



**HAL**  
open science

# Vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer (MIDND) dans la formulation de matériaux cimentaires intégrant un ciment sulfo-alumineux

Marc Antoun

► **To cite this version:**

Marc Antoun. Vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer (MIDND) dans la formulation de matériaux cimentaires intégrant un ciment sulfo-alumineux. Génie civil. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai; Université de Balamand (Tripoli, Liban), 2019. Français. NNT : 2019MTLD0002 . tel-03166018

**HAL Id: tel-03166018**

**<https://theses.hal.science/tel-03166018>**

Submitted on 11 Mar 2021

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

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

N° d'ordre :



## THESE

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Discipline : **Génie Civil**

par

**Marc ANTOUN**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE  
DELIVRE PAR IMT LILLE DOUAI

**Vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer (MIDND) dans la  
formulation de matériaux cimentaires intégrant un ciment sulfo-alumineux**

Soutenue le 07 Mars 2019 devant le jury d'examen :

<b>Présidente</b>	<i>Dolla SARKIS, Professeur, Université Saint-Joseph de Beyrouth</i>
<b>Rapporteur</b>	<i>Michèle T'KINT, Professeur, Université de Picardie</i>
<b>Rapporteur</b>	<i>Sofiane AMZIANE, Professeur, Université de Clermont-Auvergne</i>
<b>Examineur</b>	<i>Eric GARCIA-DIAZ, Professeur, IMT Mines Alès</i>
<b>Examineur</b>	<i>Sayed HORKOS, Docteur, Cimenterie Nationale Liban</i>
<b>Examineur/Encadrant</b>	<i>Frédéric BECQUART, Docteur/Maitre-assistant, IMT Lille Douai</i>
<b>Directeur de thèse</b>	<i>Georges AOUAD, Professeur/HDR, University Of Balamand/IMT Lille Douai</i>
<b>Co-Directeur de thèse</b>	<i>Najib GERGES, Professeur, University Of Balamand</i>
<b>Invité</b>	<i>Christophe DEBOFFE, Ingénieur, DG Néo-Eco Développement</i>

Laboratoires d'accueil :

Département Génie Civil & Environnemental de l'IMT Lille Douai  
Département Génie Civil & Environnemental de University of Balamand

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



# Remerciements

---

*Tout d'abord, MERCI à mon directeur de thèse Georges AOUAD qui a été à côté de moi tout au long de ce parcours. Ton soutien continu m'a aidé à évoluer à tous les niveaux.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à mon encadrant Frédéric BECQUART pour sa disponibilité, sa contribution et ses conseils.*

*Je remercie mon co-directeur Najib GEORGES pour sa confiance en moi depuis le début et son soutien moral pendant les moments difficiles.*

*Je remercie sincèrement Madame Michèle T'KINT et Monsieur Sofiane AMZIANE pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie aussi les membres du jury pour avoir examiné mon travail : Madame Dolla SARKIS, Monsieur Eric GARCIA-DIAZ et Monsieur Sayed HORKOS.*

*Je remercie Monsieur Christophe DEBOFFE, Directeur général de l'entreprise Néo-Eco Développement, pour l'accompagnement technique durant cette thèse. J'espère que les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail doctoral contribueront au développement de la thématique.*

*Je remercie Marianne SABA, sans toi cette opportunité ne m'aurait pas été ouverte. Merci pour ta confiance en moi et de m'avoir offert cette chance.*

*Je tiens à remercier Katia, Dory et Mahfood pour leur aide au laboratoire.*

*Ces remerciements s'adressent également :*

*A l'ensemble des enseignants-chercheurs du département à Balamand et à l'IMT Lille Douai.*

*A mon ami JR MINANE qui m'a énormément aidé au début de ma thèse.*

*Mariam AOUAD, grâce à ton accueil chaleureux, je me suis senti chez moi à Douai. Merci aussi pour ton soutien continu et tes conseils.*

*A mes amis que j'ai rencontré à Douai: Joelle, Noura, Reine, Joseph, Mohammad...*

*Bien sûr, un grand merci à ma famille et à tous ceux qui ont contribué à cette aventure.*



# Tables des matières

---

<b>LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES .....</b>	<b>14</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>1 CHAPITRE 1 – ETAT DE L’ART SUR LES MACHEFERS D’INCINERATION : SYNTHÈSE ET FOCUS EN INTERACTION CIMENTAIRE .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 LES MACHEFERS D’INCINERATION DE DECHETS NON DANGEREUX (MIDND) : DE LEUR GENESE AUX FILIERES DE VALORISATION .....</b>	<b>19</b>
1.2.1 ORIGINE, CHIFFRES-CLES ET SPECIFICITE DE LA MATIERE PREMIERE SECONDAIRE .....	19
1.2.2 OPERATIONS DE PREPARATION ET D’ELABORATION DES MACHEFERS .....	22
1.2.2.1 Phase de maturation.....	23
1.2.2.2 Phase d’élaboration (« MIDND élaborés ») .....	24
1.2.2.3 Traitements complémentaires des MIDND en sortie d’IME.....	26
1.2.2.4 Techniques de traitements avancés des granulats de mâchefers.....	26
1.2.3 CADRES REGLEMENTAIRES .....	27
1.2.3.1 Cadre réglementaire en France .....	27
1.2.3.2 Cadre réglementaire en Europe.....	29
1.2.4 CARACTERISATION DES MIDND : ASPECTS PHYSIQUES-CHIMIQUES, MINERALOGIQUES ET ENVIRONNEMENTALES.....	30
1.2.4.1 Caractérisation physico-chimique.....	30
1.2.4.2 Caractérisation minéralogique .....	31
1.2.4.3 Caractérisation physique-géotechnique.....	35
1.2.4.4 Caractérisation environnementale .....	36
1.2.5 FILIERES DE VALORISATION DES MIDND .....	38
1.2.5.1 Valorisation en technique routière.....	38
1.2.5.2 Valorisation dans les matériaux cimentaires.....	39
<b>1.3 ETAT DE L’ART SUR LES MACHEFERS MIDND EN INTERACTION CIMENTAIRE.....</b>	<b>40</b>
1.3.1 PATHOLOGIES EN INTERACTION CIMENTAIRE .....	40
1.3.1.1 Formation des hydroxydes d’aluminium et des aluminates.....	41
1.3.1.2 Réaction alcali-silice .....	42
1.3.1.3 Formation d’ettringite secondaire.....	43
1.3.1.4 Hydratation de la chaux et des oxydes de magnésium .....	44
1.3.1.5 Conclusions sur la pathologie de gonflement en interaction mâchefer.....	44
1.3.2 ETAT DE L’ART SUR L’HYDRATATION ET LA MICROSTRUCTURE DES PATES DE CIMENT A BASE DE CIMENTS PORTLAND ET SULFO-ALUMINEUX .....	45
1.3.2.1 Introduction .....	45
1.3.2.2 Microstructure du mortier.....	45
1.3.2.3 Le ciment Portland (OPC).....	46
1.3.2.4 Le ciment Sulfo-Alumineux (CSA) .....	47
1.3.2.5 La réactivité des ciments .....	49

1.3.2.6	L'hydratation du ciment Portland.....	51
1.3.2.7	L'hydratation du ciment sulfo-alumineux.....	53
<b>1.4</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>54</b>

**2 CHAPITRE 2 - PRESENTATION DU MATERIAU « MACHEFER » DE L'ETUDE : PROVENANCE, ELABORATION ET CARACTERISTIQUES..... 55**

<b>2.1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>55</b>
<b>2.2</b>	<b>PROVENANCE ET ELABORATION CLASSIQUE DES MACHEFERS 0/20 MM .....</b>	<b>55</b>
<b>2.3</b>	<b>ELABORATION DE GRANULATS DE MACHEFERS 0/2 MM : TECHNIQUE DE TRANSFORMATION ET APPLICATION A UN MACHEFER 0/20 MM.....</b>	<b>55</b>
2.3.1	TRANSFORMATION DU MACHEFER GROSSIER 0/20 MM EN SABLE DE MACHEFER 0/2 MM .....	55
2.3.2	APPLICATION A UN MACHEFER 0/20 MM POUR ELABORATION DES SABLES DE MACHEFERS DE L'ETUDE .....	57
<b>2.4</b>	<b>CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MACHEFERS 0/2 MM .....</b>	<b>62</b>
2.4.1	MASSES VOLUMIQUES .....	62
2.4.2	COEFFICIENT D'ABSORPTION D'EAU .....	63
2.4.3	PERTE AU FEU.....	63
2.4.4	CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES.....	63
2.4.5	ANGULARITE DES SABLES DE MACHEFERS 0/2 MM ELABORES .....	64
<b>2.5</b>	<b>CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES DES MACHEFERS 0/2 MM ELABORES.....</b>	<b>65</b>
<b>2.6</b>	<b>CARACTERISTIQUES ENVIRONNEMENTALES DES MACHEFERS 0/2 MM.....</b>	<b>66</b>
<b>2.7</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>67</b>

**3 CHAPITRE 3 - COMPORTEMENT DES SABLES DE MACHEFERS ELABORES EN INTERACTION CIMENTAIRE..... 69**

<b>3.1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2</b>	<b>MATERIAUX DE L'ETUDE .....</b>	<b>69</b>
3.2.1	CHOIX DES CIMENTS .....	69
3.2.2	CHOIX DES SABLES DE MORTIERS.....	70
<b>3.3</b>	<b>METHODOLOGIE DE FORMULATION DES MORTIERS .....</b>	<b>70</b>
3.3.1	CONFECTION EXPERIMENTALE ET COMPOSITION DES MORTIERS.....	70
<b>3.4</b>	<b>EVALUATION DE L'IMPACT DE L'INCORPORATION DE SABLES DE MACHEFERS SUR L'HYDRATATION : ASPECTS COMPARATIFS MORTIERS OPC / CSA .....</b>	<b>72</b>
<b>3.5</b>	<b>CARACTERISATION MECANIQUE DES MORTIERS OPC ET CSA .....</b>	<b>74</b>
3.5.1	ECHANCES DE CURE DES MORTIERS.....	74
3.5.2	EVALUATION DES PERFORMANCES MECANIQUES.....	74
3.5.2.1	Résistances à la flexion des mortiers OPC et CSA .....	75
3.5.2.2	Résistances à la compression monoaxiale des mortiers OPC et CSA .....	77
<b>3.6</b>	<b>CARACTERISATION DU RESEAU POREUX DES MORTIERS OPC ET CSA A 90 JOURS .....</b>	<b>85</b>
3.6.1.1	Préparation des échantillons.....	85
3.6.1.2	Porosité globale des mortiers OPC et CSA à 28 jours et 90 jours.....	85
3.6.1.3	Porosité nanométrique fractionnée des mortiers OPC et CSA à 90 jours.....	85
3.6.2	PHENOMENE DE DEGAGEMENT D'HYDROGENE : IMPACT SUR LA POROSITE DES MATRICES.....	88
<b>3.7</b>	<b>CARACTERISATION ENVIRONNEMENTALE DES MORTIERS OPC ET CSA .....</b>	<b>91</b>

<b>3.8 PERSPECTIVE : CAS DE L'ADJUVANTATION DES MORTIERS OPC ET CSA .....</b>	<b>93</b>
3.8.1 CHOIX DE L'ADJUVANT ET DOSAGE A SATURATION DES CIMENTS OPC ET CSA .....	94
3.8.2 PREPARATION ET COMPOSITION DES MORTIERS.....	95
3.8.3 CARACTERISATION MECANIQUE DES MORTIERS ADJUVANTES OPC <sup>ADJ</sup> ET CSA <sup>ADJ</sup> .....	95
3.8.3.1 Résistance à la flexion des mortiers OPC <sup>adj</sup> et CSA <sup>adj</sup> .....	95
3.1.1.1 Résistance à la compression monoaxiale des mortiers OPC <sup>adj</sup> et CSA <sup>adj</sup> .....	97
<b>3.9 CONCLUSIONS .....</b>	<b>99</b>

#### **4 CHAPITRE 4 – DURABILITE D'UNE MATRICE CIMENTAIRE CONTENANT DU MACHEFER.....101**

<b>4.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>101</b>
<b>4.2 L'ETAT DE L'ART RELATIF A LA DURABILITE DES MATERIAUX CIMENTAIRES .....</b>	<b>102</b>
4.2.1 MECANISMES MIS EN JEU LORS DE L'ATTAQUE CHIMIQUE DES MATERIAUX CIMENTAIRES .....	102
4.2.2 FACTEURS INFLUENÇANT LA DURABILITE CHIMIQUE.....	103
4.2.2.1 Facteurs liés au matériau.....	103
4.2.2.2 Facteurs liés à l'environnement.....	106
4.2.3 MECANISMES MIS EN JEU LORS DE LA LIXIVIATION PAR DE L'EAU PURE : DISSOLUTION ESSENTIELLEMENT .....	107
4.2.3.1 Cas d'un matériau à base de ciment Portland.....	107
4.2.3.2 Cas d'un matériau à base de ciment CSA .....	109
4.2.4 MECANISMES MIS EN JEU LORS DE L'ATTAQUE SULFATIQUE : DISSOLUTION/PRECIPITATION/RISQUES D'EXPANSION 110	
<b>4.3 METHODOLOGIE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>111</b>
4.3.1 MORTIERS TESTES .....	111
4.3.2 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	113
4.3.2.1 Dispositif expérimental pour l'attaque par l'eau pure .....	113
4.3.2.2 Dispositif expérimental pour l'attaque sulfatique.....	113
4.3.3 ANALYSE DES LIXIVIATS ET CARACTERISATION DES MATERIAUX DEGRADES .....	114
<b>4.4 RESULTATS.....</b>	<b>115</b>
4.4.1 INFLUENCE DU TYPE DE CIMENT SUR LA DURABILITE DES MORTIERS CONTENANT DU MACHEFER DANS L'EAU PURE. 115	
4.4.1.1 Vitesses de dégradation et impact environnemental.....	115
4.4.2 INFLUENCE DU TYPE DE CIMENT SUR LA DURABILITE DES MORTIERS CONTENANT DU MACHEFER DANS L'EAU SULFATEE 125	
4.4.3 RESISTANCES A LA COMPRESSION DES MORTIERS DEGRADES.....	128
<b>4.5 CONCLUSIONS .....</b>	<b>129</b>

#### **CONCLUSION GENERALE.....131**

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....135**

#### **ANNEXES .....**

#### **ANNEXE A : FICHE TECHNIQUE DES CIMENTS UTILISES CEM I ET CSA.....143**

#### **ANNEXE B : FICHE TECHNIQUE SUPERPLASTIFIANT.....146**





# Liste des tableaux

---

Tableau 1-1. Composition élémentaire moyenne d'un mâchefer[18][19][20] ...	31
Tableau 1-2. Composition minéralogique des mâchefers [18][20] .....	34
Tableau 1-3. Caractéristiques géotechniques des graves de mâchefers [28] ....	35
Tableau 1-4. Valeurs limites à respecter concernant les éléments chimiques pour les usages routiers du guide SETRA [13] .....	37
Tableau 1-5. Valeurs limites à respecter concernant les polluants organiques pour les usages routiers du guide SETRA [13] .....	37
Tableau 1-6. Voies de recyclage des mâchefers en Europe[20], [32] .....	39
Tableau 1-7. Composition moyenne d'un clinker de ciment Portland. ....	47
Tableau 1-8. Composition moyenne d'un clinker de ciment sulfo-alumineux.....	49
Tableau 2-1. Caractéristiques physiques des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés .....	62
Tableau 2-2 Caractéristiques chimiques des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés .....	65
Tableau 2-3 Caractérisation environnementale des fractions globale 0/20 mm et 0/2 mm élaborée (mg/kg sec) .....	67
Tableau 3-1. Composition des mortiers à base de sable normalisé et de mâchefer élaboré .....	72
Tableau 3-2. Résistances en flexion des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA).....	77
Tableau 3-3. Résistances en compression des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA) .....	79
Tableau 3-4. Dégagement gazeux après 24 heures.....	89
Tableau 3-5. Valeurs des seuils admissibles par l'UE pour les sites de décharges (Décision 2003/33/EC)[63] et les concentrations de lixiviations des mortiers selon la norme EN 12457-2 pour OPC (a) et CSA (b).....	92
Tableau 3-6. Composition des mortiers OPC <sup>adj</sup> et CSA <sup>adj</sup> .....	95
Tableau 3-7. Résistance à la flexion des mortiers avec adjuvantation (a. OPC <sup>adj</sup> ; b. CSA <sup>adj</sup> ) .....	97
Tableau 3-8. Résistance à la compression des mortiers avec adjuvantation (a. OPC ; b. CSA).....	99
Tableau 4-1 Porosités totales des mortiers non dégradés après 90 jours de maturation. ....	112
Tableau 4-2 Epaisseurs dégradées (µm) déterminées par MEB/BSE des mortiers OPC1, OPC5, CSA1 et CSA5 après 77 j de lixiviation dans l'eau pure et 20 °C.	119

# Liste des figures

---

Figure 1-1. Principe de fonctionnement d'une ligne d'incinération SITRU <a href="http://www.sitru.fr">http://www.sitru.fr</a> .....	20
Figure 1-2. De l'incinération au mâchefer élaboré [2].....	21
Figure 1-3. Composition globale d'une grave de mâchefer en sortie d'IME [4] ..	22
Figure 1-4. Différentes fractions granulométriques d'un mâchefer [3] .....	22
Figure 1-5. Durée moyenne de maturation[1] .....	24
Figure 1-6. Synoptique de production de MIDND élaborés [12] .....	25
Figure 1-7. Recyclage de mâchefers en ouvrage à usage routier de type I [13] 29	
Figure 1-8. Recyclage de mâchefers en ouvrage à usage routier de type II[13] 29	
Figure 1-9. Illustration d'un gel d'hydroxyde d'aluminium[37] / Fissuration d'éprouvettes induites par formation de gel d'hydroxyde d'aluminium[26].....	42
Figure 1-10. Formation du gel de silice (à gauche : gel formé à l'intérieur / à droite : gel formé à l'intérieur et l'extérieur)[39].....	43
Figure 1-11. Formation de l'ettringite secondaire.....	44
Figure 1-12. Représentation schématique du procédé cimentier ainsi que la composition du cru, des phases anhydres et hydrates du ciment Portland (OPC) .....	46
Figure 1-13. Représentation schématique du procédé cimentier ainsi que la composition du cru, des phases anhydres et hydrates du ciment Sulfo-alumineux (CSA) .....	48
Figure 1-14. Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par calorimétrie isotherme [52].....	51
Figure 2-1. Synoptique d'élaboration de sables de mâchefers améliorés [20] ...	56
Figure 2-2. Concasseur type RSMX ( <a href="http://www.bhssonhofen.de">www.bhssonhofen.de</a> ).....	57
Figure 2-3. Fraction de mâchefers d'entrée 0/20 mm avant broyage BHS .....	58
Figure 2-4. Fraction de mâchefers d'entrée 0/20 mm après broyage BHS .....	59
Figure 2-5. Fraction de sables de mâchefers 0/4 mm après TM/PM et criblage (BHS/TST).....	59
Figure 2-6. Evolution de la granulométrie avant/après broyage BHS .....	60
Figure 2-7. Synoptique de la décomposition globale du mâchefer sortie d'IME soumis aux procédés BHS et STEINERT.....	61
Figure 2-8. Distribution granulométrique des sables de mâchefers 0/2 mm .....	64
Figure 2-9. Diffractogramme des rayons x des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés.....	66
Figure 3-1. Dispositif expérimental de mesure de l'étalement sur la table à secousses.....	71
Figure 3-2. Flux de chaleur mesuré par calorimétrie pour les mélanges OPC ....	73
Figure 3-3. Flux de chaleur mesuré par calorimétrie pour les mélanges CSA ....	73
Figure 3-4 . Mesure par calorimétrie isotherme du temps de début de la phase d'accélération pour les mélanges avec du ciment OPC et CSA .....	74
Figure 3-5 Presse électromécanique UTEST 150 kN .....	75

Figure 3-6 Résistance en flexion des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA) .....	76
Figure 3-7 Résistances en compression des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA) .....	78
<i>Figure 3-8 Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC1 et CSA1 en fonction du temps de cure</i> .....	80
Figure 3-9. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC2 et CSA2 en fonction du temps de cure .....	80
Figure 3-10. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC3 et CSA3 en fonction du temps de cure .....	81
Figure 3-11. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC4 et CSA4 en fonction du temps de cure .....	81
Figure 3-12. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC5 et CSA5 en fonction du temps de cure .....	82
Figure 3-13 l'évolution du rapport {Résistance à la compression/Densité} pour les différents taux de substitution des mortiers OPC et CSA à 90 jours .....	83
Figure 3-14. Résistances en compression relatives suivant les taux de substitution volumiques (a. 28 jours ; b. 90 jours).....	84
Figure 3-15. Porosités globales des mortiers OPC et CSA à 28 jours (a) et 90 jours (b) .....	86
Figure 3-16. Evaluation de la porosité par frange nanométrique des mortiers OPC (a) et CSA (b) à 90 jours.....	87
Figure 3-17. Dispositif expérimental de mesure du dégagement gazeux .....	89
Figure 3-18. Mesures de la porosité >50 microns pour les mortiers OPC (a) et CSA (b) à 90 jours .....	90
Figure 3-19 Dispositif expérimental de rotation pour les analyses de lixiviation selon la norme EN 12457-2 .....	91
Figure 3-20 Concentrations de Plomb dans les lixiviats des mortiers (mg/kg) selon la norme EN 12457-2.....	93
Figure 3-21. Courbe de dosage à saturation du ciment CSA.....	94
Figure 3-22. Résistance à la flexion des mortiers avec adjuvantation en fonction du temps de cure (a. OPC <sup>adj</sup> ; b. CSA <sup>adj</sup> ) .....	96
Figure 3-23 Résistance à la compression des mortiers avec adjuvantation en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA) .....	98
Figure 4-1 Mise en évidence, par porosimétrie mercure, des pores capillaires et des pores des hydrates [72] .....	104
Figure 4-2 Relation entre le coefficient de perméabilité à l'eau des pâtes de ciment totalement hydratées et le rapport E/C [73] .....	105
Figure 4-3 Influence du rapport E/C sur le coefficient de diffusion des bétons [74] .....	105
Figure 4-4 Représentation schématisée de la dégradation d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation par une eau pure désionisée stabilisée à pH 7, d'après Adenot [64] .....	108
Figure 4-5 Quantités cumulées d'ions Ca <sup>2+</sup> et OH <sup>-</sup> relarguées par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau désionisée à pH 7 [64] .....	108

Figure 4-6 Évolutions minéralogiques dans les zones dégradées de la pâte de ciment CSA (20% de gypse) après 3 mois de lixiviation[77] .....	109
Figure 4-7 Formation des zones de dégradation dans une pâte de ciment OPC soumis au test d'attaque sulfatique après lixiviation dans une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 20°C [67].....	111
Figure 4-8 Diffractogrammes des mortiers OPC1 (OPCref) et CSA1 (CSAref)...	112
Figure 4-9 Réacteur contenant une éprouvette 4x4x16 cm plongés dans 2,56 L d'eau pure.....	113
Figure 4-10 Réacteur contenant une éprouvette 4x4x16 cm plongés dans 1,024 L de solution saturée par rapport à la chaux contenant 44g/L de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	114
Figure 4-11 Flux cumulés de Ca relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure .....	118
Figure 4-12 Flux cumulés de Si relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure .....	118
Figure 4-13 Observation par MEB du mortier OPC1 dégradé après lixiviation dans l'eau pure.....	120
Figure 4-14 Observation par MEB du mortier OPC5 dégradé après lixiviation dans l'eau pure.....	120
Figure 4-15 Observation par MEB du mortier CSA1 dégradé après lixiviation dans l'eau pure.....	121
Figure 4-16 Observation par MEB du mortier CSA5 dégradé après lixiviation dans l'eau pure.....	121
Figure 4-17 Flux cumulés de Pb relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure .....	122
Figure 4-18 Flux cumulés de Cu relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure .....	123
Figure 4-19 Flux cumulés de Cr relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure .....	123
Figure 4-20 Flux cumulés de Ba relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure .....	124
Figure 4-21 Observation par MEB du mortier OPC1 dégradé après attaque sulfatique .....	126
Figure 4-22 Observation par MEB du mortier CSA1 dégradé après attaque sulfatique .....	126
Figure 4-23 Observation par MEB du mortier OPC5 dégradé après attaque sulfatique .....	127
Figure 4-24 Observation par MEB du mortier CSA5 dégradé après attaque sulfatique .....	127

Figure 4-25 Résistances à la compression des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution à la fin des tests de durabilité .....129

## Liste des abréviations et symboles

---

Symboles	Définitions
ADR	Advanced Dry Recovery
AEB	Afval Energie Bedrijf
BTP	Bâtiments et travaux publics
C/S	Calcium sur silicium
CB	Chlorobenzènes
CBMA	China Building Materials Academy
CBR	California Bearing Ratio
CLP	Classification, Labeling and Packaging
COT	Carbone Organique Totale
CP	Chlorophénols
CSA	Ciment Sulfo-Alumineux
CVE	Centres de Valorisation Énergétique
DASRI	Déchets d'Activités de soins à risques infectieux
DRX	Diffraction aux Rayons X
E/C	Eau sur Ciment
E <sub>eff</sub> /C	Eau Efficace sur Ciment
GNT	Graves Non Traitées
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HR	Hygrométrie
IME	Installation de Maturation et d'Elaboration
IPI	Indice Portant Immédiat
ISDND	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux
MF	Métaux Ferreux
MIDND	Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux
MIOM	Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères
MNF	Métaux Non Ferreux
OPC	Ordinary Portland Cement
PCB	PolyChlorures Biphényles
PCDD	PolyChloroDibenzoDioxines
PCDF	PolyChloroDibenzoFuranes
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
pH	Potentiel d'Hydrogène
RAS	Réaction Alkali-Silice
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals
REFIOM	Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères
SHRE	Superplastifiant à Haut Réducteur d'Eau
UE	Union Européenne
UIDND	Unités d'Incinération de Déchets Non Dangereux

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

Dans un contexte accru d'économie circulaire et de recyclage, l'augmentation de la part d'utilisation des matériaux recyclés dans les matériaux de construction est un enjeu incontournable. Compte tenu de leur origine et de leur nature, la maîtrise des propriétés intrinsèques des déchets et sous-produits minéraux est nécessaire. Leurs compatibilités avec les matrices formulées des matériaux de construction, notamment cimentaires, doivent être recherchées et prouvées dans la finalité d'une valorisation pérenne et à réelle valeur ajoutée, assurant même qualité et confort des constructions. On rappellera que tout ceci ne prend sens qu'à la condition de l'acceptabilité sociale.

Les déchets et sous-produits minéraux générés par les secteurs de l'industrie et du BTP représentent une sérieuse alternative pour le secteur de la construction puisqu'ils représentent un gisement de masse conséquent. Ces matériaux granulaires alternatifs sont encore loin d'être reconnus comme des ressources granulaires à part entière, d'une part à cause de leur statut «déchets» ancré dans les mentalités et du contexte d'essais normatifs peu favorables, voire parfois inexistant. Les questions de l'évolution de leurs propriétés dans le temps, de leurs impacts sur l'environnement et notamment de la durabilité des matériaux produits avec ces déchets sont centrales. On rappellera que la sortie implicite du statut du déchet crée des conditions plus favorables pour une massification de valorisation des matières premières recyclées. En effet, une substance ou un mélange de constituants (au sens des règlements REACH et CLP [1],[2]) issus d'une installation de production n'est pas considéré un déchet et ce alors même que son producteur a pu recourir à des déchets comme matières premières.

Le Liban subi une crise de gestion des déchets non dangereux depuis 2014. L'incinération est une des solutions envisagées. Une pression sociale est exercée pour garantir des moyens de recyclage des cendres d'incinération générés. Dans ce cadre, un industriel libanais du secteur du Génie Civil a financé cette thèse en cotutelle entre l'Université de Balamand au Liban et l'IMT Lille Douai en France. Dans ce travail doctoral, nous nous sommes intéressés spécifiquement aux agrégats de mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) appelés encore il y a quelques années « mâchefers d'incinération d'ordures ménagères » (ex-MIOM). Près de trois millions de tonnes sont produites chaque année en France et l'origine même des mâchefers en fait des ressources granulaires renouvelables. Les caractères hétérogène et évolutif, « marqueurs » des mâchefers, sont fondamentalement corrélés à l'influence du tri sélectif en amont, au procédé d'incinération, à la phase de maturation et au traitement post-incinération (exemple de l'enlèvement des particules métalliques ferreuses et non ferreuses). Ce caractère évolutif des mâchefers d'incinération doit pouvoir être mieux maîtrisé dans la perspective d'une valorisation pérenne à valeur ajoutée dans le secteur de la construction.



Les MIDND sont des matériaux granulaires qui ont été (sont) largement utilisés en techniques routières dans la plupart des pays Européens. En France, l'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 encadre son utilisation dans les constructions routières tout en spécifiant les exigences techniques et environnementales. Au Liban, la législation en la matière reste vierge. Cette thèse sera la première thèse réalisée dans ce domaine au Liban et les résultats influenceront sans doute les pouvoirs publics. Les nouveaux critères environnementaux en vigueur en France sont plus restrictifs. En plus, l'absence de différentes filières de valorisation ne permettent pas de valoriser au maximum les quantités importantes de matériaux produits annuellement. La piste de valorisation retenue dans ce travail concerne les matériaux cimentaires type mortier/béton, finalement encore très peu développés en France sur cette thématique. Certains pays européens voisins à l'instar des Pays-Bas ont déjà établi des directives qui encadrent le recyclage des mâchefers dans les matériaux cimentaires et plus précisément dans la confection des ouvrages en béton. C'est dans ce contexte que l'entreprise régionale des Hauts-de-France NEO-ECO DEVELOPPEMENT et le Département Génie Civil et Environnementale de l'IMT Lille Douai sont associés sur cette thématique dans le cadre d'une économie circulaire et répondant aux problématiques des gestionnaires/producteurs de mâchefers recherchant ardemment des solutions de valorisation des mâchefers à valeur ajoutée et selon un modèle économique pérenne. Pour atteindre ces objectifs, la compréhension des mécanismes physico-chimiques est nécessaire. Dans ce cadre le rapprochement avec l'équipe Matériaux du Génie Civil de l'université de Balamand reconnu pour ses compétences dans la physico-chimie des ciments a été primordial.

En interaction cimentaire, il est établi que les mâchefers d'incinération peuvent induire des pathologies dans les matrices cimentaires (gonflement, fissuration, etc.), responsables dans la plupart des cas d'une évolution défavorable de leur intégrité physique et de la baisse des propriétés mécaniques des matériaux. Les particules métalliques (aluminium, fer, etc.) présentes dans les MIDND ont été identifiées comme principales responsables des propriétés amoindries des matériaux cimentaires : la composition chimique des mâchefers et les réactions chimiques pouvant en découler, notamment interaction cimentaire, ont donc une influence prépondérante sur le potentiel de valorisation des MIDND. En sus du traitement classique en Installation de Maturation et d'Elaboration (IME), des procédés de traitement plus évolués (séparateurs à courant de Foucault dernière génération, etc.) doivent donc être appliqués sur les MIDND pour optimiser la récupération des métaux ferreux et non-ferreux, cette optimisation apparaissant comme essentielle dans le contexte de valorisation dans le domaine des matériaux cimentaires. L'entreprise NEO-ECO DEVELOPPEMENT, fournisseur des matériaux de l'étude, y travaille activement dans le cadre du développement de son activité sur cette thématique.

Dans le contexte de valorisation dans les mortiers/bétons, si la nécessité de concourir à une optimisation « du contenu chimique » des MIDND est essentielle, ce critère nécessaire va de pair avec la nécessité de recherche d'une base

cimentaire au plus compatible avec la carte d'identité chimique des MIDND afin de converger vers des propriétés techniques et de durabilités garanties et éprouvées avec les expérimentations.

Dans le présent travail, nous abordons l'étude de l'utilisation d'un ciment sulfoalumineux (noté CSA) en interaction mâchefer, constituant par là-même le côté novateur de cette recherche doctorale. Concernant les mâchefers retenus pour l'étude, ils proviennent de la plate-forme de recyclage RMN-PréFerNord localisée à Fretin en région Hauts-De-France en France près de Lille. Près de 150 000 à 180 000 tonnes de mâchefers sont traités sur cette plate-forme chaque année, ce qui en fait l'une des plus importantes en France et la plus importante située au nord de Paris considérant les tonnages. En sortie de plate-forme, dans le cadre de la collaboration NEO-ECO DEVELOPPEMENT/ IMT Lille Douai sur la thématique « mâchefer » et « valorisation multi-filières », les mâchefers ont subi des procédés de traitements spécifiques afin de mieux les épurer des particules ferreuses, non ferreuses et indésirables. Il en découle pour l'étude la considération de sables de mâchefers de fraction 0/2 mm issus des procédés mélioratifs.

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est d'évaluer l'apport de l'utilisation d'un ciment sulfoalumineux en interaction mâchefer dans une matrice cimentaire, avec pour référentiel témoin la base standard ciment Portland (noté OPC). Spécifiquement, il sera question de façon centrale de :

- étudier expérimentalement et analyser l'impact de l'incorporation de sables de mâchefers épurés sur l'hydratation et les propriétés/performances physico-mécaniques et environnementales de mortiers OPC et CSA ;
- étudier expérimentalement dans une première approche la durabilité des mortiers OPC et CSA en interaction mâchefer sous lixiviation par eau pure et par attaque sulfatique.

Le présent mémoire de thèse s'articule autour de quatre chapitres en plus de l'introduction générale et de la conclusion générale.

Le **premier chapitre** présente en premier lieu une synthèse générale sur les mâchefers d'incinération, de leur origine aux différentes filières de valorisation potentielles (chiffres-clés, méthodes de traitements spécifiques, contexte réglementaire, caractéristiques standards des granulats MIDND). Une seconde partie traite de l'interaction granulats MIDND/base cimentaire et explicite les différentes pathologies pouvant être rencontrées en interaction cimentaire. La dernière partie du chapitre est consacrée à l'hydratation et la microstructure des pâtes de ciment Portland (OPC) et ciment sulfoalumineux (CSA).

Le **deuxième chapitre** présente dans sa première partie le mâchefer de l'étude, de sa provenance et à son élaboration améliorée : un focus est fait sur la partie « élaboration du mâchefer » permettant de passer d'un mâchefer 0/20 mm à un mâchefer 0/2 mm en sortie de laboratoire semi-industriel. La seconde partie du

chapitre explicite les caractéristiques physiques, chimiques, minéralogiques et environnementales des sables de mâchefers 0/2 mm.

Le **troisième chapitre** a pour objectif d'étudier l'influence de l'incorporation des sables de mâchefers élaborés dans les matrices cimentaires de type mortier, respectivement avec ciment Portland (OPC) et ciment sulfoalumineux (CSA). Cette influence est évaluée à travers des essais de calorimétrie isotherme, des essais de performances mécaniques des mortiers ainsi que l'analyse du réseau poreux. La caractérisation environnementale des mortiers OPC et CSA est présentée. La dernière section du chapitre traite en perspective l'effet d'une adjuvantation des mortiers OPC et CSA.

Le **quatrième chapitre** porte sur la durabilité des mortiers OPC et CSA sous lixiviation par eau pure et par attaque sulfatique. Dans une première partie, les mécanismes mis en jeu lors des lixiviations ainsi que l'influence de la microstructure sont rappelés. La deuxième partie du chapitre explicite les résultats expérimentaux correspondant à la dégradation des mortiers OPC et CSA.

# **1 CHAPITRE 1 - ETAT DE L'ART SUR LES MACHEEFERS D'INCINERATION : SYNTHESE ET FOCUS EN INTERACTION CIMENTAIRE**

## **1.1 INTRODUCTION**

Dans la première partie de ce chapitre I, une synthèse générale et précise sur les mâchefers d'incinération est présentée, de leur origine aux différentes filières de valorisation potentielles, tout en explicitant particulièrement :

- les chiffres-clés ;
- les méthodes de traitements spécifiques en sortie de four d'incinération et plus en aval dans le cadre d'une valorisation ;
- le contexte réglementaire régissant l'utilisation des MIDND principalement dans le domaine de la construction ;
- les caractéristiques standards des granulats MIDND (physique, chimique, minéralogique et environnemental).

La seconde partie du chapitre I traite de l'interaction granulats MIDND/base cimentaire et explicite les différentes pathologies pouvant être rencontrées en interaction cimentaire. De façon complémentaire et en lien direct avec la finalité des développements expérimentaux du travail de recherche doctoral présentée en introduction, la dernière partie du chapitre I est consacrée à l'hydratation et la microstructure des pâtes de ciment Portland (OPC) et ciment sulfoalumineux (CSA).

## **1.2 Les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) : de leur genèse aux filières de valorisation**

### **1.2.1 Origine, chiffres-clés et spécificité de la matière première secondaire**

L'incinération est un mode de traitement des déchets non dangereux qui consiste à les brûler à haute température. L'incinération permet la réduction du volume (90%) et du poids (70%) des déchets entrants[3][4]. Ce mode de traitement conduit à :

- une minéralisation de ces déchets avec la production de MIDND (Mâchefers d'Incinération de déchets non dangereux) ;

- une concentration des principaux polluants, présents dans les déchets entrants ou issus de la combustion, dans les REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères) ;
- une valorisation énergétique sous forme de chaleur et/ou d'électricité ;
- au traitement des déchets non sélectionnés contrairement à d'autres modes de valorisation (tri, compostage, etc.). Des refus de tri peuvent cependant être incinérés.

Une usine d'incinération d'ordures ménagères se compose d'une fosse de réception des déchets, d'un four-chaudière (récupération de vapeur pour la valorisation énergétique des déchets sous forme de chaleur et/ou d'électricité), d'une unité de traitement des fumées, d'une unité d'entreposage des REFIOM (déchets dangereux) avant évacuation et d'une unité d'entreposage des MIDND (déchets non dangereux) avant évacuation. La température au cœur du foyer est supérieure à 850°C sans qu'il soit possible de la connaître directement (l'étude minéralogique des MIDND permet d'y accéder). Elle varie selon le fonctionnement du four, sa charge et le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) des ordures. La figure 1-1 illustre le principe de fonctionnement d'une ligne d'incinération[5].

