la forme orthorhombique et sur C_2S , avec une majorité de $\text{C}_2\text{S}-\alpha$. La correspondance entre caractéristiques des sédiments et propriétés des clinkers est représentée en figure c-1.

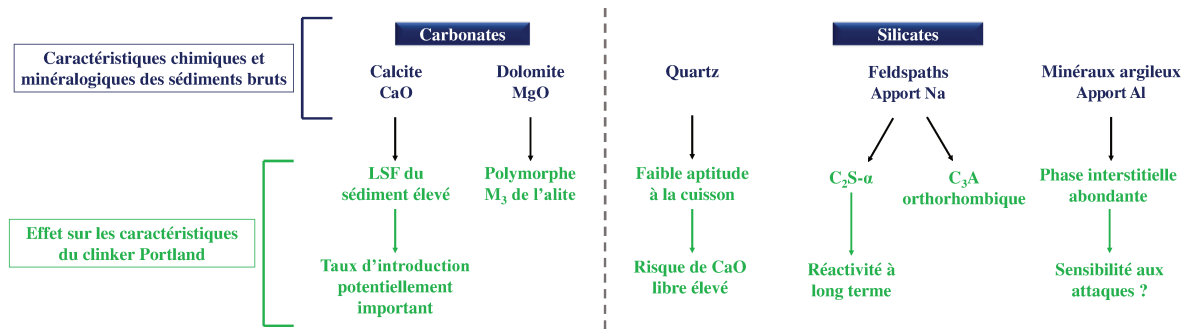


Figure c-1 : Relations entre caractéristiques initiales du sédiment et effet sur les caractéristiques du clinker

Dans une seconde étape, l'objectif a été d'atténuer l'effet des sédiments par une modification partielle des mélanges binaires utilisés en première approche. L'apport silico-alumineux a été tamponné par l'ajout d'une argile de carrière permettant d'ajuster le module silicique, donc la quantité de phase interstitielle. La diminution du pourcentage massique en sédiment a alors été comprise entre 37 et 68 %, sauf pour le sédiment SEP pour lequel la réduction s'est limitée à 10 %. Les corrections apportées aux clinkers ont été multiples. D'une part, la faible cuisibilité du sédiment RHI a été atténuée par l'ajout d'une argile fondante alumineuse, d'où une réduction de la teneur en chaux libre. Par ailleurs, les polymorphismes ont été corrigés pour tous les clinkers, pour revenir vers des formes plus « classiques » à savoir $\text{C}_3\text{S}-\text{M}_1$, $\text{C}_2\text{S}-\beta$ et C_3A cubique. Seul le clinker ternaire préparé avec SEP n'a pas vu ses polymorphes modifiés par rapport au clinker binaire du fait d'une diminution trop faible de la quantité de sédiment introduite dans le cru.

Enfin, les ultimes essais sur mortier et à l'état frais ont permis de montrer la réactivité assez élevée du clinker FLU-Ter produit en introduisant 11,4 % de sédiment FLU, en particulier à court terme. Le ciment FLU-Ter atteint la classe de résistance 52,5 N. Les variations dimensionnelles de retrait au séchage ainsi que les temps de prise Vicat sont tout à fait standards.

En définitive, ce travail de thèse permet de démontrer que les sédiments fins de barrage peuvent être utilisés en quantité significative dans la fabrication de clinker et qu'il est possible de maîtriser la formulation des crus pour ne pas induire de spécificités. L'emploi d'un sédiment est envisageable quelles que soient les caractéristiques de la matière draguée et quelles que soient celles du clinker recherché. Ici, un seul ajustement, avec une argile a été envisagé. Toutefois, bien d'autres ajouts au cru pourraient être imaginés, notamment un ajustement de l'oxyde de fer par rapport à l'oxyde d'aluminium. Les pourcentages d'introduction, y compris dans la stratégie ternaire, demeurent relativement élevés (supérieurs à 10 %).

C. Réponses aux objectifs du volet développement de la réactivité pouzzolanique

Rarement l'effet d'opérations de calcination sur les caractéristiques physiques et minéralogiques de sédiments fins de barrage n'avait été analysé préalablement à une utilisation comme constituant pouzzolanique du ciment. La plage de température investiguée est comprise entre 550 et 1000 °C, en référence aux températures de dégradation des différentes espèces argileuses.

Sur le plan physique, seuls les sédiments contenant de la kaolinite peuvent voir leur surface spécifique BET s'accroître sous l'effet de la calcination. En revanche, à partir de 850 °C, la perte de rugosité de surface induit une diminution nette de la surface BET pour l'ensemble des échantillons. Ce phénomène est parfois associé à un grossissement granulaire ainsi qu'à une densification du matériau. Par ailleurs, une réactivité pouzzolanique résulte de la dégradation des minéraux argileux. Pour RAN et STA, la kaolinite n'est plus présente dès 550 °C tandis que l'illite nécessite parfois des températures supérieures à 950 °C pour perdre sa structure manière définitive. De plus, lorsque du calcium est présent et réactif, des recombinaisons à haute température peuvent s'observer pour former des espèces de type gehlénite, wollastonite et anorthite. Or, ces recristallisations sont nécessairement délétères pour la réactivité pouzzolanique des sédiments calcinés puisqu'elles consomment les phases silico-alumineuses d'intérêt. Il apparaît alors pertinent de trouver le point d'équilibre entre dégradation avancée des phyllosilicates et quantité réduite de recristallisations néfastes. Cette température se situe alors très certainement autour de 800-900 °C. Des essais chimiques de consommation de chaux par les sédiments calcinés ont démontré une réactivité faible et à très long terme pour l'ensemble des échantillons, exception faite des sédiments RAN et STA. Or, ce sont les deux sédiments pour lesquels la présence de kaolinite en quantité significative (10 %) avait été démontrée lors des opérations de calcination. L'optimum de calcination semble se situer autour de 850-900 °C.

Afin de confirmer ces premières conclusions, il apparaît essentiel d'utiliser ces matériaux calcinés en substitution partielle au ciment Portland et de caractériser leur comportement à l'état durci. Dans un premier temps, cela s'est fait sous forme de pâtes cimentaires. Quel que soit l'addition, les résistances mécaniques sont réduites du fait de l'incorporation de composés générant moins d'hydrates liants à court terme que les silicates de calcium contenus dans le clinker. En revanche, comparativement à d'autres additions, l'une réactive (cendre volante) et l'autre non réactive (filler calcaire), les sédiments RAN et STA, respectivement calcinés à 850 °C et 900 °C, démontrent qu'ils sont en mesure de former des hydrates additionnels ce qui se traduit par une résistance mécanique à 28 jours proche d'une cendre volante pour RAN 850 et supérieure à cette dernière pour STA 900 °C, à taux de remplacement équivalent. Pour les échantillons RHI et ISE, l'intérêt de la calcination est plus faible. Dans le cas de FLU, la calcination ne présente pas d'intérêt puisqu'elle dégrade les performances mécaniques comparativement à l'état brut. Pour ces matériaux initialement riches en carbonates, peu organique et peu argileux, il apparaît plutôt pertinent de les utiliser à faible pourcentage massique et à l'état brut, avec un effet filler.

Des essais approfondis ont été conduits sur le matériau RAN calciné à 850 °C et introduit à 19 % en substitution à un ciment Portland de façon à se placer en limite haute d'un ciment de type CEM II/A. Sous forme de mortier, le sédiment calciné tend à réduire les performances mécaniques en compression comparativement aux autres constituants du ciment. Néanmoins, une baisse de la maniabilité est observée en lien avec une demande en eau plus élevée d'où, certainement, une porosité plus importante du matériau. Les résultats de calorimétrie ont démontré que le comportement du sédiment calciné est strictement similaire à celui d'une cendre volante incorporée avec un pourcentage massique identique. L'utilisation de sédiment RAN calciné a aussi pour effet un allongement des temps de prise.

En conclusion à ce chapitre, il apparaît assez nettement que les sédiments les plus opportuns pour une utilisation après calcination comme constituant du ciment à caractère pouzzolanique sont ceux qui contiennent à l'état brut de la kaolinite susceptible de se transformer en métakaolin sous l'effet de la température. La seule analyse préalable des espèces argileuses permettra donc de déterminer l'intérêt ou non d'un matériau issu de dragage pour une utilisation comme addition pouzzolanique. Le contexte géologique et pédologique du prélèvement sédimentaire sera donc à analyser plus finement pour ce type d'utilisation que pour la valorisation dans le cru cimentier pour laquelle il a été montré que tous les sédiments pouvaient être incorporés sous réserve d'ajustements.

D. Logigrammes décisionnels

Étant donné le panel de sédiments investigués et les résultats obtenus au cours du projet de thèse, il semble possible de produire un schéma logique d'aide à la décision quant à l'utilisation des sédiments dans chacune des deux filières en fonction de leurs caractéristiques initiales. Ces diagrammes sont exposés au sein des figures c-2 et c-3. Les bornes chiffrées qui peuvent être données sont évaluées à partir des huit matériaux issus de dragage à disposition.

Chapitre conclusif

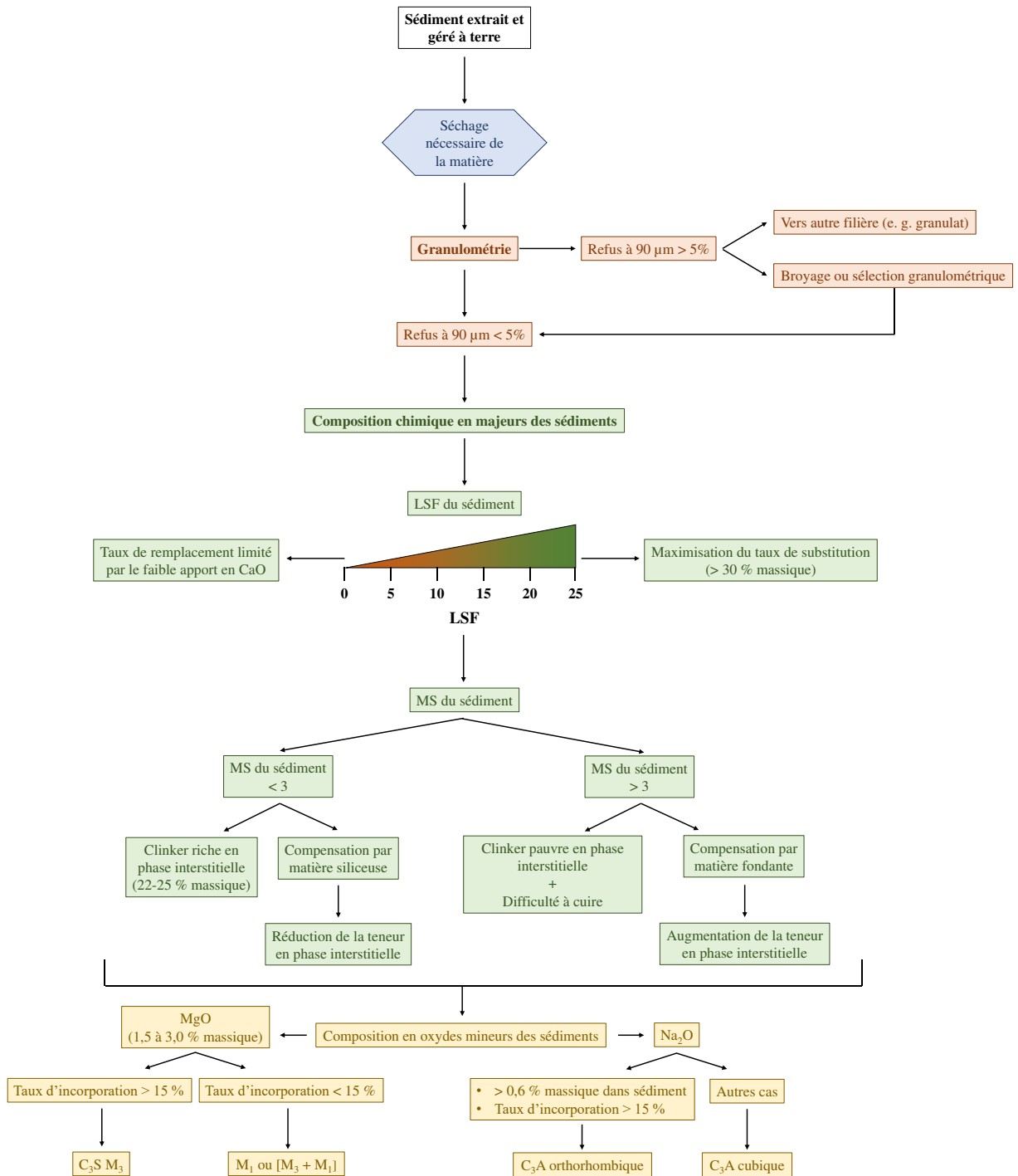


Figure c-2 : Logigramme sur l'utilisation des sédiments en tant que matière première au cru cimentier

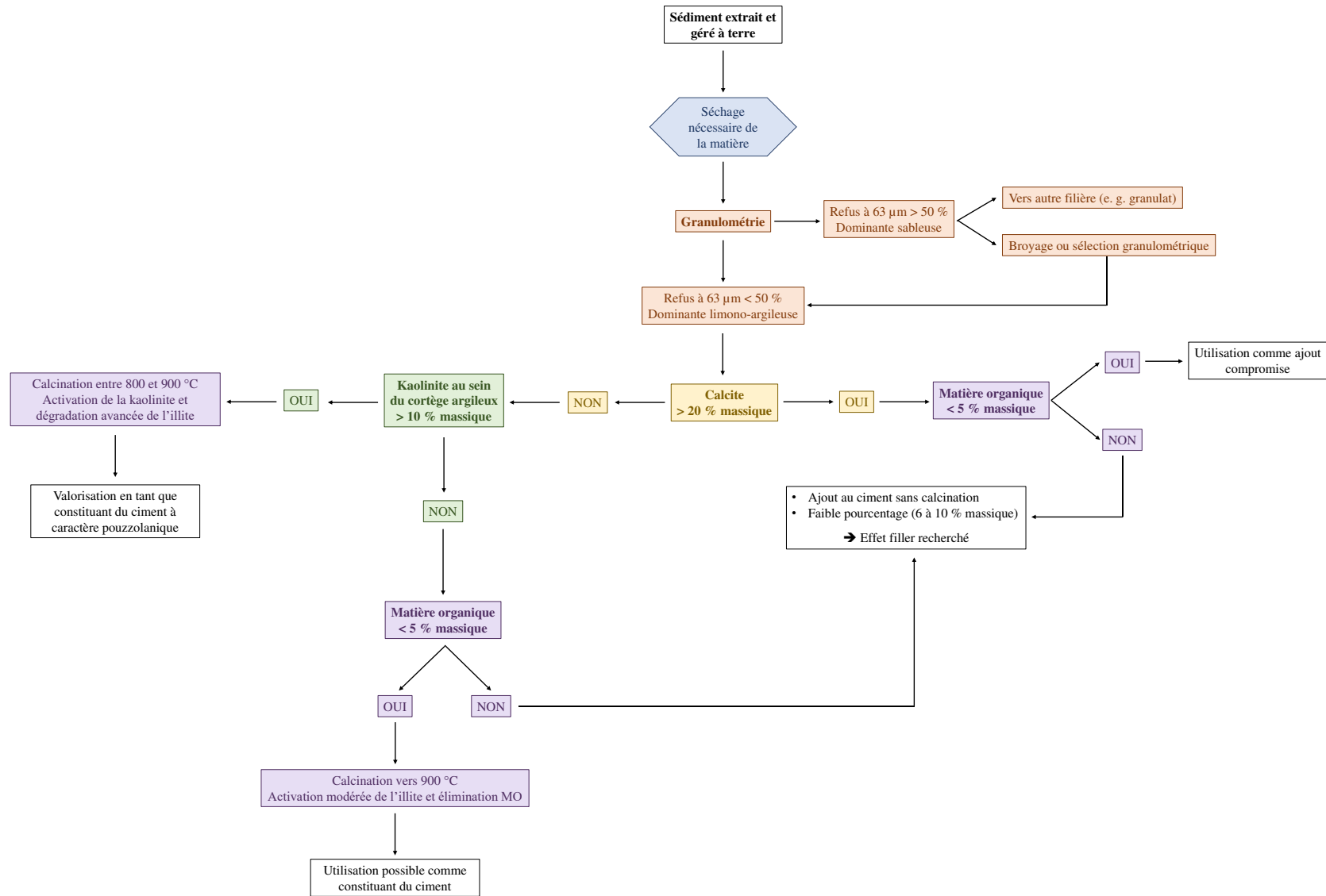


Figure c-3 : Logigramme sur l'utilisation des sédiments en tant que constituant du ciment

II. Ouvertures et perspectives

A. Thématique clinkérisation

a. Mise en œuvre pratique et adéquation aux sites cimentiers

Chacun des sites cimentiers dispose de ses propres matières premières, d'où des cibles pour les modules cimentiers LSF, MS et AF qui sont propres à chaque cimenterie. Ils dépendent en particulier des caractéristiques chimiques des ressources géologiques présentes dans les carrières alimentant les cimenteries, d'où des produits cimentaires qui peuvent être différents d'une usine à l'autre. En conséquence, il convient désormais d'étudier de manière plus précise et de façon bilatérale, l'égibilité d'un sédiment aux besoins et impératifs d'une filière de valorisation locale. Des appariements peuvent alors être effectués entre un sédiment et un site de production de clinker donnés, en tenant compte des distances séparant ces sites.

En effet, pour avoir du sens et être viables et durables, les logiques de réutilisation de déchets industriels et les démarches d'économie circulaire ne peuvent s'envisager qu'à l'échelle locale, voire régionale. En conséquence, il apparaît essentiel de croiser les localisations des ouvrages hydroélectriques et celles des sites cimentiers susceptibles de valoriser les sédiments fins de barrage en tant que ressource minérale alternative aux matières traditionnellement prélevées en carrière. La figure c-4 montre que certaines installations cimentières revêtent un intérêt plus grand en raison de leur proximité avec des vallées hydroélectriques, en particulier dans les Alpes, les Pyrénées, en Alsace et dans le Sud-Est de la France, à proximité de la Méditerranée.

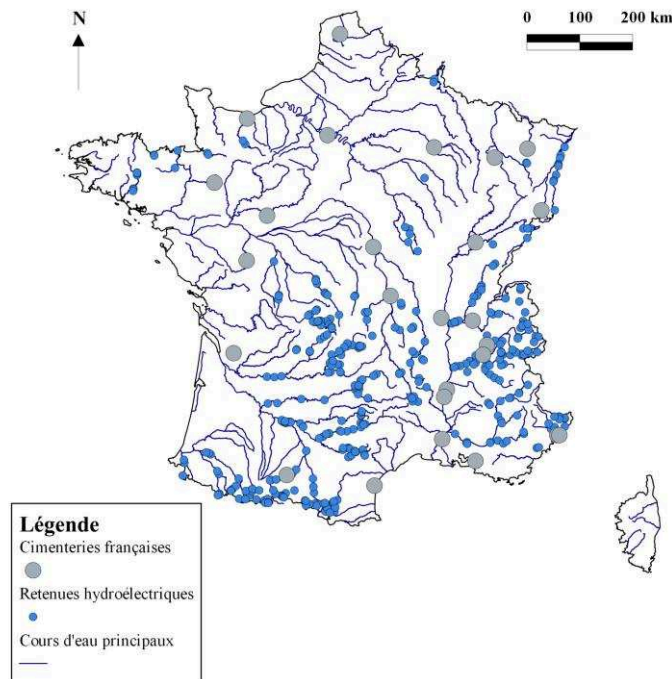


Figure c-4 : Localisation des cimenteries sur le territoire français comparativement aux ouvrages hydroélectriques gérés par le groupe EDF

C'est en ce sens qu'au cours de la thèse des discussions ont été engagées entre EDF gestionnaire d'ouvrages électriques et en charge de sédiments fins de barrage et les entreprises cimentières présentes sur le territoire français. L'objectif est, dans un futur proche, de conduire des essais à l'échelle industrielle de valorisation de plusieurs centaines de tonnes de sédiments fins de barrage en four rotatif de cimenterie. En effet, il peut être considéré, qu'à la suite de ces travaux, les essais de laboratoire ont été suffisamment étendus et approfondis pour démontrer l'utilisation possible de matériaux issus de dragage dans la fabrication de clinker. Le

changement d'échelle induit également une modification dans la méthode de clinkérisation, en passant d'un four de laboratoire électrique à un four rotatif de cimenterie. Les conditions de montée en température et d'atmosphère peuvent alors varier : ce seront des paramètres essentiels à prendre en compte dans la réflexion. Pour pousser encore plus loin la réflexion, il pourrait être pertinent d'investiguer la durabilité des ciments produits avec des sédiments.

b. Bénéfices environnementaux

Les bénéfices environnementaux liés à la valorisation de sédiments fins de barrage dans le cru cimentier sont de plusieurs ordres. Premièrement, cela permet simultanément de limiter les prélèvements de ressources géologiques non renouvelables sur des pas de temps humains et de prévenir l'élimination de déchets. Cette étude démontre que lesdits déchets sont une ressource noble et pleinement valorisable. Ce premier bénéfice de préservation de ressources géologiques est assez difficilement quantifiable puisqu'il dépend du choix du taux d'introduction de sédiments de barrage dans la formulation des crus. Il s'agit essentiellement de déterminer le pourcentage massique d'incorporation le plus opportun pour l'industriel cimentier, certainement celui qui perturbera le moins l'exploitation de la carrière et le procédé.

Par ailleurs, un deuxième bénéfice environnemental doit être souligné, lié à la préparation des matières premières. Il a été montré au cours de ce manuscrit que les granulométries de la plupart des sédiments de barrage respectaient les attentes sur la finesse de la mouture attendue par la profession cimentière. En d'autres termes, les opérations de concassage en carrière et de broyage fin pourront être réduites par l'incorporation de sédiments fins de barrage dans les mélanges crus. Or, selon les données du Cembureau, l'étape de broyage des matières premières représente près de 25 % de la consommation d'électricité du procédé cimentier totale estimée à 135 kWh d'électricité par tonne de ciment [CEREN, 2015]. Une diminution de cette part pourrait donc être attendue par l'introduction d'une fraction de fines de barrage au sein du cru.

c. Paramètres à intégrer à la réflexion

Pour qu'une valorisation viable et durable de sédiments fins de barrage dans le cru cimentier voie le jour et se maintienne de manière pérenne, la question des prétraitements des sédiments de barrage et celle du transport doivent être abordées. En effet, à l'échelle du laboratoire, le prétraitement de déshydratation s'est avéré relativement aisé par l'utilisation d'une étuve. Néanmoins, à une échelle plus large et dans des conditions « réelles », la diminution de la teneur en eau des matériaux apparaît comme essentielle. En fonction des conditions d'extraction du matériau, les teneurs en eau peuvent varier. Toutefois, une valeur classiquement observée lors de la mise à terre de sédiments de barrage est une teneur en eau autour de 50 % massique. Aucune valeur seuil de teneur en eau à atteindre ne peut être définie puisque cela dépendra notamment du procédé et du taux d'introduction. Néanmoins une teneur en eau entre 10 et 15 % semble pertinente.

La question de la déshydratation est d'autant plus importante qu'elle peut permettre de réduire les coûts de transport entre le site hydroélectrique où le sédiment est sorti de l'eau et l'installation cimentière en mesure de valoriser la matière. En se référant à des données publiées sur les granulats, les coûts de transport par voie routière s'établissent entre 0,10 et 0,20 €/tonne.km [UNPG, 2012], d'où l'intérêt de diminuer préalablement la teneur en eau du matériau. Pour mémoire, l'Union Nationale des Producteurs de Granulats définit une distance de transport routier efficace d'environ 30 km pour ces matériaux.

B. Thématique constituant du ciment

a. Mise en œuvre pratique

La mise en œuvre pratique de ce mode de valorisation des sédiments fins issus du dragage de retenues hydroélectriques suppose le transport jusqu'à un site industriel en mesure de calciner la matière. Parmi les équipements envisageables pour effectuer de telles opérations sur les sédiments de barrage, les plus appropriés semblent être les fours employés dans la calcination de kaolin pour la production de métakaolin. Par ailleurs, les essais ont permis de montrer que l'utilisation de sédiments calcinés en tant que composant du ciment pouvait être limitée par les aspects de maniabilité et de temps de prise. Ces paramètres seront donc à prendre en compte avec les possibilités d'adjuvantation qui en découlent pour accélérer la prise et rendre le ciment à l'état frais plus maniable.

b. Bénéfices environnementaux

Les bénéfices environnementaux liés à l'introduction de sédiments dans la composition de ciments revêtent plusieurs aspects. Premièrement, comme dans le cas d'une valorisation des matériaux issus de dragage dans le cru cimentier, cela permet de faire une économie de ressources naturelles géologiques non renouvelables. Deuxièmement, les températures de calcination nécessaires pour développer l'activité pouzzolanique des matières sont entre 550 et 600 °C moins élevées que les températures atteintes dans les fours rotatifs de cimenterie. En conséquence, le gain énergétique est sensible. Les consommations de combustibles ainsi que les émissions de CO₂ s'en trouvent réduites. Comparativement à des argiles de carrière de kaolin présentées dans la littérature et calcinées dans l'optique de produire des pouzzolanes artificielles, il apparaît que les sédiments, même ceux contenant de la kaolinite, présentent une réactivité et des performances moindres après calcination. Toutefois, il est à noter que, contrairement aux argiles riches en kaolinite prélevées en carrière, les sédiments sont des matières renouvelables. De plus, il est nécessaire de mettre en miroir les performances désirées pour le ciment. En effet, selon les applications du produit, il n'est pas indispensable d'atteindre une classe de résistance de 52,5 MPa.

En définitive, ce second mode de valorisation des sédiments fins de barrage permet d'une part de s'inscrire dans une démarche d'économie circulaire avec la valorisation matière de déchets minéraux et, d'autre part, de diminuer les émissions de CO₂ comparativement aux ciments usuels.

c. Paramètres à intégrer à la réflexion

Comme pour la première voie de valorisation expérimentée, la question de la déshydratation préalable des matériaux se pose et constitue un réel enjeu pour la mise en œuvre pratique des opérations de valorisation. Il en va de même pour le transport jusqu'aux sites capables de prendre en charge ces matières. Par ailleurs, rappelons que les sédiments calcinés ne sont pas utilisés de manière courante dans la formulation de ciments composés. Des étapes de normalisation de ce constituant sont nécessaires afin de le faire entrer dans les familles de ciments courants de la norme NF EN 197-1.

Afin d'ouvrir le sujet, une observation générale des résultats obtenus sur le volet pouzzolanité de la thèse est le caractère limitant de la teneur en argiles des sédiments. En conséquence, des tris granulométriques pourraient être imaginés afin « d'enrichir » le matériau issu de dragage en minéraux argileux par élimination des minéraux de type quartz et feldspaths, généralement plus grossiers que les argiles.

Enfin, comme deuxième ouverture au sujet, il peut être noté qu'une calcination « conventionnelle » a été étudiée dans ce manuscrit, c'est-à-dire en lit fixe, et avec un temps de séjour important, à savoir 5 heures. Néanmoins, une autre méthode apparaît envisageable : la

calcination flash employée par Snellings et al. [2016] sur des sédiments extraits en port maritime. Le procédé étant sensiblement différent, la réactivité des matériaux peut être modifiée par rapport à la méthodologie traditionnelle de calcination. Dans ces systèmes, le temps de résidence dans l'enceinte du four est nettement plus faible, quelques secondes au maximum. De plus, le mode d'introduction des matériaux bruts est différent puisqu'ils sont mis en suspension sous forme de fines dans un gaz [Bich, 2005].

Bibliographie

- Abdelrazig, B. E. I., Sharp, J. H. & El-Jazairi, B., 1988. The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement. *Cement and Concrete Research*, Volume 18, pp. 415-425. doi: 10.1016/0008-8846(88)90075-0.
- Abdo, J., 2014. *Ciments. C920 V2*. Saint-Denis: Techniques de l'Ingénieur. 16 p.
- Acker, P., 1998. *Prise et durcissement des bétons - Les effets thermomécaniques. C2235 V2*. Saint-Denis: Techniques de l'Ingénieur. 14 p.
- AFNOR, 1994a. NF P15-433. *Méthodes d'essais des ciments. Détermination du retrait et du gonflement*.
- AFNOR, 1994b. NF P15-301. *Liants hydrauliques - Ciments courants - Composition, spécifications et critères de conformité*.
- AFNOR, 1996. NF P94-048. *Sols : Reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode du calcimètre*.
- AFNOR, 2000. NF EN 12880. *Caractérisation des boues - Détermination du résidu sec et de la teneur en eau*.
- AFNOR, 2010. NF EN 196-9. *Méthodes d'essais des ciments. Partie 9 : Chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique*.
- AFNOR, 2012a. NF EN 197-1. *Ciment - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*.
- AFNOR, 2012b. NF P18-513 - *Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité - Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons*.
- AFNOR, 2012c. NF EN 196-6. *Méthodes d'essai des ciments. Partie 6 : Détermination de la finesse*.
- AFNOR, 2012d. NF EN 450-1. *Cendres volantes pour béton. Partie 1 : définition, spécifications et critères de conformité*.
- AFNOR, 2013. NF EN 196-5. *Ciment - Partie 5: Essai de pouzzolanité des ciments pouzzolaniques*.
- AFNOR, 2016. NF EN 196-1. *Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : Détermination des résistances*.
- AFNOR, 2017. NF EN 196-3. *Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité*.
- Agence Internationale de l'Energie, 2009. *Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050*.
- Agence Internationale de l'Energie, 2016. *Key world energy statistics*.
- Aïtcin, P.-C., 2008. *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. Abingdon: Taylor & Francis. 499 p. ISBN : 978-0-415-38588-6.
- Aïtcin, P.-C., 2016a. *Portland cement*. Dans: P. Aïtcin & R. J. Flatt, éd. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Cambridge: Woodhead Publishing, pp. 27-51. ISBN : 978-0-08-100693-1.
- Aïtcin, P.-C., 2016b. *The importance of the water-cement and water-binder ratios*. Dans: P. Aïtcin & R. J. Flatt, éd. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Cambridge: Woodhead Publishing, pp. 3-13. ISBN : 978-0-08-100693-1.