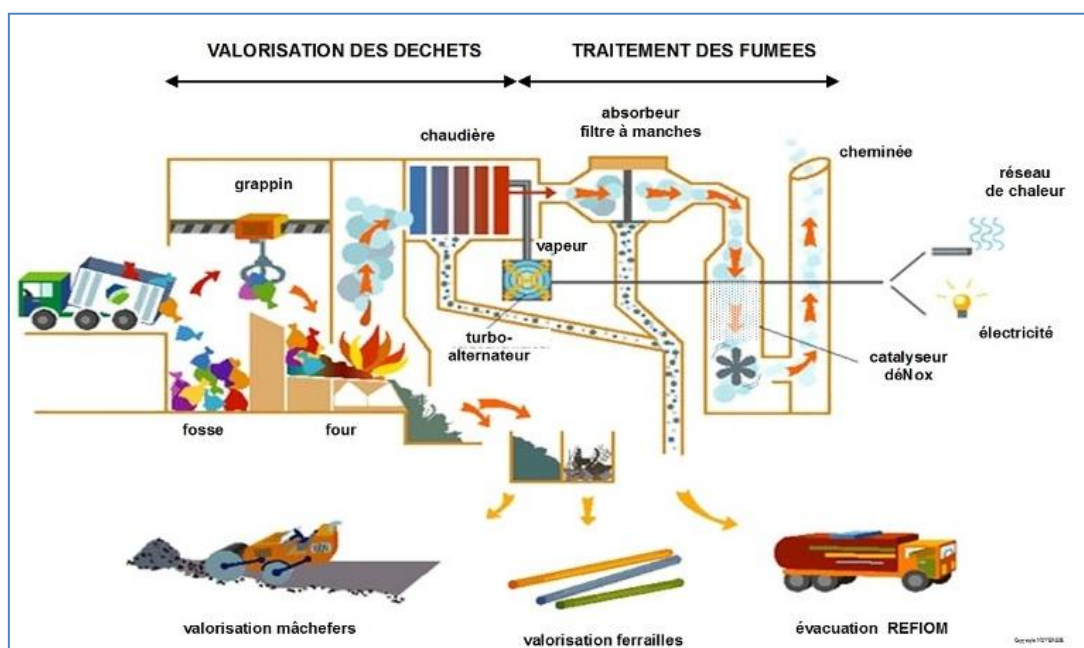


Figure 1-1. Principe de fonctionnement d'une ligne d'incinération SITRU [5]

Les MIDND sont des résidus solides, dits « scories », récupérés en fin combustion dans des fours d'usine d'incinération, issus de la fraction collectée des ordures ménagères et en général plus ou moins mélangée à d'autres déchets issus des entreprises, commerces et administrations. Les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) proviennent des Unités d'Incinération de Déchets non Dangereux (UIDND) ; certaines d'entre elles sont des Centres de Valorisation Énergétique (CVE)[6][7].

Chaque année, près de 3 millions de tonnes de mâchefers sont produites par les 126 installations françaises de traitement thermique de déchets non dangereux qui traitent plus de 14 millions de tonnes de déchets[6]. Les MIDND représentent 20% des déchets incinérés en poids et 10% en volume. Deux millions de tonnes de graves de mâchefers sont recyclées chaque année après une phase de maturation et de préparation spécifique dans les 75 Installations de Maturation et d'Elaboration (IME) présentes en France en 2016[6].

La figure 1-2 illustre les trois étapes de la genèse d'un mâchefer élaboré, de l'incinération des déchets non dangereux à l'obtention de mâchefers élaborés issus d'IME.



*Figure 1-2. De l'incinération au mâchefer élaboré [8]*

Plusieurs paramètres majeurs influent sur les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des MIDND : provenance/composition variable et tri sélectif des ordures ménagères en amont, choix du type d'incinérateur (technologie du four), paramètres de conduite (temps de séjour, excès d'air, etc.), mode de refroidissement, processus de maturation et type de séparateurs magnétiques utilisés [9][10][11].

En sortie de four, les MIDND sont généralement refroidis à l'eau ; ils contiennent 15 à 25 % d'eau et 6 à 10% de métaux récupérables, métaux ferreux (MF) de l'ordre de 6-9 % et métaux non ferreux (MNF) de l'ordre de 0.5- 2%. Les MIDND sont des matériaux alcalins ; leur composition chimique est principalement minérale (silice-calcium-alumine), avec la présence de sels chlorures et sulfates, d'imbrûlés et de métaux lourds. La figure 1-3 explicite la composition globale d'une grave de mâchefer élaboré. La figure 1-4 illustre différentes fractions granulométriques de mâchefer [12].

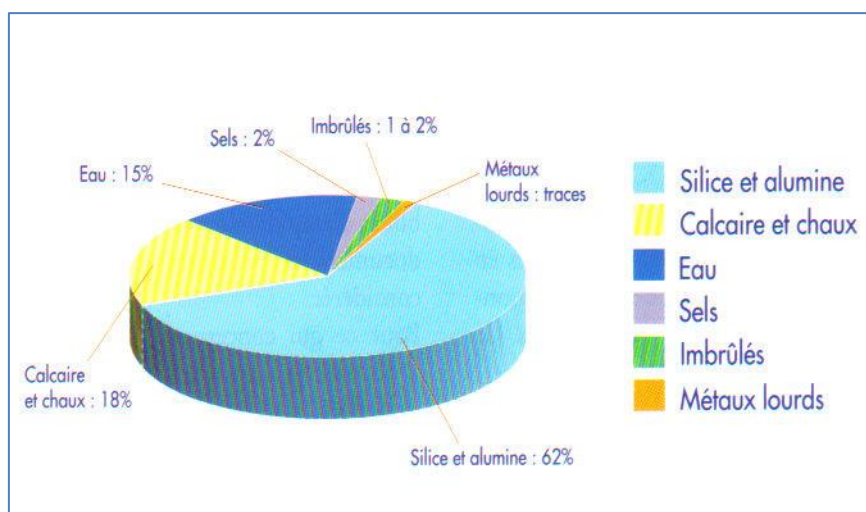


Figure 1-3. Composition globale d'une grave de mâchefer en sortie d'IME [13]



Figure 1-4. Différentes fractions granulométriques d'un mâchefer [12]

### 1.2.2 Opérations de préparation et d'élaboration des mâchefers

Avant leur sortie de l'usine d'incinération, les MIDND bruts peuvent subir un certain nombre d'opérations d'homogénéisation. Ces opérations seront plus poussées ensuite dans des Installation de Maturation et en Installation de Maturation et d'Elaboration (IME)[7]. Les opérations pouvant être réalisées sur les MIDND dès leur sortie de four sont le criblage (opération permettant de débarrasser les MIDND des déchets les plus volumineux, notamment des déchets métalliques, et de briser d'éventuels blocs MIDND-déchets métalliques creux), le retrait des métaux ferreux par over-band et le retrait des métaux non-ferreux par machine séparatrice à courant de Foucault [14]. Les métaux séparés sont dirigés vers des filières de valorisation « matière », quel que soit le devenir envisagé pour les MIDND. Ces derniers peuvent être entreposés momentanément avant leur envoi vers une IME (connexe à l'installation soit externe au site de l'unité de traitement thermique) ou un centre de stockage de déchets non dangereux (ou ISDND).

Les IME récupèrent les mâchefers issus des unités de traitement thermique pour les transformer en graves dans l'objectif de les recycler principalement en technique routière. L'opération d'élaboration repose sur une combinaison de traitements physiques et de traitements physico-chimiques avec pour objectif de produire un matériau granulaire alternatif à partir de mâchefers [15]. Les opérations qui sont le plus souvent réalisées sur les IME sont la maturation, le criblage, les opérations de concassage, l'extraction des imbrulés de grandes tailles et l'extraction des métaux ferreux (MF) et des métaux non-ferreux (MNF). L'élaboration a lieu au cours de la maturation ou après.

### *1.2.2.1 Phase de maturation*

Au cours de la maturation des mâchefers à l'air libre, un ensemble de réactions physico-chimiques ont lieu et reposent essentiellement sur une carbonatation de la chaux par le dioxyde de carbone atmosphérique, ainsi qu'une minéralisation des composés chimiques instables en sortie de l'incinération. Ces mécanismes de maturation conduisent à une diminution du potentiel d'hydrogène (pH) du mâchefer, ce qui a pour effet de réduire son potentiel polluant en rendant insolubles les hydroxydes de la plus grande partie des métaux lourds. Ils permettent également d'assurer une stabilité des caractéristiques géotechniques et environnementales des mâchefers en fin de maturation[16],[17]. Plus finement, diverses études ont permis de mieux comprendre ce processus physico-chimique [18], [19],[20], [21],. En sus du phénomène de lessivage des chlorures suite à la dissolution des sels (NaCl, KCl), la trempe des MIDND en sortie de four a pour effet la dissolution de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui constitue une réaction majeure de la phase de maturation. L'hydratation de la chaux CaO lors de la trempe est fortement exothermique. La dissolution de la portlandite libère du calcium et des ions  $\text{OH}^-$  conduisant à des pH très alcalins ( $> 12$ ) favorisant la diffusion du  $\text{CO}_2$  atmosphérique dans l'eau d'hydratation des MIDND sous-forme  $\text{CO}_3^{2-}$ , entraînant la précipitation de carbonates et notamment de la calcite  $\text{CaCO}_3$ . La dissolution de  $\text{CO}_2$  dans l'eau se traduit par une neutralisation progressive des ions  $\text{OH}^-$ . La baisse de pH induite par la carbonatation et la diminution des quantités de calcium libéré par la portlandite favorise la solubilisation du gypse  $\text{CaSO}_4$  et le lessivage des sulfates. La baisse du pH conduit également à la diminution de la solubilité d'un certain nombre de métaux amphotères (notamment Pb et Cr) qui précipitent sous forme d'hydroxydes. Des métaux (Pb, Zn) peuvent aussi se trouver inclus dans la calcite néoformée.

La figure 1-5 explicite la durée de maturation moyenne des mâchefers. La durée moyenne de maturation pour obtenir des mâchefers conformes aux analyses réglementaires est de 3 mois.



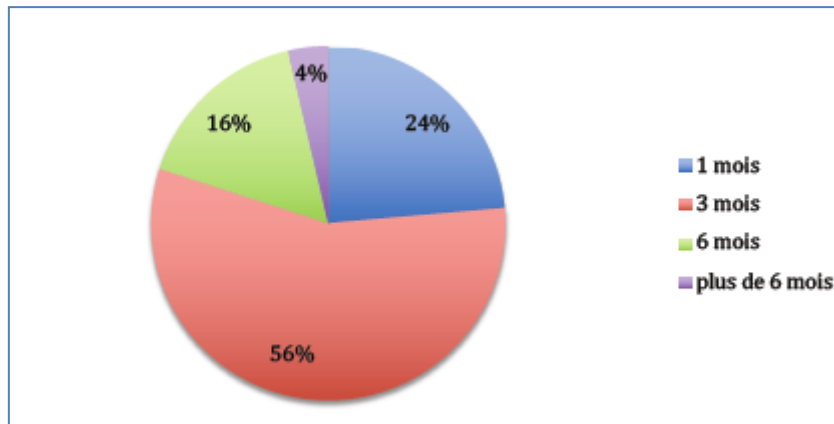


Figure 1-5. Durée moyenne de maturation[6]

### 1.2.2.2 Phase d'élaboration (« MIDND élaborés »)

Les opérations d'homogénéisation et de criblage réalisées sur les IME sont plus poussées que celles réalisées en sortie de four. Toutefois, elles ne se limitent pas forcément au criblage et au déferailage. Aussi, l'arrêté du 18/11/2011 [22] indique que « la phase d'élaboration au sein de l'IME comprend a minima un tri permettant d'extraire les matières indésirables dans le matériau routier, en particulier les métaux et les imbrûlés de grande taille ».

Pour être homogène du point de vue terminologique, on dira que les matériaux issus d'une IME sont des « MIDND élaborés ». Les opérations visant à améliorer l'homogénéité et la qualité des MIDND en vue de leur utilisation en technique routière (principale filière de valorisation) sont :

- le criblage ou scalpage, éventuellement complété par un concassage, en vue de faire rentrer le matériau dans un fuseau granulométrique de grave non traitée ;
- le retrait des métaux ferreux par over-band ;
- le retrait des métaux non-ferreux par machine à courant de Foucault ;
- le retrait des imbrûlés résiduels par soufflage (papiers, cartons et plastiques).

Ces opérations peuvent être réalisées une ou plusieurs fois pour améliorer le résultat final et être conduites sur différentes fractions granulométriques des MIDND. Les matériaux extraits rejoignent des filières de valorisation matière. La figure 1-6 présente le synoptique de production de mâchefers élaborés.

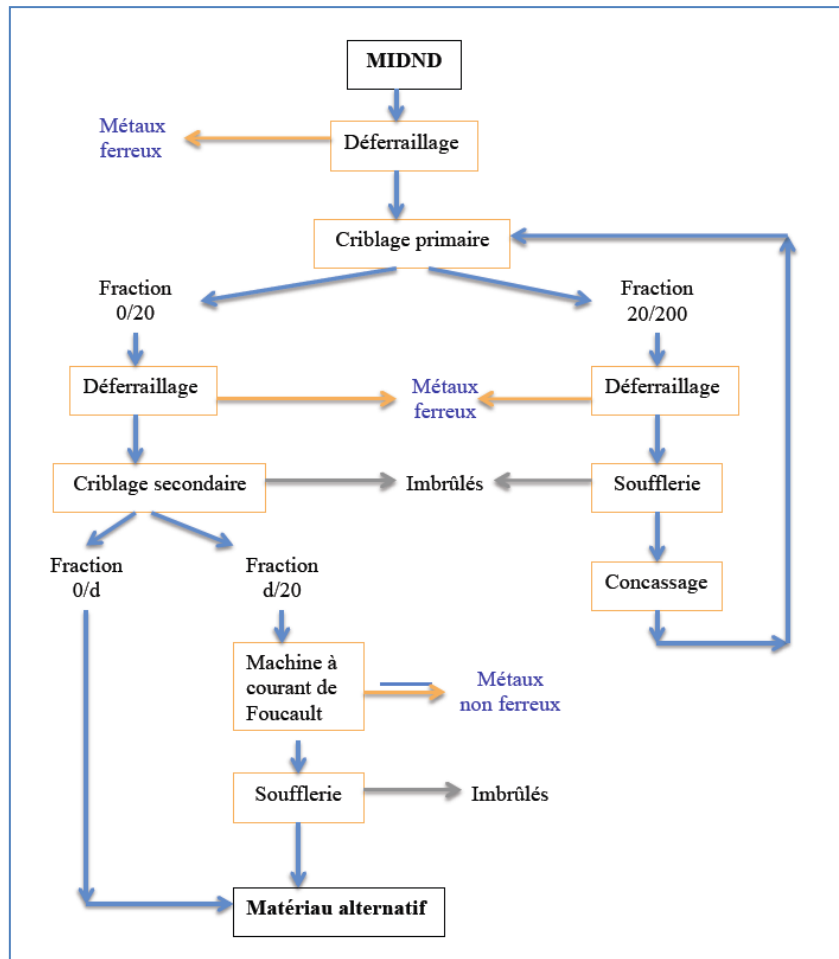


Figure 1-6. Synoptique de production de MIDND élaborés [23]

A la sortie de l'IME, la grave de mâchefer est un matériau alternatif classé F61 selon la norme AFNOR « Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routière » [24]. Une fois les opérations d'élaboration terminées, les graves de mâchefer sont analysées afin de déterminer leur conformité à la réglementation [22]. Les graves de mâchefer conformes sont destinées à être recyclées, tandis que les mâchefers non conformes doivent être stockés en installations de stockage.

Au sein d'une IME, après maturation, les MIDND élaborés doivent vérifier les critères de recyclage liés notamment à leur usage routier, à leur comportement à la lixiviation et à leur teneur intrinsèque en éléments polluants. Les résultats des essais de lixiviation et d'analyse du contenu total doivent être conformes aux paramètres et seuils introduits par l'arrêté du 18/11/2011 [22]. Les MIDND élaborés doivent remplir au minimum les conditions des usages routiers de type 1 ou 2 définis par l'arrêté. L'appartenance des MIDND élaborés à ces types d'usage est déterminée par des analyses périodiques au stade de leur production. Les MIDND élaborés ne répondant pas aux seuils de ces usages routiers de type 1 ou 2 doivent rejoindre directement une Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND). L'arrêté du 18/11/2011 fixe la durée de stockage en IME à

trois ans maximum. Passé ce délai, les lots de MIDND élaborés doivent être évacués vers une ISDND.

### *1.2.2.3 Traitements complémentaires des MIDND en sortie d'IME*

En sus des opérations classiques effectuées en IME, les mâchefers peuvent subir d'autres opérations de préparation pour améliorer leur qualité :

- Préparation de plusieurs granulométries ;
- Traitement aux liants hydrauliques ;
- Autres étapes ponctuellement en fonction des besoins et des stocks à gérer.

Concernant le traitement éventuel des MIDND par ajout de liants hydrauliques, l'arrêté du 18/11/2011 précise que la grave de mâchefer doit faire l'objet d'une caractérisation environnementale, de même que le mélange doit faire l'objet d'études de traitement pour notamment vérifier ses performances mécaniques.

Il convient de rappeler qu'encore assez peu de résultats scientifiques ont été diffusés au sujet de la compatibilité et des interactions physico-chimiques entre les mâchefers (en prenant en compte leur variabilité propre) et différents ciments potentiellement utilisables. La question de la performance globale et de la durabilité des matériaux formulés dans l'environnement fonctionnel gouverne les recherches sur le sujet.

Certains auteurs soulignent que compte tenu de la complexité de la physico-chimie des MIDND et de leur diversité à l'échelle nationale, on ne peut aujourd'hui donner de règle universelle en matière de traitement aux liants pour ce matériau. Pourtant, le guide du SETRA d'octobre 2012 [25] précise que les matériaux routiers traités aux liants hydrauliques utilisant de la grave de mâchefer « bénéficient d'une large expérience depuis une vingtaine d'années ». Ainsi, les mâchefers élaborés entrant dans la composition de la grave de mâchefer traitée, doivent respecter les valeurs limites environnementales de l'annexe 1 du guide SETRA 2012. Par contre, il n'y a pas besoin de vérifier que la grave de mâchefer traitée respecte ces valeurs limites s'il s'agit d'un traitement avec un liant hydraulique routier ou hydrocarboné. Dans le cas contraire, le matériau traité doit faire l'objet d'une évaluation environnementale conforme au guide général du SETRA sur l'acceptabilité des matériaux alternatifs de 2011[26].

### *1.2.2.4 Techniques de traitements avancés des granulats de mâchefers*

Dans la perspective d'une valorisation à plus forte valeur ajoutée des granulats de mâchefers dans le domaine de la construction et notamment dans le domaine des matériaux cimentaires (typiquement mortiers et bétons), des techniques de traitements plus avancées que celles communément rencontrées en IME doivent être utilisées. En effet, les techniques conventionnelles de traitement

des mâchefers ne sont pas adaptées pour la récupération des métaux ferreux et non-ferreux dans les fractions fines. Ces dernières années, de nouvelles technologies ont vu le jour pour améliorer la qualité minérale des MIDND et optimiser l'extraction des métaux ferreux et métaux non ferreux dans les fractions fines de mâchefers (< 6 mm).

Ces techniques plus avancées se regroupent en deux catégories : les procédés de séparation par voie sèche et les procédés de séparation par voie humide.

Les procédés de séparation par voie sèche sont des procédés de traitement où l'eau n'interagit pas dans le processus de séparation entre la fraction minérale et les matières indésirables . On retrouve dans cette catégorie les procédés Heros (Granova), Advanced Dry Recovery (ADR) Inashco mis en œuvre aux Pays-Bas [27][28].

Concernant les procédés par voie humide, l'eau joue un rôle essentiel dans les différentes étapes de la technique séparative de la fraction minérale, des particules métalliques et des sels solubles. On peut citer les procédés Indaver, Afval Energie Bedrijf (AEB), HVC-Dolman. Pour ces procédés, l'inconvénient majeur est l'utilisation d'eau (forte augmentation des volumes utilisés) et le traitement associé des effluents liquides [27].

Il existe encore d'autres techniques complémentaires qui permettent aussi d'optimiser le taux de récupération des particules non ferreuses dans les fractions fines des mâchefers d'incinération, telles les séparations par effet Magnus ou encore à courant de Foucault inversé [15][29].

Ces divers procédés de traitements ayant pour finalité une meilleure qualité de fraction minérale des MIDND et une récupération plus efficace des MF et MNF dans les fractions fines de mâchefers concourent à une valorisation à plus forte ajoutée des mâchefers, d'autant plus stratégique que les fractions fines < 6 mm des gisements MIDND représentent le plus souvent au moins 50% en masse d'un tonnage[25].

### **1.2.3 Cadres réglementaires**

Depuis plus d'une vingtaine d'années, un cadre réglementaire encadre la gestion des mâchefers au niveau national et européen.

#### ***1.2.3.1 Cadre réglementaire en France***

En France, plusieurs arrêtés concernant les mâchefers ont été successivement mis en place :

- L'arrêté ministériel du 25/01/91 [30] relatif aux installations d'incinération de résidus urbains qui a été abrogé depuis le 28 décembre 2005 par l'article 35 de l'arrêté ministériel du 20 septembre 2002.
- La circulaire DPPR/SEI/BPSIED n°94-IV-1 du 09/05/94 [31] relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains, avec le classement des mâchefers en sortie de fours d'incinération en trois catégories (fonction du potentiel polluant) :
  - ✓ les mâchefers de catégorie « V » à faible fraction lixiviable, pouvant, sous certaines conditions, être valorisés en techniques routières ;
  - ✓ les mâchefers de catégorie « M », dits « intermédiaires », pouvant faire l'objet d'une élimination en installations de stockage de déchets ménagers et assimilés ou l'objet d'une maturation pour une durée maximale de douze mois en vue d'atteindre la catégorie « V » ;
  - ✓ les mâchefers de catégorie « S » à forte fraction lixiviable, (dits de catégorie « S ») devant être éliminés dans les installations de stockage de déchets ménagers et assimilés.

Ce texte a été abrogé et remplacé par l'arrêté du 18 novembre 2011, applicable le 1<sup>er</sup> juillet 2012.

- L'arrêté ministériel du 20 septembre 2002 [32] relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux (DASRI) qui traite essentiellement de l'incinération mentionne les aspects de stockage, d'élimination, de traitement et de mesures réalisées sur les mâchefers ainsi que la traçabilité des déchets produits en fin d'incinération.
- L'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND).

Suite au Grenelle de l'Environnement, une révision des règles de valorisation des déchets en technique routière a été entreprise, et en particulier des mâchefers, avec pour finalité d'apporter des garanties d'acceptabilité environnementale en réponse aux objections des associations environnementales. La liste des paramètres et des seuils d'acceptabilité, le contrôle de conformité et les règles relatives à la traçabilité ont été modifiées. Par ailleurs, il n'est plus référence à des catégories de mâchefers sortant du four d'incinération, comme le faisait la circulaire de 1994 ; seuls ceux qui satisfont aux critères d'acceptabilité sont valorisables en technique routière, et obligatoirement après une phase de maturation. Il est distingué deux catégories :

- Usages routiers de type 1 (figure 1-7): usages d'au plus trois mètres de hauteur en sous-couche de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus.

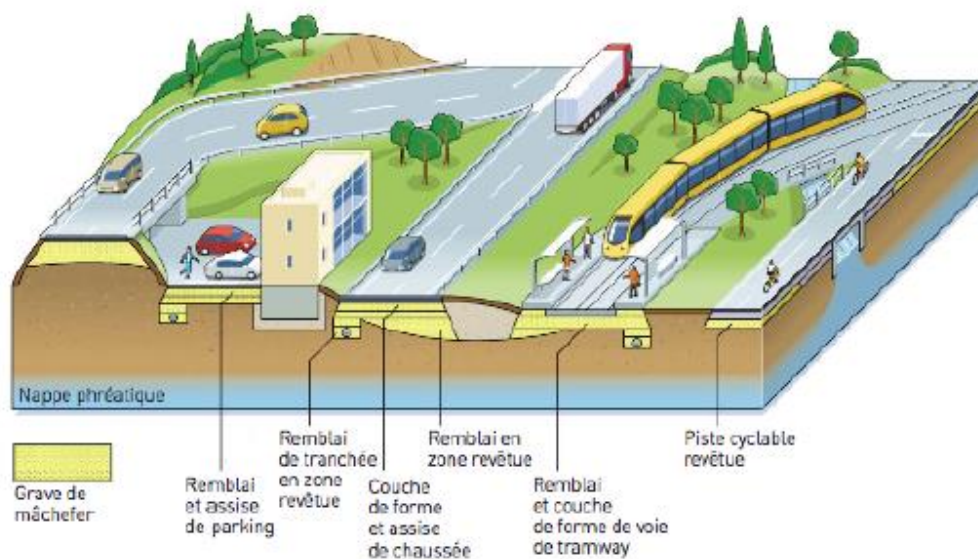


Figure 1-7. Recyclage de mâchefers en ouvrage à usage routier de type I [25]

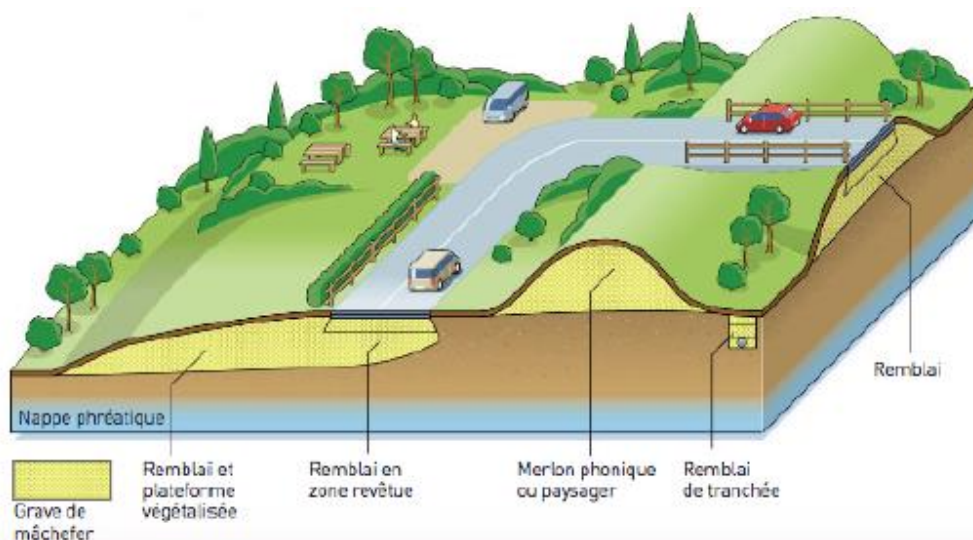


Figure 1-8. Recyclage de mâchefers en ouvrage à usage routier de type II [25]

- Usages routiers de type 2 (figure 1-8):
  - ✓ usages d'au plus six mètres de hauteur en remblai technique connexe à l'infrastructure routière ou en accotement, dès lors qu'il s'agit d'usages au sein d'ouvrages routiers recouverts ;
  - ✓ usages de plus de trois mètres et d'au plus six mètres de hauteur en sous-couche de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus.

### 1.2.3.2 Cadre réglementaire en Europe

Plusieurs directives ont été établies en Europe afin d'uniformiser le traitement des déchets et de leurs résidus dans les différents pays membres de l'Union Européenne. Chaque État traduit ces directives dans sa propre législation

ce qui peut laisser introduire un biais de comparaison : une certaine flexibilité de la part de chaque état membre apparaît dans la traduction des textes du fait d'un caractère très général des directives européennes ne traitant par ailleurs des mâchefers que de manière annexe [33]. Par conséquent, les mesures prises dans les différents pays européens sur la gestion et valorisation des mâchefers sont donc très différentes, rendant difficile la comparaison entre les différentes filières. La comparaison entre les différents pays est également rendue difficile du fait des variations des données concernant les taux de valorisation des mâchefers d'une étude à l'autre [28].

Selon les pays, le cadre réglementaire impose une interdiction de valoriser à une obligation de valoriser. A titre d'exemple au Pays-Bas, le gouvernement néerlandais et les unités de valorisation énergétique ont signé un accord (de type « Green Deal ») avec pour objectif une valorisation de 100% des mâchefers d'ici 2020 ainsi qu'une meilleure garantie de la qualité des mâchefers élaborés [28]. Des engagements mutuels gouvernement/producteur sont mis en place pour atteindre cet objectif : le gouvernement s'engage à lever les obstacles, à donner toutes les informations nécessaires afin de permettre la pleine élaboration du projet, et les producteurs s'engageant quant à eux à être responsables de leurs produits face aux clients utilisant les mâchefers élaborés dans les travaux de construction. Le projet doit contribuer à une durabilité économique à court et à long terme.

#### **1.2.4 Caractérisation des MIDND : aspects physiques-chimiques, minéralogiques et environnementales**

##### ***1.2.4.1 Caractérisation physico-chimique***

La composition élémentaire des MIDND dépend de la composition des ordures incinérées, de la volatilité des éléments, du processus d'incinération (type de four, conduite du four). Elle peut donc varier dans le temps pour un site de production donné, et dans l'espace, d'un site de production à un autre. La composition d'un lot de MIDND évoluera aussi en fonction de l'efficacité des opérations de retrait des métaux et des imbrûlés [33]. Un même MIDND selon qu'il sera brut ou qu'il aura été plus ou moins élaboré aura donc une composition élémentaire et des caractéristiques physico-chimiques différentes. Il s'avère donc essentiel de préciser systématiquement le degré de préparation des matériaux [10].

Le tableau 1.1 explicite la composition élémentaire moyenne d'un mâchefer selon les éléments majoritaires (> 10000 mg/kg), minoritaires (entre 1000 et 10000 mg/kg) et les éléments traces.

Tableau 1-1. Composition élémentaire moyenne d'un mâchefer[34][9][35]

Éléments majoritaires	Éléments minoritaires	Éléments traces	
O : oxygène	Mg : magnésium	Sn : étain	Co : cobalt
Si : silicium	Ti : titane	Sb : antimoine	Ce : cérium
Fe : fer	Cl : chlore	V : vanadium	Ag : argent
Ca : calcium	Mn : manganèse	Mo : molybdène	Hg : mercure
Al : aluminium	Ba : baryum	As : arsenic	B : bore
Na : sodium	Zn : zinc	Se : sélénium	Br : brome
K : potassium	Cu : cuivre	Sr : strontium	F : fluor
C : carbone	Pb : plomb	Ni : nickel	I : iode
	Cr : chrome		

Concernant les matières organiques, leur présence dans les mâchefers est liée à la nature des déchets introduits dans le four et aux conditions de fonctionnement du four (température, brassage, temps de séjour, aération). On observe ainsi souvent des imbrûlés dans les MIDND (papiers, cartons, fibres synthétiques, os, matières plastiques, caoutchouc, etc). Cette matière organique représente 0,5 à 5,5 % (exprimée en COT) et 1 à 6 % (exprimée en imbrûlés), de la masse sèche des MIDND, la solubilité du COT à l'issue de l'essai de lixiviation des MIDND s'étalant de 250 à 2000 mg/kg de matière sèche [36]. La circulaire du 9 Mai 1994 [31] demandait un taux d'imbrûlé inférieur à 5% pour les MIOM V et M et respectivement des seuils à 1500 mg/kg et 2000 mg/kg pour le COT. Le guide du Sétra d'octobre 2012 [25] précise que le taux d'imbrûlé est contrôlé par la mesure du COT ou la perte au feu.

La matière organique dans les MIDND [36] est composée majoritairement de cellulose (74 %), puis de lignine (20 %), le reste (6%) étant composé essentiellement (à 95 %) de substances extractibles à l'eau (substances humiques, acides carboxyliques, composés hydroxylés). Enfin, les substances extractibles par solvants organiques (soit 0,3 % du total) sont des alcanes, des stéroïdes (biodégradables), des acides gras saturés et des polluants plus persistants tels des phtalates, mais aussi des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés organochlorés : polychlorodibenzodioxines (PCDD – dites « dioxines »), polychlorodibenzofuranes (PCDF – dites « furanes »), chlorophénols (CP), chlorobenzènes (CB) et polychlorures biphényles (PCB).

#### 1.2.4.2 Caractérisation minéralogique

Les MIDND étant des matériaux complexes et instables à court et moyen termes, l'analyse minéralogique est indispensable à la compréhension de leur comportement, tant du point de vue de l'évolution de la solubilité des éléments qui les composent, que du point de vue de l'évolution de leurs propriétés mécaniques. Aussi, certaines substances peuvent en effet se trouver fixées dans



des espèces minérales plus ou moins stables. De plus, le développement de certains minéraux au sein des MIDND peut faire évoluer leurs propriétés physiques (gonflement, rigidification par exemple).

L'étude minéralogique des MIDND montre qu'ils sont constitués de trois types de minéraux [37], [16][38]:

- des minéraux « reliques », initialement présents dans les déchets incinérés et non modifiés par l'incinération.  
Les minéraux reliques sont des minéraux constitutifs de roches naturelles comme les feldspaths potassiques, certains pyroxènes, le quartz, la biotite; ils proviennent aussi pour une part importante de verre alimentaire n'ayant pas fondu, et enfin de métaux.
- des minéraux « de haute température » formés durant l'incinération à partir de la fusion d'une partie des déchets.  
Les minéraux de haute température sont principalement des silicates (olivine calcique, plagioclases, géhlénite, clinopyroxènes, pseudowollastonite) et des oxydes (hématite, magnétite, spinelle).
- des minéraux « de basse température » pouvant commencer à se former dès la sortie du four et/ou se développer plus ou moins rapidement durant le processus de maturation.  
Les minéraux de basse température sont essentiellement des carbonates (calcite, sidérite), des sulfates (anhydrite, ettringite), des chlorures (halite, sylvite), des oxydes de fer.

Les MIDND sont constitués d'une phase scoriacée et d'une phase vitreuse. La phase scoriacée, hétérogène et de faible densité, concentre les résidus d'incinération : débris métalliques, débris potentiels de verre alimentaire, granulats naturels, fragments non transformés par l'incinération. Elle contient aussi des minéraux de haute température comme en particulier des phases couramment rencontrées dans les ciments (alite, larnite, portlandite). Elle contient enfin des minéraux de basse température : sulfates (anhydrite) et carbonates (calcite, sidérite).

La phase vitreuse se forme à partir de la fusion de déchets et sa composition varie en fonction de la nature des déchets avec lesquels les débris de verre contenus dans les déchets sont mélangés. Les débris de verre atteignant leur point de fusion donneront par trempe du verre amorphe. Ceux qui auront le temps de cristalliser au cours de la phase refroidissement permettront la formation de minéraux de haute température au sein d'une phase vitreuse. Ces minéraux sont des aluminosilicates calciques ferrifères (olivine calcique, plagioclases, gehlenite, clinopyroxènes, pseudowollastonite). Ils présentent des formes dendritiques révélatrices d'un refroidissement rapide. Même si la plupart des études minéralogiques réalisées ont tenté d'évaluer l'abondance des différentes espèces observées, la variabilité et la complexité chimique des MIDND est telle que ces études sont encore insuffisamment nombreuses pour qu'il soit possible de fournir

des pourcentages d'abondance moyenne des différentes espèces recensées. On peut simplement dire que les principaux minéraux cristallisés présents dans les MIDND sont le quartz, les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, les chlorures, la portlandite, la calcite, l'anhydrite, ainsi que divers silicates.

Des éléments comme Al, Cu et Fe notamment sont présents à l'état métallique. Les principales espèces minérales identifiées par les études menées sur les MIDND sont présentées dans le tableau 1-2.

L'analyse minéralogique des MIDND révèle aussi dans certains cas [39][19][37][40] l'existence de quelques composés des ciments :  $C_2S$ ,  $C_3S$ . Ceux-ci sont toutefois présents en trop faible quantité pour jouer un rôle dans la prise hydraulique des MIDND.

Tableau 1-2. Composition minéralogique des mâchefers [34][35]

Famille	Espèce minérale	Formule chimique	Formation
Silicates	Alite	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	Au sein du four
	Clinopyroxène	$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$	
	Géhlénite/akermanite	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$	
	Larnite	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	
	Mullite	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	
	Olivine Ca	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_4$	
	Plagioclase	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	
	Pseudowollastonite	$\text{CaSiO}_3$	
	Quartz	$\text{SiO}_2$	
	Talc	$\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	
Oxydes	Corindon	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Au sein du four
	Hématite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
	Hercynite	$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	
	Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	
	Rutile	$\text{TiO}_2$	
	Spinelle	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	
	Wüstite	$\text{FeO}$	
	Zincite	$\text{ZnO}$	
Hydroxydes	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Trempe (sortie du four)
	Boehmite-Bayerite-Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	
	Goethite	$\text{FeO}(\text{OH})$	
Carbonates	Calcite	$\text{CaCO}_3$	Sortie du four
	Siderite	$\text{FeCO}_3$	
Chlorures	Halite	$\text{NaCl}$	
	Nantokite	$\text{CuCl}$	
	Sylvite	$\text{KCl}$	
Sulfates	Anhydrite	$\text{CaSO}_4$	Au sein du four
	Gypse	$\text{Ca}(\text{SO}_4)2\text{H}_2\text{O}$	Trempe
Phosphates	Apatite	$\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$	
Sulphures	Pyrrhotite	$\text{FeS}$	Au sein du four
Métaux	Aluminium métal	$\text{Al}^0$	Fragments résiduels
	Cuivre métal	$\text{Cu}^0$	Fragments résiduels
	Fer métal	$\text{Fe}^0$	
	Graphite	$\text{C}$	
Autres	Verres néoformés	$(\text{Si}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Al}, \pm \text{Fe})$	

### 1.2.4.3 Caractérisation physique-géotechnique

Le tableau 1-3 ci-dessous présente les principales caractéristiques géotechniques mesurées sur les graves de MIDND en France. Nous pouvons noter que les graves de MIDND sont des matériaux anguleux (frottants)[41] de part leur composition (particules scoriacées à texture granuleuse), ce qui leur confère une bonne portance et traficabilité. Aussi, la collecte du verre lors du tri sélectif induit une diminution du taux de verre en entrée d'incinérateur pouvant impacter les performances mécaniques en termes de résistance aux chocs et à l'usure [41][42].