- Aïtcin, P.-C. & Flatt, R. J., 2016. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Cambridge: Woodhead Publishing. 614 p. ISBN : 978-0-08-100693-1.
- Aïtcin, P.-C. & Mindess, S., 2011. *Sustainability of Concrete*. Londres: Spon Press. 328 p. ISBN : 978-0415571968.
- Aïtcin, P.-C., Neville, A. & Acker, P., 1998. Les différents types de retrait du béton. *Bulletin du Laboratoire des Ponts et Chaussées*, Volume 215, pp. 41-51.
- Ali, K., Amin, N.-u. & Shah, M. T., 2008. Chemical study of limestone and clay for cement manufacturing in Darukhula, Nizampur District, Nowshera, North West Frontier Province (N.W.F.P.), Pakistan. *Chinese Journal of Geochemistry*, pp. 242-248. doi: 10.1007/s11631-008-0242-8.
- Allwood, J. M. & Cullen, J. M., 2012. *Sustainable Materials with both eyes open*. Cambridge: UIT Cambridge, Ltd. 384 p. ISBN : 9781906860059.
- Alonso, J. L. & Wesche, K., 1991. Characterization of fly ash. Dans: K. Wesche, éd. *Fly Ash in Concrete: Properties and Performance*. Londres: Chapman & Hall, pp. 3-23. ISBN : 0-203-62641-9.
- Alsop, P. A., Chen, H. & Tseng, H., 2007. *Cement Plant Operations Handbook for Dry-Process Plants*. Cinquième éd. Dorking: Tradeship Publications Ltd. 276 p. ISBN : 978-0-9524797-2-7.
- Alujas, A., Fernández, R., Quintana, R., Scrivener, K. L. & Martirena, F., 2015. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, Volume 108, pp. 94-101. doi: 10.1016/j.clay.2015.01.028.
- Álvarez-Pinazo, G., Cuesta, A., Garcia-Maté, M., Santacruz, I., Losilla, E. R., De La Torre, A. G., León-Reina, L. & Aranda, M. A. G., 2012. Rietveld quantitative analysis of Yeelimate-containing cements. *Cement and Concrete Research*, Volume 42, pp. 960-971. doi: 10.1016/j.cemconres.2012.03.018.
- Ambroise, J., Murat, M. & Péra, J., 1985. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V. Extension of the research and general conclusions. *Cement & Concrete Research*, Volume 15, pp. 261-268. doi: 10.1016/0008-8846(85)90037-7.
- Andaç, O. & Glasser, F., 1994. Microstructure and Microchemistry of Calcium Sulfoaluminate Cement. *MRS Proceedings*, Volume 370. doi:10.1557/PROC-370-143.
- Andrade, F. R. D., Pecchio, M., Bendoraitis, D. P., Montanheiro, T. J. & Kihara, Y., 2010. Basalt mine-tailings as raw-materials for Portland clinker. *Cerâmica*, Volume 56, pp. 39-43. doi: 10.1590/S0366-69132010000100007.
- Anger, B., 2014. *Caractérisation des sédiments fins des retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière*. Université de Caen Basse-Normandie: Thèse de Doctorat.
- Anger, B., Lecomte-Nana, G., Peyratout, C., Théry, F. & Levacher, D., 2013. Retenues hydroélectriques : source renouvelable de matières premières pour les céramiques silicatées ?. *Revue ICV - Industrie Céramique*, Volume 1047, pp. 40-45.
- Anger, B., Moulin, I., Commène, J.-P., Théry, F. & Levacher, D., 2017. Fine-grained reservoir sediments: an interesting alternative raw material for Portland cement clinker production. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, pp. 1-14. doi: 10.1080/19648189.2017.1327890.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladth, K. W. & Nichols, M. C., 1995. *Handbook of Mineralogy*. Volume 2. Silica and Silicates. Troisième éd. Tucson: Mineral Data Publishing. 904 p. ISBN : 978-0-9622097-1-0.

- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladth, K. W. & Nichols, M. C., 2003. Handbook of Mineralogy. Volume 5. Borates, Carbonates, Sulfates. Tucson: Mineral Data Publishing. 813 p. ISBN : 978-0-9622094-4-1.
- Aouad, G., Laboudigue, A., Gineys, N. & Abriak, N. E., 2012. Dredged sediments used as a novel supply of raw material to produce cement clinker. *Cement and Concrete Composites*, Volume 34, pp. 788-793. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.008.
- Aoune-Seghir, M., Gallias, J. L. & Bigas, J. P., 1998. Influence des caractéristiques morphologiques des additions sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires. 1ères Rencontres Internationales de Toulouse sur la Science des Matériaux et les Propriétés des Bétons. 5-6 mars 1998. Toulouse, pp. 29-36.
- Aqel, M. & Panesar, D. K., 2016. Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. *Construction and Building Materials*, Volume 113, pp. 359-368. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.031.
- Arvaniti, E. C., Juenger, M. C. G., Bernal, S. A., Duchesne, J., Courard, L., Leroy, S., Provis, J. L., Klemm, A. & De Belie, N., 2014. Physical characterization methods for supplementary cementitious materials. *Materials and Structures*, Volume 48, pp. 3675-3686. doi: 10.1617/s11527-014-0430-4.
- Asensio, E., Medina, C., Frías, M. & Sánchez de Rojas, M. I., 2016. Characterization of Ceramic-Based Construction and Demolition Waste: Use as Pozzolan in Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 99, pp. 4121-4127. doi: 10.1111/jace.14437.
- Aspdin, J., 1824. Royaume-Uni, Brevet n° BP5022.
- Atkins, P. W., 1998. *Éléments de chimie physique*. Deuxième éd. Paris: De Boeck Université. 499 p. ISBN : 2-7445-0010-0.
- Bailey, S. W., 1975. Chlorites. Dans: J. E. Gieseking, éd. *Soil Components*. Volume 2: Inorganic Components. Berlin: Springer-Verlag, pp. 191-264. ISBN : 978-3-642-65919-5.
- Baroghel-Bouny, V., 1994. Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées: Thèse de Doctorat. 487 p.
- Bediako, M. & Kevern, J. T., 2016. Effects of Chemical Admixture on Flow and Strength Properties of Calcined Clay Used as a Supplementary Cementitious Material. *British Journal of Applied Science & Technology*, Volume 13, pp. 1-6. doi: 10.9734/BJAST/2016/22905.
- Belkheiri, D., 2016. Etude de la valorisation de la gangue de charbon de Jerada dans l'élaboration d'un clinker Portland. Université Mohammed V Rabat: Thèse de Doctorat. 111 p.
- Benachour, Y., Davy, C. A., Skoczylas, F. & Houari, H., 2008. Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar. *Cement and Concrete Research*, pp. 727-736. doi: 10.1016/j.cemconres.2008.02.007.
- Benasla, M., Hadjel, M., Benamara, L. & Ouhba, K., 2016. Caractérisation de sédiments du barrage de l'Oued Fodda et leur valorisation comme un ajout artificiel dans le ciment. *Matériaux et Techniques*, Volume 104. doi: 10.1051/mattech/2016025.
- Benjeddou, O., Soussi, C., Jedidi, M. & Benali, M., 2017. Experimental and theoretical study of the effect of the particle size of limestone fillers on the rheology of self-compacting concrete. *Journal of Building Engineering*, Volume 10, pp. 32-41. doi: 10.1016/j.job.2017.02.003.
- Bentz, D. P., Ferraris, C. F., Jones, S. C., Lootens, D. & Zunino, F., 2017. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance. *Cement and Concrete Composites*, Volume 78, pp. 43-56. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.001.
- Bernardo, G., Marroccoli, M., Nobili, M., Telesca, A. & Valenti, G. L., 2007. The use of oil well-derived drilling waste and electric arc furnace slag as alternative raw materials in clinker

- production. Resources, Conservation and Recycling, Volume 52, pp. 95-102. doi: 10.1016/j.resconrec.2007.02.004.
- Bhatty, J. I., 1995. Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use. Skokie: Portland Cement Association. 42 p. ISBN : 0-89312-131-2.
- Bibi, M., Chikouche, M. A. & Ait tahar, K., 2008. Influence des ajouts d'argiles gréseuses et/ou vaseuses sur les propriétés des matériaux cimentaires. Matériaux et Techniques, Volume 96, pp. 165-172. doi: 10.1015/mattech:2008043.
- Bich, C., 2005. Contribution à l'Etude de l'Activation Thermique du Kaolin : Évolution de la Structure Cristallographique et Activité Pouzzolanique. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Thèse de Doctorat. 264 p.
- Black, L., 2016. Low clinker cement as a sustainable construction material. Dans: J. Khatib, éd. Sustainability of Construction Materials. Deuxième éd. Duxford: Woodhead Publishing, pp. 415-457. ISBN : 9780081009956.
- Blaine, R. L., 1943. A Simplified Air Permeability Fineness Apparatus. ASTM Bulletin, Volume 123, pp. 51-55.
- Bleazard, R. G., 2004. The History of Calcareous Cements. Dans: P. C. Hewlett, éd. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 1-23. ISBN : 0750662565.
- Bogue, R. H., 1929. Calculation of the Compounds in Portland Cement. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, Volume 1, pp. 192-197.
- Boillat, J.-L. & Pougatsch, H., 2000. State of the art of sediment management in Switzerland. Proceedings International Workshop and Symposium on Reservoir Sedimentation Management. 26-27 octobre 2017. Tokyo, pp. 35-45.
- Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F. & Irassar, E. F., 2001. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. Cement and Concrete Research, Volume 31, pp. 853-859. doi: 10.1016/S0008-8846(01)00491-4.
- Brigatti, M. F., Galan, E. & Theng, B. K. G., 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. Dans: F. Bergaya, B. K. G. Theng & G. Lagaly, éd. Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science. Oxford: Elsevier, pp. 19-86. ISBN : 978-0-08-044183-2.
- Brooks, J. J., Megat Johari, M. A. & Mazloom, M., 2000. Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete. Cement & Concrete Composites, Volume 22, pp. 293-301. doi: 10.1016/S0958-9465(00)00025-1.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, Volume 60, pp. 309-319. doi: 10.1021/ja01269a023.
- Buruberri, L. H., Seabra, M. P. & Labrincha, J. A., 2015. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. Journal of Hazardous Materials, Volume 286, pp. 252-260. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.053.
- Bye, G. C., 1999. Portland cement: Composition, production and properties. Deuxième éd. Londres: Thomas Telford. 248 p. ISBN : 0-7277-2766-4.
- Calligaris, G. A., Franco, M. K. K. D., Aldrige, L. P., Rodrigues, M. S., Beraldo, A. L., Yokaichiya, F., Turrillas, X. & Cardoso, L. P., 2015. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. Construction and Building Materials, Volume 98, pp. 44-50. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.103.
- Campbell, D. H., 1999. Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker. Deuxième éd. Skokie: Portland Cement Association. 202 p. ISBN : 0-89312-084-7.

- Campy, M. & Meybeck, M., 1995. Les sédiments lacustres. Dans: R. Pourriot & M. Meybeck, éd. Limnologie générale. Paris: Masson, pp. 185-226. ISBN : 2-225-84687-1.
- Caponero, J. & Tenório, J. A. S., 2000. Laboratory testing of the use of phosphate-coating sludge in cement clinker. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 29, pp. 169-179. doi: 10.1016/S0921-3449(99)00040-3.
- Carter, B. C. & Norton, M. G., 2007. *Ceramic Materials*. New-York: Springer. 716 p. ISBN : 978-0-387-46270-7.
- Cement Sustainability Initiative, 2009. *Cement industry energy and CO2 performance: Getting the numbers right*.
- CEREN, 2015. *Etude sectorielle industrie 2012. Les consommations spécifiques en 2012 dans les matériaux, le textile et les industries diverses*.
- Chandara, C., Azizli, K. A. M., Ahmad, Z. A. & Sakai, E., 2009. Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement. *Waste Management*, Volume 29, pp. 1675-1679. doi: 10.1016/j.wasman.2008.11.014.
- Changling, H., Osbæk, B. & Makovicky, E., 1995. Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, Volume 25, pp. 1691-1702. doi: 10.1016/0008-8846(95)00165-4.
- Chen, G. et al., 2002. Glass recycling in cement production-an innovative approach. *Waste Management*, Volume 22, pp. 747-753. doi: 10.1016/S0956-053X(02)00047-8.
- Chen, Z. & Poon, C. S., 2017. Comparative studies on the effects of sewage sludge ash and fly ash on cement hydration and properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, Volume 154, pp. 791-803. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.003.
- Chiang, K.-Y., Chien, K.-L. & Hwang, S.-J., 2008. Study on the characteristics of building bricks produced from reservoir sediment. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 159, pp. 499-504. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.046.
- Chikouche, M. A., Ghorbel, E. & Bibi, M., 2016. The possibility of using dredging sludge in manufacturing cements: Optimization of heat treatment cycle and ratio replacement. *Construction and Building Materials*, Volume 106, pp. 330-341. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.128.
- Cimbéton, 2005. *Ciments et bétons : l'essentiel*.
- Cimbéton, 2016. *Infociments 2016. L'essentiel*.
- Claisse, P., 2015. *Civil Engineering Materials*. Oxford: Butterworth-Heinemann. 528 p. ISBN : 978-0081002759.
- Cordeiro, G. C., Filho, R. D. T., Tavares, L. M., Fairbairn, E. d. M. R. & Hempel, S., 2011. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. *Cement & Concrete Composites*, Volume 33, pp. 529-534. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.02.005.
- Cordeiro, G. C. & Sales, C. P., 2015. Pozzolanic activity of elephant grass ash and its influence on the mechanical properties of concrete. *Cement & Concrete Composites*, Volume 55, pp. 331-336. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.019.
- Cortada Mut, M. D. M., Nørskov, L. K., Frandsen, F. J., Glarborg, P. & Dam-Johansen, K., 2015. Review: Circulation of inorganic elements in combustion of alternative fuels in cement plant. *Energy Fuels*, Volume 29, pp. 4076-4099. doi: 10.1021/ef5026333u.
- Costa, C., 2015. *Hydraulic Binders*. Dans: C. Gonçalves & F. Margarido, éd. *Materials for Construction and Civil Engineering. Science, Processing, and Design*. Cham: Springer International Publishing. ISBN : 978-3-319-08235-6, pp. 1-52.