Tableau 1-3. Caractéristiques géotechniques des graves de mâchefers [43]

Granularité		<b>0/20 mm ; 0/31,5 mm</b>	
Teneur en fines (passant à 0,08 mm)		4 à 12 % *	
Passant à 2 mm		20 à 50 %	
Propreté	Equivalent de sable (ES)	<b>30 à 55 ***</b>	
	Valeur de Bleu de méthylène (VBS)	<b>0,01 à 0,04 *</b>	
Résistance mécanique	Coefficient Los Angeles (LA)	35 à 50 **	
	Coefficient micro-Deval (MDE)	15 à 45 **	
Masse volumique apparente sèche ( $\rho_s$ )		1 à 1,2 t/m <sup>3</sup>	
Compactage Proctor		Normal	Modifié
	Teneur en eau à l'optimum (Wop)	<b>15 à 22 %</b>	<b>9 à 17 %</b>
	Masse volumique apparente sèche à l'optimum	<b>1,4 à 1,8 t/m<sup>3</sup></b>	<b>1,6 à 1,95 t/m<sup>3</sup></b>
	Indice portant immédiat (IPI)	<b>20 à 60</b>	-
	Indice CBR immédiat à l'optimum	<b>19 à 30</b>	30 à 120
	Indice CBR immédiat à l'optimum + 2%	10 à 18	10 à 28
	Indice CBR après immersion (4 jours)	22 à 30	30 à 110

\* Selon le GTR, une VBS inférieure à 0,1 (gramme de bleu pour 100 grammes de sol), associée à une teneur en fines inférieure à 12 %, devrait conduire à considérer que les MIDND sont assimilables à un sol insensible à l'eau. Or, les observations de chantier et l'examen des courbes d'indices portants (CBR, IPI) montrent que les graves de MIDND sont sensibles à l'excès d'eau [44].

\*\* La forte variabilité des coefficients peut s'expliquer par la plus ou moins forte teneur en éléments durs dans les graves de MIDND (verre de bouteille en particulier), mais elle s'explique aussi en grande partie par la variabilité de l'intensité du lavage auquel aura été soumis l'échantillon avant l'essai (intensité d'agitation des tamis, intensité du jet d'eau, durée), qui peut ne laisser subsister dans l'échantillon que les éléments les plus durs. Les protocoles des essais LA et MDE peuvent être interprétés de façon très variables sur ce point, ce qui induit un biais.

\*\*\* Selon Auriol et al. [1999] [45], la présence en grande quantité de particules scoriacées de densité apparente inférieure à 1 (par emprisonnement de bulles d'air) peut fausser les résultats de la mesure de propreté par l'équivalent de sable.

Concernant la portance des graves de MIDND, celle-ci peut être très bonne dans les bonnes conditions de teneur en eau. Plusieurs observations de chantier ont montré qu'après une chute de portance liée à des précipitations, les graves de MIDND récupéraient leurs caractéristiques de portance.

Enfin, il est notable d'observer généralement une augmentation sensible de la rigidité avec le temps. Sans que la cinétique de rigidification soit comparable à celle d'une grave-ciment, les graves de mâchefers apparaissent néanmoins significativement différents des GNT classiques [46]. L'ensemble des réactions physico-chimiques permettant d'expliquer ce comportement est encore mal maîtrisé.

#### *1.2.4.4 Caractérisation environnementale*

Le potentiel polluant des mâchefers d'incinération est un critère discriminant pour statuer sur son utilisation ainsi que sur sa mise en stockage dans les sites appropriés. Dans un contexte volontaire de limiter l'impact sur l'environnement, les réglementations sur la caractérisation environnementale des MIDND ont évolué dans plusieurs pays et diffère d'un pays à l'autre[35]. Chaque pays a défini un cadre réglementaire et législatif sur la gestion des mâchefers dans l'optique d'identifier les matériaux valorisables et ceux non valorisables.

En France, pour évaluer les caractéristiques environnementales des mâchefers élaborés par une valorisation en technique routière, l'arrêté du 18 novembre 2011 requiert l'essai de lixiviation issu de la norme NF EN 12457-2, appliquée sur un échantillon représentatif du lot à caractériser. Cette norme permet leur caractérisation par un essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).

Les tableaux 1-4 et 1-5 ci-dessous donnent les valeurs limites (métaux lourds et polluants organiques) à respecter pour les deux usages routiers de graves de mâchefers possibles dits de type 1 et de type 2 selon l'annexe de l'arrêté de novembre 2011.

En phase d'entreposage mais aussi en place, il est bien connu que les MIDND ont un caractère évolutif sur le plan mécanique et environnemental (impact sur le potentiel lixiviable) notamment du fait de réactions physico-chimiques internes. Trois stades peuvent se distinguer pour décrire les caractéristiques environnementales :

- le stade du matériau frais (MIDND bruts) ;
- le stade du matériau mûri (dits usuellement « mûré »), prêt à être utilisé (MIDND élaborés) ;
- le stade du matériau en place dans lequel on ne distinguera pas de sous-phases malgré l'évolution probable du matériau sur plusieurs années (impact du vieillissement).

Tableau 1-4. Valeurs limites à respecter concernant les éléments chimiques pour les usages routiers du guide SETRA [25]

Paramètre	Valeur limite à respecter exprimée en mg/kg de matière sèche	
	V1 Usages routiers de type 1 ou scénario revêtu	V2 Usages routiers de type 2 ou scénario recouvert
Comportement à la lixiviation		
Arsenic		0.6
Baryum	56	28
Cadmium		0.05
Chrome total	2	1
Cuivre		50
Mercure		0.01
Molybdène	5.6	2.8
Nickel		0.5
Plomb	1.6	1
Antimoine	0.7	0.6
Sélénium		0.1
Zinc		50
Fluorures	60	30
Chlorures*	10000	5000
Sulfates*	10000	5000
Fraction solubles*	20000	10000

(\*) Concernant les chlorures, les sulfates et la fraction soluble, il convient pour être acceptable de respecter soit les valeurs associées aux chlorures et aux sulfates, soit les valeurs associées à la fraction soluble.

Tableau 1-5. Valeurs limites à respecter concernant les polluants organiques pour les usages routiers du guide SETRA [25]

Paramètre	Valeur limite à respecter	
	V1 Usages routiers de type 1 ou scénario revêtu	V2 Usages routiers de type 2 ou scénario recouvert
Teneur intrinsèque en éléments polluants		
COT (carbone organique total)	30 g/kg de matière sèche	
BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)	6 mg/kg de matière sèche	
PCB (polychlorobiphényles 7 congénères : 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180)	1 mg/kg de matière sèche	
Hydrocarbures (C10 à C40)	500 mg/kg de matière sèche	
HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)	50 mg/kg de matière sèche	
Dioxines et furannes	10 ng I-TEQ <sub>OMS 2005</sub> /kg de matière sèche	

Calcul de l'I-TEQ avec une concentration égale à zéro pour tout congénère de concentration inférieure à la limite de quantification (LQ)

La description temporelle des caractéristiques environnementales des MIDND à différents moments, ramène au processus de maturation (et aux facteurs qui déterminent ces réactions). Aussi, les conditions réelles rencontrées par les mâchefers une fois incorporés dans la structure routière sont aujourd'hui a priori insuffisamment connues pour expliquer leur évolution en place. Ces conditions in-situ peuvent aussi être différentes d'une application à une autre en fonction de l'infiltration des eaux de pluie, des teneurs en eau dans la chaussée, de la température, etc.

Dans le cas des graves de MIDND, il convient de rappeler que si la question des risques pour la ressource en eau au se pose, celle pour l'air au niveau des scénarios d'entreposage et de chantier mérite tout autant d'être posée et évaluée dans la finalité d'assurer un cadre environnemental maîtrisé.

## **1.2.5 Filières de valorisation des MIDND**

### ***1.2.5.1 Valorisation en technique routière***

La valorisation en technique routière est la voie principale dans le recyclage de la grave de mâchefers depuis des dizaines d'années et a pour avantage un écoulement en masse. La bonne caractéristique de portance des graves de mâchefers (anguleux) leur confère un atout technique certain. Les mâchefers élaborés sont valorisables dans plusieurs types de constructions : en remblai et en couche de forme. Pour n'importe quelle utilisation, les contacts entre les mâchefers élaborés et les eaux météoriques devront être limités afin d'éviter une lixiviation des polluants et de diminuer leur portance. L'arrêté du 18 novembre 2011 explicite plusieurs options de valorisation des mâchefers en technique routière :

- en remblais avec des applications différentes selon le type de MIDND (1 ou 2) ;
- en couche de formes pour les types 1 et 2 ;
- en couches d'assises pour le type 1 uniquement.

En Europe, chaque pays ayant sa propre réglementation, les valorisations des mâchefers élaborés sont différentes. Ils sont utilisés principalement en travaux routiers, travaux de génie-civil et utilisés comme matériel pour la construction de site d'enfouissement. Ils sont parfois utilisés dans des digues comme aux Pays-Bas et au Danemark. Au Danemark, les mâchefers sont également utilisés comme granulats de sous base pour les bâtiments industriels, les petites routes, des parkings, des digues et des voies d'accélération des autoroutes.

Il ressort du tableau 1.6 que la construction routière est la principale voie de valorisation des mâchefers d'incinération en Europe. Les MIDND sont aussi utilisés

dans la confection des bétons comme des granulats en substitution partielle ou totale de ceux naturels. Compte tenu de leurs compositions physico-chimiques, minéralogiques et géotechniques, les mâchefers d'incinération pourraient potentiellement être recyclés dans plusieurs autres applications (ciment, céramique, biogaz) sous réserve d'études spécifiques probantes.

*Tableau 1-6. Voies de recyclage des mâchefers en Europe[35], [47]*

Pays	Voies de valorisation des mâchefers d'Incinération de déchets non dangereux
Autriche	Pas de recyclage, excepté dans les décharges comme matériaux.
Belgique	Granulats dans les constructions routières et les produits bétons.
Danemark	Sous-couche de chaussées et digues, structures marines (barrages, ports), matériel de construction pour les parkings
France	80% dans les constructions routières.
Allemagne	Sous-couche de chaussées, revêtements de chaussées dans les décharges.
Italie	Constructions routières, construction des centres d'enfouissement.
Pays-Bas	Sous-couche de chaussées et digues, barrières anti bruits, ouvrages en bétons.
Portugal	Constructions routières, revêtements des sites de décharges (couches de chaussées).
Espagne	Constructions routières, revêtements des sites de décharges (couches de chaussées).
Suède	Matériaux de revêtements dans les décharges.
Royaume Uni	55% recyclé dans la construction routière en 2011.

### *1.2.5.2 Valorisation dans les matériaux cimentaires*

Trois axes sont étudiés ou pratiqués :

- l'introduction des MIDND dans le cru de cimenterie,
- l'introduction comme constituant secondaire dans les ciments permettant la production d'un ciment composé,
- l'utilisation comme granulats pour béton ou coulis.

En France, les cimentiers ont élaboré une charte précisant les limites d'acceptabilité à l'entrée de l'usine des déchets ajoutés directement au cru. Ces conditions restent très générales et comportent une teneur minimale en éléments majeurs constitutifs du cru, des restrictions sur les teneurs en métaux lourds et une teneur limite en hydrocarbures totaux. Cependant, en pratique, chaque cimenterie possède des contraintes internes spécifiques à son installation, son approvisionnement et son mode de fonctionnement. Ces contraintes peuvent porter sur des caractéristiques physiques (teneur en eau, granulométrie,...) et chimiques. En France, l'industrie cimentière est plutôt réticente à la valorisation



des MIDND dans le cru des cimenteries en raison principalement de la grande variabilité de la composition chimique des MIDND et de la présence de certains polluants comme les métaux lourds, le chlore, les alcalins ou les imbrûlés susceptibles de dégrader la qualité du clinker.

Cette pratique est pourtant envisagée dans d'autres pays et même autorisée en Italie et au Japon où des industriels ont mis au point une technologie spécifique permettant l'incorporation de MIDND dans le cru de cimenterie.

Plusieurs études traitent de la valorisation des MIDND comme constituant secondaire d'un ciment et montrent que les mâchefers ne développent qu'un faible pouvoir pouzzolanique. Par ailleurs, la valorisation comme constituant secondaire d'un ciment implique un broyage fin des MIDND qui ne peut s'opérer qu'après une séparation poussée des métaux ferreux et non ferreux. Le coût de ce traitement semble prohibitif en regard des propriétés médiocres des MIDND pour ce type d'application.

L'utilisation des MIDND comme granulats pour béton a été envisagée très rapidement ainsi que la réactivité des MIDND en présence de ciment et les pathologies susceptibles d'en découler. Il est donc apparu très tôt que les étapes de traitement post combustion jouent un rôle primordial dans le potentiel de valorisation des MIDND comme granulats pour béton. Les étapes de déferraillage, criblage et retrait des non ferreux sont bien sûr primordiales. Les performances de ces opérations de tri et plus particulièrement du retrait des non ferreux auront un impact direct sur la durabilité des bétons incorporant des MIDND.

Les travaux sur l'incorporation des MIDND dans les bétons restent largement d'actualité avec la mise au point ces dernières années de procédés/techniques avancées permettant une meilleure extraction des métaux ferreux et non ferreux ayant pour incidence une meilleure qualité de fraction minérale des mâchefers pour un emploi en matériau cimentaire. Les enjeux sont liés à la maîtrise de la qualité du granulats de MIDND et de sa variabilité tant d'un point de vue environnemental que technique. Des étapes de prétraitement spécifiques apparaissent indispensables pour ce type de valorisation, tout l'enjeu étant de conserver un équilibre économique. Dans ce contexte, la recherche d'une meilleure compatibilité ciment/grulats MIDND demeure indissociable.

### **1.3 Etat de l'art sur les mâchefers MIDND en interaction cimentaire**

#### **1.3.1 Pathologies en interaction cimentaire**

La présence de certaines espèces chimiques dans les mâchefers d'incinération impactent les propriétés et performances des matériaux cimentaires à base de mâchefers en substitution des granulats naturels[27][48][49][50]. Associés à la

pâte cimentaire, les mâchefers d'incinération peuvent engendrer dans certains cas (conditions de cure des éprouvettes [51] des réactions chimiques à l'intérieur de la matrice et par conséquent, causer des pathologies de gonflement sur les ouvrages en béton[52][51][53].

La réaction de l'aluminium pour former les hydroxydes d'aluminium et les aluminates hydratés, la réaction alcali silice, la formation de l'ettringite secondaire ou encore l'hydratation de la chaux et des oxydes de magnésium sont autant de réactions susceptibles de se produire.

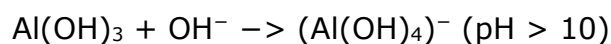
#### *1.3.1.1 Formation des hydroxydes d'aluminium et des aluminates*

L'aluminium métal se dissout, principalement les ions  $\text{OH}^-$  pour former des aluminates dans une solution alcaline avec pH supérieur à 10, et s'accompagnant d'un développement régulier de dihydrogène, cette réaction se produisant à proximité des particules d'aluminium [51][53].



La libération du dihydrogène qui se produit pendant la phase plastique de la pâte de ciment est la principale source de la plus forte porosité des bétons contenant les mâchefers d'incinération relativement aux bétons standards [53].

Lorsque le pH descend entre 9-10, il y a la formation d'un gel d'hydroxyde d'aluminium autour des particules d'aluminium, induisant un phénomène de gonflement et l'apparition de fissures sur les matériaux cimentaires, comme explicité sur la figure 2-1[41], [51], [53].



Comme le décrit Muller [53], l'hydroxyde d'aluminium apparaît sous trois formes distinctes : une forme amorphe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (sous forme de gel) et deux formes cristallines bayerite (quelquefois sous la forme d'une plaque bien formée comme un granulats ayant la forme de cristaux à l'intérieur des pores) et boehmite. L'endommagement peut apparaître sous la forme de fissuration, d'effritement, d'arrachement de particules en surface si ces composés se forment à proximité de la surface d'un béton.

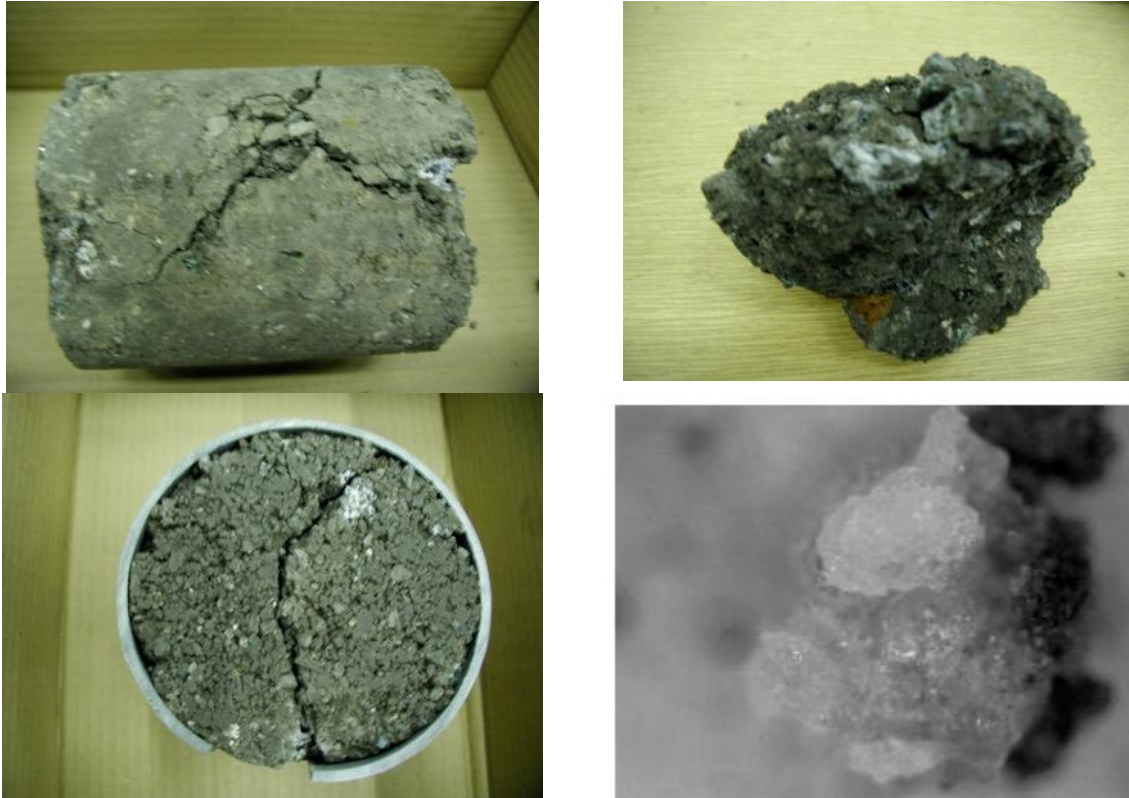


Figure 1-9. Fissuration d'éprouvettes induites par formation de gel d'hydroxyde d'aluminium (à gauche) [41]/ Illustration d'un gel d'hydroxyde d'aluminium (à droite) [51]

### 1.3.1.2 Réaction alcali-silice

La réaction alcali-silice (RAS) est induite par la réaction de la silice amorphe d'un granulat (cas des débris de verres dans les MIDND) avec les ions hydroxyde et alcalins présents dans la solution interstitielle du béton [53], [54], [55]. Cette réaction donne naissance à la formation d'un gel composé de silicium, de calcium, de potassium et de sodium [54], [55] et localisé à l'intérieur des inclusions de verres et se développe le long des pores de la matrice cimentaire, provoquant ainsi la fissuration du béton et pouvant dans certains cas entraîner sa ruine (figure 1-9).

Une forte concentration des débris de verres dans la matrice cimentaire accélère le processus de formation du gel. Dupain [56] décrit trois conditions simultanées nécessaires à l'apparition de la RAS : la présence d'un granulat potentiellement réactif, une concentration élevée en éléments alcalins dans la solution interstitielle et une ambiance de conservation du béton présentant une humidité relative élevée (> 80%).

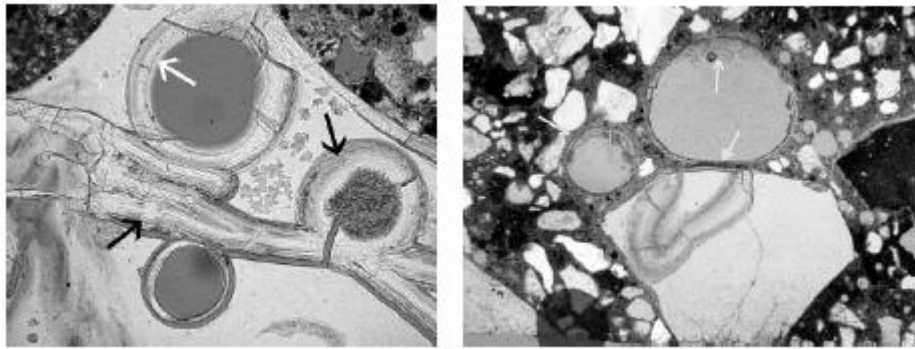


Figure 1-10. Formation du gel de silice (à gauche : gel formé à l'intérieur / à droite : gel formé à l'intérieur et l'extérieur)[53]

Idir et Shayan [54], [55] montrent que la présence de particules de verres dans le béton peut également conduire à une réaction pouzzolanique permettant d'améliorer les caractéristiques mécaniques et la durabilité des bétons.

L'apparition de la RAS dans les bétons peut être limitée par l'utilisation de la fumée de silice, de la cendre volante, du métakaolin et même des particules de verres finement broyés. Idir et al.[54] ont montré que l'utilisation simultanée des verres sous la forme large et finement broyés dans les bétons permet de réduire l'apparition de la RAS. Comme le précise MINANE [35], la directive néerlandaise [57]" présente un ensemble de mesures et différentes précautions à prendre lors de la confection des bétons afin d'éviter l'apparition de la RAS.

### 1.3.1.3 Formation d'ettringite secondaire

L'ettringite est une espèce minérale composée de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté. Pour un taux de pH très élevé, le composé  $(Al(OH)_4)^-$  formé à partir de l'aluminium métal peut combiner avec les ions sulfate et calcium formant ainsi des produits expansifs d'ettringite impactant considérablement les résistances à la compression des matériaux cimentaires[58]. La teneur en concentration d'ions sulfate conditionne la formation de la couche d'ettringite secondaire dans les matériaux cimentaires. L'ettringite secondaire apparaît dans les fissures à l'intérieur de la pâte comme une masse irrégulière et dans les pores sous la forme de cristaux circulaires (figure 1-11). Les sulfates présents dans les mâchefers d'incinération peuvent également former des minéraux de sulfates expansifs dans le béton durci (ettringite différée) pouvant impacter la durabilité des bétons. La formation de l'ettringite différée se produit surtout dans le cas où le béton au jeune âge a subi une élévation de la température supérieure à 65 - 70°C [59].



Figure 1-11. Formation de l'ettringite secondaire

#### 1.3.1.4 Hydratation de la chaux et des oxydes de magnésium

Les oxydes de calcium et de magnésium libres causent une instabilité pendant leur transformation en hydroxyde [51]. Ce gonflement observé après la prise est dû à la constitution des hydrates massifs comme la portlandite dont la croissance fait pression sur l'ensemble de la structure et en provoque la dilatation. Le gonflement est lié à la quantité de chaux libre non hydratée, restant après le début de la prise (si cette quantité est négligeable, le gonflement pourra être négligeable [56]). Par ailleurs, la pathologie de gonflement causée par cette réaction apparaît moins importante que celle causée par l'ettringite et le gel d'hydroxydes d'aluminium [51].

#### 1.3.1.5 Conclusions sur la pathologie de gonflement en interaction mâchefer

La réaction d'oxydation de l'aluminium métal est la principale cause du gonflement des bétons contenant les mâchefers d'incinération [51], [53]. Il reste donc essentiel de pouvoir obtenir des fractions minérales de mâchefers d'incinération au mieux épurés du point de vue enlèvement des métaux ferreux, non ferreux et indésirables afin de converger vers une chimie du matériau mâchefer plus compatible en interaction cimentaire. De nouveaux procédés de traitement spécifiques peuvent permettre de mieux épurer les mâchefers des particules métalliques (ferreuses et non ferreuses), principalement l'aluminium métal et autres matériaux indésirables, dans l'optique de stabiliser le caractère hétérogène et évolutif du matériau et de s'affranchir au mieux de tout développement de pathologies. Dans cette finalité, le choix de la base cimentaire associée au mâchefer est également un facteur clé comme explicité en introduction.

## 1.3.2 Etat de l'art sur l'hydratation et la microstructure des pâtes de ciment à base de ciments Portland et Sulfo-alumineux

### 1.3.2.1 Introduction

Cette partie présente l'état de l'art portant sur la description de la microstructure d'une pâte de ciment (phases minérales présentes, porosité, etc.) qui conditionne les performances d'un mortier ou d'un béton. Le terme performance résume les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du matériau. En effet, une relation de cause à effet existe entre la composition minéralogique (phases anhydres) d'un ciment et les performances de la microstructure, ces dernières étant dictées par les phases hydratées générées suite à l'hydratation. Dans un premier temps, les ciments Portland (OPC) et Sulfoalumineux (CSA) seront présentés. Dans un deuxième temps, l'hydratation et la génération de la microstructure des deux types de ciments seront présentées.

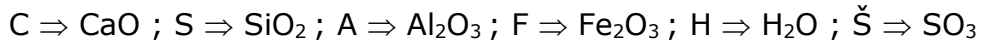
### 1.3.2.2 Microstructure du mortier

Le mortier étant composé de ciment, sable et eau, sa microstructure dépend de la qualité et la quantité de chacun de ces trois constituants. La microstructure du mortier est la conséquence de la structuration du mélange entre l'eau, le ciment et le sable suite à l'hydratation du ciment. Cette microstructure dépendra donc principalement de la proportion relative des constituants à travers le rapport E/C (eau/ciment), du degré d'avancement de l'hydratation, du type de ciment et de la qualité du sable. Plus précisément dans le cadre de cette thèse, la microstructure des mortiers sera influencée par les paramètres suivants :

- Effet physico-chimique agissant sur l'évolution de l'hydratation du ciment au cours de la prise et du durcissement du ciment. En effet, les éléments chimiques relargués par le mâchefer peuvent affecter ou non les réactions de dissolution/précipitation mise en jeu lors de l'hydratation. Les ciments OPC et CSA ayant une chimie différente, leur hydratation peut être influencée différemment par le mâchefer. Un deuxième effet souvent négligé dans la littérature est celui de l'influence des éléments relargués par le ciment sur le mâchefer. En effet, le milieu alcalin atteint dès les premières minutes après gâchage peut réagir avec les composants du mâchefer. Ce type d'interaction peut intervenir dans le mortier à l'état frais et laisser des conséquences sur la microstructure du mortier à l'état durci. Des différences de porosités, de résistances mécaniques ou de durabilités de la microstructure peuvent trouver leur explication dans cette différence de chimie des ciments.
- Effet granulaire agissant sur les propriétés rhéologiques et la compacité des mortiers. Ceci concerne toutes les modifications induites par la substitution du sable par du mâchefer au sein du squelette granulaire. Une modification défavorable peut conduire à une détérioration de la consistance du mélange

frais (du moment où l'eau reste constante) ou à une augmentation de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une consistance donnée.

Afin de simplifier l'écriture des différentes phases solides, l'industrie cimentière a développé une nomenclature particulière pour définir les principaux oxydes :



### 1.3.2.3 Le ciment Portland (OPC)

La figure 1-12 présente une représentation schématique du procédé cimentier relatif au ciment Portland. Les matières premières constituées d'un mélange finement broyé de calcaires (80%) et d'argiles (20%) appelé le « cru » sont cuites à haute température ( $\sim 1450^\circ\text{C}$ ) dans un four rotatif. Le clinker ainsi obtenu est constitué de 4 phases majoritaires que sont : l'alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ), la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ), l'aluminate de calcium ( $\text{C}_3\text{A}$ ) et le ferro-aluminate de calcium ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) [60]. Le tableau 1-7 présente la composition minéralogique moyenne d'un clinker de ciment Portland.

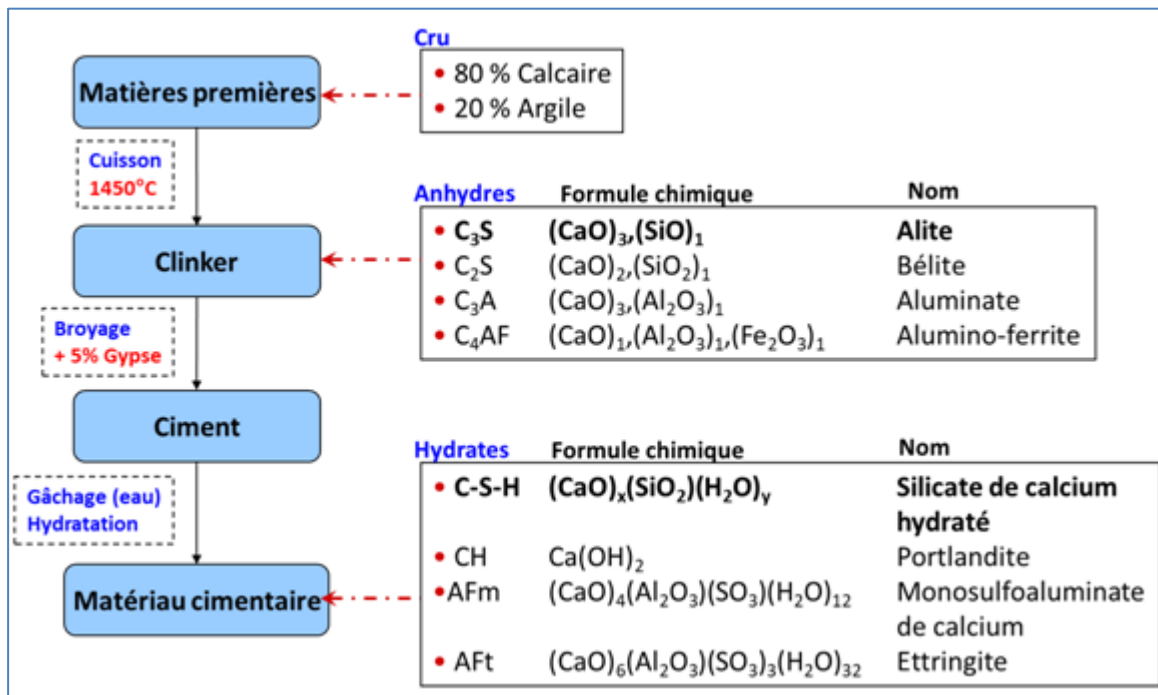


Figure 1-12. Représentation schématique du procédé cimentier ainsi que la composition du cru, des phases anhydres et hydrates du ciment Portland (OPC)

Tableau 1-7. Composition moyenne d'un clinker de ciment Portland.

Nature du constituant	Alite $C_3S$	Bélite $C_2S$	Aluminate $C_3A$	Alumino-ferrite $C_4AF$
% dans le clinker	50 – 70	15 – 35	5 - 12	5 – 15

Pour obtenir un ciment, le clinker est broyé avec du sulfate de calcium. Le ciment Portland de type I (CEM I) est constitué au minimum de 95% de clinker et peut contenir jusqu'à 5% d'ajouts.

Dans un schéma classique, le gâchage se fait à l'eau pour former une pâte qui fait prise et durcit par une suite de réactions d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. Les formules chimiques des hydrates formés sont décrites dans la figure 1-12.

#### 1.3.2.4 Le ciment Sulfo-Alumineux (CSA)

Pour répondre aux enjeux relatifs au développement durable et à la réduction des émissions de  $CO_2$ , de nouveaux ciments sont développés, comme par exemple les ciments à base de sulfoaluminate de calcium (CSA). Les ciments sulfo-alumineux sont des liants hydrauliques relativement récents. Leur dénomination recouvre une large gamme de compositions dont le point commun est la présence de sulfoaluminate de calcium ou yeelimite ( $C_4A_3S$ ) [61]. Le passage à l'échelle industrielle s'est fait en Chine, au cours des années 1970, à partir d'une formulation mise au point et industrialisée par la China Building Materials Academy (CBMA) [62]. Hors de Chine, les ciments sulfo-alumineux bélitiques sont utilisés ou en voie de l'être pour des applications plus spécifiques : chapes et mortiers autonivelants sans retrait, bétons à très haute résistance au jeune âge ou encore des composites renforcés par des fibres de verre (rendus possibles par la faible alcalinité de ces ciments) [63].

En Europe, le groupe Italcementi offre par exemple au travers de sa gamme Alipre® des ciments sulfoalumineux pour diverses applications, comme la réparation des pistes d'aéroport (produit commercialisé sous le nom : Alispid Piste). Ce ciment contient une importante proportion de ye'elimite (~ 60 %) et de l'anhydrite, induisant une prise et une montée en résistance rapide qui permet, par exemple, de rouvrir rapidement des pistes d'aéroport. Comparée à l'utilisation du ciment Portland, celle de ce liant réduit également de près de 35 % les émissions de dioxyde de carbone.

Le groupe Lafarge produit également un ciment sulfoalumineux sous le nom Aether®. Ce liant est un ciment sulfoalumineux bélitique qui contient



majoritairement de la bélite (~ 50 %) et une faible proportion de ye'elinite (~ 25 %). Pour ce produit, la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> est alors proche de 25 %.

Des études proposent de nouvelles applications pour les ciments sulfoalumineux liées notamment au stockage des métaux lourds ou des déchets radioactifs. Il est en effet possible avec ces ciments de piéger des métaux lourds [64], [65].

Les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland présentent également de nombreux avantages parmi lesquels on cite la solidification/stabilisation des déchets faiblement radioactifs [66] ou des études plus récentes liées à l'impression 3D de matériaux cimentaires [67].

La figure 1-13 représente de façon schématique le procédé cimentier relatif au ciment Sulfo-alumineux.

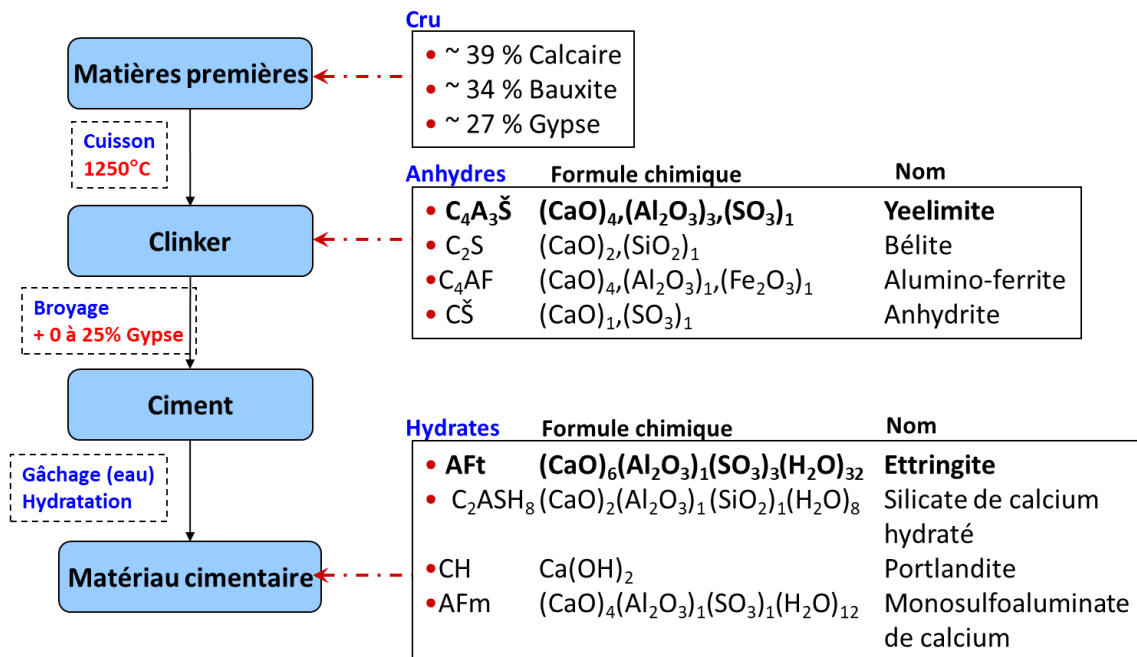


Figure 1-13. Représentation schématique du procédé cimentier ainsi que la composition du cru, des phases anhydres et hydrates du ciment Sulfo-alumineux (CSA)

Dans la littérature anglo-saxonne, ces ciments sont référencés sous les dénominations de « low energy cements » ou « energy saving cement » [68] [69]. Les économies d'énergie réalisées lors de leur fabrication sont comprises entre 15 et 25% et les émissions de CO<sub>2</sub> sont réduites de 50% pour certaines formulations. Le tableau 1-8 présente une comparaison entre la composition des ciments CSA

et les ciments Portland. Les différences majeures sont la présence de la yeelimite, l'absence totale de  $C_3S$  et une plus grande concentration de gypse. La fabrication du constituant majoritaire du ciment sulfoalumineux (ye'elimate,  $C_4A_3\check{S}$ ) émet donc près de trois fois moins de  $CO_2$  que celle du constituant majoritaire du ciment Portland (alite,  $C_3S$ ) [68].

*Tableau 1-8. Composition moyenne d'un clinker de ciment sulfo-alumineux.*

Constituant	Yeelimite	Alite	Bélite	Aluminate	Alumino-ferrite	Gypse
<b>Ciment Portland</b>	0	50 – 70	15 – 35	5 - 12	5 – 15	1-5
<b>Ciment sulfo-alumineux</b>	5-70	0	5-62	0-1	0-40	0-25

La fabrication des ciments sulfo-alumineux nécessite un apport d'énergie plus faible et émet moins de  $CO_2$  que celle d'un ciment Portland. Les raisons de cette faible émission de  $CO_2$  sont (i) l'absence d'alite ( $C_3S$ ), (ii) la température de clinkérisation plus basse de l'ordre de  $200^\circ C$  (iii) la plus grande friabilité du clinker (le coût énergétique de l'étape de cobroyage est en effet plus faible pour un clinker sulfo-alumineux) (iv) le remplacement d'une partie des matières premières par des résidus industriels.