- Courtial, M., De Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Gasecki, G. & Signes-Frehel, M., 2003. Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure. *Powder Diffraction*, Volume 18, pp. 7-15. doi: 10.1154/1.1523079.
- Couvidat, J., Benzaazoua, M., Chatain, V., Bouamrane, A. & Bouzahzah, H., 2016. Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars. *Construction and Building Materials*, Volume 112, pp. 892-902. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.186.
- Cristea, E. D. & Cinti, G., 2011. Cement Kilns. Dans: C. E. Baukal, éd. *Industrial Combustion Testing*. Boca Raton: CRC Press, pp. 615-670. ISBN : 9781420085280.
- Dalton, J. L., Gardner, K. H.; Seager, T. P., Weimer, M. L., Spear, J. C. M. & Magee, B. J., 2004. Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 41, pp. 227-241. doi: 10.1016/j.resconrec.2003.10.003.
- Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. & Gartner, E. M., 2008. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, Volume 38, pp. 115-127. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.09.008.
- Dang, T. A., 2011. Valorisation des sédiments marins bretons comme matériaux de construction. Institut National des Sciences Appliquées de Rennes: Thèse de Doctorat. 215 p.
- Dang, T. A., Kamali-Bernard, S. & Prince, W. A., 2013. Design of new blended cement based on marine dredged sediment. *Construction and Building Materials*, Volume 41, pp. 602-611. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.088.
- Danner, T., 2013. Reactivity of Calcined Clays. Thèse de Doctorat. Norwegian University of Science and Technology. Norwegian University of Science and Technology: Thèse de Doctorat. 229 p.
- De Noirfontaine, M.-N., 2000. Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique. Ecole Polytechnique: Thèse de Doctorat. 337 p.
- De Schepper, M., De Buysser, K., Van Driessche, I. & De Belie, N., 2013. The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation. *Construction and Building Materials*, Volume 38, pp. 1001-1009. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.061.
- De Vargas, A. S., Masuero, A. B. & Vilela, A. C. F., 2006. Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in Pozzolan-modified Portland cement I (MP) pastes. *Cement and Concrete Research*, Volume 36, pp. 1833-1841. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.06.003.
- Detwiler, R. J., Bhatti, J. I. & Bhattacharja, S., 1996. *Supplementary Cementing Materials for Use in Blended Cements*. Skokie: Portland Cement Association. 103 p. ISBN : 0893121428.
- Dhir, R., 1994. Additional materials and allowable contents in cement. Dans: R. Dhir & M. Koderick Jones, édés. *Euro-Cements - Impact of ENV 197 on Concrete Construction*. Londres: E & FN Spon, pp. 51-63. ISBN : 0-419-19980-2.
- Diliberto, C., Lecomte, A., Mechling, J.-M., Izoret, L. & Smith, A., 2017. Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production. *Materials and Structures*, Volume 50. doi: 10.1617/s11527-017-0996-8.
- Domone, P., 2010. Concrete. Dans: P. Domone, éd. *Construction Materials: Their nature and behaviour*. Quatrième éd. Boca Raton: Spon Press, pp. 83-208. ISBN : 978-0-203-92757-1.
- Donatello, S., Tyrer, M. & Cheeseman, C. R., 2010. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, Volume 32, pp. 121-127. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008.
- Dondi, M., Marsigli, M. & Venturi, I., 1998. Comportamento in cottura delle argillie italiane per laterizi. *L'industria dei laterizi*, pp. 382-394.
- DREAL Nord - Pas-de-Calais, 2012. Sédiments. Gestion à terre. Quelle réglementation ?.

- Dron, R., 1978. L'activité pouzzolanique. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Volume 93, pp. 66-69.
- Dubois, V., Abriak, N. E., Zentar, R. & Ballivy, G., 2009. The use of marine sediments as a pavement base material. Waste Management, Volume 29, pp. 774-782. doi: 10.1016/j.wasman.2008.05.004.
- Dyer, T., 2014. Concrete Durability. Boca Raton: CRC Press. 402 p. ISBN : 978-0-203-86211-7.
- Echallier, J.-C. & Mery, S., 1992. L'évolution minéralogique et physico-chimique des pâtes calcaires au cours de la cuisson : expérimentation en laboratoire et application archéologique. Dans: S. Mery, éd. Sciences de la terre et céramiques archéologiques : expérimentations, applications. Cergy Pontoise: Centre Polytechnique Saint Louis, pp. 87-120.
- Elkhadiri, I., Diouri, A., Boukhari, A., Aride, J. & Puertas, F., 2002. Mechanical behaviour of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement. Cement and Concrete Research, Volume 32, pp. 1597-1603. doi: 10.1016/S0008-8846(02)00834-7.
- El-Sharkawi, M. A., 2013. Electric Energy: An Introduction. Troisième éd. Boca Raton: CRC Press. 606 p. ISBN : 978-1-4665-0431-8.
- Escalera, E., Tegman, R., Antti, M.-L. & Odén, M., 2014. High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic-clays heated to 1250 °C. Applied Clay Science, Volume 101, pp. 100-105. doi: 10.1016/j.clay.2014.07.024.
- Espinosa, D. C. R. & Tenório, J. A. S., 2000. Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. Resources, Conservation and Recycling, Volume 31, pp. 71-82. doi: 10.1016/S0921-3449(00)00072-0.
- Farges, R., Anger, B., Gharzouni, A., Théry, F., Cartier, M., Joussein, E. & Rossignol, S., 2016. Matrices géopolymères à partir de sédiments fins issus de retenues hydroélectriques : Application aux sédiments de la Rance. 4ème Séminaire Français sur les Géopolymères. 16-17 juin 2017. Limoges. (Poster).
- Farges, R., Anger, B., Gharzouni, A., Théry, F., Joussein, E. & Rossignol, S., 2017. Experimental evaluation of beneficial use of Rance river dredged sediment in geopolymer binder. 16th International Clay Conference. 12-17 juillet 2017. Grenade. (Poster).
- Faust, G. T., 1950. Thermal analysis studies on carbonates. I. Aragonite and calcite. American Mineralogist, Volume 35, pp. 207-224.
- Feiz, R., Ammenberg, J., Baas, L., Eklund, M., Helgstrand, A. & Marshall, R., 2015. Improving the CO₂ performance of cement, part I: utilizing life-cycle assessment and key performance indicators to assess development within the cement industry. Journal of Cleaner Production, Volume 98, pp. 272-281. doi: 10.1016/j.clepro.2014.01.083.
- Fellows, P. M. & Spears, D. A., 1978. The determination of feldspars in mudrocks using X-ray powder diffraction method. Clays and Clay Minerals, Volume 26, pp. 231-236. doi: 10.1346/CCMN.1978.0260307.
- Fernandez Lopez, R., 2009. Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne: Thèse de Doctorat. 153 p.
- Fernandez, R., Martirena, F. & Scrivener, K. L., 2011. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Research, Volume 41, pp. 113-122. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013.
- Fernández, R., Nebreda, B., Vigil de la Villa, R., García, R. & Frías, M., 2010. Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. Cement & Concrete Composites, Volume 32, pp. 775-782. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.08.03.

- Ferone, C., Colangelo, F., Cioffi, R., Montagnaro, F. & Santoro, L., 2013. Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Advances in Applied Ceramics*, Volume 112, pp. 184-189. doi: 10.1179/1743676112Y.0000000064.
- Ferraz, E., Andrejkovičová, S., Velosa, A. L., Silva, A. S. & Rocha, F., 2014. Synthetic zeolite pellets incorporated to air lime-metakaolin mortars: Mechanical properties. *Construction and Building Materials*, Volume 69, pp. 243-252. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.030.
- Földvari, M., 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapest: Geological Institute of Hungary. 180 p.
- Fort, M., Bétard, F. & Arnaud-Fassetta, G., 2015. *Géomorphologie Dynamique et Environnement*. Paris: Armand Colin. 336 p. ISBN : 978-2200246235.
- Fourvel G., Vidal-Beaudet L., Le Bocq A., Brochier V., Théry F., Landry D., Kumarasamy T. & Cannavo P. Early structural stability of fine dam sediment in soil construction. *Journal of Soils and Sediments*. doi: 10.1007/s11368-018-1926-2
- Frankeová, D. & Slížková, Z., 2016. Determination of the pozzolanic activity of mortar's components by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 125, pp. 1115-1123. doi: 10.1007/s10973-016-5360-7.
- Frías, M., Sánchez de Rojas, I., Santamaría, J. & Rodríguez, C., 2006. Recycling of silicomanganese slag as pozzolanic material in Portland cements: Basic and engineering properties. *Cement and Concrete Research*, Volume 36, pp. 487-491. doi: 10.1016/j.cemconres.2005.06.014.
- Frías, M., Vigil de la Villa, R., García, R., Sánchez de Rojas, M. I. & Juan Valdés, A., 2013a. The Influence of Slate Waste Activation Conditions on Mineralogical Changes and Pozzolanic Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 96, pp. 2276-2282.
- Frías, M., Vigil de la Villa, R., García, R., Sánchez de Rojas, M. I. & Baloa, T. A., 2013b. Mineralogical Evolution of Kaolin-Based Drinking Water Treatment Waste for Use as Pozzolanic Material. The Effect of Activation Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 96, pp. 3188-3195. doi: 10.1111/jace.12521.
- Frías, M., Vigil de la Villa, R., Sanchez de Rojas, M. I., Medina, C. & Juan Valdés, A., 2012. Scientific Aspects of Kaolinite Based Coal Mining Wastes in Pozzolan/Ca(OH)₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 95, pp. 386-391. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04985.x.
- Frías, M., Villar, E. & Savastano, H., 2011. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement & Concrete Composites*, Volume 33, pp. 490-496. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.02.003.
- Fultz, B. & Howe, J., 2008. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin: Springer-Verlag. 758 p. ISBN : 978-3-540-73885-5.
- Fundal, E., 1979. The burnability of cement raw mixes. *World Cement Technology*, Volume 10, pp. 195-204.
- Gallagher, P. K. & Sanders, J. P., 2003. Chapter 5. *Ceramics, Glass and Electronic Materials*. Dans: M. E. Brown & P. K. Gallagher, éd. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Volume 2: Applications to inorganic and miscellaneous materials. Amsterdam: Elsevier, pp. 191-260. ISBN : 9780444820860.
- Gambhir, M., 2009. *Concrete Technology - Theory and Practice*. Quatrième éd. New Delhi: Tata McGraw Hill Education Private Limited. 716 p. ISBN : 978-0-07-015136-9.
- Gani, M., 1997. *Cement and Concrete*. Londres: Chapman & Hall. 224 p. ISBN : 978-0412790508.

- García, R., Vigil de la Villa, R., Vegas, I., Frías, M. & Sánchez de Rojas, M. I., 2008. The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*, Volume 22, pp. 1484-1490. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.033.
- Gartner, E. M. & Hirao, H., 2015. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research*, pp. 126-142. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.012.
- Gartner, E. M., Young, J. F., Damidot, A. & Jawed, I., 2002. Hydration of Portland cement. Dans: J. Bensted & P. Barnes, éd. *Structure and Performance of Cements*. Deuxième éd. Londres: Spon Press, pp. 57-113. ISBN : 0-203-47778-2.
- Gartner, E. & Sui, T., 2017. Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*.
- Ghosh, S. N., 1983. *Advances in Cement Technology: Critical Reviews and Case Studies on Manufacturing, Quality Control, Optimization and Use*. Oxford: Pergamon. 804 p. ISBN : 9780080286709.
- Ghosh, S. N., 2003. *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing*. Deuxième éd. New Delhi: Tech Books International. 828 p. ISBN : 9788188305049.
- Gies, A. & Knöfel, D., 1986. Influence of alkalis on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cements. *Cement and Concrete Research*, Volume 16, pp. 411-422. doi: 10.1016/0008-8846(86)90117-1.
- Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F. & Damidot, D., 2011. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cement and Concrete Research*, pp. 1177-1184. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.07.006.
- Glasser, F. P., 2002. The Stability of Ettringite. *International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*. 4-6 septembre 2002. Villars, pp. 43-64.
- Glasser, F. P., 2004. The Burning of Portland Cement. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 195-240. ISBN : 0750662565.
- Global Cement, 2012. *Global Cement Directory 2012*.
- Gobat, J.-M., Aragno, M. & Matthey, W., 2003. *Le Sol vivant*. Deuxième éd. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 569 p. ISBN : 2-88074-501-2.
- Grangeon, S., Claret, F., Linard, Y. & Chiaberge, C., 2013. X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Crystallographica*, pp. 465-473. doi: 10.1107/S2052519213021155.
- Graves, R. E., 2006. Grading, Shape, and Surface Texture. Dans: J. F. Lamond & J. H. Pielerts, éd. *Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials*. West Conshohocken: ASTM international, pp. 401-410. ISBN : 978-08033133679.
- Grim, R. E., 1953. *Clay Mineralogy*. New-York: McGraw-Hill Publishing Company Ltd. 384 p.
- Guggenheim, S. & Martin, R. T., 1995. Definition of clay and clay mineral: Joint report off the AIPEA and CMS nomenclature Committees. *Clay Minerals*, Volume 30, pp. 257-259. doi: 10.1180/claymin.1995.030.3.09.
- Habeeb, G. A. & Mahmud, H. B., 2010. Study on Properties of Rice Husk Ash and Its Use as Cement Replacement Material. *Materials Research*, Volume 13, pp. 185-190. doi: 10.1590/S1516-14392010000200011.
- Habert, G., 2014. Assessing the environmental impact of conventional and 'green' cement production. Dans: F. Pacheco-Torgal, L. Cabeza, J. Labrincha & A. De Magalhães, éd. *Eco-efficient construction and building materials. Life cycle assessment (LCA), eco-labelling and case studies*. Oxford: Woodhead Publishing Limited, pp. 199-238. ISBN : 978-0-85709-767-5.

- Hall, C. & Hoff, W. D., 2009. *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*. Deuxième éd. Boca Raton: CRC Press. 371 p. ISBN : 978-0-415-56467-0.
- Hamer, K. et al., 2003. Light Weight Aggregates from Dredged Harbour Sediments. *Journal of Soils and Sediments*, Volume 3, pp. 284-291. doi: 10.1065/jss2003.04.077.
- Hamer, K. & Karius, V., 2001. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. *Waste Management*, Volume 22, pp. 521-530. doi: 10.1016/S0956-053X(01)00048-4.
- Hassaan, M. Y., 2001. Basalt rock as an alternative raw material in Portland cement manufacture. *Materials Letters*, Volume 50, pp. 172-178. doi: 10.1016/S0167-577X(01)00220-8.
- Haurine, F., 2015. *Caractérisation d'atterrissements d'argiles récents sur le territoire français, en vue de leur valorisation dans l'industrie des matériaux de construction en terre cuite*. Ecole nationale supérieure des mines de Paris: Thèse de doctorat. 311 p.
- Haurine, F., Cojan, I. & Bruneaux, M.-A., 2016. Development of an industrial mineralogical framework to evaluate mixtures from reservoir sediments for recovery by the heavy clay industry: Application of the Durance system (France). *Applied Clay Science*, Volume 132-133, pp. 508-517.
- Haussonne, J.-M., Carry, C., Bowen, P. & Barton, J., 2005. *Traité des Matériaux. 16. Céramiques et Verres : Principes et techniques d'élaboration*. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 818 p. ISBN : 2-88074-605-1.
- He, C., Makovicky, E. & Osbæk, B., 1994. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin. *Applied Clay Science*, Volume 9, pp. 165-187. doi: 10.1016/0169-1317(94)90018-3.
- He, C., Makovicky, E. & Osbæk, B., 1995a. Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. *Applied Clay Science*, Volume 9, pp. 337-354. doi: 10.1016/0169-1317(94)00033-M.
- He, C., Osbæk, B. & Makovicky, E., 1995b. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, Volume 25, pp. 1691-1702. doi: 10.1016/0008-8846(95)00165-4.
- Hjulström, F., 1935. Studies of the geomorphological activities of rivers as illustrated by the River Fyris. *Bulletin of the Geological Institute, University of Uppsala*, Volume 25, pp. 221-527.
- Hollanders, S., 2017. *Mineralogical study of the pozzolanic properties of calcined clays*. KU Leuven: Thèse de Doctorat. 218 p.
- Holtzapffel, T., 1985. *Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination*. Villeneuve d'Ascq: Société Géologique du Nord. 136 p. ISSN : 0291-3062.
- Horkoss, S., Lteif, R. & Rizk, T., 2011. Influence of the clinker SO₃ on the cement characteristics. *Cement and Concrete Research*, Volume 41, pp. 913-919. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.04.015.
- Horsley, C., Emmert, M. & Sakulich, A., 2016. Influence of alternative fuels on trace element content of ordinary Portland cement. *Fuel*, Volume 184, pp. 481-489. doi: 10.1016/j.fuel.2016.07.038.
- Hu, J., Ge, Z. & Wang, K., 2014. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials*, Volume 50, pp. 657-663. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011.
- Hung, M.-F. & Hwang, C.-L., 2007. Study of fine sediments for making lightweight aggregate. *Waste Management & Research*, Volume 25, pp. 449-456. doi: 10.1177/0734242X07077615.

- Iacobescu, R. I., Angelopoulos, G. N., Jones, P. T., Blanpain, B. & Pontikes, Y., 2016. Ladle metallurgy stainless slag as a raw material in Ordinary Portland Cement production: a possibility for industrial symbiosis. *Journal of Cleaner Production*, Volume 112, pp. 872-881. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.06.006.
- Idorn, G., 1997. *Concrete Progress - From Antiquity to the Third Millenium*. Londres: Thomas Telford. 384 p. ISBN : 978-0727726315.
- Imbabi, M. S., Carrigan, C. & McKenna, S., 2012. Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, Volume 1, pp. 194-216. doi: 10.1016/j.ijse.2013.05.001.
- Ipavec, A., Gabrovšek, R., Vuk, T., Kaučič, V., Maček, J. & Meden, A., 2011. Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 94, pp. 1238-1242.
- Jackson, P. J., 2004. Portland Cement: Classification and Manufacture. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 25-94. ISBN : 0750662565.
- Jamil, M., Khan, M. N. N., Karim, M. R., Kaish, A. B. M. A. & Zain, M. F. M., 2016. Physical and chemical contributions of Rice Husk Ash on the properties of mortar. *Construction and Building Materials*, Volume 128, pp. 185-198. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.029.
- JORF, 2004. Loi n°2004-338 du 21 avril 2004 portant transposition de la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- JORF, 2006. Loi n°2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques.
- JORF, 2010. Arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage de déchets inertes.
- JORF, 2016. Arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets de sédiments.
- Joshi, R. C. & Lohtia, R. P., 1997. *Fly Ash in Concrete: Production, Properties and Uses*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers. 128 p. ISBN : 90-5699-580-4.
- Joshi, R. C. & Marsh, B. K., 1986. Some Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Some Canadian Fly Ashes. *Materials Research Society Online Proceedings Library*, Volume 86, pp. 113-125.
- Junakova, N., Junak, J. & Balintova, M., 2014. Reservoir sediment as a secondary raw material in concrete production. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Volume 17, pp. 1161-1169. doi: 10.1007/s10098-015-0943-8.
- Kamali, S., Bernard, F., Abriak, N. E. & Degrugilliers, P., 2008. Marine dredged sediments as new materials resource for road construction. *Waste Management*, Volume 28, pp. 919-928. doi: 10.1016/j.wasman.2007.03.027.
- Kannan, D. M., Aboubakr, S. H., El-Dieb, A. S. & Reda Taha, M. M., 2017. High performance concrete incorporating ceramic waste powder as large partial replacement of Portland cement. *Construction and Building Materials*, Volume 144, pp. 35-41. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.115.
- Kara-Ali, R. & Gallias, J. L., 1998. Etude du comportement rhéologique des pâtes de ciment en présence de fines et ultra-fines minérales. *1ères Rencontres Internationales de Toulouse sur la Science des Matériaux et les Propriétés des Bétons*. 5-6 mars 1998. Toulouse, pp. 45-52.
- Karim, M. R., Hashim, H. & Razak, H. A., 2016a. Assessment of pozzolanic activity of palm oil clinker powder. *Construction and Building Materials*, Volume 127, pp. 335-343. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.002.

- Karim, M. R., Hashim, H. & Razak, H. A., 2016b. Thermal activation effect on palm oil clinker properties and their influence on strength development in cement mortar. *Construction and Building Materials*, Volume 125, pp. 670-678. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.092.
- Katsioti, M., Boura, P., Agatzini, S., Tsakiridis, P. E. & Oustadakis, P., 2005. Use of jarosite/alunite precipitate as a substitute for gypsum in Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, Volume 27, pp. 3-9. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2003.10.002.
- Kazi Aoual-Benslafa, F., Kerdal, D., Ameer, M., Mekerta, B. & Semcha, A., 2015. Durability of mortars made with dredged sediments. *Procedia Engineering*, Volume 118, pp. 240-250. doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.423.
- Khalil, N. M., Hassan, E. M., Shakdofa, M. M. E. & Farahat, M., 2014. Beneficiation of the huge waste quantities of barley and rice husks as well as coal fly ashes as additives for Portland cement. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, pp. 2998-3008. doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.034.
- Kirchheim, A. P., Fernández-Altable, V., Monteiro, P. J. M., Dal Molin, D. C. C. & Casanova, I., 2009. Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime. *Journal of Materials Science*, Volume 44, pp. 2038-2045. doi: 10.1007/s10853-009-3292-3.
- Knop, Y., Peled, A. & Cohen, R., 2014. Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties. *Construction and Building Materials*, Volume 71, pp. 26-34. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.08.004.
- Kolovos, K. G., 2006. Waste ammunition as secondary mineralizing raw material in Portland cement production. *Cement & Concrete Composites*, Volume 28, pp. 133-143. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2005.10.001.
- Kondolf, G. M., Gao, Y., Annandale, G. W., Morris, G. L., Jiang, E., Zhang, J., Cao, Y., Carling, P., Fu, K., Guo, Q., Hotchkiss, R., Peteuil, C., Sumi, T., Wang, H.-W., Wang, Z., Wei, Z., Wu, B., Wu, C. & Yang, C. T., 2014. Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents. *Earth's Future*, Volume 2, pp. 256-280. doi: 10.1002/2013EF000184.
- Koropchak, S. C., Daniels, W. L., Wick, A., Whittecar, G. R. & Haus, N., 2016. Beneficial Use of Dredge Materials for Soil Reconstruction and Development of Dredge Screening Protocols. *Journal of Environmental Quality*, Volume 45, pp. 62-73. doi: 10.2134/jeq2014.12.0529.
- Kruse, K. et al., 2013. *Characterizing Fly Ash*, Austin: Texas Department of Transportation. 172 p.
- Kuliffáyova, M., 2012. Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 108, pp. 425-432. doi: 10.1007/s10973-011-1964-0.
- Kurdowski, W., 2014. *Cement and Concrete Chemistry*. Dordrecht: Springer. 700 p. ISBN : 978-94-007-7944-0.
- Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2000. *Guide technique : Réalisation des remblais et des couches de forme*. Fascicule I. Principe généraux. Deuxième éd. Paris. 120 p.
- Lam, C. H. K., Barford, J. P. & McKay, G., 2011. Utilization of municipal solid waste incineration ash in Portland cement clinker. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Volume 13, pp. 607-615. doi: 10.1007/s10098-011-0367-z.
- Laoufi, L., Senhadji, Y. & Benazzouk, A., 2016. Valorization of mud from Fergoug dam in manufacturing mortars. *Case Studies in Construction Materials*, Volume 5, pp. 26-38. doi: 10.1016/j.cscm.2016.06.002.

- Lawrence, C. D., 2004a. Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 343-419. ISBN : 0750662565.
- Lawrence, C. D., 2004b. The Constitution and Specification of Portland Cements. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 130-193. ISBN: 0750662565.
- Lawrence, C. D., 2004c. The Production of Low-Energy Cements. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 421-470. ISBN: 0750662565.
- Le Châtelier, H., 1904. *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Paris: Dunod. 222 p.
- Le Guern, M., Dang, T. A. & Boutouil, M., 2017. Implementation and experimental monitoring of a subgrade road layer based on treated marine sediments. *Journal of Soils and Sediments*, Volume 17, pp. 1815-1822. doi: 10.1007/s11368-017-1652-1.
- Le Roux, A. & Orsetti, S., 2000. Les réactions sulfatiques : conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaire sulfatés. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Volume 225, pp. 41-50.
- Le Rouzic, M., 2014. *Etude des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires à base d'oxyde de magnésium*, Université Paris-Est: Thèse de Doctorat. 292 p.
- Le Saoût, G., Kocaba, V. & Scrivener, K., 2011. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*, Volume 41, pp. 133-148. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.10.003.
- Lemma, R., Irassar, E. F. & Rahhal, V., 2015. Calcined illitic clays as Portland Cement Replacements. Dans: K. Scrivener & A. Favier, édés. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, pp. 269-276. ISBN : 978-94-017-9939-3.
- Lewis, R., Sear, L., Wainwright, P. & Ryle, R., 2003. Cementitious additions. Dans: J. Newman & B. S. Choo, édés. *Advanced Concrete Technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 3/3-3/66. ISBN : 0-7506-5103-2.
- Li, H., Xu, W., Yang, X. & Wu, J., 2014. Preparation of Portland cement with sugar filter mud as lime-based raw material. *Journal of Cleaner Production*, Volume 66, pp. 107-112. doi: 10.1016/j.jclepro.2013.11.003.
- Li, X., Xu, W., Wang, S., Tang, M. & Shen, X., 2014. Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*, Volume 58, pp. 182-192. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.029.
- Limeira de Ajaúro, J., 2011. *The beneficial use of dredged marine sand as an alternative material for concrete*. Polytechnic University of Catalonia: Thèse de Doctorat. 185 p.
- Limeira, J., Etxeberria, M., Agulló, L. & Molina, D., 2011. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand. *Construction and Building Materials*, Volume 25, pp. 4165-4174. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.053.
- Lindholm, R., 1987. Mineral identification using X-ray diffraction. Dans: R. Lindholm, éd. *A Practical Approach to Sedimentology*. Londres: Allen & Unwin, pp. 124-153. ISBN : 978-94-011-7685-9.
- Lin, K.-L. & Lin, C.-Y., 2005. Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cement and Concrete Research*, Volume 35, pp. 1999-2007. doi: 10.1016/j.cemconres.2005.06.008.

- Liu, R. & Coffman, R., 2016. Lightweight Aggregate Made from Dredged Material in Green Roof Construction for Stormwater Management. *Materials*, Volume 9, pp. 611-627. doi: 10.3390/ma9080611.
- Livesey, P., 1996. Balancing energy and the environment: The challenge for cement industry. Dans: R. K. Dhir & T. D. Dyer, éd. *Concrete for Environment Enhancement and Protection*. Londres: E & FN Spon, pp. 321-330. ISBN : 0-419-21450-X.
- Livesey, P., Donnelly, A. & Tomlinson, C., 1991. Measurement of the Heat of Hydration of Cement. *Cement & Concrete Composites*, Volume 13, pp. 177-185. doi: 10.1016/0958-9465(91)90018-D.
- Locher, F. W., 2006. *Cement : Principles of production and use*. Düsseldorf: Verlag Bau+Technik. 535 p. ISBN : 3-7640-0420-7.
- Lohtia, R. P. & Joshi, R. C., 1996. Mineral Admixtures. Dans: V. S. Ramachandran, éd. *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*. Deuxième éd. Park Ridge: Noyes Publications, pp. 657-739. ISBN : 978-0-8155-1373-5.
- Lothenbach, B., Scrivener, K. & Hooton, R. D., 2011. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, pp. 1244-1256. doi: 10.1016/j.cemconres.1010.12.001.
- Luxán, M. P., Madruga, F. & Saavedra, J., 1989. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. *Cement and Concrete Research*, Volume 19, pp. 63-68. doi: 10.1016/0008-8846(89)90066-5.
- Macphee, D. E. & Lachowski, E. E., 2004. Cement Components and their Phase Relations. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN : 978-0-7506-6256, pp. 95-129.
- Maki, I. & Chromy, S., 1978. Characterisation of the alite phase in Portland cement clinker by microscopy. *Il Cemento*, Volume 75, pp. 247-252.
- Maki, I. & Goto, K., 1982. Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, Volume 12, pp. 301-308. doi: 10.1016/0008-8846(82)90078-3.
- Malquori, G., 1960. Portland-pozzolan cement. *Chemistry of Cement. Proceedings of the Fourth International Symposium*. 2-7 octobre 1960. Washington, pp. 983-999.
- Marroccoli, M., Telesca, A., Ibris, N. & Naik, T. R., 2016. Construction and Demolition Waste as Raw Materials for Sustainable Cements. *Fourth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. 7-11 août 2016. Las Vegas.
- Martíns, E. J., Doering, M. & Robinson, C. T., 2017. Ecological assessment of a sediment bypass tunnel on a receiving stream in Switzerland. *River Research and Applications*, Volume 33, pp. 925-936. doi: 10.1002/rra.3145.
- Martirena, F. & Monzó, J., 2017. Vegetable ashes as Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*.
- Massazza, F., 1976. Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements. *Il Cemento*, Volume 1, pp. 3-38.
- Massazza, F., 2004. Pozzolana and Pozzolanic Cements. Dans: P. C. Hewlett, éd. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 471-635. ISBN : 0750662565.
- Matschei, T., Lothenbach, B. & Glasser, F. P., 2007. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, Volume 37, pp. 551-558. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013.
- Mazouzi, W., Kacimi, L., Cyr, M. & Clastres, P., 2011. Fabrication d'un ciment bélitique réactif par un procédé hydrothermal en utilisant une vase de barrage hydraulique. *Seminaire*

- International, Innovation & Valorisation en Génie Civil & Matériaux de Construction. 23-25 novembre 2011. Rabat.
- MEDDE, 2015. Chiffres clés du climat France et Monde - Edition 2015.
- Medina, C., Sáez del Bosque, I., Asensio, E., Frías, M. & Sánchez de Rojas, M. I., 2016. Mineralogy and Microstructure of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction in the Sanitary Ware Waste/Ca(OH)₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 99, pp. 340-348. doi: 10.1111/jace.13939.
- Medina, G., Sáez del Bosque, I. F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M. I. & Medina, C., 2017. Mineralogical study of granite waste in a pozzolan/Ca(OH)₂ system: Influence of the activation process. *Applied Clay Science*, Volume 135, pp. 326-371. doi: 10.1016/j.clay.2016.10.018.
- Meinhold, R. H., Atakul, H., Davies, T. W. & Slade, R. C. T., 1992. Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS NMR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 38, pp. 2053-2065; doi: 10.1007/BF01979617.
- Menéndez, E., Andrade, C. & Vega, L., 2012. Study of dehydration and rehydration processes of portlandite in mature and young cement pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 110, pp. 443-450. doi: 10.1007/s10973-011-2167-4.
- Meyer, C., 2009. The greening of the concrete industry. *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, pp. 601-605. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010.
- Mezencevova, A., Yeboah, N. N., Burns, S. E., Kahn, L. F. & Kurtis, K. E., 2012. Utilization of Savannah Harbor river sediment as the primary raw material in production of fired brick. *Journal of Environmental Management*, Volume 113, pp. 128-136. doi: 10.1016/j.envman.2012.08.030.
- Michaud-Poupardin, V. & Suderman, R. W., 2002. Sulfates in high SO₃/alkali clinker. Their dissolution kinetics and their influence on concrete workability and durability. Dans: K. Scrivener & J. Skalny, édés. *International RILEM Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*. Bagneux: RILEM Publications, pp. 28-40. ISBN : 2-912143-44-6.
- Michel, F. & Courard, L., 2014. Particle Size Distribution of Limestone Fillers: Granulometry and Specific Surface Area Investigations. *Particulate Science and Technology: An International Journal*, Volume 32, pp. 334-340. doi: 10.1080/02726351.2013.873503.
- Milliman, J. D., 1974. *Recent Sedimentary Carbonates. Part 1: Marine Carbonates*. Berlin: Springer-Verlag. 313 p. ISBN: 978-3-642-65530-2.
- Millrath, K., 2003. *Modifying concrete matrices with beneficiated dredged material or other clayey constituents*. Université Columbia: Thèse de Doctorat. 134 p.
- Minard, H., Garrault, S., Regnaud, L. & Nonat, A., 2007. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, Volume 37, pp. 1418-1426. doi: 10.1016/j.cemconres.2007.06.001.
- Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, 2017a. Site internet : www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/2055/0/patrimoine-geologique-france.html.
- Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, 2017b. Modalités d'application de la nomenclature des installations classées pour le secteur de la gestion des déchets.
- Mohammed, S., 2017. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. *Construction and Building Materials*, Volume 140, pp. 10-19. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078.