Les ciments CSA trouvent parfaitement leur place dans cette thèse qui traite de l'utilisation des MIDND en substitution des sables dans les mortiers. En effet, l'hydratation du ciment sulfo-alumineux est moins affectée par les éléments potentiellement toxiques ce qui lui confère un grand potentiel d'utilisation en tant que matrice de confinement de déchets. Par contre, le recul est encore faible vis-à-vis de la durabilité des matériaux à de ciments CSA contenant du sable de mâchefer. La durabilité de ces mortiers sera traitée dans le chapitre 4 en la comparant à celle d'un référentiel qui est le ciment Portland CEM I.

### *1.3.2.5 La réactivité des ciments*

Le ciment est un liant hydraulique; il se solidifie en réagissant avec l'eau du gâchage et ceci même avec un excès d'eau. Le ciment durci est donc constitué d'une phase solide (les hydrates et éventuellement les grains anhydres n'ayant pas complètement réagis avec l'eau), ainsi que d'une phase liquide ou gazeuse

remplissant les pores. L'hydratation du ciment est souvent incomplète ; par exemple, Paul et al (Paul et al 2000)[70] ont étudié l'hydratation d'un ciment Portland et ont constaté qu'il persistait un faible pourcentage de phases anhydres, notamment  $C_4AF$  et  $C_2S$  dans des pâtes de ciment ayant mûri près de huit ans et demi à 20°C.

Lors de l'hydratation, les phases du ciment se dissolvent pour produire, par précipitation des ions libérés, les hydrates qui sont en équilibre avec la phase aqueuse contenue dans la porosité. Comme toute réaction chimique, l'hydratation a lieu car elle permet d'atteindre des états d'équilibre correspondant à des niveaux de l'énergie libre du système plus faibles. D'un point de vue cinétique, l'hydratation d'un ciment n'est pas instantanée car une multitude de phénomènes physiques et chimiques se mettent en place. L'hydratation est une suite de réactions exothermiques. La calorimétrie permet de suivre le dégagement de chaleur et donc la réactivité de ces phases anhydres du ciment (figure 1-14). L'hydratation d'une pâte de ciment peut être découpée en plusieurs étapes.

Dès les premières minutes suivant la mise en contact du ciment avec l'eau de gâchage (1), on assiste à un premier dégagement de chaleur lié à la dissolution rapide des phases. Dès que des hydrates se forment à partir d'une solution aqueuse sursaturée par rapport à ces derniers, la cinétique est généralement gouvernée par la nucléation-croissance, puis après quelques heures par la diffusion des ions au sein des couches d'hydrates formés autour des grains anhydres.

La deuxième étape (2) appelée phase d'induction, est une période de faible activité. La durée de cette phase ne doit pas être trop courte afin de maintenir une bonne maniabilité de la pâte de ciment et donc du béton. La troisième étape (3), appelée phase d'accélération, pendant laquelle une accélération de la dissolution des phases anhydres a lieu, conduisant à la précipitation de grandes quantités d'hydrates (C-S-H et Portlandite dans le cas du ciment OPC et Ettringite dans le cas du ciment CSA). Cette période marque le début de la prise du ciment.

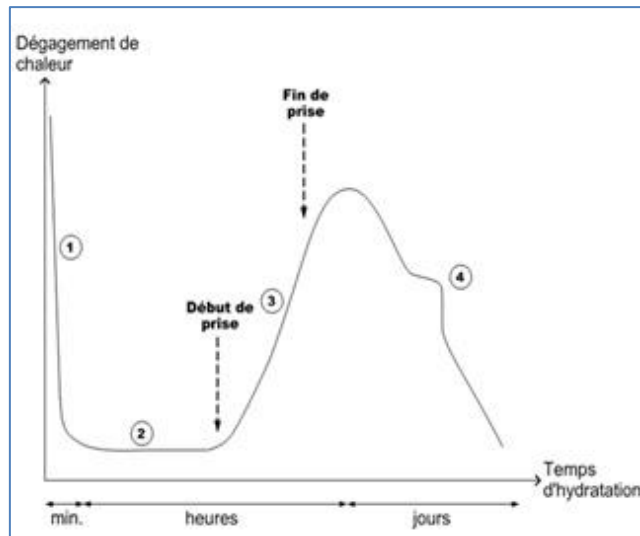


Figure 1-14. Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par calorimétrie isotherme [71]

La dernière étape, la phase de décroissance, consiste en un ralentissement de l'hydratation des phases anhydres ( $C_3S$  et  $C_3A$  pour le ciment OPC et  $C_4A_3\check{S}$  pour le ciment CSA). Durant cette étape, la vitesse d'hydratation est principalement gouvernée par la vitesse de diffusion de l'eau et de celle des ions dissous au travers des hydrates déjà formés. En général, la quantité initiale de gypse n'est pas suffisante pour consommer la totalité des aluminates anhydres ( $C_3A$  pour OPC et  $C_4A_3\check{S}$  pour CSA). Une fois tout le gypse consommé, chaque molécule d'ettringite réagit avec les aluminates anhydres encore présentes pour former des molécules de monosulfoaluminates de calcium hydratés. Cette formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté peut être observée, ce qui se traduit par un épaulement (4) sur la partie descendante du pic majeur d'hydratation.

### 1.3.2.6 L'hydratation du ciment Portland

Les 4 phases anhydres du ciment Portland sont :  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Du gypse est ajouté lors du broyage comme régulateur de prise en apportant les ions sulfates.

Très sommairement, l'hydratation du  $C_3S$  et du  $C_2S$  donne des C-S-H et de la portlandite selon les équations suivantes :



La réaction d'hydratation de  $C_3S$  et de  $C_2S$  a une importance particulière puisque les produits résultant de cette réaction sont en grande partie à l'origine des propriétés physico-chimiques et mécaniques du ciment.

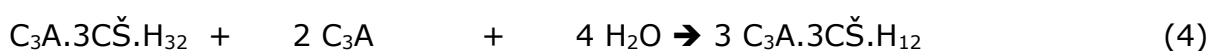
La portlandite est un minéral qui cristallise sous forme de cristaux hexagonaux qui occupent 20 à 25 % du volume des solides formés lors de l'hydratation. Elle est plus soluble que les C-S-H et comme son pH d'équilibre est supérieur à 12, elle est ainsi sensible aux agressions chimiques extérieures.

Les C-S-H représentent 50 à 60% du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée. Ce sont des composés ayant une stoechiométrie variable, mal cristallisés et contenant une porosité intrinsèque souvent remplie d'eau et d'ions. Ces composés sont appelés « gels de C-S-H » et influencent la plupart des propriétés de la pâte de ciment comme le retrait et la résistance mécanique. Ils sont caractérisés par leur rapport calcium/silicium (C/S) compris entre 0,5 et 2, et leur structure dépend essentiellement de leurs conditions de précipitation (les réactifs de départ, le pH de la solution, la composition de la phase aqueuse, la température et la pression).

L'hydratation du  $C_3A$  (aluminat tricalcique) conduit à la formation initiale d'ettringite (AFt) résultant de la réaction avec les ions calcium et sulfate libérés par les sulfates de calcium (gypse :  $CSH_2$ ) selon l'équation :



L'ettringite est un produit hydraté stable seulement dans le cas où la composition de la phase aqueuse contient assez d'ions en solution notamment vis à vis de la quantité d'ions sulfates. Lorsque les sulfates de calcium sont consommés et que le  $C_3A$  n'est pas complètement hydraté, les ions sulfates disparaissent de la phase aqueuse et en conséquence l'ettringite devient instable et se dissout, souvent partiellement, pour former avec le  $C_3A$  restant, du monosulfoaluminat de calcium hydraté (AFm), selon l'équation :



Ces sulfoaluminates de calcium hydratés représentent 15 à 20% du volume solide

de la pâte de ciment.

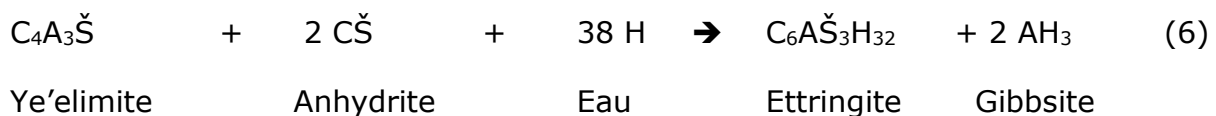
La séquence d'hydratation du  $C_4AF$  est similaire à celle du  $C_3A$  lorsque le gypse est présent et peut être décrite par l'équation suivante qui met en évidence la présence d'un hydroxyde ferreux.



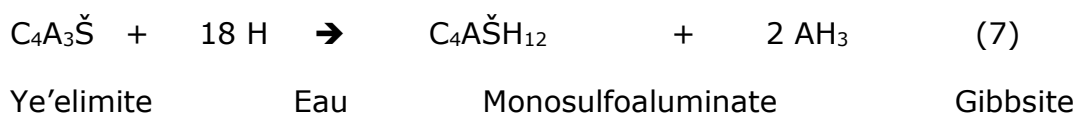
Lorsque le gypse est épuisé, il se forme aussi du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

### 1.3.2.7 L'hydratation du ciment sulfo-alumineux

Une des propriétés remarquables des ciments sulfoalumineux est leur montée en résistance rapide. En effet, dans ces liants, la ye'elinite s'hydrate rapidement en présence de sulfate de calcium (anhydrite par exemple) et conduit à la formation d'ettringite (réaction 6) ainsi que de gibbsite [72].



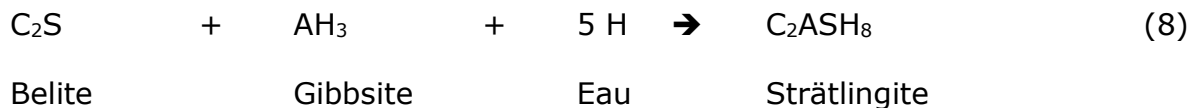
En l'absence de sulfate de calcium, l'hydratation de la ye'elinite (réaction 7) peut conduire à la formation de monosulfoaluminate et de gibbsite :



Après l'hydratation de la majeure partie de la ye'elinite et la formation de gibbsite, d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate, les autres composants potentiellement présents dans les ciments sulfoalumineux réagissent à leur tour.

En fonction de la quantité initiale de sulfate de calcium et des constituants secondaires [72], ces réactions s'accompagnent de la conversion plus ou moins marquée de l'ettringite en monosulfoaluminate.

La bélite est susceptible de réagir avec la gibbsite pour former de la strätlingite (réaction 8) :



En conclusion, l'hydratation des ciments sulfoalumineux va conduire à la formation de gibbsite, d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate, ainsi que de strätlingite. D'autres réactions peuvent avoir lieu en fonction de la nature et de la quantité des constituants secondaires présents dans le clinker sulfoalumineux ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ , etc.).

## 1.4 Conclusions

Le chapitre I présente explicitement les spécificités des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, de leur origine aux différentes filières de valorisation potentielles. En interaction cimentaire et face aux différentes pathologies pouvant être rencontrées compte tenu des propriétés (notamment chimiques) des mâchefers, un traitement physique des mâchefers plus avancé que les standards est essentiel pour converger vers une fraction minérale de mâchefers plus épurés du point de leur contenu en métaux ferreux, non ferreux et indésirables. De façon totalement complémentaire, le choix d'une base cimentaire plus compatible que les standards en interaction mâchefer reste stratégique compte tenu des questions techniques-économiques globales et de durabilité. La dernière partie du chapitre I consacrée à l'hydratation et la microstructure des pâtes de ciment Portland (OPC) et ciment sulfoalumineux (CSA) permet de rendre compte des spécificités du ciment CSA par comparaison au ciment OPC.

## **2 CHAPITRE 2 - Présentation du matériau « mâchefer » de l'étude : provenance, élaboration et caractéristiques**

### **2.1 Introduction**

Le chapitre II est structuré en deux parties. La première partie du chapitre a pour objet de présenter le mâchefer de l'étude, de sa provenance et à son élaboration améliorée : un focus est fait sur la partie « élaboration du mâchefer » permettant de passer d'un mâchefer 0/20 mm en sortie d'IME à un mâchefer 0/2 mm en sortie de laboratoire semi-industriel. La seconde partie du chapitre explicite les caractéristiques physiques, chimiques, minéralogiques et environnementales de la fraction de mâchefers 0/2 mm élaborée et retenue pour l'étude en interaction cimentaire.

### **2.2 Provenance et élaboration classique des mâchefers 0/20 mm**

Les mâchefers étudiés proviennent de la plate-forme de recyclage RMN-PréFerNord localisée à Fretin en région Hauts-De-France en France près de Lille. Près de 150 000 à 180 000 tonnes de mâchefers sont traités sur cette plate-forme chaque année, ce qui en fait l'une des plus importantes en France et la plus importante située au nord de Paris considérant les tonnages.

Le MIDND étudié a subi une période de maturation de 4 mois à l'air libre et est valorisable selon l'arrêté du 11 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des MIDND [73]. Le MIDND a subi l'élaboration classique de type « IME » explicité au chapitre 1.

### **2.3 Elaboration de granulats de mâchefers 0/2 mm : technique de transformation et application à un mâchefer 0/20 mm**

#### **2.3.1 Transformation du mâchefer grossier 0/20 mm en sable de mâchefer 0/2 mm**

Le sable de mâchefer 0/2 mm est obtenu en suivant la méthodologie d'élaboration améliorée de mâchefers 0/20 mm développée par Néo-Eco Développement et l'IMT Lille Douai (appliquée pour la première fois dans le cadre



de la thèse de Minane [35]). La finalité de cette méthodologie d'élaboration améliorée par voie sèche de fractions de mâchefers est d'épurer au mieux les mâchefers des métaux ferreux et non-ferreux (enjeu économique de récupération des métaux) et donc d'obtenir des fractions minérales de mâchefers plus compatibles en interaction cimentaire dans le contexte de valorisation à valeur ajoutée dans les mortiers/bétons.

La figure 2-1 explicite les différentes étapes d'élaboration de sables de mâchefers 0/2 mm à partir d'une fraction globale 0/20 mm [35].

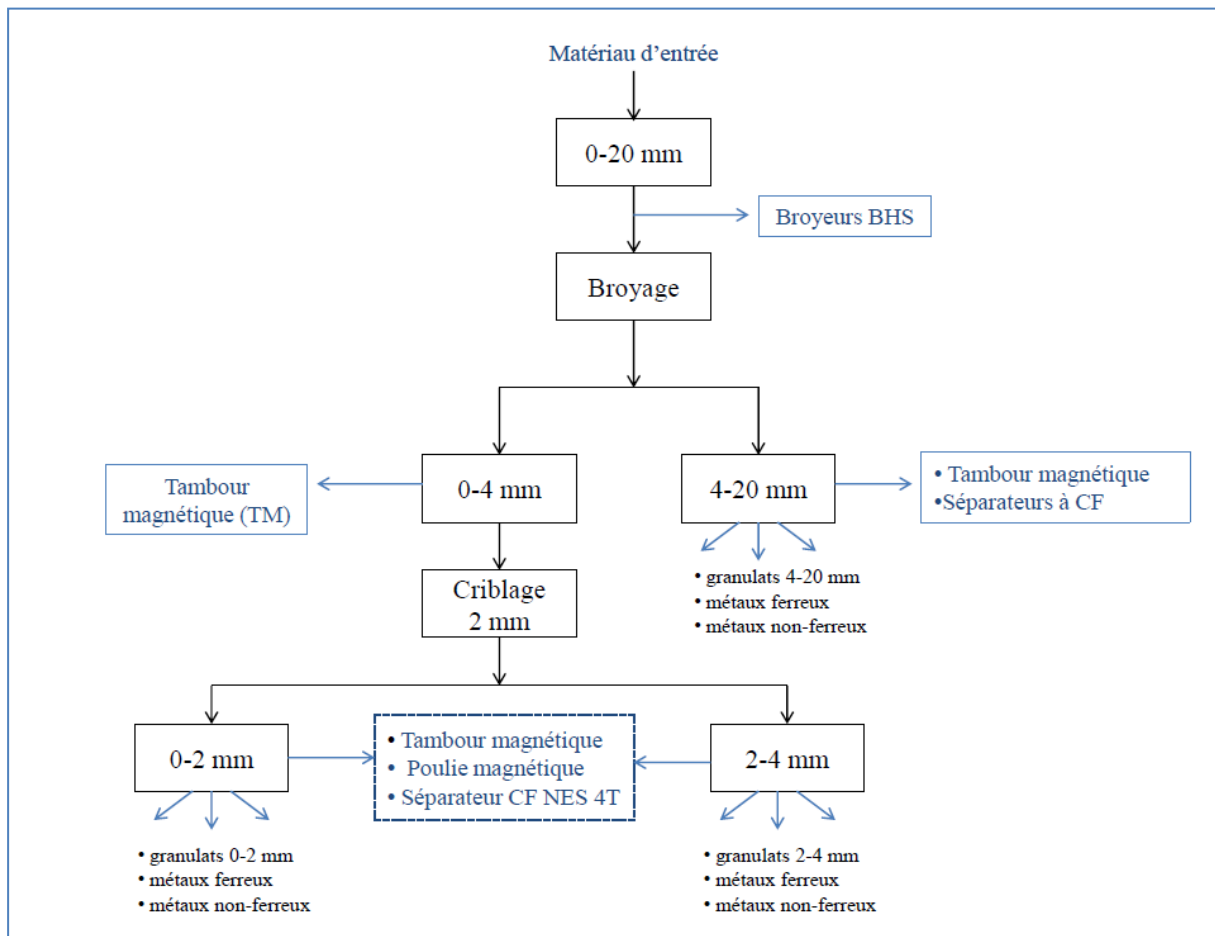


Figure 2-1. Synoptique d'élaboration de sables de mâchefers améliorés [35]

L'élaboration des sables de mâchefers 0/2 mm s'effectue en trois étapes :

- Une première étape de séparation mécanique, par broyage des particules grossières à l'entrée du processus et de récupération des métaux ferreux et non-ferreux, réalisée par la technologie BHS-Sonthofen à l'aide d'un concasseur VSI à rotor centrifuge RSMX (capacité de débit variant de 30 à 400 t/h). Ce type de concasseur est approprié pour tous les types d'agrégats minéraux, même pour les matériaux entrants très durs, de dimensions allant de 0 à 63 mm (en présence des particules métalliques) et pouvant

même atteindre 80 mm (sans les particules métalliques). Chaque granulat du produit entrant est soumis à une grande accélération dans le rotor à double-chambre, puis projeté contre une paroi d'impact fixe. La paroi d'impact peut être composée d'une plaque d'usure ou d'un lit de sable. La figure 2-2 illustre le concasseur type RSMX.



Figure 2-2. Concasseur type RSMX ([www.bhssonthofen.de](http://www.bhssonthofen.de))

Le broyage des mâchefers à l'aide du concasseur a permis d'élaborer une fraction de sables de mâchefers 0/4 mm et une fraction plus pulvérulente de gravillons- graviers 4-20 mm. Les métaux ferreux et non-ferreux de la fraction 4-20 mm ont été récupérés, respectivement à l'aide des tambours magnétiques et des séparateurs à courants de Foucault standards tandis que la fraction 0/4 mm a été uniquement traitée à l'aide d'un tambour magnétique.

- Une seconde étape de criblage de la fraction globale 0/4 mm permettant d'obtenir deux fractions 0/2 mm et 2/4 mm ;
- Une troisième étape de séparation magnétique (procédé STEINERT) par l'utilisation de tambours et poulies magnétiques (récupération des particules ferreuses) et d'un courant de Foucault de type NES4T (récupération des particules non-ferreuses) appliquée sur les fractions résultantes précitées et notamment la fraction 0/2 mm. Ce séparateur courant de Foucault NES4T permet de récupérer plus de 20 à 30 % de métaux non ferreux que les séparateurs à courant de Foucault standard.

### 2.3.2 Application à un mâchefer 0/20 mm pour élaboration des sables de mâchefers de l'étude

Une quantité massique de 864 kg de mâchefers maturés a été prélevée sur le site de RMN-PréFerNord. La séparation mécanique par broyage en laboratoire BHS sur une quantité de 837,1 kg a permis d'obtenir 79,6 % de fraction 0/4 mm – 19 %

de 4/20 mm, le reliquat étant constitué de fraction supérieure à 20 mm (0,3 %) et de poussières de filtres (1,1 %).

Les figures 2-3 et 2-4 illustrent respectivement les mâchefers de fraction globale 0/20 mm avant et après broyage BHS.



*Figure 2-3. Fraction de mâchefers d'entrée 0/20 mm avant broyage BHS*



Figure 2-4. Fraction de mâchefers d'entrée 0/20 mm après broyage BHS



Figure 2-5. Fraction de sables de mâchefers 0/4 mm après TM/PM et criblage (BHS/TST)

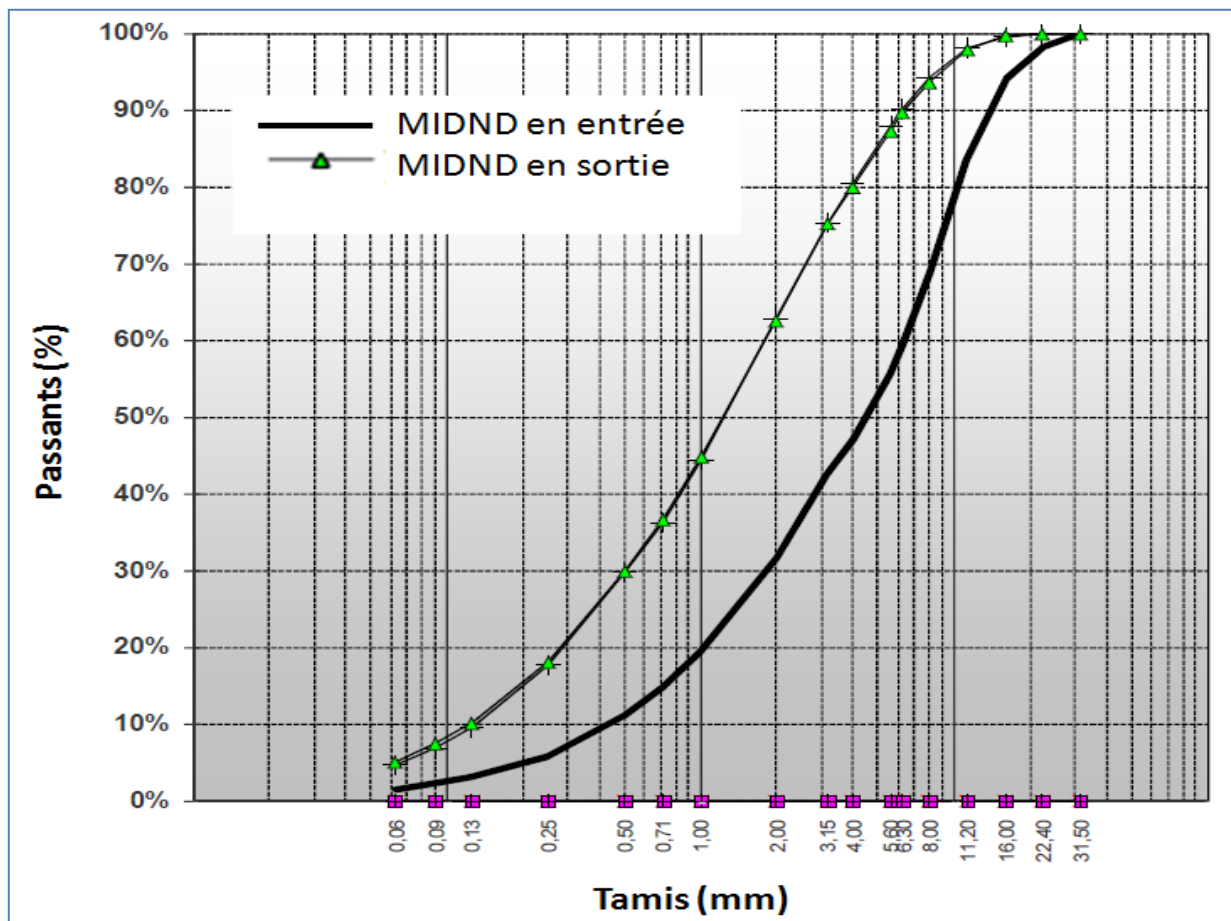


Figure 2-6. Evolution de la granulométrie avant/après broyage BHS

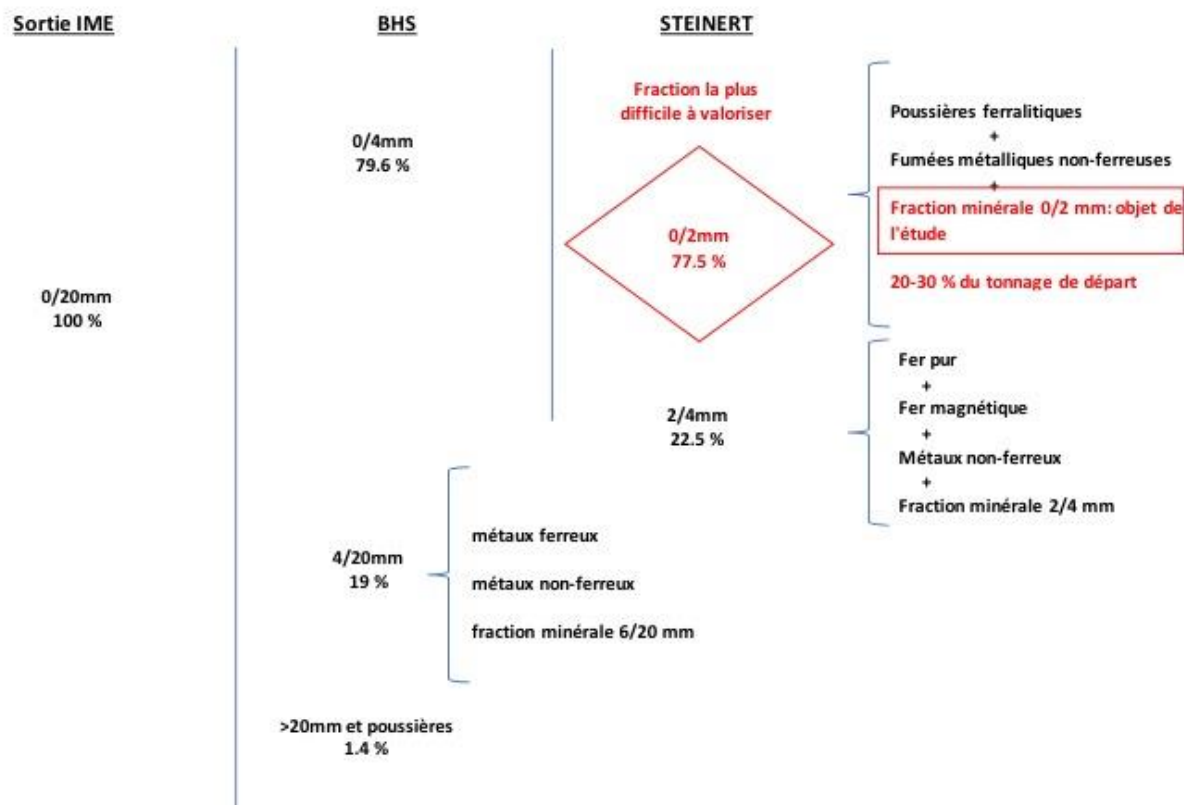


Figure 2-7. Synoptique de la décomposition globale du mâchefer sortie d'IME soumis aux procédés BHS et STEINERT

La figure 2-5 illustre les sables de mâchefers 0/4 mm obtenus à l'issue de l'application du procédé BHS. Les grains de mâchefers sont d'aspect scoriacé et de forme concassée (anguleuse) ; on note la présence de particules de verre. La figure 2-6 permet de rendre compte de l'évolution de la granulométrie de la fraction globale avant et après broyage BHS, marquée nettement par une plus grande finesse des mâchefers, avec tamisats à 63 µm, 2 mm et 4 mm passant respectivement de 2 à 5% (pour 63 µm), de 31 à 62 % (pour 2 mm) et de 48% à 80% (pour 4 mm).

La fraction granulaire globale de mâchefers 0/2 mm se décompose en poussières ferralitiques (+/- magnétiques), en métaux non-ferreux et fraction minérale épurée. A l'issue du procédé STEINERT, c'est précisément cette fraction minérale élaborée qui est considérée pour l'étude. Le synoptique présenté sur la figure 2-7 illustre la décomposition globale du mâchefer sortie d'IME soumis aux procédés BHS et STEINERT.

## 2.4 Caractéristiques physiques des mâchefers 0/2 mm

Afin de garantir des lots d'échantillons représentatifs, un quartage a été systématiquement réalisé à l'aide d'un diviseur-échantillonneur. Chaque résultat expérimental mesuré est la moyenne d'au moins trois mêmes essais répétés.

Le tableau 2-1 explicite les principaux paramètres physiques mesurés.

Tableau 2-1. Caractéristiques physiques des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés

Paramètre physique	Unité	Valeur moyenne mesurée	Ecart-type
Masse volumique absolue	g/cm <sup>3</sup>	2,38	-
- Pycnomètre hélium		2,34	0,01
- Pycnomètre eau			
Masse volumique réelle	g/cm <sup>3</sup>	1,95	0,01
Masse volumique saturée surface sèche	g/cm <sup>3</sup>	2,13	-
Absorption d'eau	%	8	0,08
- Méthode du cône		9,2	-
- Mesure indirecte			
Passants à 63 µm	%	2,24	-
Passants à 2 mm	%	94,54	-
Perte au feu	%	3,38	0,04
Mesure à l'angulomètre	s	35	0,31

### 2.4.1 Masses volumiques

Les masses volumiques absolues  $\rho_a$  ont été mesurées respectivement au pycnomètre à hélium (les mâchefers ont été broyés finement au préalable) et au pycnomètre à eau [74].

La masse volumique absolue des sables de mâchefers 0/2 mm obtenue au pycnomètre à hélium est de 2,38 g/cm<sup>3</sup> ; celle obtenue au pycnomètre à eau est de 2,34 g/cm<sup>3</sup>. Les résultats expérimentaux sont concordants entre eux et suggère une valeur de masse volumique absolue un peu plus faible que les sables naturels standards (2,6-2,7 g/cm<sup>3</sup>).

La masse volumique réelle  $\rho_{rd}$  a été mesurée également selon la norme EN ISO 1097-6 [74] à l'aide d'un pycnomètre à eau. La masse volumique réelle des sables de mâchefers 0/2 mm obtenue est de 1,95 g/cm<sup>3</sup> et révèle la porosité intragranulaire des grains de mâchefers.

Sur la base de l'obtention des masses volumiques absolue et réelle au pycnomètre à eau, la porosité ouverte  $\eta_0$  des sables de mâchefers est évaluée à 16,6 %.

Selon la même norme, la masse volumique surface sèche  $\rho_{ssd}$  obtenue est de 2,13 g/cm<sup>3</sup>.

#### **2.4.2 Coefficient d'absorption d'eau**

Le coefficient d'absorption d'eau  $W_{ab}$  est évalué par la méthode du cône [74]; le résultat expérimental donne  $W_{ab} = 8 \%$ .

Les différentes mesures effectuées au pycnomètre à eau selon la norme 1097-6 permettent également de calculer un coefficient d'absorption indirect, évalué dans le cas présent à 9,2 %.

Les sables de mâchefers 0/2 mm présentent un taux d'absorption (> 5 %) supérieur aux matériaux sableux naturels (de l'ordre du pourcentage) en raison de leur plus grande porosité intragranulaire accessible à l'eau.

#### **2.4.3 Perte au feu**

Le taux de matières imbrûlées est évalué selon la norme EN 1744-7 [75] relative à la détermination de la perte au feu des mâchefers d'incinération. Les sables de mâchefers sont séchés, broyés finement et calciné à  $480 \pm 25^\circ\text{C}$  pendant 4 h dans un four.

La perte au feu des sables de mâchefers est évaluée de l'ordre de 3,4 %. Cette valeur s'inscrit dans la gamme des valeurs typiquement retrouvés dans la littérature [33], même si la température de calcination est légèrement supérieure (500-550°C) [33].

#### **2.4.4 Caractéristiques granulométriques**

Les sables de mâchefers 0/2 mm sont issus du criblage de la fraction 0/4 mm obtenue par broyage BHS (figure 2-5), cette fraction résultante 0/2 mm ayant ensuite subi le procédé Steinert.

La figure 2-8 présente la distribution granulométrique du sable de mâchefer 0-2 mm, avec également la représentation du fuseau granulométrique d'un sable normalisé.



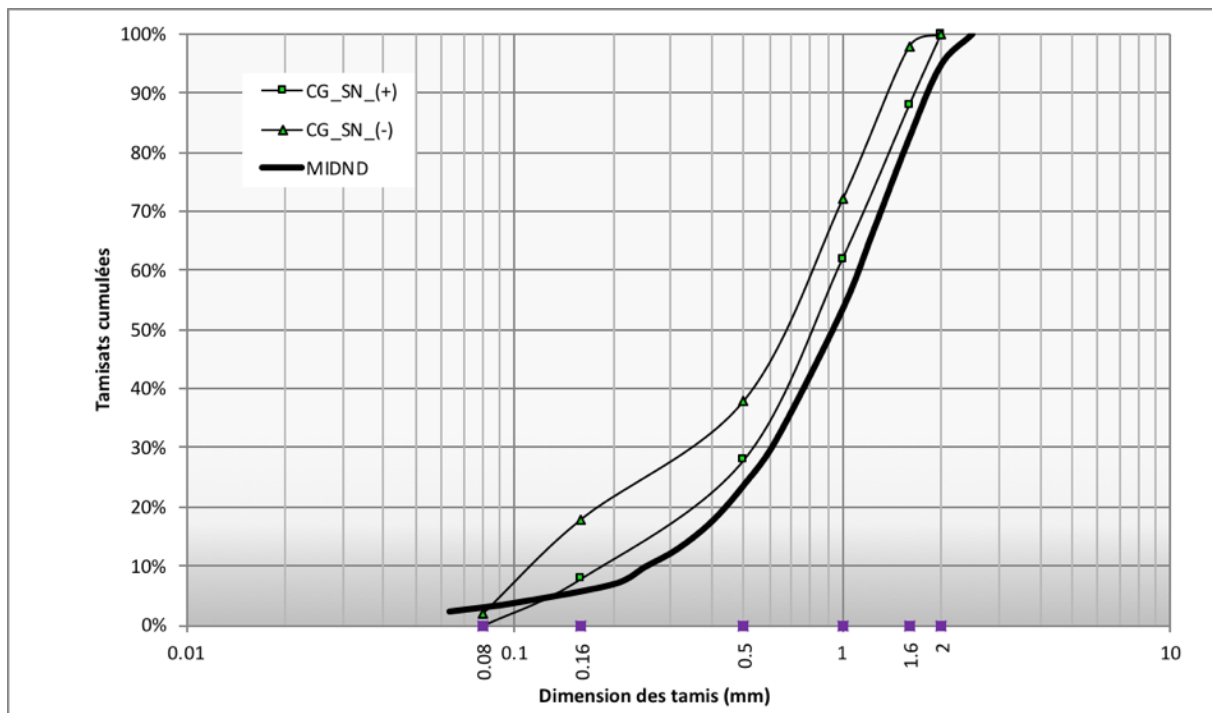


Figure 2-8. Distribution granulométrique des sables de mâchefers 0/2 mm

La distribution granulométrique des sables de mâchefers est relativement proche de celle d'un sable normalisé en partie inférieure de fuseau de spécification, avec toutefois une différence marquée concernant la teneur en fines (< 63 µm) de l'ordre de 2,2 % pour les sables de mâchefers. On retrouve la même constatation dans les travaux de Minane [35] appliquée sur trois mâchefers d'origine différente.

Il ressort que la méthodologie d'élaboration développée par Néo-Eco Développement et l'IMT Lille Douai permet d'obtenir un sable de mâchefer 0/2 mm élaboré finalement assez peu éloigné granulométriquement d'un sable normalisé.

#### 2.4.5 Angularité des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés

L'angulomètre à sables permet d'évaluer la forme/l'angularité des grains de sables ; l'essai a été appliqué aux grains de mâchefers 0/2 mm selon la norme NF EN 933-6 [76] et consiste à mesurer le temps d'écoulement d'une masse déterminée de sable à travers un entonnoir d'orifice 12 ou 16 mm selon le calibre dudit sable (12 mm pour un sable 0/2 mm). Les grains sont classés roulés si le temps d'écoulement est inférieur à 30 secondes ou concassés si ce temps d'écoulement est supérieur à 30 secondes.

Les sables de mâchefers 0/2 mm présentent un temps d'écoulement à l'angulomètre de l'ordre de 35 secondes : les grains de mâchefers sont donc anguleux ce qui confère aux sables de mâchefers leur caractère dit « concassé ». En référence, le temps d'écoulement d'un sable normalisé est de l'ordre de 30 secondes (sable semi-concassé, intermédiaire roulé/concassé).

## 2.5 Caractéristiques chimiques et minéralogiques des mâchefers 0/2 mm élaborés

La composition chimique (obtenue par Fluorescence des Rayons X) en oxydes des sables de mâchefers élaborés est explicitée dans le tableau 2-2. Le dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub> est prépondérant (~53.4 %), ainsi que dans une moindre mesure l'oxyde de calcium CaO (16.8 %) relativement aux autres composés.

Dans le cadre d'une campagne expérimentale plus vaste entreprise par Néo-Eco Développement et l'IMT Lille Douai sur la période 2016-2017, il a été constaté que l'élaboration de sables de mâchefers 0/2 mm tel que présentée dans la première partie de ce chapitre à partir d'une fraction globale 0/20 mm a pour effet principal d'augmenter la teneur massique en SiO<sub>2</sub> et d'abaisser fortement les teneurs en éléments fer. L'impact sur l'élément aluminium est nettement moins perceptible sur la fraction 0/2 mm mais cela s'explique par la plus grande efficacité du procédé STEINERT sur les fractions les plus grossières du mâchefer (fractions 2/4 mm et supérieures).