- Mohammed, S., Elhem, G. & Mekki, B., 2016. Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars. *Applied Clay Science*, Volume 132-133, pp. 711-721. doi: 10.1016/j.clay.2016.08.027.
- Moir, G., 2003. Cements. Dans: J. Newman & B. S. Choo, éd. *Advanced Concrete Technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 1/1-1/45. ISBN : 978-0-7506-5686-3.
- Monnier, G., 1994. Assemblage et organisation physique des particules. Dans: M. Bonneau & B. Souchier, éd. *Pédologie. 2. Constituants et propriétés des sols*. Deuxième éd. Paris: Masson, pp. 325-348. ISBN : 2-225-84019-2.
- Moon, G. D., Oh, S., Jung, S. H. & Choi, Y. C., 2017. Effects of fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. *Construction and Building Materials*, Volume 135, pp. 129-136. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.189.
- Morris, G. L. & Fan, J., 1998. *Reservoir Sedimentation Handbook. Design and Management of Dams, Reservoirs, and Watersheds for Sustainable Use*. New-York: McGraw-Hill. 782 p. ISBN : 0-07-043302-X.
- Morsli, K. et al., 2009. Preparación y caracterización de cementos belíticos blancos activados con dopantes alcalinos. *Materiales de Construcción*, Volume 59, pp. 19-29. doi: 10.3989/mc.2009.44307.
- Munir, S., 2011. *Role of sediment transport in operation and maintenance of supply and demand based on irrigation canals*. Boca Raton: CRC Press. 286 p. ISBN : 978-1-4398-7048-8.
- Murray, H. H., 2006. *Applied Clay Mineralogy Occurrences, Volume 2. Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Amsterdam: Elsevier. 188 p. ISBN : 978-0-444-51701-2.
- Nakanishi, E. Y., Frías, M., Martínez-Ramírez, S., Santos, S. F., Rodrigues, M. S., Rodríguez, O. & Savastano, H., 2014. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. *Construction and Building Materials*, Volume 73, pp. 391-398. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.078.
- Neville, A. N., 2011. *Properties of Concrete*. Cinquième éd. Harlow: Pearson Education Limited. 872 p. ISBN : 978-0273755807.
- Newman, E. S. & Wells, L. S., 1946. Effect of some added materials on dicalcium silicate. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Volume 36, pp. 151-153.
- Nichols, G., 2009. *Sedimentology and Stratigraphy*. Deuxième éd. Chichester: Wiley-Blackwell. 456 p. ISBN : 978-1-4051-3592-4.
- Nied, D., Stabler, C. & Zajac, M., 2015. Assessing the Synergistic Effect of Limestone and Metakaolin. Dans: K. Scrivener & A. Favier, éd. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, pp. 245-251. ISBN : 978-94-017-9938-6.
- Nigland, T. G. & Larbi, J. A., 2010. Microscopic examination of deteriorated concrete. Dans: C. Maierhofer, H. Reinhardt & G. Dobmann, éd. *Non-destructive evaluation of reinforced concrete structures*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, pp. 137-179. ISBN : 078-1-84569-560-6.
- Odler, I., 1991. Improving Energy Efficiency in Portland Clinker Manufacturing. Dans: S. N. Ghosh, éd. *Cement and Concrete Science & Technology. Volume I, Part I*. New Delhi: Abi Book Private Limited, pp. 174-200. ISBN : 81-85522-00-6.
- Odler, I., 2004. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Dans: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Quatrième éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 241-297. ISBN : 0750662565.

- Oliveira, B. R. F., Smit, M. P. J., van Paassen, L. A., Grotenhuis, T. C. & Rijnaarts, H. H. M., 2017a. Functional properties of soils formed from biochemical ripening of dredged sediments-subsidence mitigation in delta areas. *Journal of Soils and Sediments*, Volume 17, pp. 286-298.
- Oliveira, B. R. F., van Laarhoven, K., Smit, M. P. J. & Rijnaarts, H. H. M., 2017b. Impact of compost and manure on the ripening of dredged sediments. *Journal of Soils and Sediments*, Volume 17, pp. 567-577.
- Owens, P. N., Batalla, R. J., Collins, A. J., Gomez, B., Hicks, D. M., Horowitz, A. J., Kondolf, G. M., Marden, M., Page, M. J., Peacock, D. H., Peticrew, E. L., Salomons, W. & Trustrum, N. A., 2005. Fine-Grained Sediment in River Systems: Environmental Significance and Management Issues. *River Research and Applications*, Volume 21, pp. 693-717. doi: 10.1002/rra.878.
- Özbay, E., Erdemir, M. & Durmus, H. I., 2016. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties - A review. *Construction and Building Materials*, Volume 105, pp. 423-434. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153.
- Ozer-Erdogan, P., Merve Basar, H., Erden, I. & Tolun, L., 2016. Beneficial use of marine dredged materials as a fine aggregate in ready-mixed concrete: Turkey example. *Construction and Building Materials*, Volume 124, pp. 690-704. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.144.
- Pacheco Torgal, F. & Jalali, S., 2011. *Eco-efficient Construction and Building Materials*. Londres: Springer-Verlag. 240 p. ISBN : 978-0-85729-892-8.
- Pan, J. R., Huang, C., Kuo, J.-J. & Lin, S.-H., 2008. Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. *Waste Management*, pp. 1113-1118. doi: 10.1016/j.wasman.2007.04.009.
- Panda, H., 2016. *The Complete Technology Book on Asbestos, Cement, Ceramics and Limestone*. Delhi: Asia Pacific Business Press Inc. 592 p. ISBN : 9788178331669.
- Park, C.-H., Oh, C.-B., Park, H.-S., Han, K.-S. & Ahn, J.-W., 2004. A Study on the Manufacture of Clinker Using Low Grade Limestone and Waste Paper Sludge. *Resources Processing*, Volume 51, pp. 163-168. doi: 10.4144/rpsj.51.163.
- Payá, J., Borrachero, M. V., Monzó, J., Peris-Mora, E. & Amahjour, F., 2001. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, Volume 31, pp. 41-49. doi: 10.1016/S0008-8846(00)00434-8.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Díaz-Pinzón, L. & Ordóñez, L. M., 2002. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 77, pp. 321-325. doi: 10.1002/jctb.549.
- Pera, J. & Amrouz, A., 1998. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. *Advanced Cement Based Materials*, Volume 7, pp. 49-56. doi: 10.1016/S1065-7355(97)00016-3.
- Peray, K. E., 1979. *Cement Manufacturer's Handbook*. New-York: Chemical Publishing Co., Inc. 382 p. ISBN : 0-8206-0368-6.
- Perez, A., Favier, A., Martirena, F. & Scrivener, K., 2015. Influence of the Manufacturing Process on the Performance of Low Clinker, Calcined Clay-Limestone Portland Cement. Dans: K. Scrivener & A. Favier, édés. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, pp. 283-290. ISBN : 978-94-017-9939-3.
- Phung-Thi, T.-H., 2013. *Metakaolin as an Additive in Composite Cement*. Bauhaus-Universität Weimar: Thèse de doctorat. 129 p.
- Pliskin, L., 1993. *La fabrication du ciment*. Paris: Eyrolles. 216 p. ISBN : 2-212-01196-2.
- Pöllman, H., 2002. Composition of cement phase. Dans: J. Bensted & P. Barnes, édés. *Structure and Performance of Cements*. Londres: Spon Press, pp. 25-56. ISBN : 0-203-47778-2.

- Poole, A. & Sims, I., 2003. Geology, aggregates and classification. Dans: J. Newman & B. S. Choo, édés. *Advanced Concrete Technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 1/1-1/45. ISBN : 978-0-7506-5686-3.
- Popescu, C. D., Muntean, M. & Sharp, J. H., 2003. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement & Concrete Composites*, Volume 25, pp. 689-693. doi: 10.1016/S0958-99465(02)00097-5.
- Pourkhorshidi, A. R., 2013. Tests to evaluate pozzolanic activity in eco-efficient concrete. Dans: F. Pacheco Torgal, S. Jalali, J. Labrincha & V. M. John, édés. *Eco-efficient concrete*. Cambridge: Woodhead Publishing, pp. 123-137. ISBN : 978-0-85709-424-7.
- Ptáček, P., Opravil, T., Šoukal, F., Havlica, J. & Holešinsky, R., 2013. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al-Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite. *Solid State Sciences*, Volume 26, pp. 53-58. 10.1016/j.solidstatesciences.2013.09.014.
- Puertas, F., García-Díaz, I., Barba, A., Gazulla, M. F., Palacios, M., Gómez, M. P. & Martínez-Ramírez, S., 2008. Ceramic waste as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement & Concrete Composites*, Volume 30, pp. 798-805. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003.
- Puertas, F., García-Díaz, I., Palacios, M., Gazulla, M. F., Gómez, M. P. & Orduña, M., 2010. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. *Cement and Concrete Composites*, Volume 32, pp. 175-186. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.11.011.
- Rabehi, B., Ghernouti, Y. & Driss, M., 2014. Potential Use of Calcined Silt of Dam as a Pozzolan in Blended Portland Cement. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, Volume 8, pp. 259-268. doi: 10.1007/s40069-014-0072-5.
- Rahhal, V., Pavlík, Z., Trezza, M., Castellano, C., Tironi, A., Kulovaná, T., Pokorný, J., Černý, R. & Irassar, E. F., 2015. Red Ceramic Wastes: A Calcined Clay Pozzolan. Dans: K. Scrivener & A. Favier, édés. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, pp. 179-187. ISBN : 978-94-017-9938-6.
- Rakshith, S. & Singh, D. N., 2017. Utilization of Dredged Sediments: Contemporary Issues. *Journal of Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering*, Volume 143. doi: 10.1061/(ASCE)WW.1943-5460.0000376.
- Ramachandran, V. & Beaudoin, J. J., 2001. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Principles, Techniques, and Applications*. Norwich / New-York: Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC. 1003 p. ISBN : 978-0815514374.
- Ramachandran, V., Paroli, R., Beaudoin, J. & Delgado, A., 2002. *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Norwich: Noyes Publications / William Andrew Publishing. 680 p. ISBN : 0-8155-1487-5.
- Ramaroson, J., 2008. *Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etude des Propriétés Physico-chimiques*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon: Thèse de Doctorat. 180 p.
- Ramos, J. P., Fernandes, C. M., Stora, T. & Senos, A. M. R., 2015. Sintering kinetics of nanometric calcium oxide in vacuum atmosphere. *Ceramics International*, Volume 41, pp. 8093-8099. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.007.
- Rankin, G. A. & Wright, F. E., 1915. The Ternary System Lime-Alumina-Silica. *The American Journal of Science*, Volume 39, pp. 1-79. doi: 10.2475/ajs.s4-39.229.1.
- Rasmussen, K. E. et al., 2015. Comparison of the Pozzolanic Reactivity of Flash and Soaked Calcined Clays in Portland Cement Blends. Dans: K. Scrivener & A. Favier, édés. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Dordrecht: Springer, pp. 151-157. ISBN : 978-94-017-9939-3.

- Rautureau, M., Caillière, S. & Hénin, S., 2004. Les Argiles. Deuxième éd. Paris: Editions Septima. 95 p. ISBN : 2-904845-30-5.
- Reeves, G. M., Sims, I. & Cripps, J. C., 2006. Clay Materials Used in Construction. Londres: The Geological Society. 529 p. ISBN : 978-186239-184-0.
- Rêgo, J. H. S., Nepomuceno, A. A., Figueiredo, E. P. & Hasparyk, N. P., 2015. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. *Construction and Building Materials*, Volume 80, pp. 56-68. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.059.
- Rodier, L., Bilba, K., Onésippe, C. & Arsène, M.-A., 2017. Study of pozzolanic activity of bamboo stem ashes for use as partial replacement of cement. *Materials and Structures*, Volume 50. doi: 10.1617/s11527-016-0958-6.
- Rodríguez, O., Kacimi, L., López-Delgado, A., Frías, M. & Guerrero, A., 2013. Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture. *Construction and Building Materials*, Volume 40, pp. 275-279. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.10.016.
- Romilliat, E., 2006. Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: Thèse de Doctorat. 135 p.
- Rumeau, A. & Coste, M., 1988. Initiation à la systématique des diatomées d'eau douce. Pour l'utilisation pratique d'un indice diatomique générique. *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture*, Volume 309, pp. 1-69. doi: 10.1051/kmae:1988009.
- Russell, D. J. & Parker, A., 1979. Geotechnical, mineralogical and chemical interrelationships in weathering profiles of an overconsolidated clay. *The Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, Volume 12, pp. 107-116. doi: 10.1144/GSL.QJEG.1979.012.02.04.
- Ruste, J., 2013. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. P865 V3. Saint-Denis: Techniques de l'Ingénieur. 24 p.
- Sabir, B. B., Wild, S. & Bai, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, Volume 23, pp. 441-454. doi: 10.1016/S0958-9465(00)00092-5.
- Saikia, N., Kato, S. & Kojima, T., 2007. Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. *Waste Management*, Volume 27, pp. 1178-1189. doi: 10.1016/j.wasman.2006.06.004.
- Salvo, M., Rizzo, S., Caldirola, M., Novajra, G., Canonico, F. & Ferraris, M., 2015. Biomass ash as supplementary cementitious material (SCM). *Advances in Applied Ceramics*, Volume 114, pp. S3-S10. doi : 10.1179/1743676115Y.0000000043.
- Samara, M., Lafhaj, Z. & Chapiseau, C., 2009. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: Factory scale experiment. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 163, pp. 701-710. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.153.
- Sánchez de Rojas, M. I., Frías, M., Rodríguez, O. & Rivera, J., 2014. Durability of Blended Cement Pastes Containing Ceramic Waste as a Pozzolanic Addition. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 97, pp. 1543-1551. doi: 10.1111/jace.12882.
- Sánchez de Rojas, M. I., Rivera, J., Frías, M. & Marín, F., 2008. Use of recycled copper slag for blended cements. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 83, pp. 209-217. doi: 10.1002/jctb.1830.
- Saussaye, L., van Veen, E., Rollinson, G., Boutouil, M., Andersen, J. & Coggan, J., 2017. Geotechnical and mineralogical characterisations of marine-dredged sediments before and after stabilisation to optimise their use as a road material. *Environmental Technology*, Volume 38, pp. 3034-3046. doi: 10.1080/09593330.2017.1287220.