*Tableau 2-2 Caractéristiques chimiques des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés*

Oxydes	Fraction 0/2 mm élaborée
	%
SiO <sub>2</sub>	53,4
CaO	16,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5
FeO	3,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,3
Na <sub>2</sub> O	6,1
MgO	2,8
K <sub>2</sub> O	1,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1
SO <sub>3</sub>	0,9
TiO <sub>2</sub>	0,7
MnO <sub>2</sub>	0,2

Une caractérisation minéralogique a été effectuée par la technique de diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractogramme de type D5000 de la marque SIEMENS. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 2-9 et met en évidence les principaux type de minéraux retrouvés dans la phase cristalline comme le quartz et la calcite avec des pics d'intensité majeurs, puis l'oxyde de calcium ou encore l'hématite. Ce résultat DRX appuie la composition en oxydes explicitée ci-dessus.

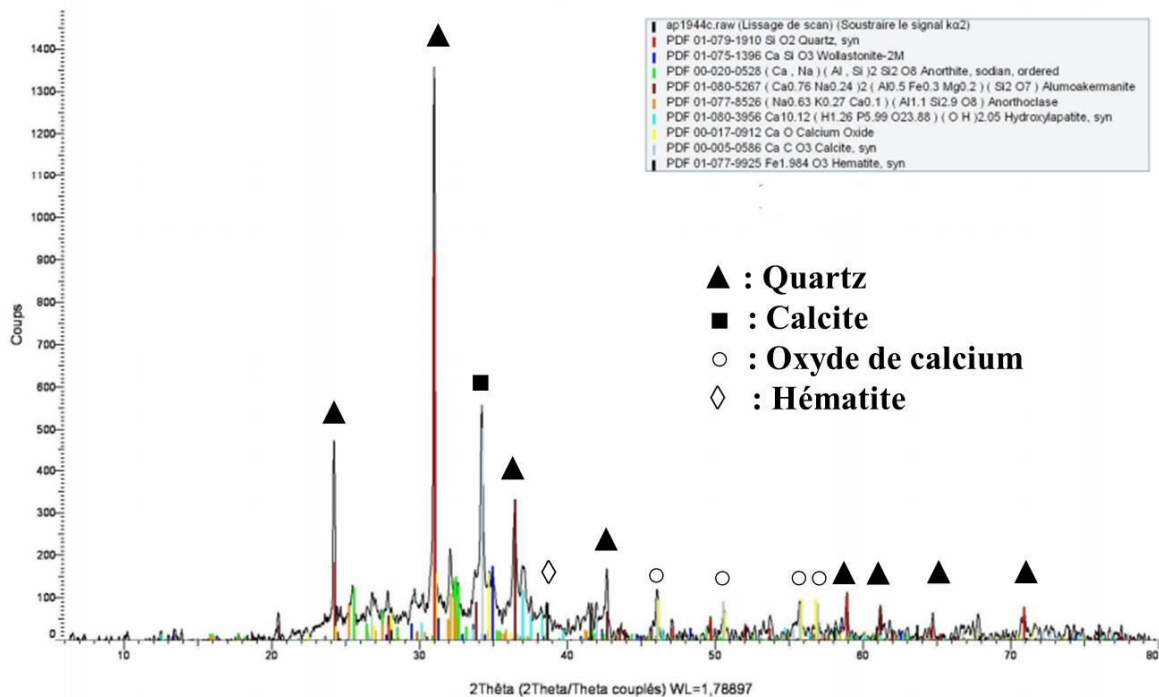


Figure 2-9. Diffractogramme des rayons x des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés

## 2.6 Caractéristiques environnementales des mâchefers 0/2 mm

La caractérisation environnementale des sables de mâchefers 0/2 mm élaborés est réalisée par lixiviation selon la norme EN 12487-4 [77]. Le tableau 2-3 explicite les résultats obtenus sur la fraction 0/2 mm et sur le mâchefer global 0/20 mm sortant d'IME. Pour référentiel, les valeurs seuils admissibles des catégories V1 et V2 de l'arrêté ministériel de 2011 sont repris dans le même tableau.

Pour la fraction globale 0/20 mm sortant d'IME, les mâchefers sont valorisables en technique routière pour les usages V1 et V2 suivant l'arrêté du 18 novembre 2011[78]. Concernant la fraction de sables de mâchefers élaborés 0/2 mm, seuls les sulfates apparaissent très légèrement supérieurs à la valeur V2, l'ensemble de tous les autres éléments répondant aux usages V1 et V2.

Tableau 2-3 Caractérisation environnementale des fractions globale 0/20 mm et 0/2 mm élaborée (mg/kg sec)

Elément chimique	Fraction globale 0/20 mm	Fraction 0/2 mm élaborée	Seuil V1	Seuil V2
Arsenic	< 0,04	< 0,1	0,6	0,6
Baryum	0,52	1	56	28
Cadmium	< 0,004	< 0,002	0,05	0,05
Chrome total	< 0,04	< 0,01	2	1
Cuivre	2,59	1,1	50	50
Mercurure	< 0,001	n.d.	0.01	0,01
Molybdène	0,5	< 0,1	5,6	2,8
Nickel	< 0,04	< 0,02	0,5	0,5
Plomb	< 0,02	< 0,04	1,6	1
Antimoine	0,26	< 0,1	0,7	0,6
Sélénium	< 0,02	< 0,1	0,1	0,1
Zinc	< 0,1	< 0,02	50	50
Fluorures	< 20	10	60	30
Chlorures	2800	2740	10000	5000
Sulfates	4300	5059	10000	5000

## 2.7 Conclusions

Dans une première partie de ce chapitre 2, la méthodologie d'obtention de sables de mâchefers élaborés 0/2 mm à partir d'une fraction globale de mâchefers 0/20 mm a été présentée. Par retour d'expérience Neo-Développement et IMT Lille Douai sur la méthodologie mise en œuvre, les applications des procédés BHS puis STEINERT permet de faire évoluer la composition chimique des sables de mâchefers, notamment de façon significative du point de vue des éléments silicium (à la hausse) et fer (fortement à la baisse) ; l'effet quantitatif sur les particules d'aluminium est plus contenu (< 1-2 %) s'expliquant par une plus grande efficacité des courants de Foucault sur les fractions plus grossières. Il reste essentiel d'avoir en mémoire que l'application de la méthodologie d'élaboration ne rend pas exempt les sables de mâchefers de présence de particules d'éléments fer et aluminium (la composition chimique l'attestant par ailleurs) ; c'est ainsi que le choix du ciment devient tout aussi important afin de converger vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer élaboré.

La caractérisation physique des sables de mâchefers élaborés 0/2 mm met en évidence que leur granulométrie s'approche de celle d'un sable normalisé 0/2 mm conforme à la norme CEN EN 196-1 [79], avec toutefois une forme plus anguleuse et des masses volumiques absolues (2,34 g/cm<sup>3</sup>), réelles (1,95 g/cm<sup>3</sup>), saturés surfaces sèches (2,13 g/cm<sup>3</sup>) plus faibles. Les grains de mâchefers sont en effet poreux (porosité expérimentale de l'ordre de 16 %) et présente un coefficient d'absorption de l'ordre de 8 %.

La caractérisation chimique des sables de mâchefers élaborés met en évidence les oxydes majeurs  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$ , toute comme la caractérisation minéralogique révèle les pics majeurs de quartz, de cacilte et d'oxyde de calcium.

Du point de vue environnemental, les sables de mâchefers 0/4 mm répondent aux valeurs seuils V1 et V2 de l'arrêté ministériel de 2011 [73] pour un emploi en technique routière, à l'exception de la concentration en sulfates très proche de la valeur seuil V2 toutefois (ceci étant, la concentration en sulfates pour la fraction globale 0/20 mm sortant d'IME répond au seuil V2 de l'arrêté).

## **3 CHAPITRE 3 - Comportement des sables de mâchefers élaborés en interaction cimentaire**

### **3.1 Introduction**

Comme explicité dans le chapitre 2, la méthodologie d'obtention de la fraction minérale de sables de mâchefers 0/2 mm élaborés au sens enlèvements des métaux ferreux, métaux non ferreux et indésirables plus poussés par rapport aux techniques traditionnelles n'exempt pas cette fraction minérale produite de présences résiduelles de particules métalliques ferreuses et non ferreuses, voire d'indésirables. Dans ce cadre et de façon complémentaire, la recherche d'une meilleure compatibilité ciment/mâchefer élaboré demeure stratégique pour concourir à une valorisation à valeur ajoutée des sables de mâchefers dans les mortiers/bétons.

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer l'impact de l'incorporation de sables de mâchefers élaborés dans une matrice cimentaire de type mortier, respectivement avec ciment Portland (OPC) et ciment sulfoalumineux (CSA). Cet impact est évalué à travers des essais de calorimétrie isotherme, des essais de performances mécaniques des mortiers ainsi que l'analyse du réseau poreux, et notamment la porosité micrométrique en lien avec le potentiel de dégagement d'hydrogène en interaction mâchefer. Une caractérisation environnementale des mortiers OPC et CSA est réalisée pour l'ensemble des formulations. La dernière partie expérimentale du chapitre concerne l'effet d'une adjuvantation des mortiers OPC et CSA.

### **3.2 Matériaux de l'étude**

#### **3.2.1 Choix des ciments**

Deux types de ciment ont été utilisés pour la formulation des mortiers : un ciment Portland (OPC) type CEM I 52,5 N et un ciment Sulfoalumineux CSA (Vicat). Ces deux ciments ont des résistances à la compression à 28 jours respectivement de l'ordre de 50 MPa et de 40 MPa. Le ciment Portland (OPC), composé de 97% de clinker, est communément utilisé dans les matériaux cimentaires et sert de référence pour l'étude ; le ciment sulfoalumineux (CSA) est à plus faible impact environnemental (CSA) et est composé d'un mélange de clinker sulfoalumineux et de sulfate de calcium hydraté (gypse) ou non (anhydrite). Les deux ciments sont produits par ailleurs localement dans la région Hauts-de-France. Les fiches techniques des deux ciments sont présentées en annexe A.

### 3.2.2 Choix des sables de mortiers

Le chapitre 2 a mis en évidence que les sables de mâchefers élaborés 0/2 mm ont une granulométrie voisine de celle du sable normalisé. Le choix du sable naturel de référence s'est donc porté sur le sable normalisé CEN EN 196-1 [79] pour les formulations des mortiers. Il convient de rappeler que la fraction granulaire de mâchefers 0/2 mm est considérée comme la plus critique du fait de sa plus forte propension à concentrer les particules métalliques ferreuses et non ferreuses, métaux lourds, matières organiques, etc.

### 3.3 Méthodologie de formulation des mortiers

Les sables de mâchefers élaborés 0-2 mm sont utilisés pour substituer le squelette granulaire du sable normalisé. Compte tenu des différences de masses volumiques réelles entre le sable normalisé ( $2.6 \text{ g/cm}^3$ ) et les sables de mâchefers ( $1.95 \text{ g/cm}^3$ ), la substitution s'est faite en proportion volumique. Les différents taux de substitution volumique sont respectivement de 25 %, 50 %, 75 % et 100 % pour les mortiers à base d'OPC et de CSA. Ainsi, les dénominations choisies pour les différentes formulations se déclinent comme suit :

- Mortiers OPC : témoin OPC1 à base de sable normalisé, puis OPC2 – OPC3 – OPC4 – OPC5 représentant respectivement les mortiers avec substitution volumique de 25 – 50 – 75 et 100 % ;
- Mortiers CSA : le même raisonnement est repris avec témoin CSA1 à base de sable normalisé, puis CSA2 – CSA3 – CSA4 – CSA5 représentant respectivement les mortiers avec substitution volumique de 25 – 50 – 75 et 100 %.

#### 3.3.1 Confection expérimentale et composition des mortiers

Les mortiers de références ont été confectionnés conformément à la norme EN 196-1 [79] et avec un ratio {Eau efficace/Ciment} (Eeff/C) de 0,5. S'agissant des mortiers intégrant partiellement ou totalement des sables de mâchefers, ces derniers ont été préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$ , jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Les mortiers à base de sable normalisé et de sables de mâchefers ont été réalisés dans les conditions ambiantes suivantes : température égale à  $20^\circ\text{C}$  +/-  $2^\circ\text{C}$  et hygrométrie relative de l'ordre de 65 % +/- 5 %.

Les différentes étapes de confection des mortiers se résument comme suit :

- Introduction de l'eau, prenant en compte l'absorption des sables de mâchefers ;
- Introduction du ciment, le malaxeur étant à l'arrêt et déclenchement du chronomètre ( $t_0$ ) ;
- Mélange à vitesse lente pendant 30 secondes ;
- Introduction des granulats (sables de références ou/et MIDND) pendant 30 secondes ;
- Malaxage pendant 30 secondes à vitesse rapide ;
- Arrêt du malaxage pendant 90 secondes et raclage du bol avec une spatule ;
- Malaxage pendant 60 secondes à vitesse rapide ;

Le tableau 3-1 présente la composition des mortiers de référence et avec substitution volumique de sables de mâchefers.

La détermination de l'étalement des mortiers frais sur la table à secousses a été déterminée conformément à la norme NF EN 1015 [80]. Cet essai permet de déterminer la consistance d'un mortier frais par la mesure de l'augmentation du diamètre d'un cône démoulé sur une table à secousse et soumis à un nombre fixe de secousses. Les mesures du diamètre du mortier ont été effectuées dans deux directions perpendiculaires à l'aide d'une règle graduée (Figure 3-1).



Figure 3-1. Dispositif expérimental de mesure de l'étalement sur la table à secousses



Tableau 3-1. Composition des mortiers à base de sable normalisé et de mâchefer élaboré

Formulation	OPC1	OPC2	OPC3	OPC4	OPC5	CSA1	CSA2	CSA3	CSA4	CSA5
Substitution volumique (%)	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100
Ciment (g)	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Sable normalisé (g)	1350	1012,5	675	337,5	0	1350	1012,5	675	337,5	0
MIDND (g)	0	253,1	506,3	759,4	1012,5	0	253,1	506,3	759,4	1012,5
Eau (g)	225	245,3	265,5	285,8	306	225	245,3	265,5	285,8	306

Les mesures d'étalement obtenues pour les mortiers témoins OPC et CSA sont respectivement de l'ordre de 16,5 cm et 18,5 cm. A l'issu des différents malaxages, les mortiers frais sont conditionnés dans des moules prismatiques en polystyrène de dimensions géométriques 40 × 40 × 160 mm et disposés en deux couches égales. Chaque couche est compactée à l'aide d'une table à chocs pour une meilleure disposition du mortier dans le moule. Après remplissage de la deuxième couche de mortier, les éprouvettes sont recouvertes par un film plastique et mises en salle de conservation (T=20 ± 2°C et HR=90 %) pendant 24h, puis démoulées et conservées jusqu'à l'échéance de cure à température de 20°C et humidité relative supérieure à 90 %.

### 3.4 Evaluation de l'impact de l'incorporation de sables de mâchefers sur l'hydratation : aspects comparatifs mortiers OPC / CSA

La calorimétrie isotherme permet de mesurer la chaleur dégagée par la réaction entre le ciment et l'eau. Les variations du dégagement de chaleur peuvent donner des indications sur la vitesse de la réaction de l'hydratation du ciment.

Les 2 types de ciments OPC et CSA ont été testés avec les taux de substitution volumique de 0-25-50-75 et 100 %. Les mélanges utilisés sont formulés avec les mêmes proportions explicités dans le tableau 3-1 précédent.

Les figures 3-2 et 3-3 montrent l'effet du taux de substitution volumique par les sables de mâchefers sur le flux de chaleur jusqu'à 48 heures. Nous pouvons observer sur la figure 3-2 que l'incorporation volumique croissante de mâchefer décale le temps du pic de début de prise pour le cas OPC alors que la figure 3-3 illustre que le mâchefer accélère le pic de début de prise du CSA (deuxième pic). Ces valeurs de temps de début de prise sont reprises sur la figure 3-4 pour les différentes formulations et illustrent pour les cas OPC et CSA l'influence de la quantité de mâchefers incorporés. Les temps de début de prise pour les cas OPC et CSA sont matérialisés par les couleurs bleu et rouge respectivement.

Les résultats expérimentaux issus de la calorimétrie isotherme mettent en évidence une linéarité entre les temps de début de prise et les taux de substitution volumique. Pour le cas OPC, la substitution volumique croissante de sables de

mâchefers entraîne un effet retardateur sur l'hydratation au contraire du CSA pour lequel une accélération de l'hydratation est notée.

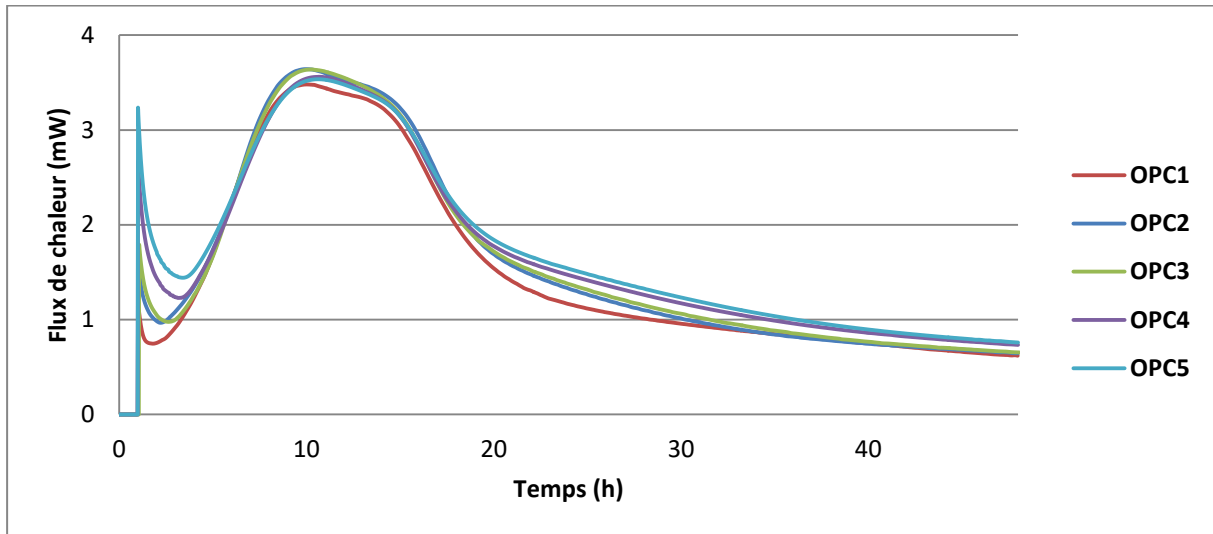


Figure 3-2. Flux de chaleur mesuré par calorimétrie pour les mélanges OPC

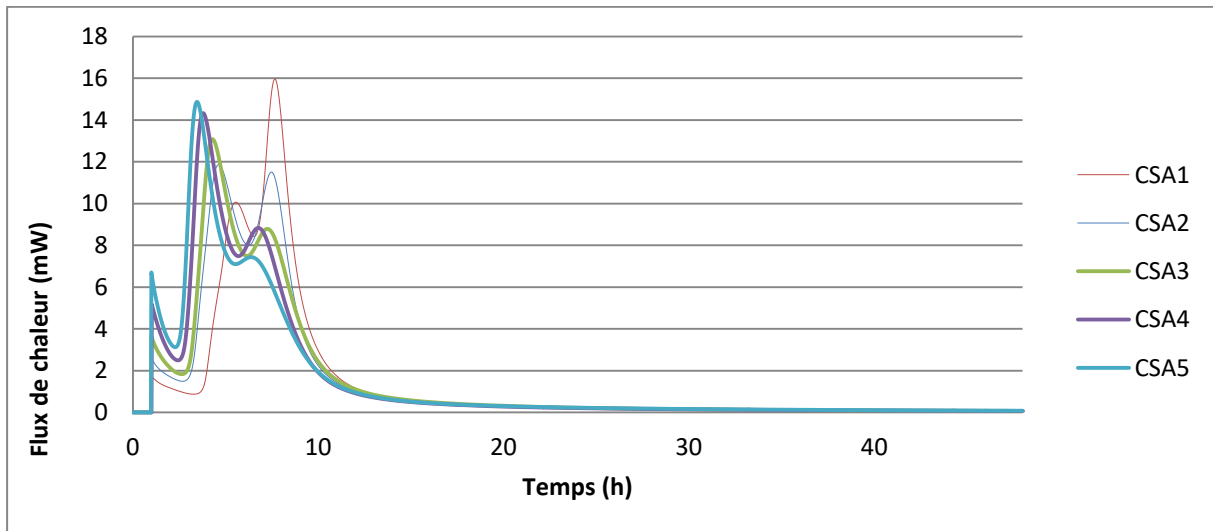


Figure 3-3. Flux de chaleur mesuré par calorimétrie pour les mélanges CSA

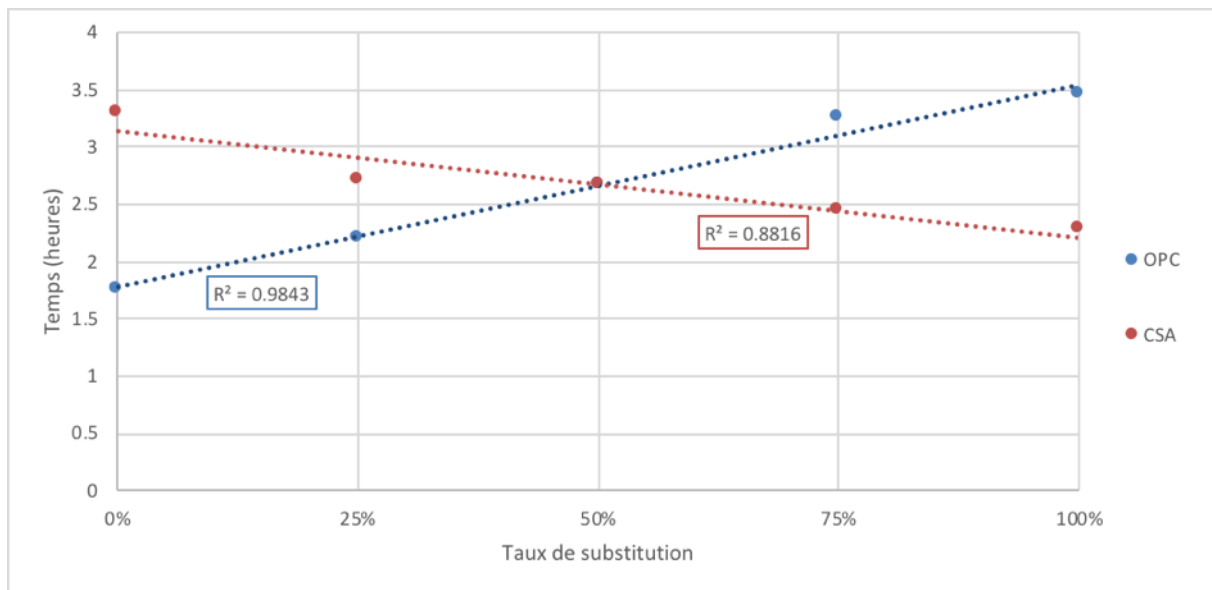


Figure 3-4 . Mesure par calorimétrie isotherme du temps de début de la phase d'accélération pour les mélanges avec du ciment OPC et CSA

On peut observer sur la figure 3-3 que pour le deuxième pic (réaction d'hydratation de la ye'elemite), la chaleur dégagée la plus importante est enregistrée pour le cas CSA5 alors que la plus faible l'est pour le CSA1. Par contre, pour le troisième pic (épuisement du gypse), le CSA1 présente la plus grande chaleur dégagée.

Les dégagements de chaleur cumulatif par calorimétrie isotherme pour les cas OPC et CSA respectivement sont repris en annexe C. Il est observé que le dégagement de chaleur total pour le cas OPC diminue avec l'augmentation du pourcentage de substitution alors que le dégagement total augmente pour le cas CSA.

### 3.5 Caractérisation mécanique des mortiers OPC et CSA

#### 3.5.1 Echéances de cure des mortiers

Pour l'ensemble des formulations, les échéances de cure de 1 jour, 7 jours, 28 jours et 90 jours de cure sont considérées.

#### 3.5.2 Evaluation des performances mécaniques

Les performances mécaniques des mortiers sont évaluées à 1 jour, 7 jours, 28 jours et 90 jours conformément à la norme EN 196-1. Un essai de flexion trois points est réalisé sur les éprouvettes prismatiques et les deux parties obtenues sont ensuite utilisées pour réaliser les essais de compression monoaxiale.

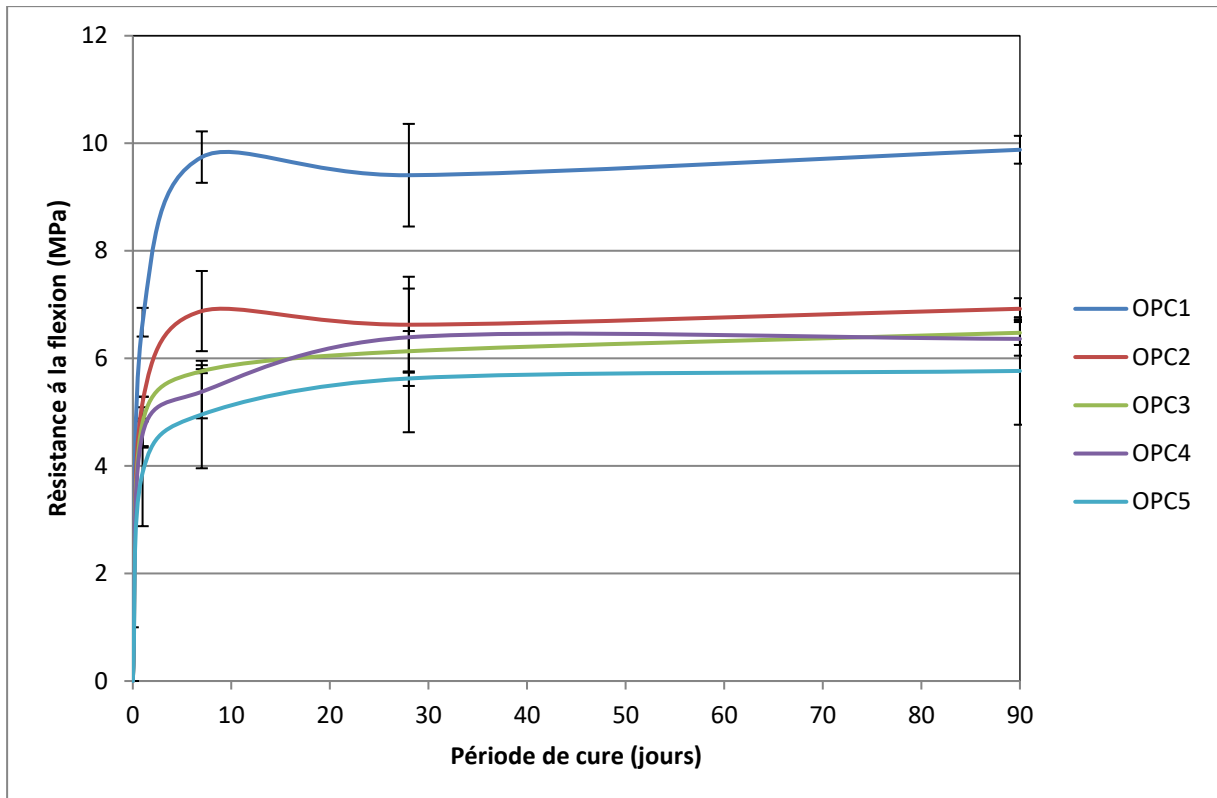
Les essais de résistances à la flexion et compression ont été réalisés sur une presse électromécanique de marque UTEST et de charge maximale 150 kN (figure 3-5).



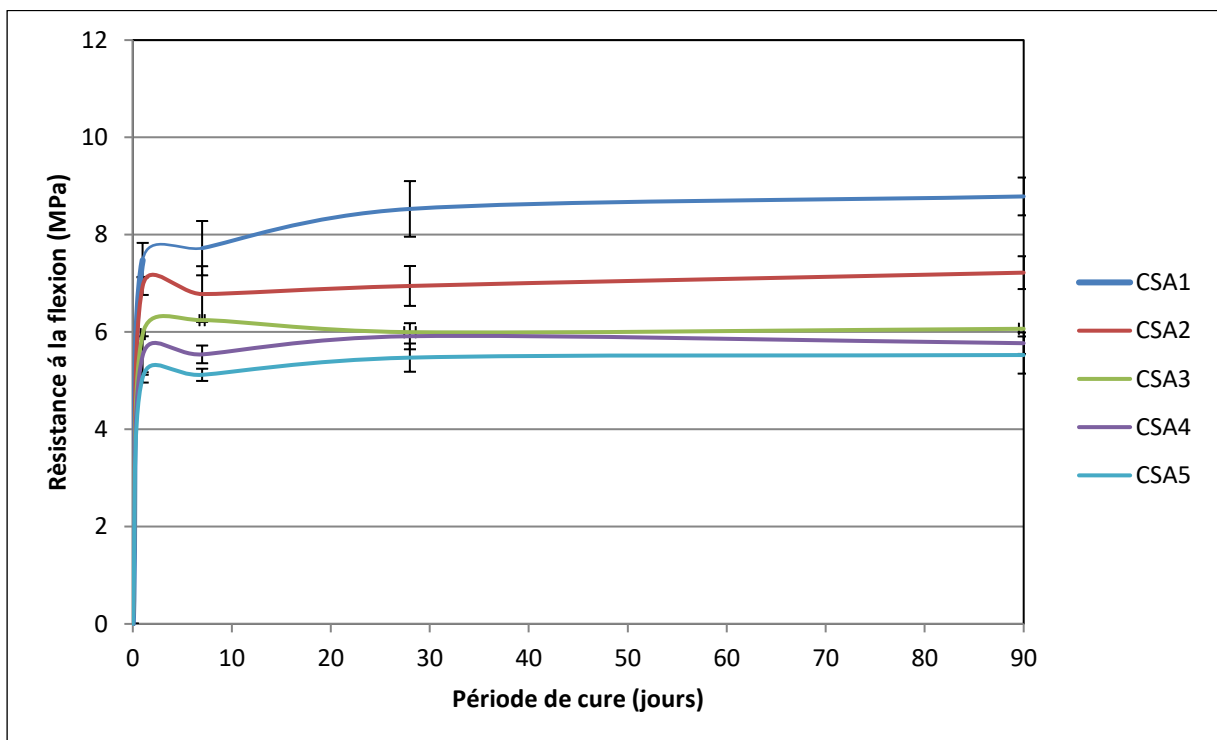
*Figure 3-5 Presse électromécanique UTEST 150 kN*

### **3.5.2.1 Résistances à la flexion des mortiers OPC et CSA**

Les résultats expérimentaux de résistance en flexion sont présentés sur la figure 3-6 (moyennes obtenues sur trois mesures expérimentales) avec les barres d'incertitudes et résumées dans les tableaux 3-2 (a et b).



(a)



(b)

Figure 3-6 Résistance en flexion des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA)

Tableau 3-2. Résistances en flexion des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA)

Flexion	OPC1		OPC2		OPC3		OPC4		OPC5	
	Rf	Écart type	Rf	Écart type	Rf	Écart type	Rf	Écart type	Rf	Écart type
1 j	6,67	0,27	5,19	0,10	4,81	0,47	4,60	0,23	3,88	0,19
7 j	9,74	0,48	6,88	0,75	5,76	0,04	5,38	0,49	4,96	0,30
28 j	9,41	0,95	6,63	0,89	6,13	0,38	6,39	0,91	5,63	0,25
90 j	9,88	0,26	6,92	0,20	6,48	0,23	6,36	0,31	5,77	0,31

(a)

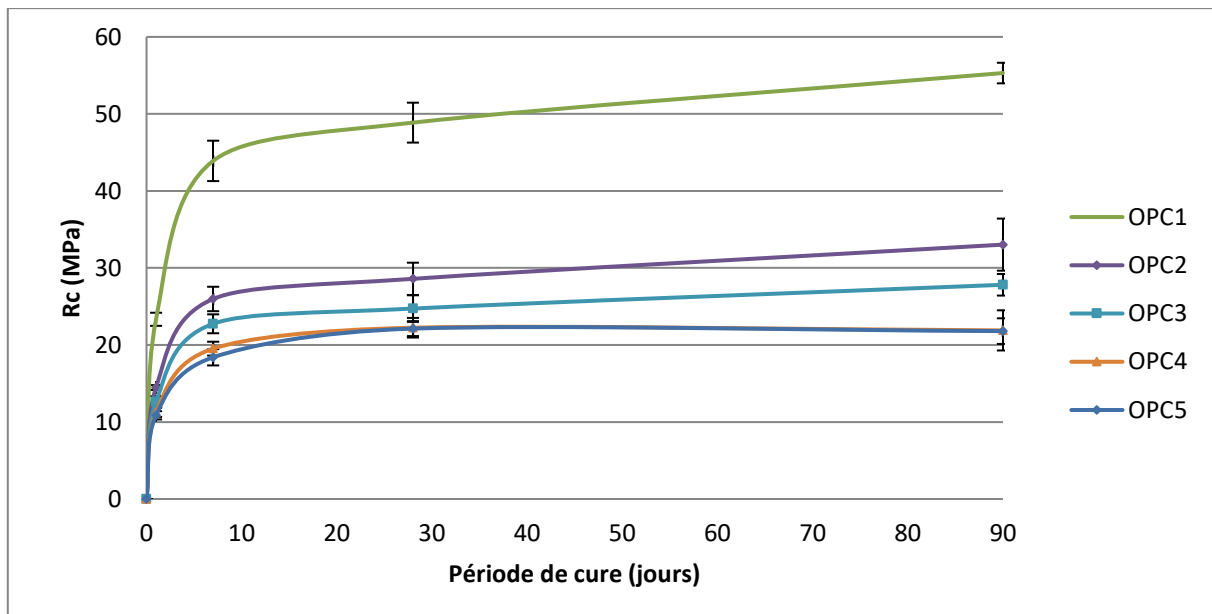
Flexion	CSA1		CSA2		CSA3		CSA4		CSA5	
	Rf	Écart type	Rf	Écart type	Rf	Écart type	Rf	Écart type	Rf	Écart type
1 j	7,48	0,35	6,95	0,19	5,96	0,21	5,52	0,40	5,07	0,11
7 j	7,72	0,56	6,78	0,57	6,24	0,26	5,54	0,18	5,12	0,13
28 j	8,53	0,57	6,95	0,41	6,00	0,58	5,91	0,27	5,47	0,29
90 j	8,79	0,39	7,22	0,34	6,07	0,48	5,77	0,22	5,53	0,38

(b)

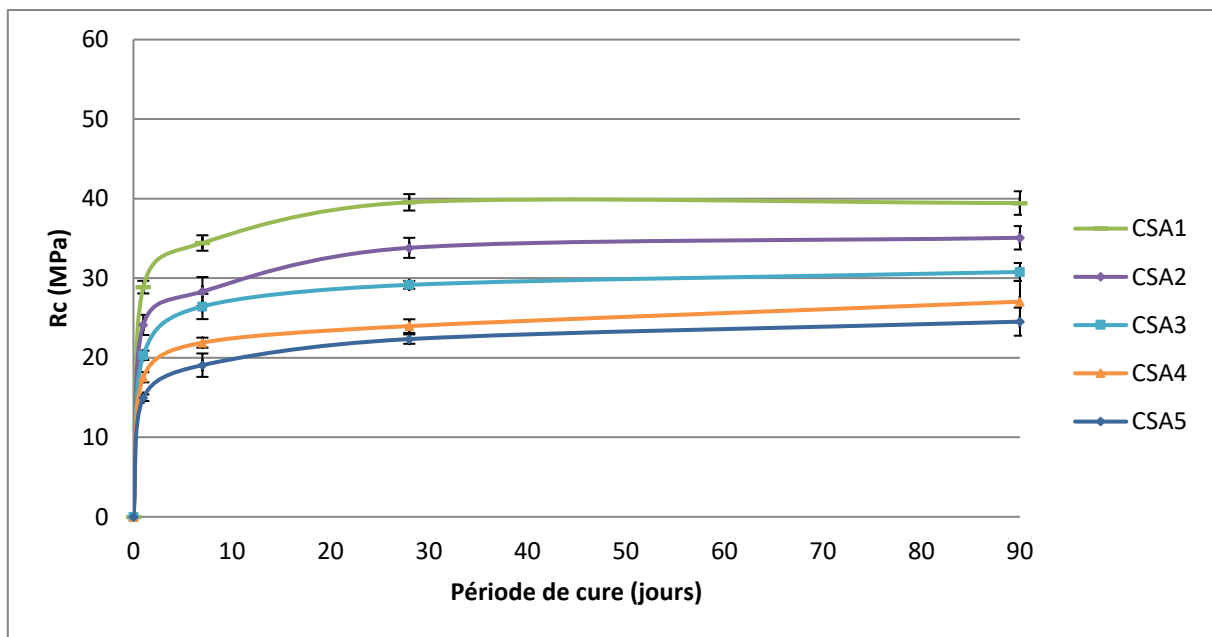
Les résultats expérimentaux obtenus en flexion sur les mortiers des différentes formulations montrent que les résistances à la flexion diminuent avec l'augmentation du taux de substitution du sable normalisé par les sables de mâchefers, ceci pour les deux types de ciment.

### 3.5.2.2 Résistances à la compression monoaxiale des mortiers OPC et CSA

Les résultats expérimentaux de résistance en compression sont présentés sur les figures 3-7 (a et b) et sont les moyennes obtenues sur cinq mesures. Le tableau 3-3 explicite les valeurs numériques obtenues et les écarts types associés pour l'ensemble des formulations mortiers OPC et CSA.



(a)



(b)

Figure 3-7 Résistances en compression des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA)

Tableau 3-3. Résistances en compression des mortiers OPC et CSA en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA)

Compression	OPC1		OPC2		OPC3		OPC4		OPC5	
	Rc	Écart type	Rc	Écart type	Rc	Écart type	Rc	Écart type	Rc	Écart type
1 j	23,34	0,85	14,48	0,31	12,64	0,70	11,25	0,59	10,87	0,54
7 j	43,90	2,62	25,97	1,59	22,75	1,23	19,53	0,90	18,40	1,06
28 j	48,87	2,59	28,59	2,10	24,73	1,73	22,24	1,27	22,13	0,97
90 j	55,31	1,34	33,03	3,38	27,82	1,40	21,90	2,61	21,80	1,67

(a)

Compression	CSA1		CSA2		CSA3		CSA4		CSA5	
	Rc	Écart type	Rc	Écart type	Rc	Écart type	Rc	Écart type	Rc	Écart type
1 j	28,88	0,79	24,13	1,27	20,30	0,58	17,55	0,64	14,98	0,42
7 j	34,43	0,97	28,32	1,83	26,45	1,59	21,90	0,63	19,07	1,47
28 j	39,54	1,03	33,82	1,26	29,16	0,49	23,98	0,86	22,35	0,59
90 j	39,45	1,48	35,08	1,47	30,79	1,13	27,05	2,61	24,54	1,77

(b)

A travers l'analyse des figures 3-7 (a et b) et tableau 3-3, il est observé que :

- les résistances à la compression des mortiers de référence OPC1 et CSA1 à 1 et 7 jours sont respectivement de 23,3 MPa et 43,9 MPa pour l'OPC et 28,9 MPa et 34,4 MPa pour le CSA (prise plus rapide du CSA à 1j) ;
- les résistances mécaniques des mortiers de référence à 28 jours de cure sont de 48,9 MPa pour le ciment de type OPC et de 39,5 MPa pour le ciment de type CSA. Par contre, à 90 jours, les valeurs sont quasiment stables pour le CSA (39,4 MPa) tandis que les mortiers réalisés avec le OPC donnent des valeurs moyennes de 55,3 MPa. Cette différence à 90 jours de cure montre que le OPC n'a pas encore terminé sa phase d'hydratation contrairement au CSA ;
- les résistances à la compression mono-axiale diminuent avec l'augmentation du taux de substitution du sable normalisé par le sable de mâchefers pour les deux types de ciments OPC et CSA ;
- les résistances mécaniques en compression des mortiers CSA avec sables de mâchefers, quel que soit le taux de substitution volumique, sont supérieures aux valeurs obtenues sur les mortiers OPC avec sables de mâchefers pour toutes les échéances de cure ; on rappelle que le mortier de référence OPC1 avait une résistance à la compression plus élevée que le mortier de CSA1 à 7j, 28j et 90j. Les figures 3-8 à 3-12 explicitent au cas par cas cette différence pour les formulations mortiers OPC2/CSA2 – OPC3/CSA3 – OPC4/CSA4 et OPC5/CSA5.



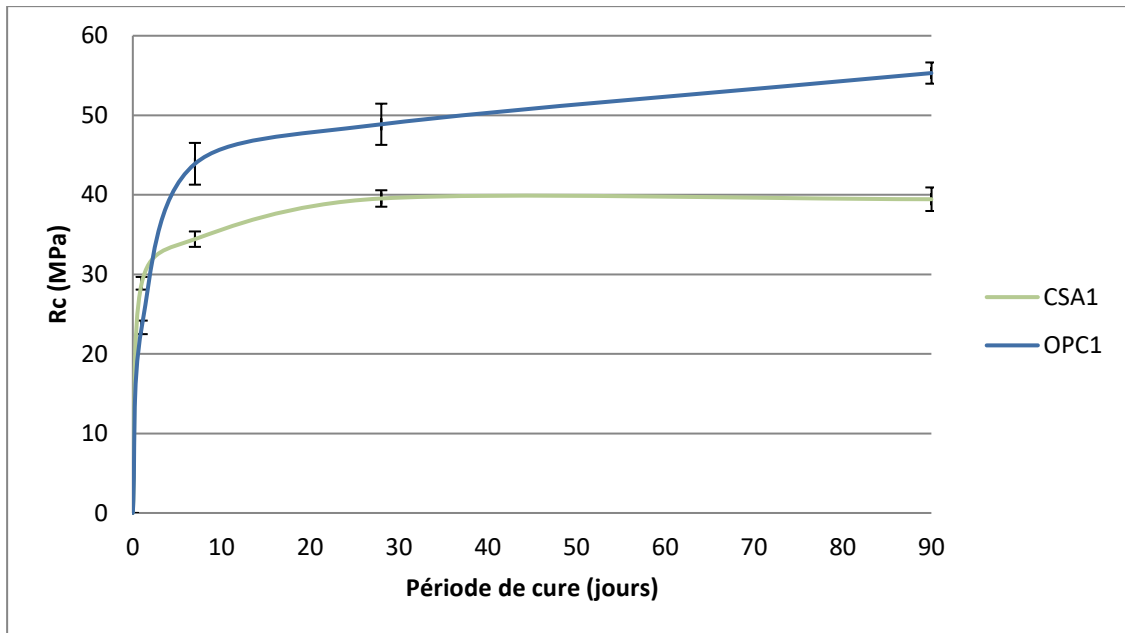


Figure 3-8 Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC1 et CSA1 en fonction du temps de cure

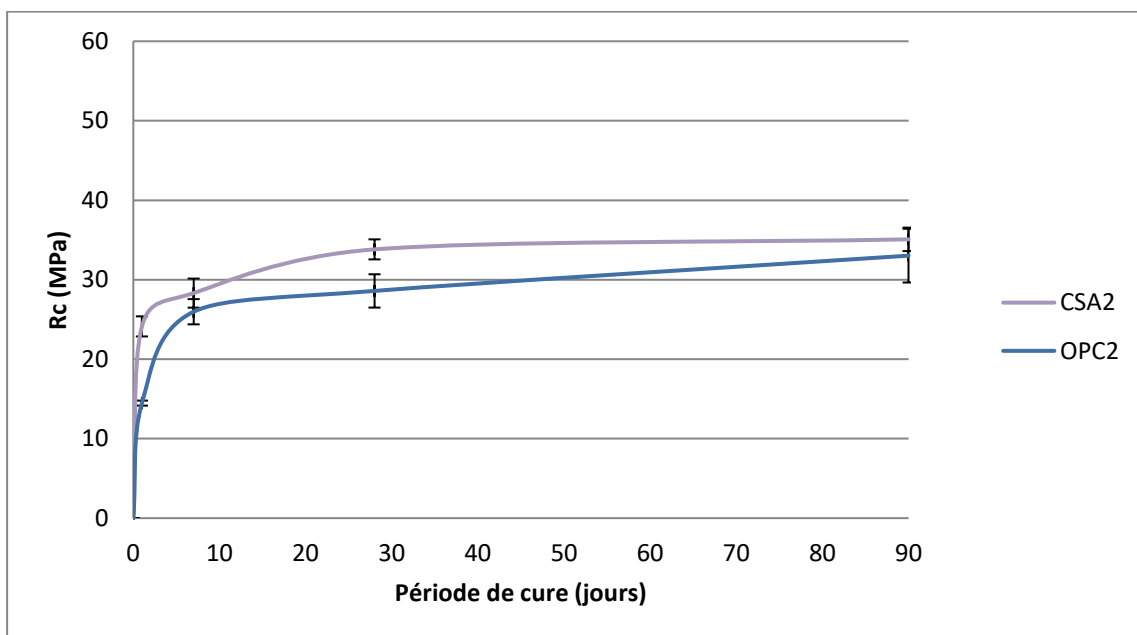


Figure 3-9. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC2 et CSA2 en fonction du temps de cure

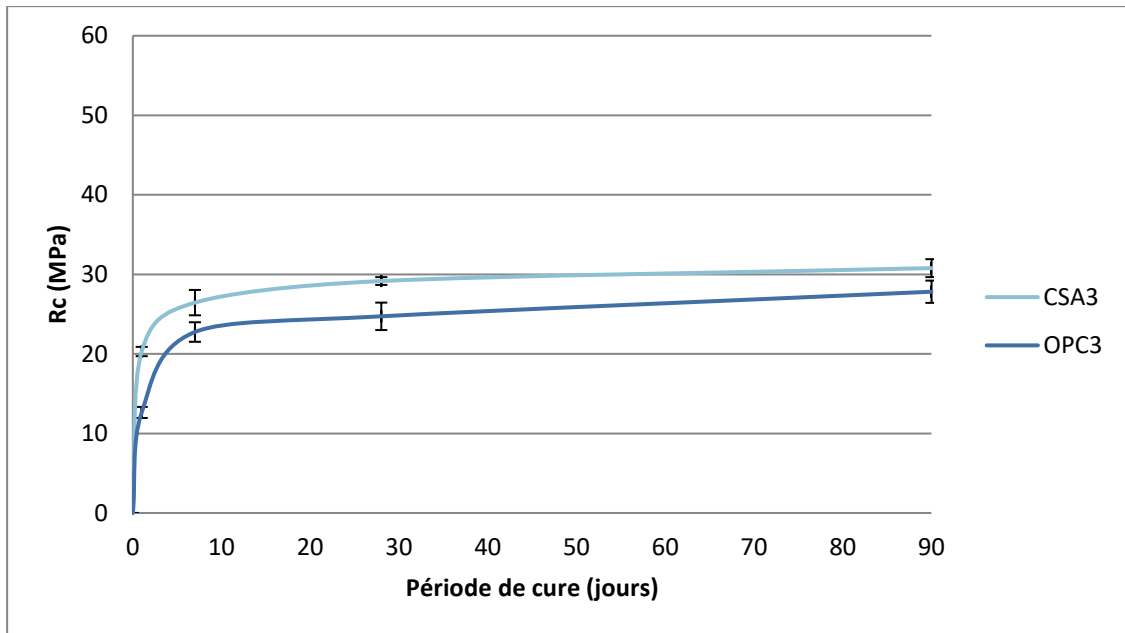


Figure 3-10. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC3 et CSA3 en fonction du temps de cure

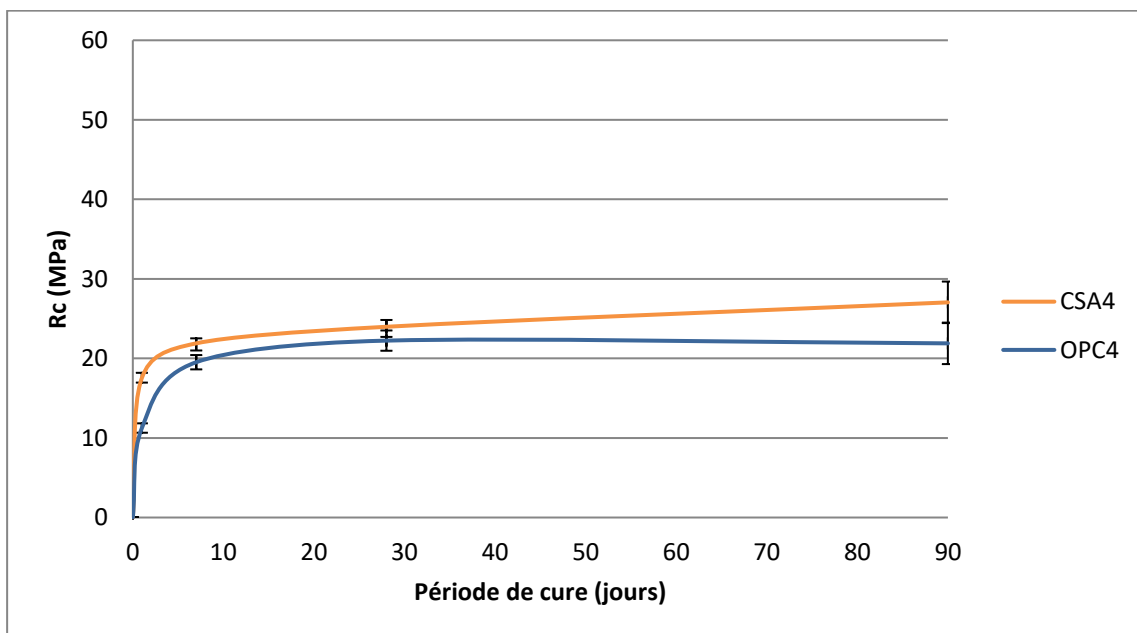


Figure 3-11. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC4 et CSA4 en fonction du temps de cure

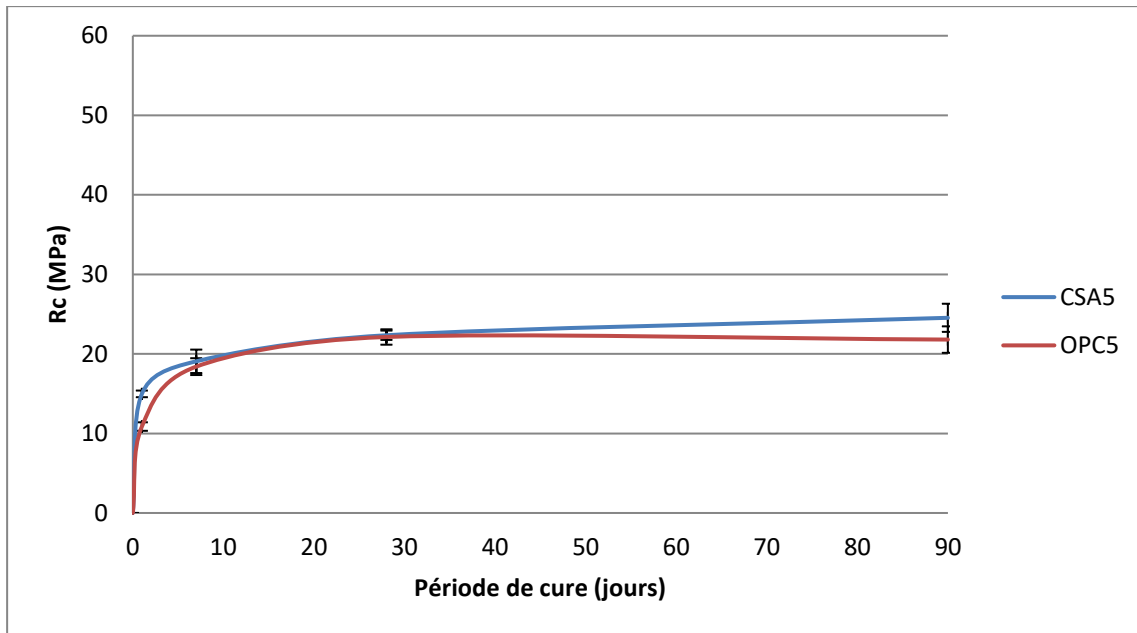


Figure 3-12. Comparaison des résistances en compression des mortiers OPC5 et CSA5 en fonction du temps de cure

En complément des résultats précédents, la figure 3-13 illustre l'évolution du rapport {résistance à la compression / densité} en fonction des différentes formulations réalisées dans l'étude expérimentale après 90 jours de cure (état stabilisé pour l'ensemble des formulations). Il est clairement visible que pour les mortiers CSA, ce ratio est moins affecté par la substitution volumique par les sables de mâchefers : ce ratio pour les mortiers CSA [13,4 MPa (substitution à 100 %) - 17,5 MPa (sans substitution)] évolue moins nettement (plus stable) avec l'augmentation de la proportion de mâchefers intégrés, par rapport aux mortiers OPC [12,2 MPa (substitution à 100 %) - 25,1 MPa (sans substitution)]. Le taux de substitution jusqu'à 100 % a un impact significativement moins important sur les mortiers CSA. Des résultats expérimentaux similaires ont été obtenus par MINANE [35] en utilisant du ciment au laitier CEM III (en comparant également avec des mortiers OPC).

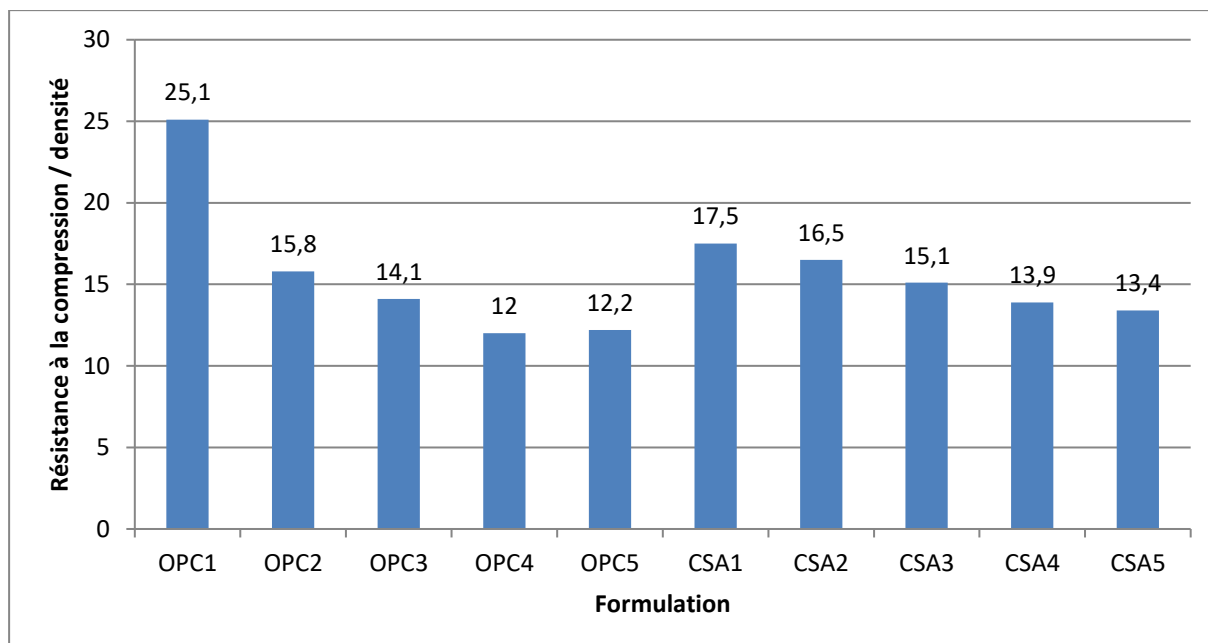


Figure 3-13 l'évolution du rapport {Résistance à la compression/Densité} pour les différents taux de substitution des mortiers OPC et CSA à 90 jours

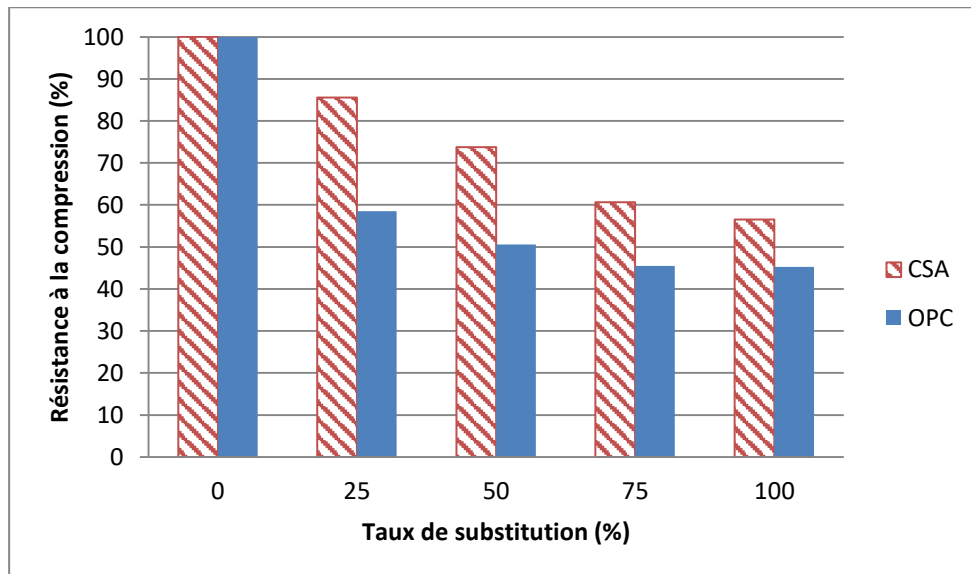
Les figures 3-14 (a et b) présentent l'évolution des résistances en compression relatives des mortiers OPC et CSA par rapport aux témoins respectifs OPC1 et CSA1. Il apparaît très distinctement, à 28j comme à 90j, que la baisse de performances des mortiers CSA relativement au témoin est nettement moins impactée par l'augmentation de la substitution volumique, en comparaison au cas des mortiers OPC. Cet effet est en outre plus accentué à 90j.

Les résistances mécaniques des mortiers OPC2 (25 % de substitution) à 28 jours de cure chutent de 42 % par rapport à la référence OPC1 tandis que la chute n'est que de 14 % pour le CSA par rapport au CSA1 avec le même taux de substitution et la même période de cure. A 90 jours, cette différence entre les mortiers OPC2 et le CSA2 est toujours présente : 40 % pour l'OPC2 contre 11 % pour le CSA2.

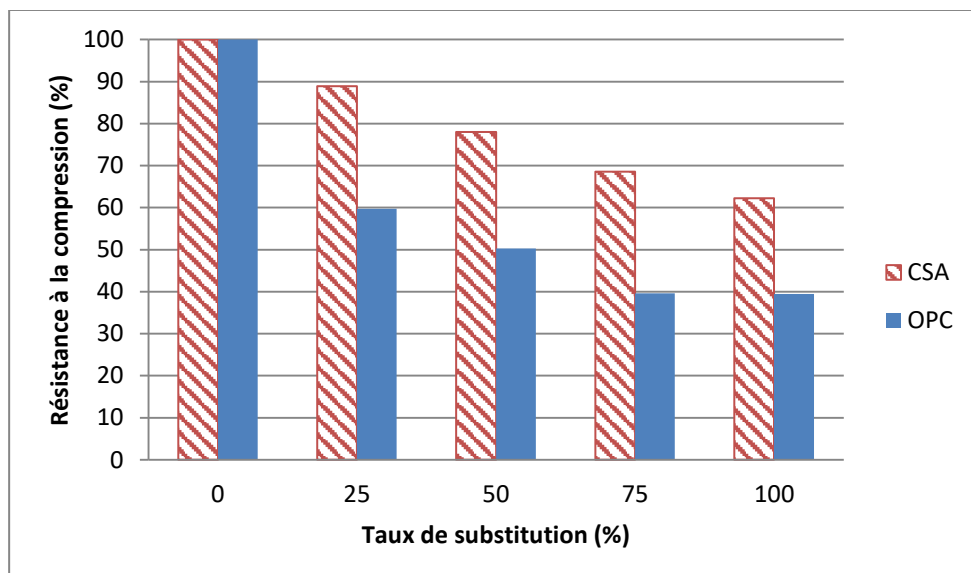
Les résistances mécaniques des mortiers OPC5 (100 % de substitution) à 28 jours de cure chutent de 55 % par rapport à la référence (OPC1) tandis que la chute est de 43 % pour le CSA par rapport au CSA1 avec le même taux de substitution et la même période de cure. A 90 jours, la différence entre les mortiers OPC5 et le CSA5 est devenue plus importante : 61 % de baisse de performance pour l'OPC5 contre 38 % pour le CSA5.

L'étude de formulation sur les mortiers OPC et CSA met en évidence plusieurs points :

- les performances mécaniques des mortiers OPC et CSA diminuent avec l'augmentation des sables de mâchefer incorporés, relativement aux témoins : ce constat expérimental global s'explique par une résistance intrinsèque moindre des grains de mâchefer (plus poreux) par rapport à celle des grains de sable de référence ;
- les baisses de performances mécaniques des mortiers CSA avec l'augmentation de sables de mâchefer incorporés sont plus atténuées que celles obtenues avec les mortiers OPC. Afin d'expliquer ce phénomène, dans une première approche, une caractérisation du réseau poreux des mortiers est entreprise.



(a)



(b)

Figure 3-14. Résistances en compression relatives suivant les taux de substitution volumiques (a. 28 jours ; b. 90 jours)

### **3.6 Caractérisation du réseau poreux des mortiers OPC et CSA à 90 jours**

La caractérisation de la porosité des mortiers confectionnés à 28 jours et 90 jours de cure est réalisée à travers les essais de porosité par intrusion de mercure. L'essai a consisté de façon générale à faire pénétrer le mercure dans le matériau poreux par application d'une pression. Les pressions appliquées pour l'équipement utilisé permettent d'accéder à des pores à travers des seuils de dimensions compris entre 400  $\mu\text{m}$  et 6 $\mu\text{m}$ . Les résultats expérimentaux sont divisés en deux parties : une première partie relative à la porosité globale des matrices et une seconde partie concernant la porosité déclinée par franges de taille nanométrique.

#### **3.6.1.1 Préparation des échantillons**

Les échantillons utilisés pour la réalisation des essais au porosimètre mercure ont été prélevés au cœur de l'éprouvette 4×4×16 cm à 28 jours et 90 jours de cure sur les différentes formulations OPC et CSA. Aussitôt prélevés, les échantillons ont été séchés en étuve à température de 40°C jusqu'à masse constante

#### **3.6.1.2 Porosité globale des mortiers OPC et CSA à 28 jours et 90 jours**

Les résultats expérimentaux issus de la porosimétrie mercure sont présentés pour les mortiers OPC et CSA en fonction du taux de substitution volumique et du temps de cure. La figure 3-15 (a et b) présente les porosités globales des mortiers à 28 et 90 jours. Il ressort que :

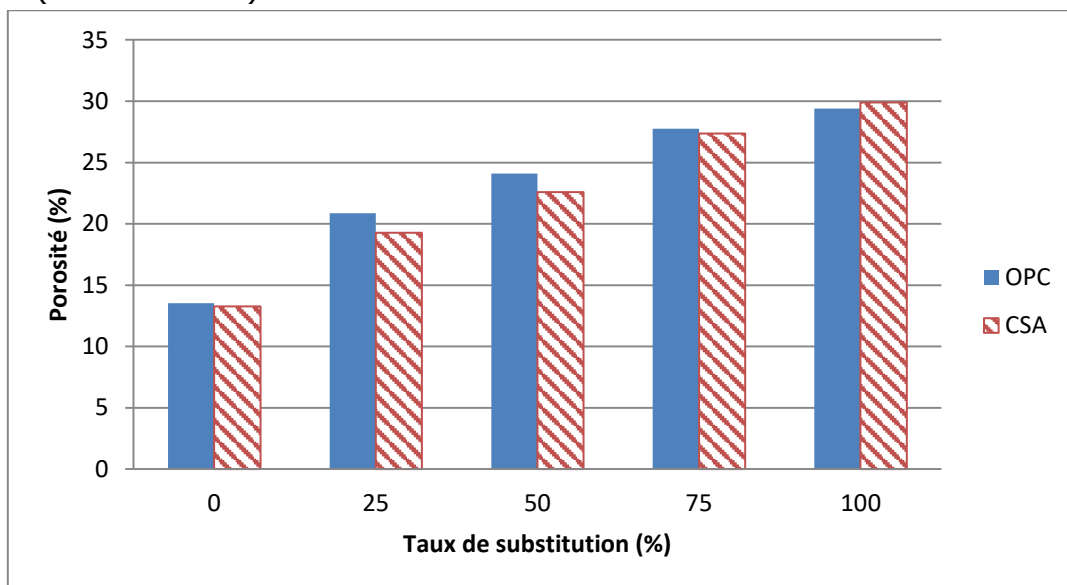
- les porosités globales des mortiers OPC et CSA augmentent avec le taux de substitution volumique : la porosité du mortier témoin OPC1 à 28 jours passe de 13.5 % à 29.4 % pour le mortier OPC5 et de 12.7 % à 31.3 % à 90 jours pour ce même mortier. De façon analogue, la porosité du mortier témoin CSA1 à 28 jours passe de 13.5 % à 29.4 % pour le mortier CSA5 et de 12.7 % à 31.3 % à 90 jours.
- excepté pour le cas des mortiers témoins OPC1 et CSA1 (porosité de référence du CSA1 (13.6 %) supérieure à la porosité de l'OPC1 (12.7 %)), les porosités globales des mortiers CSA restent en-deçà des porosités des mortiers OPC pour les différents taux de substitution à 28j et 90j (différence n'excédant pas 5 % pour la plupart des cas, ce taux étant déjà suffisamment élevé pour expliquer une différence de performance mécanique).

#### **3.6.1.3 Porosité nanométrique fractionnée des mortiers OPC et CSA à 90 jours**

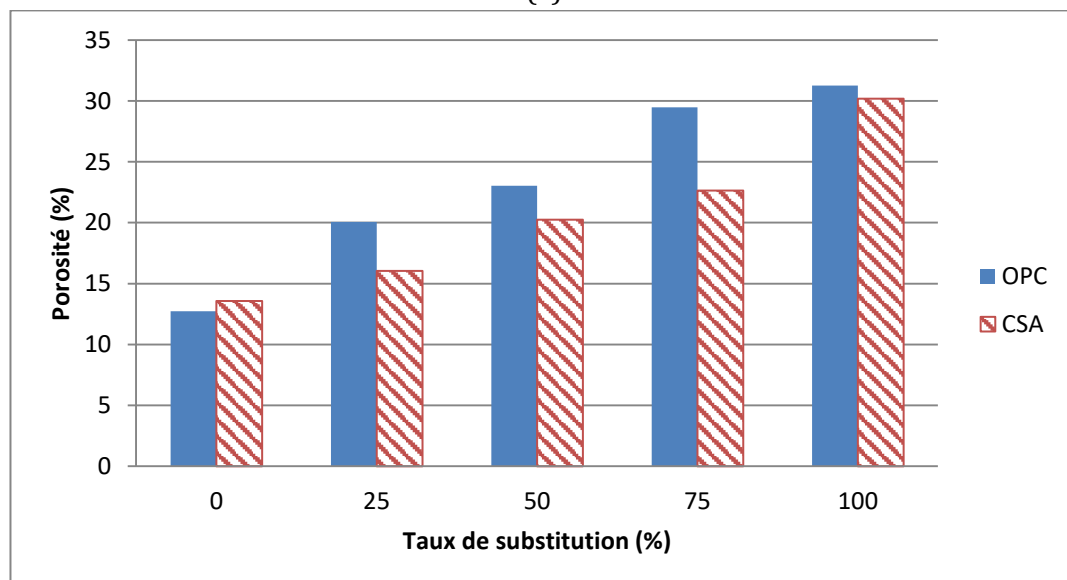
Une plus fine évaluation du réseau poreux (figure 3-16 (a et b)) est entreprise à l'état stabilisé (90j) à l'échelle nanométrique en explicitant les porosités expérimentales obtenues sur les franges de taille nanométrique suivantes : 6/50 nm – 50/100 nm et supérieure à 100 nm.

Il ressort que :

- la porosité de la frange 6-50 nm évolue de façon croissante avec la substitution de mâchefers, cette porosité étant plus importante pour les mortiers CSA, passant globalement de 5,1 % (mortier CSA1) à 7,8 % (mortier CSA5) contre 3,2 % (mortier OPC1) à 5,6 % (mortier OPC5) ;
- la porosité de la frange supérieure à 50 nm évolue également de façon croissante avec la substitution de mâchefers, cette porosité étant plus importante pour les mortiers OPC, passant globalement de 9.6% (mortier OPC1) à 25,7 % (mortier OPC5) contre 8,5 % (mortier CSA1) à 22,3 % (mortier CSA5).

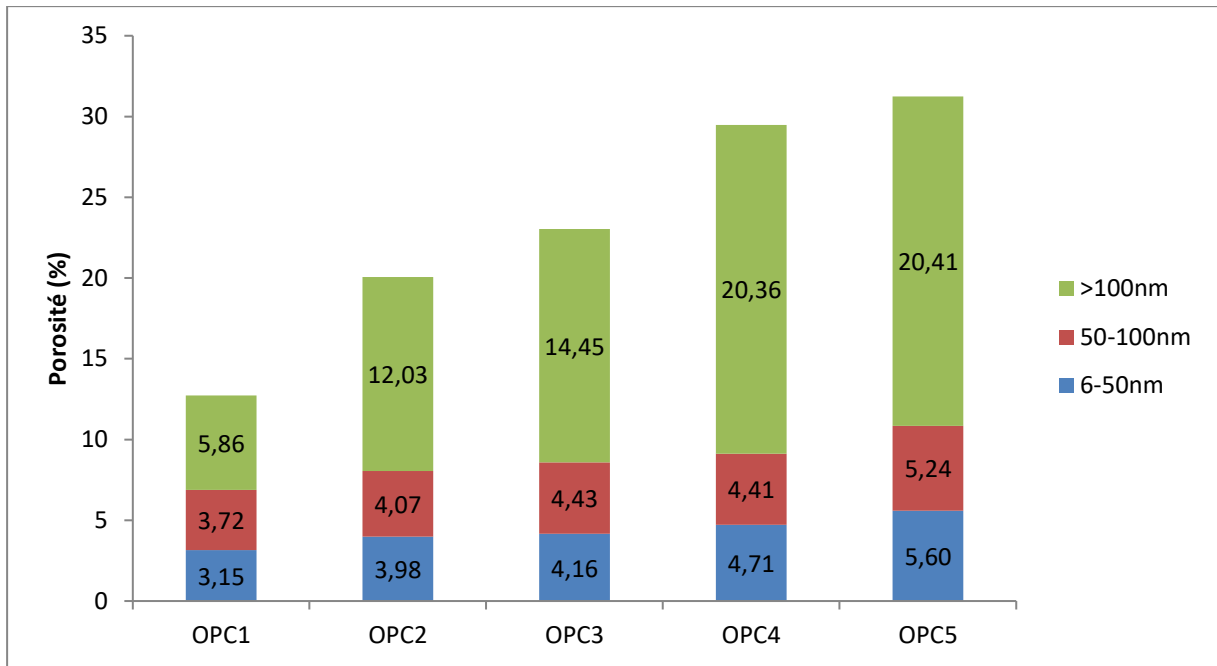


(a)

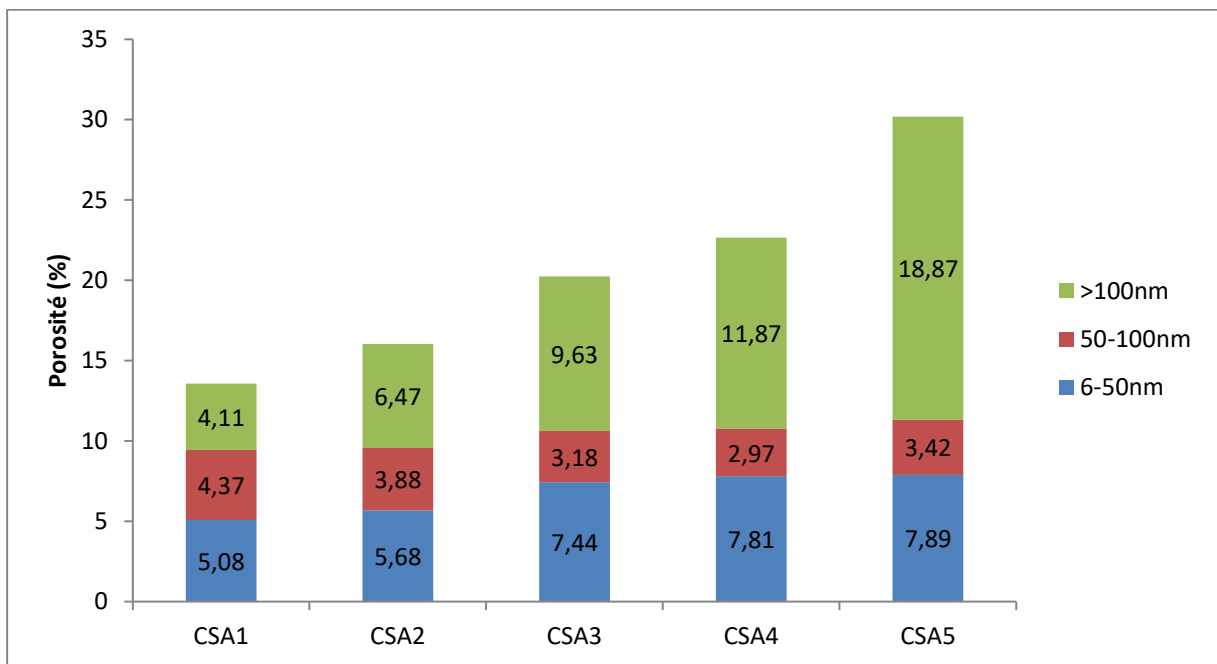


(b)

Figure 3-15. Porosités globales des mortiers OPC et CSA à 28 jours (a) et 90 jours (b)



(a)



(b)

Figure 3-16. Evaluation de la porosité par frange nanométrique des mortiers OPC (a) et CSA (b) à 90 jours



### 3.6.2 Phénomène de dégagement d'hydrogène : impact sur la porosité des matrices

Comme déjà relaté, la fraction minérale de sables de mâchefers élaborés 0/2 mm n'est pas exempte de particules métalliques ferreuses et non ferreuses même si le procédé de traitement a permis de mieux épurer les mâchefers de ces particules. Comme souligné dans le chapitre 1, l'aluminium métal résiduel se dissout et s'accompagne d'un développement régulier de dihydrogène, cette réaction se produisant à proximité des particules d'aluminium. La libération du dihydrogène qui se produit pendant la phase plastique de la pâte de ciment est la principale source de la plus forte porosité des bétons contenant les mâchefers d'incinération relativement aux bétons standards.

Sur la base des résultats de porosité et de performances mécaniques précédemment explicités, le ciment CSA apparaît comme mieux interagissant en interaction mâchefer que le ciment OPC.

De façon plus approfondie et compte tenu de la spécificité chimique des mâchefers, une simple expérience (figure 3-17) mesurant les dégagements gazeux en présence de sables de mâchefers dans des pH identiques à ceux respectivement des mortiers OPC et CSA a été réalisée.

Les volumes de dégagement gazeux à 24h ont été mesurés pour chacun des cas OPC et CSA suivant les compositions massiques explicitées dans le tableau 3-4. Les masses de ciment et de sables de mâchefers utilisées dans l'expérimentation sont proportionnelles à celles des mortiers avec 100 % de substitution volumique. Le choix d'une masse d'eau équivalente à au moins 10 fois la quantité massique de ciment a été fait de telle sorte que ce dernier ne fasse pas prise.