- Schläpfer, P. & Bukowski, R., 1933. Untersuchungen über die Bestimmung des freien Kalkes und des Kalziumhydroxydes in Zement-klinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln. Eidgenössische Materialprüfungsanstalt an der E.T.H. in Zürich, Volume 63.
- Schleiss, A. J., Franca, M. J., Juez, C. & De Cesare, G., 2016. Reservoir sedimentation. *Journal of Hydraulic Research*, Volume 54, pp. 595-614. doi: 10.1080/00221686.2016.1225320.
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M. & Bolio, H., 2011. Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research*, Volume 41, pp. 642-650. 10.1016/j.cemconres.2011.03.019.
- Schoon, J., Van der Heyden, L., Eloy, P., Gaigneux, E. M., De Buysser, K., Van Driessche, I. & De Belie, N., 2012. Waste fibrecement: An interesting alternative raw material for a sustainable Portland clinker production. *Construction and Building Materials*, Volume 36, pp. 391-403. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.095.
- Schoon, J., De Buysser, K., Van Driessche, I. & De Belie, N., 2013. Feasibility study on the use of cellular concrete as alternative raw material for Portland clinker production. *Construction and Building Materials*, Volume 48, pp. 725-733. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.083.
- Schure, M. R., Soltys, P. A., Natusch, D. F. S. & Mauney, T., 1985. Surface Area and Porosity of Coal Fly Ash. *Environmental Science and Technology*, Volume 19, pp. 82-86. doi: 10.1021/es00131a009.
- Scrivener, K. L., Juilland, P. & Monteiro, P. J. M., 2015. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, pp. 38-56. 10.1016/j.cemconres.2015.05.025.
- Sear, L. K. A., 2001. Properties and use of coal fly ash: A valuable industrial by-product. Londres: Thomas Telford. 265 p. ISBN : 0-7277-3015-0.
- Semcha, A., 2006. Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug. Université de Reims Champagne-Ardenne: Thèse de Doctorat 167 p.
- Sheehan, C., Harrington, J. & Murphy, J. D., 2010a. A technical assessment of topsoil production from dredged material. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 54, pp. 1377-1385. doi: 10.1016/j.resconrec.2010.05.012.
- Sheehan, C., Harrington, J. & Murphy, J. D., 2010b. An environmental and economic assessment of topsoil production from dredge material. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 55, pp. 209-220. doi: 10.1016/j.resconrec.2010.09.011.
- Shih, P.-H., Chang, J.-E. & Chiang, L.-C., 2003. Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, pp. 1831-1836. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00206-0.
- Siddiqi, Z. A., 2012. Concrete Structure: Part II. Deuxième éd. Lahore: Help Civil Engineering Publisher. 800 p. ISBN : 978-969-8633-10-3.
- Siddique, R. & Khan, M. I., 2011. Supplementary Cementing Materials. Berlin: Springer-Verlag. 287 p. ISBN : 978-3-642-17865-8.
- Silva, F. G. S., Fiuza Junior, R. A., Da Silva, J. S., De Brito, C. M. S. R., Andrade, H. M. C. & Gonçalves, J. P., 2014. Consumption of calcium hydroxide and formation of C-S-H in cement pastes: Influence of the addition of a spent FCC catalyst (Ecat). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 116, pp. 287-293. doi: 10.1007/s10973-013-3546-9.
- Sinthaworn, S. & Nimityongskul, 2011. Effects of temperature and alkaline solution on electrical conductivity measurements of pozzolanic activity. *Cement & Concrete Composites*, Volume 33, pp. 622-627. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.02.012.

- Skopp, J. M., 2000. Physical Properties of Primary Particles. Dans: M. E. Sumner, éd. Handbook of Soil Science. Boca Raton: CRC Press, pp. A3-A17. ISBN : 0-8493-3136-6.
- Snellings, R., 2016. X-ray powder diffraction applied to cement. Dans: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. Boca Raton: CRC Press, pp. 107-176. ISBN : 9781138747234.
- Snellings, R., Cizer, Ö., Horckmans, L., Durdziński, P. T., Dierckx, P., Nielsen, P., Van Balen, K. & Vandewalle, L., 2016. Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments. Applied Clay Science, Volume 129, pp. 35-39. doi: 10.1016/j.clay.2016.04.019.
- Snellings, R., Mertens, G. & Elsen, J., 2012. Supplementary Cementitious Materials. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Volume 74, pp. 211-278. doi: 10.2138/rmg.2012.74.6.
- Souza Oliveira, W., 1992. Réactivité et aptitude à la cuisson du cru et son influence sur la spécification des réfractaires pour zones de cuisson et de transition des fours rotatifs à ciment. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, Volume 796, pp. 169-176.
- Stamatakis, M., Fragoulis, D., Csirik, G., Bedeleian, I. & Pedersen, S., 2003. The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements. Cement & Concrete Composites, Volume 25, pp. 177-184. doi: 10.1016/S0958-9465(02)00019-7.
- Staněk, T. & Sulovsky, P., 2002. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. Cement and Concrete Research, Volume 32, pp. 1169-1175. doi: 10.1016/S0008-8846(02)00756-1.
- Struble, L., 2006. Hydraulic Cements-Physical Properties. Dans: J. F. Lamond & J. H. Pielert, éd. Significance of Tests and Properties of Concrete & Concrete-Making Materials. West Conshohocken: ASTM International, pp. 435-449. ISBN : 978-0-8031-3367-9.
- Stutzman, P. E., 1996. Guide for X-Ray Powder Diffraction Analysis of Portland Cement and Clinker. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. 38 p.
- Sumi, T. & Kantoush, S. A., 2011. Comprehensive Sediment Management Strategies in Japan: Sediment bypass tunnels. Proceedings of the 34th IAHR World Congress. 26 juin-1er juillet 2017. Brisbane.
- Syndicat Français de l'Industrie Cimentière, 2014. Infociments 2014 - L'Essentiel.
- Task Committee on Guidelines for Retirement of Dams and Hydroelectric Facilities of the Hydropower Committee of the Energy Division of the American Society of Civil Engineers, 1997. Guidelines for Retirement of Dams and Hydroelectric Facilities. New-York: American Society of Civil Engineers. 223 p. ISBN : 0-7844-0270-1.
- Taylor, H. F. W., 1990. Cement Chemistry. Londres: Academic Press. 475 p. ISBN : 0-12-683900-X.
- Teklay, A., Yin, C., Rosendahl, L. & Køhler, L. L., 2015. Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner. Applied Clay Science, pp. 10-19. doi: 10.1016/j.clay.2014.11.003.
- Terray, M., 2007. Caractérisation des nano- et microcapsules. Dans: T. Vandamme, D. Poncelet & P. Subra-Paternault, éd. Microencapsulation : Des sciences aux technologies. Paris: Tec & Doc, pp. 229-242. ISBN : 978-2-7430-0976-2.
- Terzaghi, K., Peck, R. B. & Gholamnia, M., 1996. Soil Mechanics in Engineering Practice. Troisième éd. New-York: John Wiley & Sons. 592 p. ISBN : 978-0-471-08658-1.
- Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C. & Martineau, N., 2013. Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. Rapport Technique N° RT131010MTHI. Fontainebleau: Ecole des Mines de Paris. 34 p.

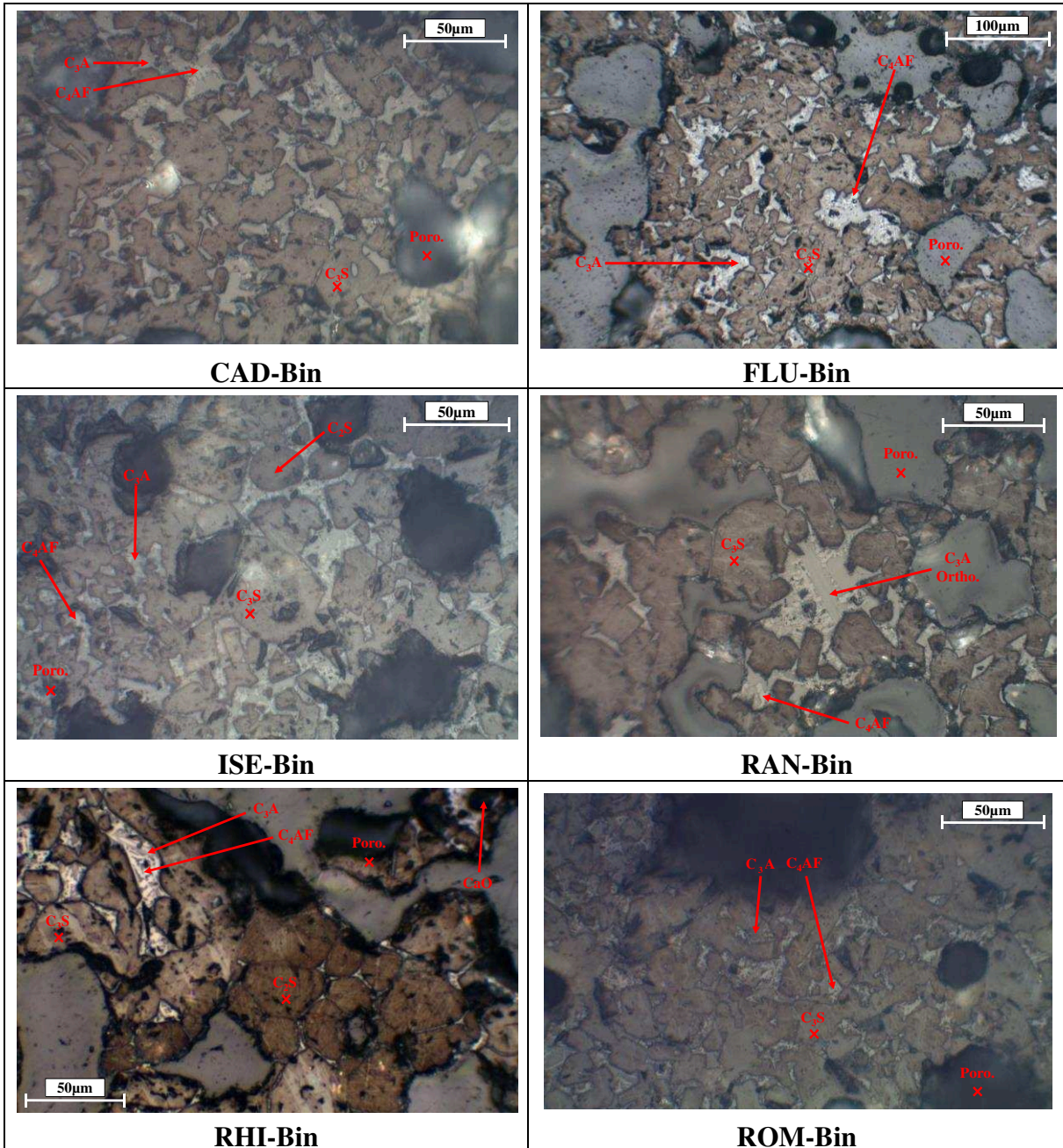
- Thomas, D. S. G. & Goudie, A., 2000. *The Dictionary of Physical Geography*. Troisième éd. Malden: Blackwell Publishing. 610 p. ISBN : 978-0-631-20472-5.
- Tim, A., Ezziane, K. & Kadri, E.-H., 2011. Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions. *Construction and Building Materials*, Volume 25, pp. 3603-3609. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.055.
- Tironi, A., Trezza, M. A., Scian, A. N. & Irassar, E. F., 2012. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *Construction and Building Materials*, Volume 28, pp. 276-281. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064.
- Tironi, A., Trezza, M., Scian, A. N. & Edgardo, E., 2013. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. *Cement and Concrete Composites*, Volume 37, pp. 319-327. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002.
- Torgal, F. P. & Jalali, S., 2011. *Eco-efficient Construction and Building Materials*. Londres: Springer-Verlag. 246 p. ISBN : 978-0-85729-891-1.
- Törnebohm, A. E., 1897. *Ueber die Petrographie des Portland cements*. Stockholm: Verein Skandinavische Portland Cement Fabrikanten. 34 p.
- Traoré, K., Kabré, T. S. & Blanchart, P., 2003. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, Volume 29, pp. 377-383. doi: 10.1016/S0272-8842(02)00148-7.
- Triantafyllou & Komnitsas, 2004. Sustainability of the cement industry. 1st International Conference: *Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*. 7-9 juin 2004. Hania., pp. 299-304.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J. & Rocha, F., 2009. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*, Volume 42, pp. 345-355. doi: 10.1016/j.clay.2008.02.008.
- Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P. & Agatzini-Leonardou, S., 2014. Black Dross Leached Residue: An Alternative Raw Material for Portland Cement Clinker. *Waste and Biomass Valorization*, Volume 5, pp. 973-983. doi: 10.1007/s12649-014-9313-8.
- Udden, J. A., 1914. Mechanical composition of elastic sediments. *Bulletin of the Geological Society of America*, Volume 25, pp. 655-744. doi: 10.1130/GSAB-25-655.
- Union Européenne, 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- Union Européenne, 2008a. Directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives.
- Union Européenne, 2008b. Règlement (UE) n° 1357/2014 de la Commission du 18/12/14 remplaçant l'annexe III de la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux déchets et abrogeant certaines directives.
- UNPG, 2012. *Situation, enjeux et perspectives du transport et de la distribution des granulats*.
- Valenti, G., Bernardo, G., Marroccoli, M. & Molino, B., 2003. Beneficial reuse of reservoir sediment in the cement industry. Dans: M. Pelli & A. Porta, éd. *Remediation of Contaminated Sediments-2003*. Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Contaminated Sediments. Columbus: Battelle Press. ISBN : 1-57477-143-4.
- Van Oss, H. G. & Padovani, A. C., 2002. Cement Manufacture and the Environment. Part I: Chemistry and Technology. *Journal of Industrial Ecology*, Volume 6, pp. 89-105. doi: 10.1162/108819802320971650.