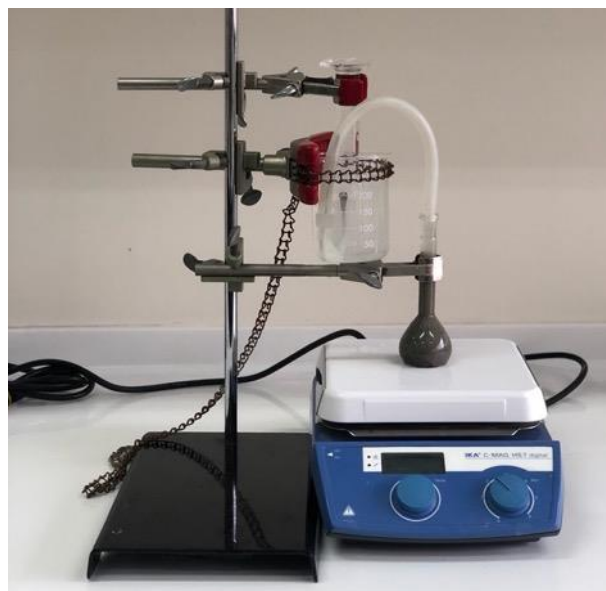
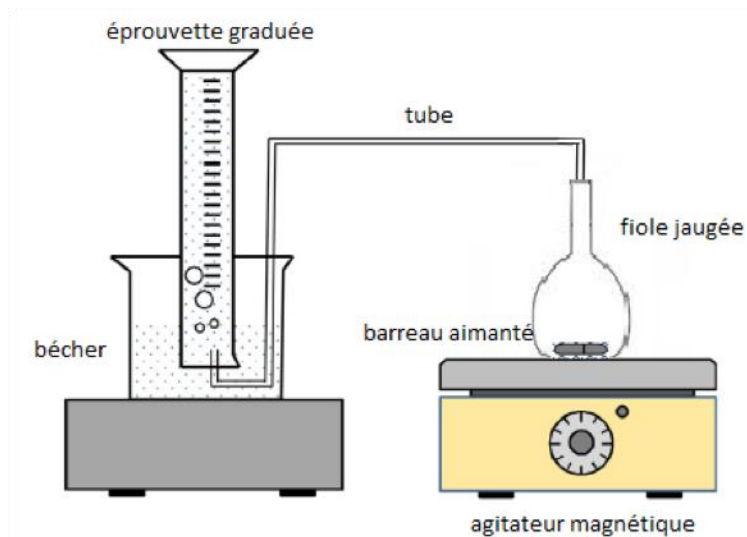


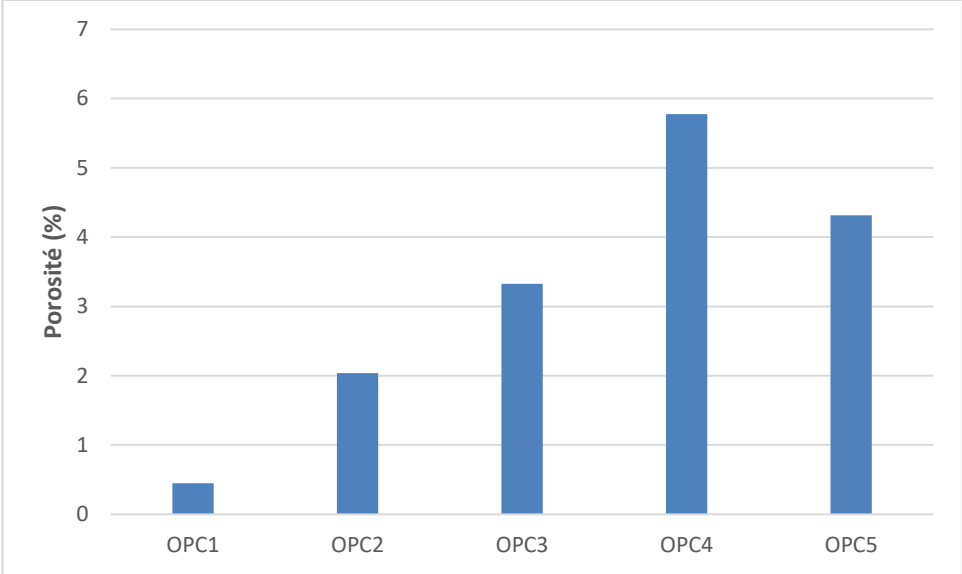
Figure 3-17. Dispositif expérimental de mesure du dégagement gazeux

Tableau 3-4. Dégagement gazeux après 24 heures

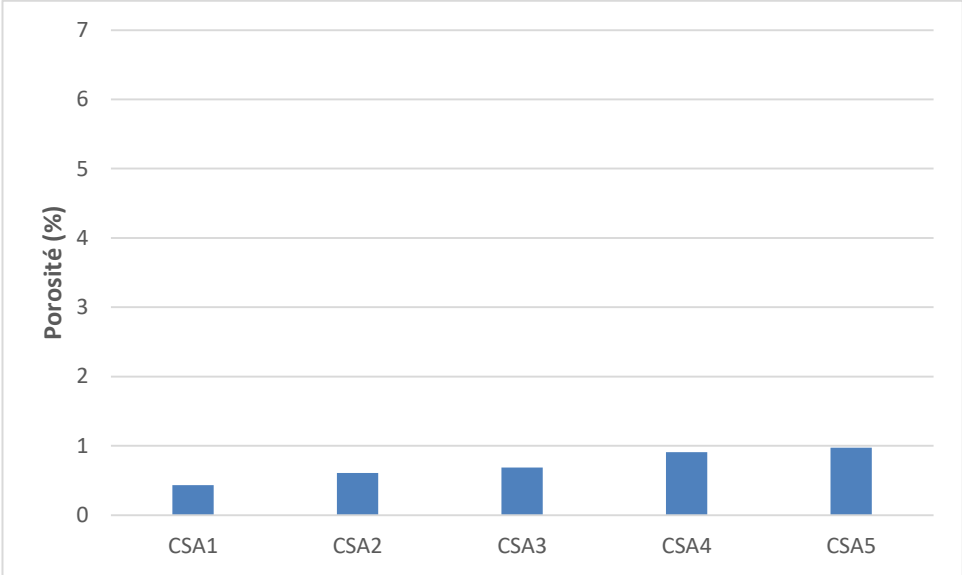
	Masse de ciment (g)	Masse d'eau (g)	Masse de mâchefer (g)	pH	Temps (heures)	Dégagement gazeux (mL)
OPC	4,5	50	10,12	13	24	6,5
CSA	4,5	50	10,12	11	48	0

L'expérimentation met clairement en évidence la libération de gaz dihydrogène en interaction OPC/mâchefer avec un volume dégagé à 24h de l'ordre de 6,5 mL. En revanche, à 24h et même à 48h, il n'est pas observé visuellement de dégagement gazeux en interaction CSA/mâchefer. Le niveau de basicité du milieu réactionnel joue un rôle prépondérant sur le potentiel de dégagement gazeux (hydrogène)

après la mise en œuvre et avant la prise : de ce point de vue, il apparaît donc une meilleure compatibilité ciment CSA/mâchefer car ce gaz va impacter le niveau de porosité de la frange la plus grossière des mortiers durcis. En complément des profils de porosité nanométrique précédemment présentés, la figure 3-18 illustre la microporosité (> 50 µm) des mortiers OPC et CSA avec l'évolution du taux de substitution volumique. Il est clairement mis en évidence une microporosité plus importante des mortiers OPC2-OP3-OP4-OP5 (entre 2 et 6%) relativement aux mortiers CSA2-CSA3-CSA4-CSA5 (en-deçà de 1% et évoluant progressivement de façon croissante avec l'augmentation du taux de substitution volumique).



(a)



(b)

Figure 3-18. Mesures de la porosité >50 microns pour les mortiers OPC (a) et CSA (b) à 90 jours

En sus de « l'effet mécanique » (résistance intrinsèque des grains de mâchefers), cette partie expérimentale met clairement en évidence « l'effet chimique » à prendre en considération en interaction ciment/mâchefer.

### 3.7 Caractérisation environnementale des mortiers OPC et CSA

L'étude environnementale a pour objectif de déterminer les teneurs intrinsèques en éléments polluants et les concentrations des composés lixiviables ; les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs seuils à respecter admissibles par l'Union Européenne (UE) pour les sites de décharges (Décision 2003/33/EC)[81].



*Figure 3-19 Dispositif expérimental de rotation pour les analyses de lixiviation selon la norme EN 12457-2 [82]*

Les caractérisations environnementales ont été réalisées selon la norme EN 12457-2 [82] sur les sables de mâchefers qui sont mis en rotation autour d'un axe (figure 3-19), avec une vitesse de 5-10 rpm pendant 24 h (chapitre 2, pour mémoire et repris dans le tableau 3-5) et à 28j de cure humide pour les mortiers de référence OPC1 – CSA1 ainsi que l'ensemble des mortiers OPC et CSA contenant du mâchefer d'incinération. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés respectivement dans les tableaux 3-5 (a et b) pour les mortiers OPC et CSA.

Tableau 3-5. Valeurs des seuils admissibles par l'UE pour les sites de décharges (Décision 2003/33/EC)[81] et les concentrations de lixiviations des mortiers selon la norme EN 12457-2 pour OPC (a) et CSA (b).

Élément	MIDND	Concentration (mg/kg)					Valeurs seuils (mg/kg)			
		OPC1	OPC2	OPC3	OPC4	OPC5	Déchets Dangereux	Déchets Dangereux	Non-Dangereux	Déchets Inertes
As	< 0,1	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	25	2		0,5
Ba	1	36	44	46	47	50	300	100		20
Cd	< 0,002	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	5	1		0,4
Cr	< 0,01	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	70	10		0,5
Cu	1,1	<0,01	<0,01	0,1	0,1	0,3	100	50		2
Mo	< 0,1	<0,05	<0,05	0,06	0,06	0,07	30	10		0,5
Ni	< 0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	40	10		0,4
Pb	< 0,04	<0,05	<0,05	0,5	0,5	1,2	50	10		0,5
Sb	< 0,1	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	5	0,7		0,06
Se	< 0,1	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	7	0,5		0,1
Zn	< 0,02	<0,03	0,06	0,08	0,02	0,02	200	50		4

(a)

Élément	MIDND	Concentration (mg/kg)					Valeurs seuils (mg/kg)			
		CSA1	CSA2	CSA3	CSA4	CSA5	Déchets Dangereux	Déchets Dangereux	Non-Dangereux	Déchets Inertes
As	< 0,1	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	25	2		0,5
Ba	1	0,5	0,8	1	1,1	1,2	300	100		20
Cd	< 0,002	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	5	1		0,4
Cr	< 0,01	3,3	3,1	3,1	3,3	3,2	70	10		0,5
Cu	1,1	<0,01	<0,01	0,04	0,2	0,3	100	50		2
Mo	< 0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	30	10		0,5
Ni	< 0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	40	10		0,4
Pb	< 0,04	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	50	10		0,5
Sb	< 0,1	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	5	0,7		0,06
Se	< 0,1	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	7	0,5		0,1
Zn	< 0,02	0,1	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	200	50		4

(b)

Pour les mortiers OPC, les concentrations des éléments As, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn sont en dessous des valeurs seuils pour les déchets inertes. Les éléments Ba, Pb et Sb potentiellement impliquent un classement en déchets non dangereux.

Pour les mortiers CSA, les concentrations des éléments As, Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Se et Zn sont en dessous des valeurs seuils pour les déchets inertes. Les éléments Cr et Sb potentiellement impliquent un classement en déchets non dangereux.

Concernant l'élément Pb dans les mortiers OPC, on peut observer sur la figure 3-20 que les concentrations pour les cas OPC1 et OPC2 sont inférieures aux limites de déchets inertes alors que pour les cas OPC3 et OPC4, les concentrations sont équivalentes au niveau réglementaire pour les déchets inertes. Pour le cas

spécifique OPC5, la concentration en Pb est supérieure à la valeur seuil de concentration pour les déchets inertes. En revanche, les concentrations en Pb dans tous les mortiers CSA sont largement inférieures à cette valeur seuil de concentration pour un classement en déchets inertes. Ces résultats soulignent le fait que l'élément Pb est mieux stabilisé par en matrice CSA.

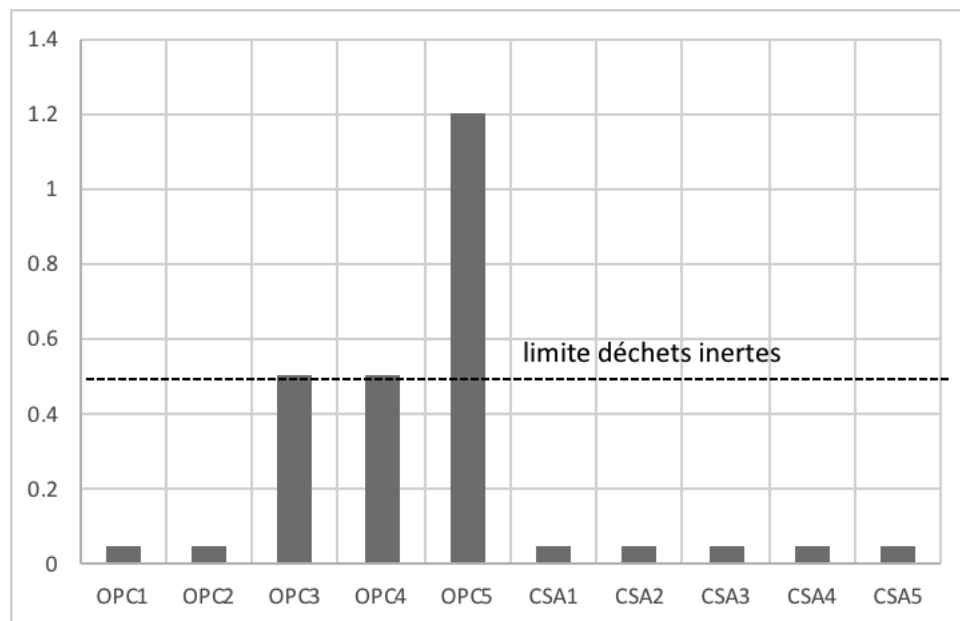


Figure 3-20 Concentrations de Plomb dans les lixiviats des mortiers (mg/kg) selon la norme EN 12457-2

Pour l'élément Ba, les concentrations pour les matrices OPC sont plus élevées que les valeurs de concentration seuils des déchets inertes mais sont largement inférieures pour les matrices CSA. Aussi, les concentrations de l'élément Cr sont inférieures aux valeurs seuils des déchets inertes pour le cas OPC mais sont cette fois supérieures pour le cas CSA, restant toutefois inférieures aux valeurs seuils des déchets non-dangereux. Ceci peut s'expliquer par le fait que le ciment Portland a une composition riche en baryum puisque les concentrations en Ba de la matrice témoin OPC1 dépassent la valeur seuil des déchets inertes ; par le même raisonnement, il en est de même pour le chrome concernant la matrice CSA.

### 3.8 Perspective : cas de l'adjuvantation des mortiers OPC et CSA

L'étude expérimentale développée dans le présent chapitre s'articulait autour de mortiers à base cimentaire OPC et CSA sans adjuvantation dans une finalité de mieux identifier et de comprendre les mécanismes de différenciation ou l'apport

concret d'un ciment sulfoalumineux relativement à une base Portland classique, ceci en interaction mâchefer. Cette partie complémentaire en perspective traite spécifiquement de l'adjuvantation des mortiers OPC et CSA jusqu'à un taux de substitution volumique de 50%. Les mortiers OPC et CSA adjuvantés intégrant du mâchefer, notés respectivement OPC2<sup>adj</sup> – OPC3<sup>adj</sup> et CSA2<sup>adj</sup> – CSA3<sup>adj</sup>) sont confectionnés à ouvrabilité constante avec en référence les mesures d'étalement obtenues pour les mortiers témoins sans adjuvantation OPC1 et CSA1, respectivement de l'ordre de 16,5 cm et 18,5 cm.

### 3.8.1 Choix de l'adjuvant et dosage à saturation des ciments OPC et CSA

Un adjuvant du type "MasterGlenium SKY 537" a été utilisé dans les formulations des mortiers OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup> avec mâchefers. Cet adjuvant est un superplastifiant à haut réducteur d'eau (SHRE) pour béton à faible E/C et permettant de conserver une maniabilité fluide pendant plus de 1 h 30 mn sans effet de retard de prise. Il est également adapté pour les matériaux présentant des proportions élevées en éléments fins. Les caractéristiques de ce superplastifiant sont répertoriées en annexe B.

Les dosages à saturation des ciments OPC et CSA par le superplastifiant sont obtenus par la méthode des coulées et sont respectivement de l'ordre de 0.38% selon Minane [35] et 0.2 % d'extrait sec (figure 3-21). Il est notable de constater que le dosage à saturation du ciment CSA est moindre que celui du ciment Portland.

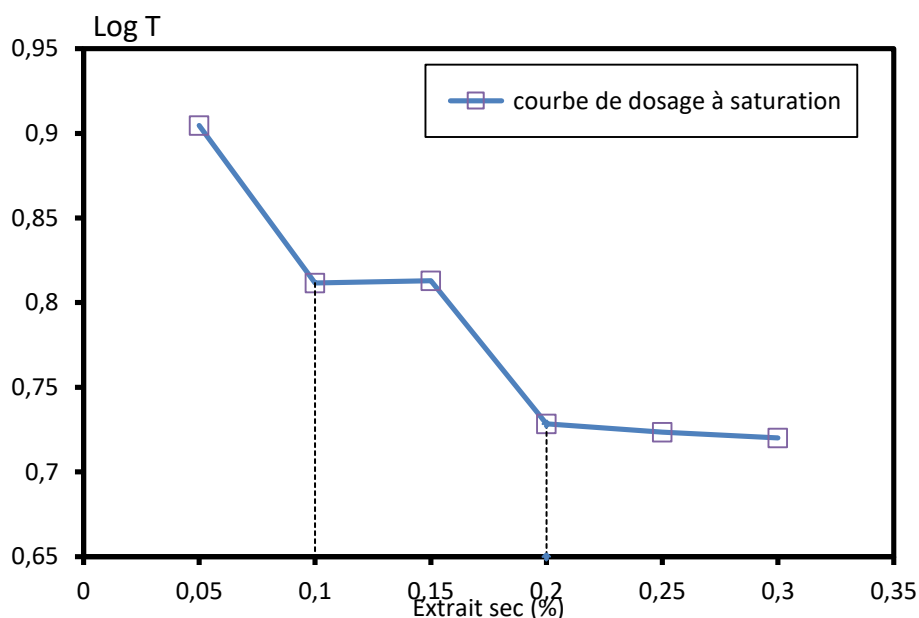


Figure 3-21. Courbe de dosage à saturation du ciment CSA par le SHRE MasterGlenium SKY 537

### 3.8.2 Préparation et composition des mortiers

Les préparations des mortiers adjuvantés se sont effectuées rigoureusement comme pour la partie non adjuvantée, à l'exception bien sûr de la phase d'introduction du superplastifiant suivant les recommandations de la fiche technique du produit.

Le ratio E/C a été fixé constant à 0,5. Afin de maintenir une ouvrabilité équivalente aux mortiers de référence, le dosage en adjuvant a été ajouté et ajusté lors des malaxages et utilisation de la table à secousses pour effectuer les mesures d'étalement.

Le tableau 3-6 présente la composition des mortiers avec adjuvantation. Il est notable de constater que la quantité d'adjuvants liquides introduite pour le cas des mortiers CSA3<sup>adj</sup> est plus faible que celle introduite pour le cas des mortiers OPC3<sup>adj</sup>.

Tableau 3-6. Composition des mortiers OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup>

Formulation	OPC1	OPC2 <sup>adj</sup>	OPC3 <sup>adj</sup>	CSA1	CSA2 <sup>adj</sup>	CSA3 <sup>adj</sup>
Substitution volumique (%)	0	25	50	0	25	50
Ciment (g)	450	450	450	450	450	450
Sable normalisé (g)	1350	1012,5	675	1350	1012,5	675
Superplastifiant (g)	0	0,92	2,86	0	0,92	1,71
Étalement (cm)	16,5	16,25	16,25	18,25	18,75	18,5
MIDND (g)	0	253,13	506,25	0	253,13	506,25
Eau (g)	225	225	225	225	225	225

### 3.8.3 Caractérisation mécanique des mortiers adjuvantés OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup>

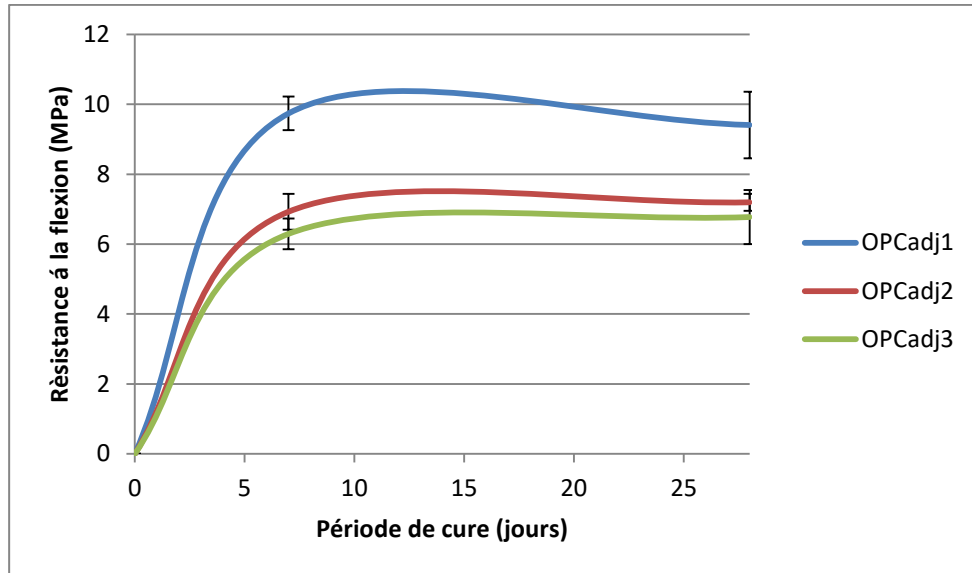
Les propriétés mécaniques des mortiers adjuvantés OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup> ont été déterminées à 7 jours et 28 jours de cure humide.

#### 3.8.3.1 Résistance à la flexion des mortiers OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup>

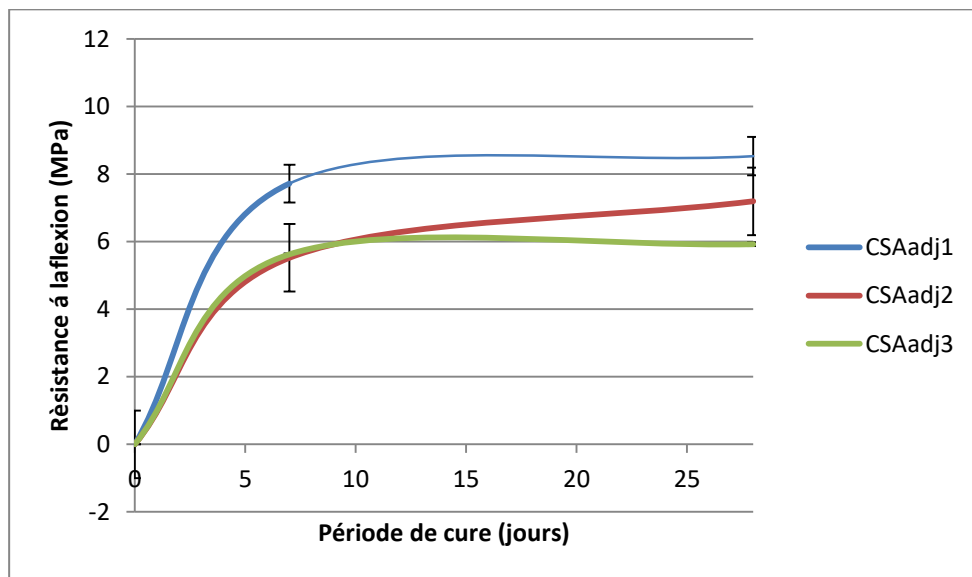
Les résultats expérimentaux de résistance en flexion sont présentés sur la figure 3-32 (moyennes obtenues sur trois mesures expérimentales) avec les barres d'incertitudes et résumées dans les tableaux 3-7 (a et b).



Les résistances en flexion diminuent avec l'augmentation du taux de substitution pour les mortiers OPC et CSA. Les résultats obtenus avec adjuvantation sur les mortiers OPC2<sup>adj</sup> et OPC3<sup>adj</sup> sont sensiblement équivalents aux résultats obtenus sur les mortiers OPC2 et OPC3 dans la première partie.



(a)



(b)

Figure 3-22. Résistance à la flexion des mortiers avec adjuvantation en fonction du temps de cure (a. OPC<sup>adj</sup> ; b. CSA<sup>adj</sup>)

Tableau 3-7. Résistance à la flexion des mortiers avec adjuvantation (a. OPC<sup>adj</sup> ; b. CSA<sup>adj</sup>)

Flexion	OPC1		OPC2 <sup>adj</sup>		OPC3 <sup>adj</sup>	
	Rf	Ecart Type	Rf	Ecart Type	Rf	Ecart Type
7 jours	9,74	0,48	6,93	0,52	6,29	0,44
28 jours	9,41	0,95	7,20	0,25	6,78	0,78

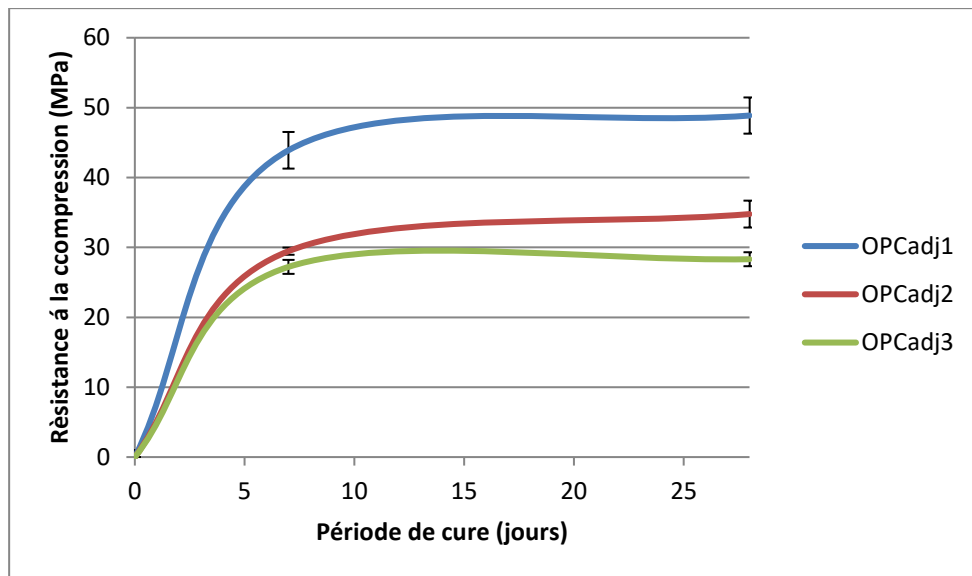
(a)

Flexion	CSA1		CSA2 <sup>adj</sup>		CSA3 <sup>adj</sup>	
	Rf	Ecart Type	Rf	Ecart Type	Rf	Ecart Type
7 jours	7,72	0,56	5,52	0,45	5,62	0,03
28 jours	8,53	0,57	7,20	0,16	5,92	0,06

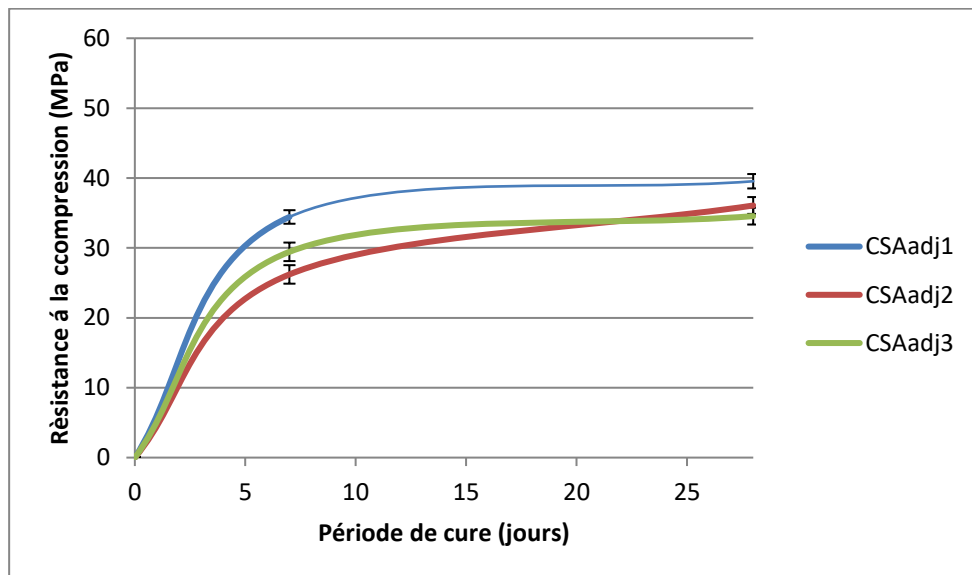
(b)

### 3.1.1.1 Résistance à la compression monoaxiale des mortiers OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup>

Les figures 3-23 (a et b) présentent l'évolution des résistances en compression (moyenne de six mesures expérimentales) des mortiers adjuvantés OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup> suivant le taux de substitution volumique allant jusqu'à 50 %. Relativement à leurs témoins respectifs, il est observé un démarquage moindre des performances avec les mortiers substitués pour le cas CSA. Par ailleurs, les tableaux 3-8 (a et b) montrent que les résultats de performances mécaniques à 28j pour les mortiers adjuvantés OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup> sont supérieures à celles des mortiers OPC et CSA sans adjuvantation pour les mêmes taux de substitution. De plus, les résistances en compression des mortiers CSA2<sup>adj</sup> et CSA3<sup>adj</sup> sont supérieures à celles des mortiers OPC2<sup>adj</sup> et OPC3<sup>adj</sup> avec le point remarquable que les mortiers CSA3<sup>adj</sup> (50 % de substitution volumique) sont moins adjuvantés (cf. tableau 3.6).



(a)



(b)

Figure 3-23 Résistance à la compression des mortiers avec adjuvantation en fonction du temps de cure (a. OPC ; b. CSA)

Tableau 3-8. Résistance à la compression des mortiers avec adjuvantation (a. OPC ; b. CSA)

Compression	OPC1		OPC2 <sup>adj</sup>		OPC3 <sup>adj</sup>	
	Rc	Écart Type	Rc	Écart Type	Rc	Écart Type
7 jours	43,90	2,62	29,46	0,52	27,22	0,85
28 jours	48,87	2,59	34,77 (28,59 <i>pour OPC2</i> )	1,92	28,31 (24,73 <i>pour OPC3</i> )	1,49

(a)

Compression	CSA1		CSA2 <sup>adj</sup>		CSA3 <sup>adj</sup>	
	Rc	Écart Type	Rc	Écart Type	Rc	Écart Type
7 jours	34,43	0,97	26,21	1,01	29,44	1,32
28 jours	39,54	1,03	36,07 (33,82 <i>pour CSA2</i> )	0,73	34,55 (29,16 <i>pour CSA3</i> )	1,20

(b)

### 3.9 Conclusions

L'étude expérimentale globale présentée dans le chapitre 3 avait pour objectif d'évaluer l'impact de l'incorporation de sables de mâchefers élaborés dans une matrice cimentaire à base d'OPC et de CSA avec pour finalité d'essayer de statuer sur la compatibilité ciment CSA/mâchefer (pour le moins identifier des aspects discriminants), avec en référence le ciment Portland.

Les résultats expérimentaux issus de la calorimétrie isotherme révèlent une linéarité entre les temps de début de prise et les taux de substitution volumique. Pour le cas OPC, la substitution volumique croissante de sables de mâchefers entraîne un effet retardateur sur l'hydratation au contraire du CSA pour lequel une accélération de l'hydratation est observée.

L'étude de formulation sur les mortiers OPC et CSA met tout d'abord en évidence que les performances mécaniques des mortiers OPC et CSA diminuent avec l'augmentation de sables de mâchefers incorporés, relativement aux témoins. Cette observation s'explique par un « effet granulaire », induit par une résistance intrinsèque moindre des grains de mâchefers (plus poreux) par rapport à celle des grains de sable de référence. En second lieu, l'étude expérimentale montre que les baisses de performances mécaniques des mortiers CSA avec l'augmentation de sables de mâchefers incorporés sont plus atténuées que celles obtenues avec les mortiers OPC. Une caractérisation fine du réseau poreux met en évidence des porosités micrométrique (> 50 µm) et nanométrique (> 50 nm) des mortiers OPC nettement plus importante que celle des mortiers CSA. Cette différence marquée s'explique en grande partie par le niveau de basicité du milieu réactionnel, le pH

jouant un rôle prépondérant sur le potentiel de dégagement d'hydrogène après la mise en œuvre et avant la prise, impactant de fait le niveau de porosité de la frange la plus grossière des mortiers durcis. Se greffe donc à « l'effet granulaire » un « effet chimique » lié à la spécificité chimique des mâchefers en interaction cimentaire.

La caractérisation environnementale des mortiers OPC et CSA montre que les concentrations de la plupart de métaux lourds sont inférieures aux concentrations seuils de la classe des déchets inertes. Les éléments Ba et Cr font exceptions respectivement pour les mortiers OPC et CSA (seuils du ressort de la classe des déchets non dangereux), fait imputable à la composition chimique même des ciments. Enfin, l'élément Pb est mieux stabilisé par le ciment CSA.

En perspective, en première approche, l'effet d'une adjuvantation des mortiers OPC et CSA a été expérimenté. Il convient de noter tout d'abord que le dosage à saturation du ciment CSA par le superplastifiant utilisé est nettement plus faible que le dosage à saturation du ciment Portland (0.2% ES pour le CSA contre 0.38 % ES pour l'OPC). Les résultats de performances mécaniques à 28j pour les mortiers adjuvantés OPC<sup>adj</sup> et CSA<sup>adj</sup> sont supérieures à celles des mortiers OPC et CSA pour les mêmes taux de substitution. A l'échéance de 28j, les résistances en compression des mortiers CSA<sup>adj</sup> apparaissent plus élevées que celles des mortiers OPC<sup>adj</sup> pour un même taux de substitution volumique et un dosage en adjuvantation moindre. Ces résultats expérimentaux doivent être confirmés par un programme expérimental plus affiné et des taux de substitution volumique allant jusqu'à 100 % afin de confirmer les tendances observées.

## **4 CHAPITRE 4 - Durabilité d'une matrice cimentaire contenant du mâchefer**

### **4.1 Introduction**

La durabilité est la capacité de maintenir la sûreté de fonctionnement d'une construction au cours d'un temps défini. Dans ce sens, la durabilité du béton peut être décrite comme son habilité à maintenir ses propriétés d'usage dans son environnement d'utilisation pendant un temps défini. Le lessivage des éléments du béton, ou lixiviation, constitue l'un des principaux phénomènes pouvant l'altérer. De nombreux travaux ont été dédiés à la compréhension des principaux mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment par l'eau pure [83], [84], [85], [86]. La solution interstitielle d'une pâte de ciment est en équilibre avec les hydrates qui la constituent. En règle générale, si le matériau se retrouve en contact avec une solution de composition différente, des transferts ioniques par diffusion entre la solution interstitielle et la solution altérante interviendront.

L'utilisation du MIDND en substitution des granulats dans le béton de ciment Portland a fait l'objet de plusieurs études mais les travaux sur la durabilité de ces bétons sont plus rares. Elles sont quasi inexistantes quand il s'agit du ciment CSA. Les rares études répertoriées sont réalisés dans un autre contexte de celui de la thèse et concernent la durabilité de matrices cimentaires à base de ciment CSA contenant des REFIOM [87].

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier expérimentalement la durabilité des mortiers contenant du mâchefer. Une démarche comparative entre mortiers à base de ciment Portland ou de ciment CSA est réalisée.

D'autre part, afin de pouvoir choisir le ciment le plus compatible avec le mâchefer, le relargage des éléments potentiellement toxiques dans l'environnement doit être considéré. L'étude de l'impact environnemental constitue le deuxième objectif.

La première section de ce chapitre rappelle l'état de l'art relatif à la durabilité des matériaux cimentaires. Les mécanismes mis en jeux lors de la lixiviation par l'eau pure et par l'attaque sulfatique ainsi que l'influence de la microstructure (porosité, diffusivité...) sont également rappelés. Les mortiers testés, la démarche expérimentale font l'objet de la deuxième section. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, les résultats expérimentaux correspondant à la dégradation de ces matériaux : (flux lixiviés et caractéristiques du solide dégradé) seront présentés.

## 4.2 L'état de l'art relatif à la durabilité des matériaux cimentaires

L'attaque chimique du béton résulte essentiellement des transferts ioniques qui vont perturber l'équilibre entre les hydrates et l'eau de la porosité (solution interstitielle). Les paramètres qui régissent ces phénomènes sont nombreux et complexes : chimie et minéralogie du béton, sa microstructure dont dépendent les propriétés de transfert (perméabilité, diffusivité), conditions environnementales.

### 4.2.1 Mécanismes mis en jeu lors de l'attaque chimique des matériaux cimentaires

Deux processus majeurs sont mis en jeu lors des attaques chimiques du matériau cimentaire :

- dissolution des hydrates ;
- précipitation de composés pouvant avoir un caractère délétère ou non.

La mise en contact d'un matériau cimentaire avec une eau pure (ou une solution moins concentrée que sa solution interstitielle) conduit généralement à une lixiviation selon des mécanismes de dissolution/précipitation régis par des équilibres thermodynamiques. Pour un matériau poreux comme le béton, la lixiviation peut être décrite comme une dissolution progressive résultant d'une succession d'états d'équilibre entre les hydrates et la solution : au fur et à mesure que les ions agressifs arrivent au contact des hydrates, l'équilibre entre ces hydrates et la solution interstitielle est rompu ; mais il est aussitôt rétabli par une nouvelle dissolution des hydrates et/ou par la précipitation d'un nouveau composé selon que la solution est sous-saturée ou sursaturée par rapport à ce composé. Les composés précipités peuvent être nocifs ou non vis-à-vis de la durabilité du béton :

- la précipitation du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , due à la réaction entre le  $\text{CO}_2$  et le calcium provenant des hydrates du béton, réduit la porosité de la surface du béton et peut constituer une barrière plus ou moins protectrice vis-à-vis de la pénétration des substances agressives dans le matériau [88], [89]. Cette barrière est appelée barrière diffusive ou protectrice.
- la précipitation d'ettringite dans le cas d'une attaque sulfatique, peut entraîner un gonflement délétère pour le matériau cimentaire. La précipitation de cette même ettringite formée aux premiers stades de l'hydratation par la réaction du sulfate de calcium, régulateur de prise, avec l'aluminate tricalcique du ciment, est parfaitement inoffensive.