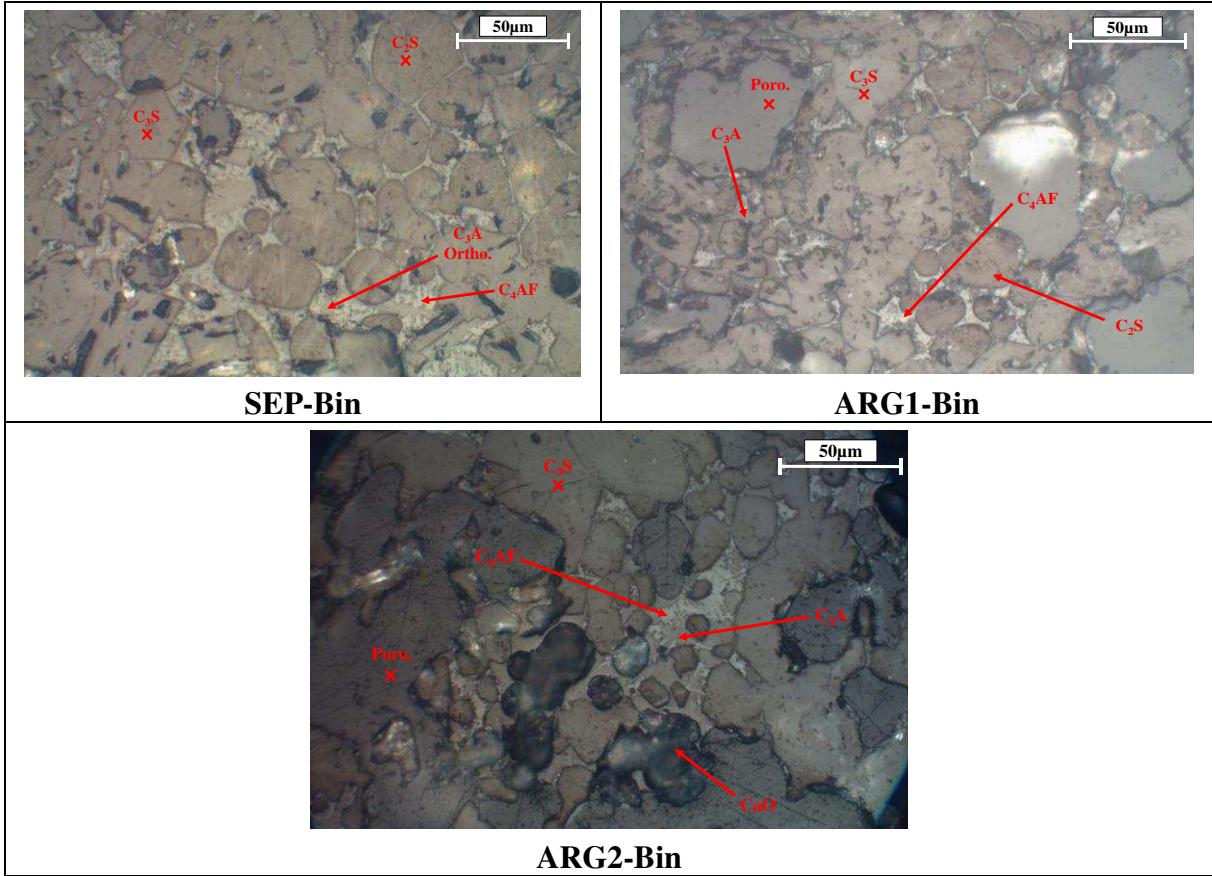
- Vegas, I., Cano, M., Arribas, I., Frías, M. & Rodríguez, O., 2015. Physical-mechanical behavior of binary cements blended with thermally activated coal mining waste. *Construction and Building Materials*, Volume 99, pp. 169-174. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.189.
- Vercruyse, K., Grabowski, R. & Rickson, R., 2017. Suspended sediment transport dynamics in rivers: Multi-scale drivers of temporal variation. *Earth-Science Reviews*, Volume 166, pp. 38-52. doi: 10.1016/j.earscirev.2016.12.016.
- Vicat, L. J., 1818. *Recherches expérimentales sur les chaux de construction, les bétons et les mortiers ordinaires*. Paris: Goujon.
- Villar-Cociña, E. Morales, E. V., Santos, S. F., Savastano Jr., H. & Frías, M., 2011. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. *Cement & Concrete Composites*, Volume 33, pp. 68-73. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.09.003.
- Villieras, F., Yvon, J., Cases, J. M., De Donato, P., Lhote, F. & Baeza, R., 1994. Development of microporosity in clinocllore upon heating. *Clays and Clay Minerals*, Volume 42, pp. 679-688. doi: 10.1346/CCMN.1994.0420604.
- Von Berg, W. & Kukko, H., 1991. Fresh mortar and concrete with fy ash. Dans: K. Wesche, éd. *Fly Ash in Concrete: Properties and Performance*. Londres: E & FN Spon, pp. 24-41. ISBN : 9780419157908.
- Vörösmarty, C. J. et al., 2003. Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Global and Planetary Change*, Volume 39, pp. 169-190. doi: 10.1016/S0921-8181(03)00023-7.
- Weimer, M., Dalton, J., Gardner, K. H. & Magee, B., 2003. Beneficial Use of Contaminated Dredged Sediments in Portland Cement Manufacture. *Dredging '02: Key Technologies for Global Prosperity*. 5-8 mai 2002. Orlando.
- Wei, Y.-L. et al., 2008. Recycling of harbor sediment as lightweight aggregate. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 57, pp. 867-872. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.03.033.
- Wentworth, C. K., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, Volume 30, pp. 377-392. doi: 10.1086/622910.
- Wilson, M. J., 2013. *Rock-Forming Minerals*. Vol. 3c: Sheet Silicates-Clay Minerals. Deuxième éd. London: The Geological Society. 736 p. ISBN : 978-1862393592.
- Wong, R. C. K., Gillott, J. E., Law, S., Thomas, M. J. & Poon, C. S., 2004. Calcined oil sands fine tailings as a supplementary cementing material for concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, pp. 1235-1242. doi: 10.1016/j.cemconres.2003.12.018.
- World Commission on Dams, 2000. *Dams and Development. A New Framework for Decision-Making*. The Report of the World Commission on Dams. Abingdon: Earthscan. 446 p. ISBN : 978-1-85383-797-5.
- Worrall, W. E., 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*. Deuxième éd. Barking: Elsevier Applied Science Publishers. 243 p. ISBN : 1-85166-004-6.
- Xu, A., 1997. Fly Ash in Concrete. Dans: S. Chandra, éd. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Westwood: Noyes Publications, pp. 142-183. ISBN : 978-0-8155-1393-3.
- Yang, X., Zhao, J., Li, H., Zhao, P. & Chen, Q., 2017. Recycling red mud from the production of aluminium as a red cement-based mortar. *Waste Management & Research*, Volume 35, pp. 500-507.
- Yen, C.-L., Tseng, D.-H. & Lin, T.-T., 2011. Characterization of eco-cement pastes produced from waste sludges. *Chemosphere*, Volume 84, pp. 220-226. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.04.050.

- Yoshioka, S. & Kitano, Y., 1985. Transformation of aragonite to calcite through heating. *Geochemical Journal*, Volume 19, pp. 245-249. doi: 10.2343/geochemj.19.245.
- Zhang, H., 2011. *Building materials in civil engineering*. Cambridge: Woodhead Publishing. 432 p. ISBN : 978-1-84569-955-0.
- Zhang, T. & Zhao, Z., 2014. Optimal Use of MSWI Bottom Ash in Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, Volume 8, pp. 173-182. doi: 10.1007/s40069-014-0073-4.
- Zhou, Q., Milestone, N. B. & Hayes, M., 2006. An alternative to Portland Cement for waste encapsulation - The calcium sulfoaluminate cement system. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 136, pp. 120-129. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.038.
- Zhutovsky, S. & Kovler, K., 2010. Chemical shrinkage of high-strength/high-performance cementitious materials. *International Review of Civil Engineering*, Volume 1, pp. 110-118.

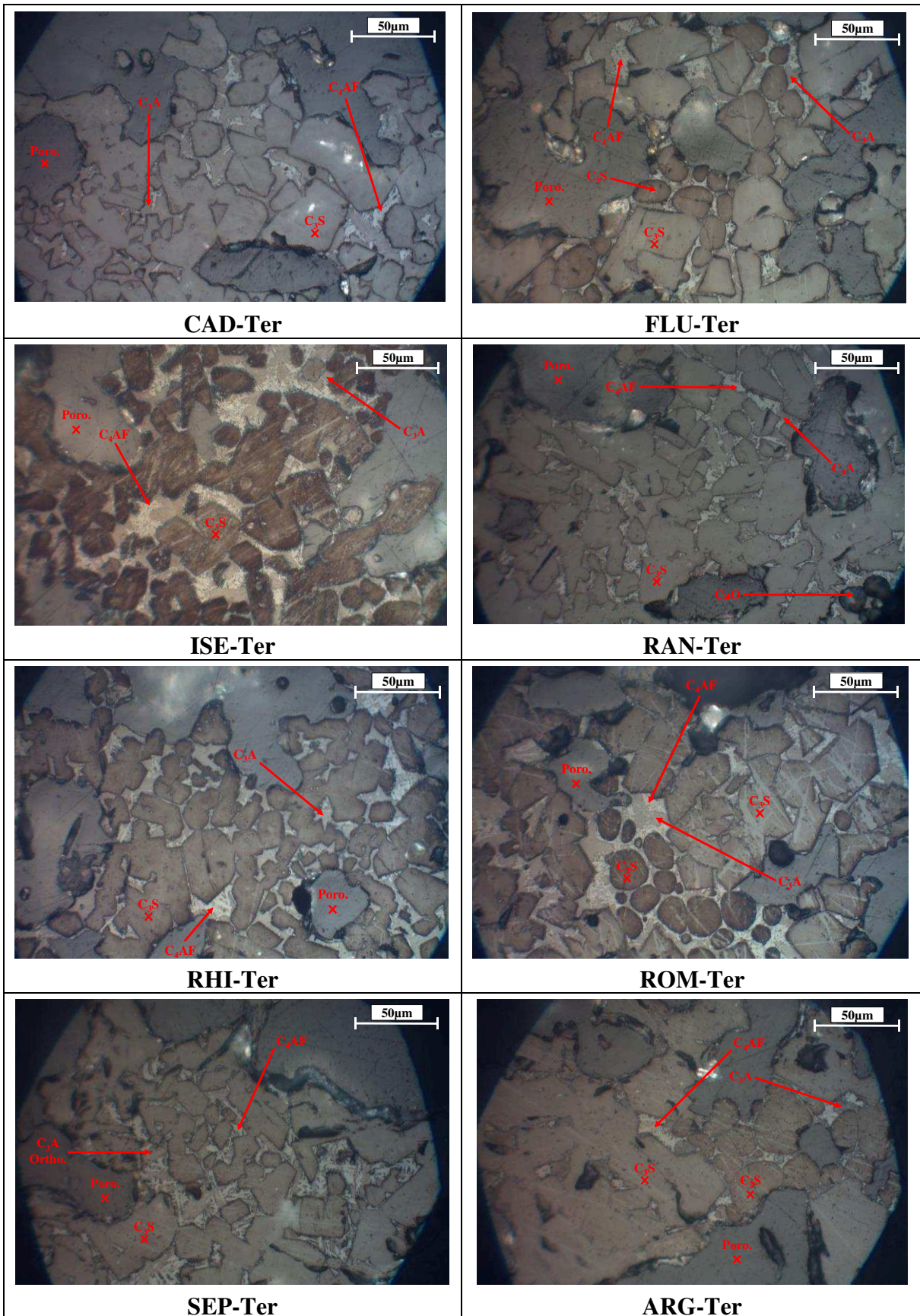
Annexes

ANNEXE 1 : Observations microscopiques complémentaires de clinkers binaires





ANNEXE 2 : Observations microscopiques complémentaires de clinkers ternaires



Capacité d'un sédiment à se substituer à la fraction argileuse de la matière première de l'industrie des liants hydrauliques

Résumé : Les retenues hydroélectriques, au même titre que les voies navigables et les ports maritimes, peuvent être soumises à une accumulation de particules solides. Si la majorité des sédiments est gérée au sein même du cours d'eau par transfert dans le lit aval, des raisons techniques ou environnementales pourraient impliquer à l'avenir une gestion à terre de ces déblais. Quoique considérées comme des déchets par la réglementation, les matières issues de dragage apparaissent comme une ressource noble et renouvelable. Dans une approche d'économie circulaire, certains secteurs industriels semblent en mesure d'utiliser les sédiments fins de barrage comme des matières premières alternatives, dont l'industrie des liants hydrauliques. Deux modalités de valorisation sont considérées dans cette thèse avec, d'une part, une utilisation comme matière première du cru en vue de la fabrication de clinker et, d'autre part, un emploi comme substitut pouzzolanique au clinker en ciments composés.

Par l'étude de 8 sédiments prélevés sur l'ensemble du territoire français, la démarche doit aboutir à dégager des typologies de sédiments fins. Ces matériaux sont caractérisés de façon détaillée sur les aspects physico-chimiques et minéralogiques. Ces caractérisations préalables constituent une approche obligatoire pour, ensuite, tester les deux voies de valorisation matière et vérifier l'adéquation des matériaux issus de dragage.

L'emploi de sédiments dans le cru, en substitution aux ressources argileuses traditionnellement utilisées, est expérimenté en laboratoire. Des clinkers maximisant le taux d'incorporation de sédiments fins, entre 25 et 35 % selon le sédiment, sont synthétisés. Les clinkers ainsi produits présentent des particularités microstructurales qu'il faut parfois atténuer par une complémentation en argile de carrière. En somme, il est montré que, quel que soit le sédiment, une valorisation dans le cru semble envisageable tout en anticipant les propriétés du clinker in fine. En démonstration, un ciment CEM I de classe 52,5 N est fabriqué avec un taux d'incorporation de sédiment de 11,4 %.

Sur le plan du développement de la réactivité pouzzolanique, un suivi de l'évolution des propriétés physiques et minéralogiques des sédiments avec la température est effectué. En parallèle de ces caractérisations, une évaluation de la réactivité pouzzolanique est conduite avec des essais chimiques et physiques par substitution partielle de ciment Portland par des sédiments calcinés. Cela conduit à déterminer, s'il y a lieu, un optimum de calcination. Les teneurs en kaolinite, de l'ordre de 10 % de certains des échantillons étudiés permettent le développement d'une activité pouzzolanique qui peut être modérée à élevée (comparable à une cendre volante). Néanmoins, pour l'ensemble des sédiments riches en calcite et dont le cortège argileux ne présente que des argiles de type illite et chlorite, l'activation est faible ou nulle.

Mots-clés : Sédiments fins de barrage • Valorisation matière • Ressource alternative • Clinker • Réactivité pouzzolanique • Ajout cimentaire • Economie circulaire

Abstract: Hydroelectric dams, as well as waterways and marine harbours, can be subject to solid particles accumulation. Although sediment is mainly managed within the watercourse by a transfer into the downstream river bed, technical or environmental reasons might imply an on-land management in the future. Albeit sediments should be considered as waste according to regulation, dredged materials appear as valuable and renewable resources. In a circular economy approach, some industrial sectors could beneficially reuse fine-grained dam sediment as alternative raw materials, including hydraulic binders industry. Then, two ways of reusing are considered in this PhD thesis with on one hand, a valorization as raw material in the clinker meal and, on the other hand, as pozzolanic substitute to clinker in blended cements.

Studying 8 different sediments that were sampled on the French territory, the approach aims to encompass various contexts and define some typologies. The materials are characterized in detail on physico-chemical and mineralogical aspects. These preliminary characterisations are necessary in order to test both the beneficial reuse opportunities and check the suitability of dredged sediments.

The beneficial reuse of sediment in the clinker raw meal as replacement of traditional clay resources is experimented at the lab scale. Clinkers that maximize the fine-grained sediment content, between 25 and 35 % according to the sediment, are synthesized. These clinkers exhibit some special microstructural features that can be corrected by a clay addition as a third compound. Thus, it is shown that any sediment can be reused in the raw meal and that clinker characteristics can be anticipated and adjusted. As a demonstration, a CEM I 52.5 N cement was obtained incorporating 11.4 % of sediment in the raw meal.

Concerning pozzolanic reactivity development, physical and mineralogical sediment characteristics are followed according to the calcination temperature. In parallel, pozzolanic reactivity is assessed with both chemical and physical tests, with a partial substitution of Portland cement by calcined sediments in cement pastes, in order to determine an optimum calcination temperature. Kaolinite contents around 10 % for some of the studied samples lead to a moderate to high pozzolanic reactivity, that can be comparable to fly ash. However, for all the sediments that contain calcite and only illite and chlorite clays, activation is low or null.

Keywords: Dam fine-grained sediments • Material recovery • Alternative resource • Clinker • Pozzolanic reactivity • Supplementary cementitious material • Circular economy