L'attaque chimique des matériaux cimentaires (lixiviation) a deux effets majeurs :

1. un accroissement de la porosité du béton qui a pour conséquence une augmentation de sa perméabilité et de sa diffusivité. L'augmentation de porosité se traduit également par une dégradation plus ou moins importante des caractéristiques mécaniques [86];
2. selon la nature, la solubilité et les conditions de précipitation des composés secondaires, un gonflement et une fissuration plus ou moins importants du matériau : ce peut être le cas, par exemple, de l'ettringite due à une attaque sulfatique externe.

La cinétique de lixiviation est un paramètre et un critère très important qui nous permet de suivre et contrôler l'évolution de la dégradation. La diffusion des espèces chimiques étant lente par rapport à la cinétique des réactions, il est considéré qu'en tout point, l'équilibre local est respecté. Par conséquent, la cinétique de dégradation est régie par les lois de diffusion.

#### **4.2.2 Facteurs influençant la durabilité chimique**

La durabilité d'un matériau est fonction de son environnement d'utilisation. Par conséquent, les facteurs principaux qui influencent la durabilité sont soit liés au matériau soit liés à l'environnement d'utilisation.

##### **4.2.2.1 Facteurs liés au matériau**

###### **4.2.2.1.1 la porosité du matériau cimentaire**

La durabilité du béton est en grande partie fonction de la difficulté qu'ont les agents agressifs à pénétrer dans le réseau poreux du béton. Deux grandeurs physiques liées au matériau permettent de caractériser l'aptitude des bétons à résister à l'intrusion des agents agressifs : la perméabilité et la diffusion. Ces deux grandeurs correspondent à deux mécanismes bien distincts de transport de matière : la perméabilité décrit un écoulement qui se produit sous gradient de pression et la diffusion un transport à l'échelle moléculaire sous gradient de concentration. La perméabilité et la diffusion sont directement liées à la structure poreuse d'un matériau cimentaire. La recherche d'une forte compacité (donc une faible porosité) sera toujours une condition nécessaire pour une bonne durabilité. Le béton étant un matériau composite associant une phase granulaire et une phase liante, sa structure poreuse dépend de l'arrangement granulaire et de la structuration de la phase liante. Concevoir un béton durable consistera donc à optimiser le squelette



granulaire et à rechercher une phase liante dense, ceci en conciliant les autres impératifs de fabrication, notamment des propriétés à l'état frais compatibles avec les moyens de mise en œuvre.

Le modèle de Powers [90] décrit l'évolution des fractions volumiques des hydrates, des anhydres, de l'eau et des pores au cours de l'hydratation. Ce modèle a été développé pour les ciments de type CEM I. La microstructure poreuse d'une pâte de ciment peut être classiquement décrite en distinguant deux familles de pores (distribution bi-modale) comme le montre la figure 4-1 :

- les pores capillaires (les plus gros). Ce sont les vestiges, à un moment donné de l'hydratation, des espaces intergranulaires de la pâte initialement remplis d'eau ;
- les pores des hydrates (les plus petits). Ils se forment à l'intérieur des hydrates.

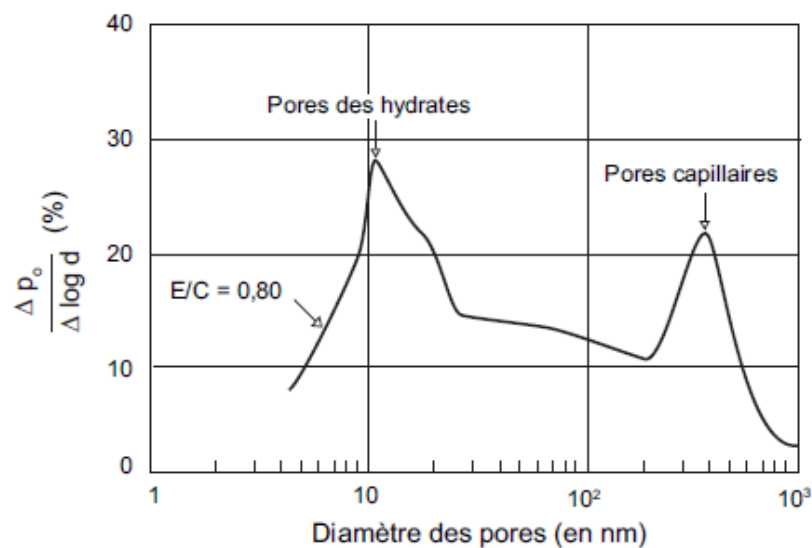


Figure 4-1 Mise en évidence, par porosimétrie mercure, des pores capillaires et des pores des hydrates [91]

#### 4.2.2.1.2 Influence de la formulation sur la perméabilité

La figure 4-2 montre la variation de la perméabilité d'une pâte de ciment avec le rapport E/C. Ces données sont obtenues sur des pâtes complètement hydratées (ou tout au moins hydratées au maximum lorsque le rapport E/C est trop petit pour permettre une hydratation complète). Au-dessus du rapport critique E/C = 0,70, le réseau capillaire reste toujours interconnecté : la perméabilité de la pâte de ciment augmente rapidement avec le rapport E/C au voisinage de ce seuil.

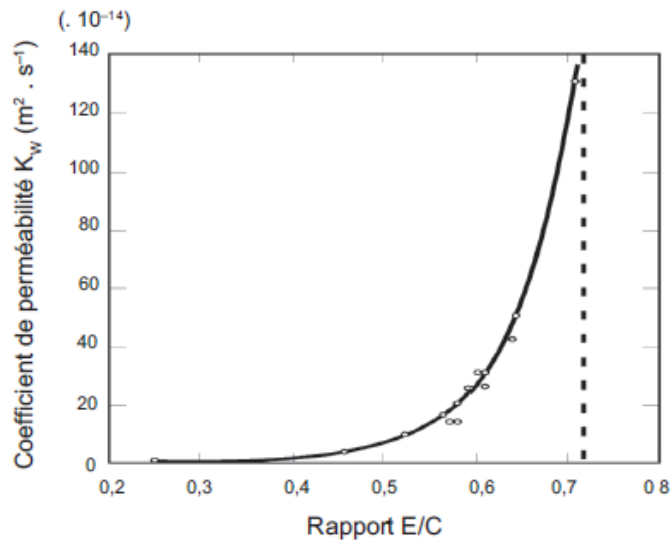


Figure 4-2 Relation entre le coefficient de perméabilité à l'eau des pâtes de ciment totalement hydratées et le rapport E/C [92]

#### 4.2.2.1.3 Influence de la formulation sur le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion effectif des bétons diminue avec le rapport E/C (figure 4-3). La perméabilité présente une variation rapide à partir d'un rapport E/C de l'ordre de 0,5 (figure 4-2) ce qui correspond au seuil d'interconnexion de la porosité capillaire. Cet effet ne se retrouve pas avec la diffusion mais on peut noter qu'entre des valeurs de 0,3 et 0,7 du rapport E/C, le coefficient de diffusion est multiplié par un facteur 20.

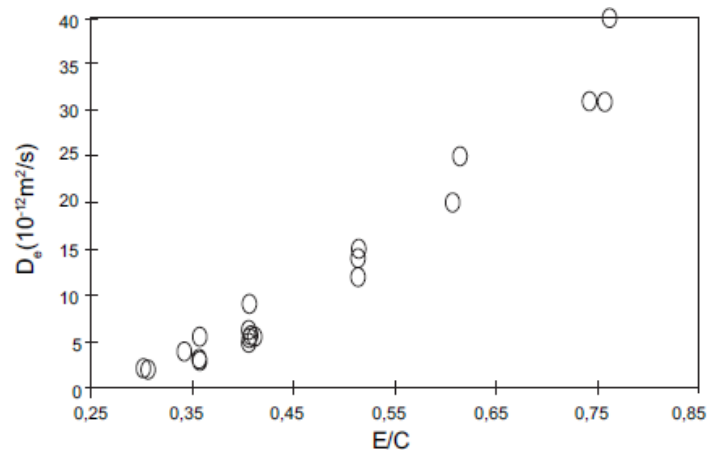


Figure 4-3 Influence du rapport E/C sur le coefficient de diffusion des bétons [93]

#### 4.2.2.1.4 Influence des granulats sur le coefficient de diffusion

Lobet 2003 [94] a montré que l'influence de la fraction volumique des granulats peut être décrite avec une assez bonne précision en considérant un effet de dilution: le coefficient de diffusion effectif diminue de la même façon que le volume de pâte dans les mélanges.

Par ailleurs, l'influence de la nature des granulats a été peu étudiée. En effet, des granulats non poreux peuvent contribuer à diminuer la connectivité des pores capillaires et donc diminuer le coefficient de diffusion et par ce biais améliorer la durabilité du matériau. Au contraire, dans le cas de granulat alternatif poreux comme le MIDND la connectivité des pores capillaires pourrait ne pas être réduite.

#### 4.2.2.1.5 Composition chimique et minéralogique du ciment

La teneur potentielle en portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  est considérée comme un indicateur majeur de durabilité : toutes choses égales par ailleurs, plus la teneur en chaux est faible, plus la résistance chimique est bonne. La portlandite est l'hydrate le plus facilement solubilisable. C'est pourquoi, dans ces cas, des bétons élaborés avec des ciments composés ou contenant des additions consommatrices de chaux (laitier, cendres volantes, fumées de silice...), sont souvent préconisés. Les pâtes de ciment CSA contiennent très peu ou pas de portlandite. Par conséquent, les matériaux cimentaires élaborés à partir de ciment CSA sont réputés pour avoir une bonne durabilité lors de l'attaque par l'eau.

La teneur en aluminat tricalcique  $\text{C}_3\text{A}$  : Au contact de l'eau de mer et dans les milieux fortement chargés en sulfates, le  $\text{C}_3\text{A}$  anhydre résiduel qui n'a pas réagi avec le gypse régulateur de prise peut se transformer en ettringite expansive. Dans ces cas, sa teneur est limitée dans les ciments Portland. Les matériaux cimentaires élaborés à partir de ciment CSA sont réputés pour avoir une bonne durabilité en environnement agressif, en milieu marin ou en milieu sulfaté notamment [68], [95].

### 4.2.2.2 Facteurs liés à l'environnement

Dès qu'un ouvrage est mis en service, son vieillissement commence et il est donc susceptible de dégradations diverses, provoquées par des causes physiques, mécaniques ou chimiques. Les causes mécaniques sont les chargements et les

chocs. Les causes physiques sont les températures extrêmes, qu'il s'agisse du chaud ou du froid. Les causes chimiques, les plus importantes, sont liées à l'environnement de l'ouvrage. En effet, l'air, l'eau et le sol favorisent la migration d'agents, qui, compte tenu de la nature poreuse du béton, vont modifier la composition chimique de sa solution interstitielle et sont susceptibles de réagir avec sa matrice liante.

Ces réactions chimiques internes vont provoquer soit une dissolution soit des gonflements du matériau. La dégradation chimique est-elle-même accélérée par les deux autres causes, mécaniques et physiques, dont les effets (fissuration, porosité, état de surface dégradé...) favorisent les transports des agents délétères au sein du béton.

#### **4.2.3 Mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation par de l'eau pure : dissolution essentiellement**

La dégradation éventuelle peut être due, soit à une érosion superficielle provoquée par la circulation d'eau à la surface du béton, soit à une percolation du liquide sous gradient de pression hydraulique à travers le matériau (cas des tunnels, par exemple). Elle peut conduire à des pertes de masse et d'alcalinité dues en particulier à la lixiviation du calcium des hydrates, qui induit une augmentation de la porosité et de la perméabilité. La dégradation peut se traduire également par une diminution des résistances mécaniques.

##### ***4.2.3.1 Cas d'un matériau à base de ciment Portland***

Les mécanismes principaux de la lixiviation des pâtes de ciment dans un milieu contenant de l'eau pure ont fait l'objet de plusieurs études [59-65]. Lorsque le matériau cimentaire se retrouve en contact avec une solution ayant un pH plus faible ou une composition différente que celle de sa solution interstitielle (équivalent à 13), des transferts ioniques par diffusion auront lieu [83]. La dégradation chimique qui a lieu durant la lixiviation est caractérisée par un phénomène de zonation qui représente une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, ettringite (AFt) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm)) et la décalcification des C-S-H dans la zone dégradée et entre lesquels la composition minéralogique est maintenue constante. La figure 4-4 montre une coupe parallèle au sens de diffusion d'une pâte de ciment Portland après trois mois de lixiviation dans une eau désionisée stabilisée à pH 7 [83]. Cette coupe permet d'identifier les différentes zones de dégradation de la surface vers le cœur sain et intact de l'échantillon. Zone 1 : solubilisation totale des hydrates  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , mono et trisulfoaluminates ; lixiviation totale du calcium des C-S-H et formation d'un gel résiduel de silice hydratée très peu soluble ; zones 2, 3 et 4 :

solubilisation totale de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , décalcification progressive des C-S-H et solubilisation des phases AFm (monosulfoaluminates) d'abord, puis des phases AFt (trisulfoaluminates) ; Zone 5 = matériau non dégradé.

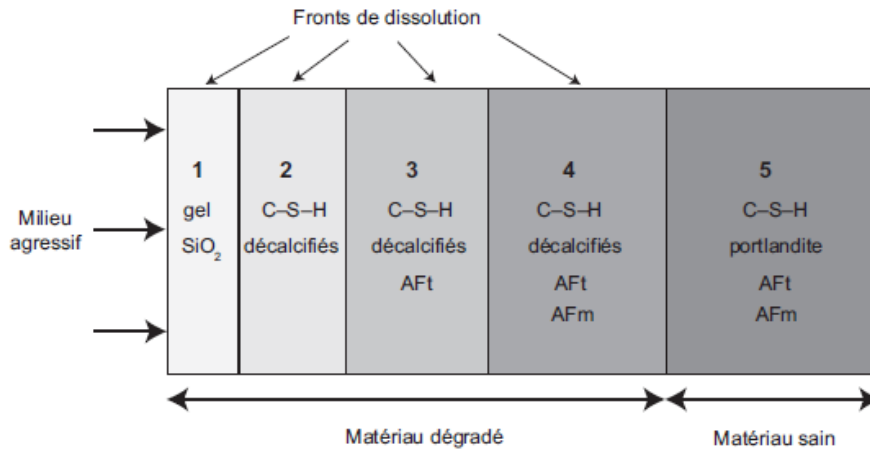


Figure 4-4 Représentation schématique de la dégradation d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation par une eau pure désionisée stabilisée à pH 7, d'après Adenot [83].

Vu que la diffusion est l'étape la plus lente des réactions chimiques qui ont lieu, les flux de lixiviation seront donc imposés par cette réaction. L'analyse des lixiviats a montré que les quantités d'ions libérées par la pâte de ciment augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps (Figure 4-5). Ceci est visible tant qu'une zone saine persiste et que la composition chimique de la solution agressive reste constante, pour une dégradation unidirectionnelle.

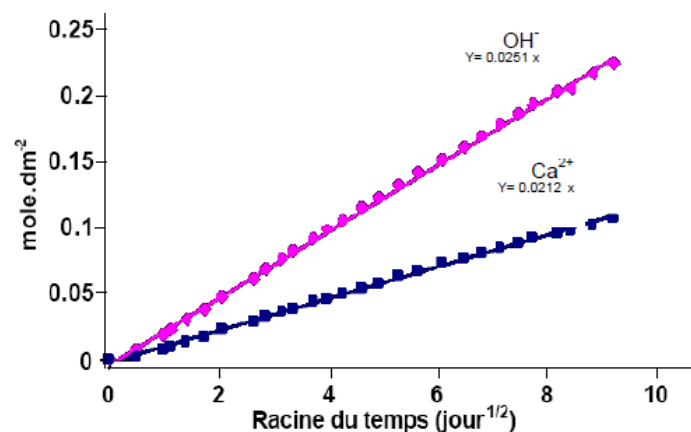


Figure 4-5 Quantités cumulées d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  relargués par une pâte de ciment Portland lixiviée dans une eau désionisée à pH 7 [83]

#### 4.2.3.2 Cas d'un matériau à base de ciment CSA

Une étude de durabilité des ciments sulfoalumineux dans l'eau pure, a été menée par Berger et al. 2013 [96]. Dans cette étude, deux ciments sulfoalumineux, un sans gypse et l'autre avec gypse ont subi le test de lixiviation dans l'eau pure pendant 3 mois. Les analyses des lixiviats ont permis de suivre l'évolution des quantités de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Les résultats ont montré que la lixiviation est contrôlée par la diffusion parce que les quantités d'ions libérées par la pâte de ciment augmentent proportionnellement à la racine carrée du temps. La détermination de la profondeur de l'altération des pâtes de ciments sulfoalumineux est beaucoup plus difficile que celle des pâtes de ciments Portland vu que ces derniers contiennent de la Portlandite qui est un bon indicateur de la localisation des fronts de dégradation.

La figure 4-6 montre l'évolution minéralogique au sein de la pâte de ciment CSA (contenant 20% de gypse) après 3 mois de lixiviation.

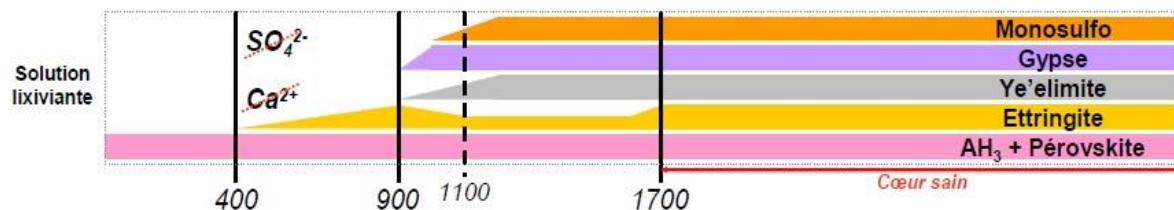


Figure 4-6 Évolutions minéralogiques dans les zones dégradées de la pâte de ciment CSA (20% de gypse) après 3 mois de lixiviation[96]

Le solide altéré montre la présence de trois zones essentielles :

1. Un cœur sain, qui est dense et non touché par la lixiviation et ne présente aucune altération
2. Une zone intermédiaire altérée, qui contient des hydrates absents de ceux présents dans le cœur sain. La porosité dans cette zone est proche de celle du cœur sain.
3. Une zone surfacique, très poreuse et fortement altérée par la lixiviation.

Les résultats de lixiviation de la pâte de ciment révèlent les évolutions minéralogiques suivantes (figure 4-6) :

- Début de la dégradation à 1700 µm après une faible dissolution de l'AFt ;
- Dissolution de l'AFm et du gypse entre 1200 et 900 µm provoquant ainsi une reprécipitation de l'AFt ;
- Dissolution de l'AFt après épuisement de l'AFm et du gypse ;
- Présence de l'AH<sub>3</sub>, de la pérovskite et du C-A-S-H entre 400 µm et la surface du matériau.

#### 4.2.4 Mécanismes mis en jeu lors de l'attaque sulfatique : dissolution/précipitation/risques d'expansion

L'attaque sulfatique est associée à la précipitation de produits sulfatés secondaires, d'une expansion importante et de la détérioration chimio-mécanique (modifications des propriétés de transport de la porosité, fissures, perte de résistance et de cohésion,...). Ceci peut conduire à la ruine du matériau cimentaire, à plus ou moins long terme en fonction de l'attaque (nature, teneur et concentration des sulfates au contact) et du ciment utilisé (type et rapport Eau/Ciment)[97]. L'action des ions sulfates issus du gypse, utilisés comme retardateur de prise, ne présente pas un danger pour les bétons car l'hydrate formé est certes expansif, mais cristallise dans une pâte de ciment fraîche et plastique qui supporte les déformations induites. Par contre en cas d'attaque externe après la prise, la cristallisation de l'hydrate se fait dans la porosité d'une matrice peu déformable. L'expansion de l'ettringite peut alors donner naissance sur les parois du réseau poreux à des pressions de traction causant une expansion, une fissuration voire un éclatement du béton.

L'attaque sulfatique externe se produit lorsqu'un matériau cimentaire se trouve en contact direct avec une source de sulfate, comme dans les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration, les pluies acides (acide sulfurique) liées à la pollution industrielle atmosphérique. Elle peut être décrite selon trois processus permettant d'évaluer l'agression :

- Le transfert dans le milieu poreux des ions sulfates qui est contrôlé par la perméabilité et la diffusivité des matériaux ;
- Les réactions chimiques entre les composants de la pâte de ciment, qui dépendent du ciment utilisé, et de l'apport en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ;
- Le phénomène d'expansion, résultant de la cristallisation de nouveaux hydrates ;

La figure 4-7 résume l'effet de  $\text{SO}_4^{2-}$  lors de la lixiviation d'une pâte de ciment dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Plusieurs différences sont observées entre le cœur inaltéré et la surface détériorée [98]:

1. Remplacement du monosulfoaluminate de calcium hydraté par de l'ettringite. L'ettringite secondaire (SEF : Secondary Ettringite Formation) peut conduire à des gonflements dus à une réorganisation du matériau. En règle générale, dans les ciments, la teneur en gypse ou anhydrite est insuffisante pour transformer tous les aluminates en ettringite primaire. Le facteur limitant est donc la teneur en gypse. Dans ce cas l'ettringite réagit pour former le monosulfoaluminate. Mais si le matériau est mis en contact avec une source de sulfates, ces derniers réagiront avec les aluminates pour former de l'ettringite.
2. Dissolution de la Portlandite (s'il s'agit d'un matériau à base de ciment

- Portland) ;
3. Décalcification partielle de la C-S-H (s'il s'agit d'un matériau à base de ciment Portland) ;
  4. Précipitation du gypse près de la surface

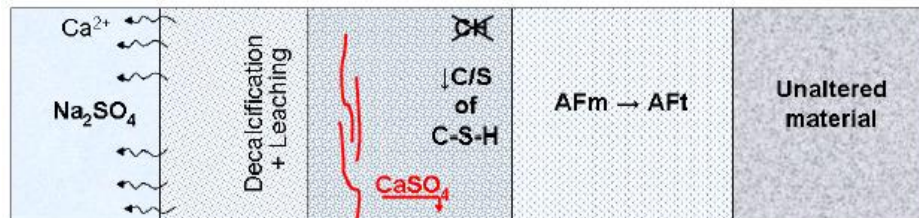


Figure 4-7 Formation des zones de dégradation dans une pâte de ciment OPC soumise au test d'attaque sulfatique après lixiviation dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 20°C [67].

### 4.3 Méthodologie et protocole expérimental

L'objectif principal étant d'étudier la durabilité des mortiers contenant du mâchefer. Deux environnements agressifs ont été testés : l'eau pure et l'eau sulfatée.

#### 4.3.1 Mortiers testés

L'étude de durabilité a été réalisée sur les formulations contenant 0, 50 et 100% de mâchefer. Dans le cas du ciment Portland il s'agit des mortiers référencés OPC1, OPC3 et OPC5 respectivement. Pour les mortiers de ciment sulfoalumineux les mortiers testés sont CSA1, CSA3 et CSA5. Les 6 formulations ont été mûrés à 100% d'humidité et à une température de 20°C durant 56 jours avant la mise en contact du milieu agressif.

Trois éprouvettes de mortiers (4x4x16cm) ont été fabriquées pour chaque formulation. Une des éprouvettes va servir pour l'étude de durabilité dans l'eau pure, une deuxième pour l'étude de durabilité dans l'eau sulfatée et la troisième va servir pour caractériser les mortiers après maturation mais non altérés.

Dans le but de déterminer la différence des hydrates produits dans chacun des deux mortiers de référence OPC1 et CSA1 une analyse par DRX est faite sur ces deux mortiers. Les diffractogrammes de la figure 4-8 montrent que l'hydrate essentiel produit dans OPC1 est la Portlandite (en plus du C-S-H non détectable par DRX), alors que pour CSA1 c'est l'ettringite qui présente le produit majeur



d'hydratation. Vu que les analyses sont faites sur les mortiers, un pic correspondant au quartz du sable normalisé apparaît dans les deux diffractogrammes.

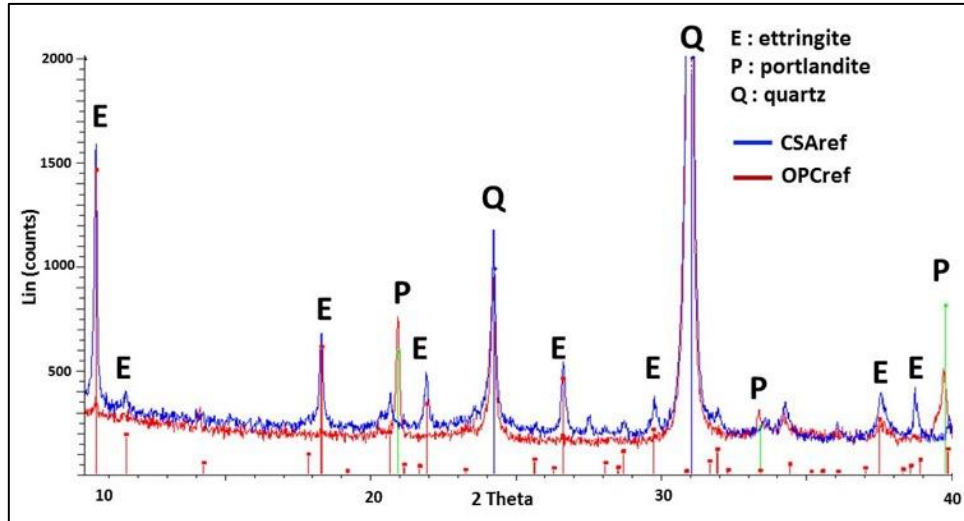


Figure 4-8 Diffractogrammes des mortiers OPC1 (OPCref) et CSA1 (CSAref)

La mesure de la porosité des matériaux étudiés est aussi indispensable vu que celle-ci affecte le flux de diffusion à travers les mortiers. Les résultats de la porosité totale obtenus par porosimétrie au mercure pour chaque mortier, figurent dans le tableau 4-1. Nous pouvons remarquer que les mortiers ne contenant pas de mâchefer possèdent la porosité totale la plus faible, suivi par les mortiers avec 50% de mâchefer puis les mortiers avec 100% de mâchefer indépendamment du type de ciment (OPC ou CSA). Cette plus grande porosité en présence de mâchefer aura certainement des conséquences sur la diffusion par transport réactif et donc sur la durabilité, les flux lixiviés et l'épaisseur de la zone dégradée (ou zone ayant une minéralogie différente du cœur sain).

Tableau 4-1 Porosités totales des mortiers non dégradés après 90 jours de maturation.

Échantillon	OPC1	OPC3	OPC5	CSA1	CSA3	CSA5
Porosité (%)	12,73	23,04	31,25	13,56	20,25	30,18

## 4.3.2 Description du dispositif expérimental

### 4.3.2.1 Dispositif expérimental pour l'attaque par l'eau pure

Le milieu contenant de l'eau pure est utilisé pour accélérer la réaction de dégradation des mortiers. La diffusion des éléments sera faite principalement depuis le matériau vers la solution d'eau pure. La diffusion est rapide les premiers jours, par conséquent la fréquence des renouvellements a été plus grande sur le court terme. Les renouvellements ont eu lieu chaque jour pendant la première semaine, un jour sur deux la deuxième semaine puis une fois par semaine jusqu'à un temps total de 11 semaines. L'objectif de ces renouvellements est de maintenir un gradient de concentration élevé entre la solution interstitielle et l'eau du réacteur et par ce biais se rapprocher d'un régime de diffusion permanent. Après chaque renouvellement, 39 mL de la solution sont filtrés puis acidifiés par 1 mL d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  de concentration 10 mol/L afin d'être conservé pour l'analyse par ICP/MS.

Chaque éprouvette a été plongée dans un récipient fermé contenant 2,56 L d'eau ultra pure MQ (figure 4-9). Le rapport Volume du liquide / Volume du solide est de 10 et le rapport surface solide / volume du liquide =  $1,125 \text{ dm}^2/\text{L}$ .

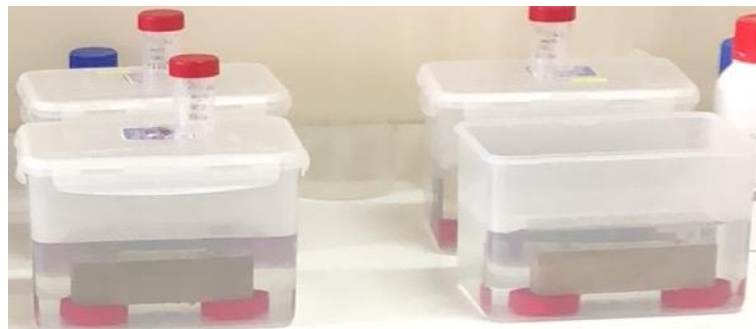


Figure 4-9 Réacteur contenant une éprouvette 4x4x16 cm plongés dans 2,56 L d'eau pure.

### 4.3.2.2 Dispositif expérimental pour l'attaque sulfatique

Les essais d'attaque sulfatique ont été réalisés de façon à avoir une diffusion

des ions sulfates depuis la solution vers les mortiers tout en évitant la diffusion des ions calcium depuis les mortiers vers la solution. L'objectif était de se placer dans des conditions extrêmes favorisant la précipitation des composés contenant des sulfates dans le matériau (fermeture de porosité et risque de fissuration) tout en empêchant la dissolution des hydrates des mortiers et l'augmentation de la porosité. Pour atteindre ces conditions nous avons suivi le protocole décrit dans Schmidt et al 2009 [99]. Chaque éprouvette 4x4x16 cm a été plongée dans 1,024 L de solution saturée par rapport à la chaux contenant 44g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (figure 4-10). Le rapport Volume du liquide / Volume du solide est de 4 et le rapport surface solide / volume du liquide =  $2,81 \text{ dm}^2/\text{L}$ . Les solutions ont été renouvelées après : 7, 14, 28, 56 et 77 jours. Les solutions n'ont pas été analysées. Les mortiers ont été pesés après chaque renouvellement et les dimensions ont été prises avec un pied à coulisse digital afin de déterminer si un retrait ou un gonflement a eu lieu.



*Figure 4-10 Réacteur contenant une éprouvette 4x4x16 cm plongés dans 1,024 L de solution saturée par rapport à la chaux contenant 44g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .*

#### **4.3.3 Analyse des lixiviats et caractérisation des matériaux dégradés**

Les lixiviats obtenus après chaque renouvellement sont analysés par ICP/MS (Agilent 7900) afin de déterminer les concentrations en calcium, silice, cuivre, chrome, plomb et baryum.

Des observations MEB/EDS en électrons secondaires et rétrodiffusés et des cartographies élémentaires ont été réalisées sur des sections polies réalisées perpendiculairement à la surface dégradée (Hitachi S-4300SE/N). Ces observations ont été réalisées à la suite des 77 jours d'altération.

## 4.4 Résultats

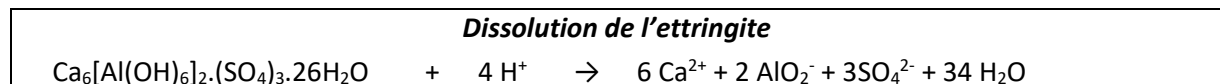
### 4.4.1 Influence du type de ciment sur la durabilité des mortiers contenant du mâchefer dans l'eau pure

#### 4.4.1.1 Vitesses de dégradation et impact environnemental

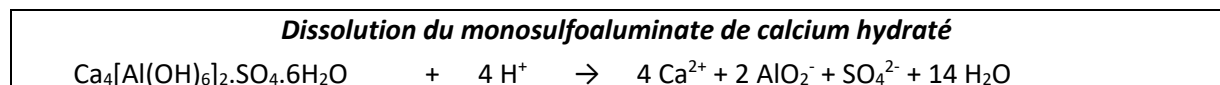
Les mortiers mis en lixiviation contiennent 2 sources d'éléments chimiques qui peuvent se retrouver dans la solution. La première source est le sable et la deuxième est la pâte de ciment. Pour le sable il s'agit essentiellement du mâchefer parce que le sable normalisé composé essentiellement de quartz est très peu soluble lors d'une lixiviation par l'eau pure pendant 77 jours. La pâte de ciment est composée des hydrates et du reste de phases cimentaires non hydratées.

Dans le cas des pâtes de ciment CSA, les principales phases susceptibles de se dissoudre lors d'une attaque par de l'eau pure sont l'ettringite et les phases AFm. Ces composés ne sont en effet pas stables dans ces conditions. Leurs réactions de dissolution sont données dans les équations 4-1 et 4-2.

#### Équation 4-1

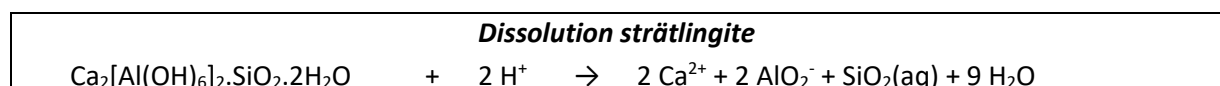


#### Équation 4-2



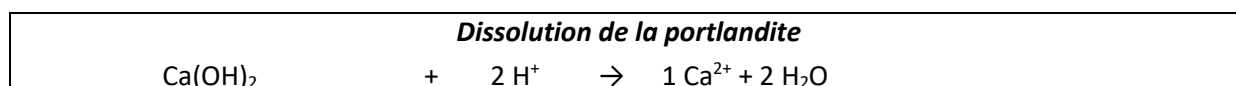
Des phases minoritaires comme la strätlingite seront aussi amenées à se dissoudre (équation 4-3), tout comme les restes de gypse et de composés anhydres (ye'elinite et bélite). L'AH<sub>3</sub> est par contre peu soluble dans l'eau pure, la concentration en Al<sub>aq</sub> devrait être très faible, de l'ordre de 10<sup>-5</sup> mol/L.

#### Équation 4-3

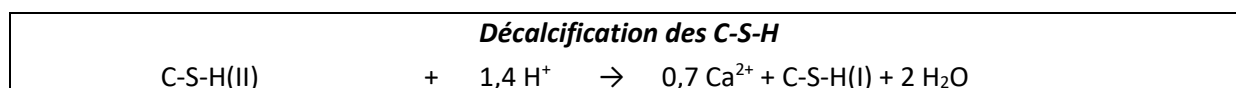


Dans le cas des pâtes de ciment Portland, les principales sources d'ions vers la solution sont la dissolution de la Portlandite, la décalcification des C-S-H à haut rapport Ca/Si et la dissolution des C-S-H à faible rapport Ca/Si selon les équations 4-4, 4-5 et 4-6 respectivement. L'ettringite et les phases AFm sont des phases minoritaires dans le cas d'une pâte de ciment Portland.

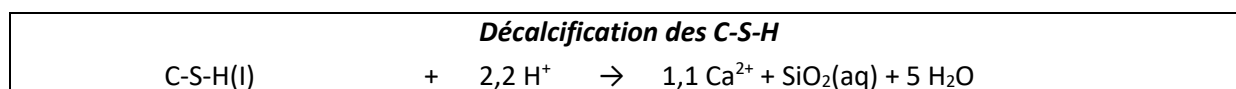
*Équation 4-4*



*Équation 4-5*



*Équation 4-6*



En plus de la pâte de ciment, la deuxième source d'éléments en solution est le mâchefer. Tous les éléments présentés dans les tableaux 2-2 et 2-3 sont susceptibles de diffuser vers l'eau et se retrouver dans les lixiviats. Nous avons analysé le cuivre, chrome, plomb et baryum dans les lixiviats, les résultats de ces éléments serviront à étudier l'impact environnemental des mortiers contenant du mâchefer.

En conclusion :

1. Les éléments provenant des pâtes de ciment (qu'elles soient Portland ou CSA), les lixiviats devraient donc contenir principalement des ions calcium, silice. Ces éléments serviront comme indicateurs pour étudier la vitesse de lixiviation.
2. Les éléments potentiellement toxiques proviennent essentiellement du mâchefer et serviront à étudier l'impact environnemental des mortiers contenant du mâchefer.

L'analyse des 16 solutions résultant de chacun des 6 essais de lixiviation confirme ce raisonnement. Ainsi, les principales espèces détectées par ICP en solution sont le calcium et la silice. L'aluminium n'a pas été détecté dans la solution, mais un précipité blanc se forme dans la solution durant la lixiviation (essentiellement dans

le cas des formulations avec CSA). Il est complètement amorphe (pas de signal détecté par DRX). Une analyse EDS a mis en évidence qu'il s'agit d'AH<sub>3</sub>. Quant à l'impact environnemental, des différences de comportement sont notés entre les mortiers à base de ciment Portland et ceux à base de CSA.

#### 4.4.1.1.1 Influence du mâchefer sur la durabilité des mortiers

Du point de vue de la vitesse de lixiviation, les quantités de calcium et de silice relarguées lors de la lixiviation sont proportionnelles à la racine carrée du temps (Figure 4-11 et Figure 4-12). Cette proportionnalité reste vraie indépendamment du type de ciment (OPC ou CSA) et de l'élément considéré (Ca ou Si). Cela montre que la lixiviation est contrôlée par la diffusion des espèces ioniques à travers la pâte de ciment.

Ces résultats permettent de comparer les quantités cumulées lixiviées d'ions calcium et silice issus des six mortiers placés en lixiviation. On peut remarquer le suivant :

- Pour les mortiers à base de ciment Portland, les flux de calcium sont plus importants en absence de mâchefer.
- Pour les mortiers à base de ciment CSA, le flux de calcium ne dépend pas de la présence du mâchefer.
- Ces résultats semblent indiquer que pour le ciment Portland une dégradation moins importante des mortiers contenant du mâchefer que ceux n'en contenant pas. Pour le ciment CSA, le mâchefer semble ne pas avoir une influence sur la durabilité des mortiers. Toutefois, compte-tenu des importantes différences de minéralogie et de microstructure entre ces mortiers (les écarts de porosité et de distribution poreuse induisent notamment des coefficients de diffusion différents), l'analyse du solide dégradé par microscopie est nécessaire pour conclure.
- Le flux de silice en solution est plus faible en présence de mâchefer indépendamment du type de ciment (figure 4-12).

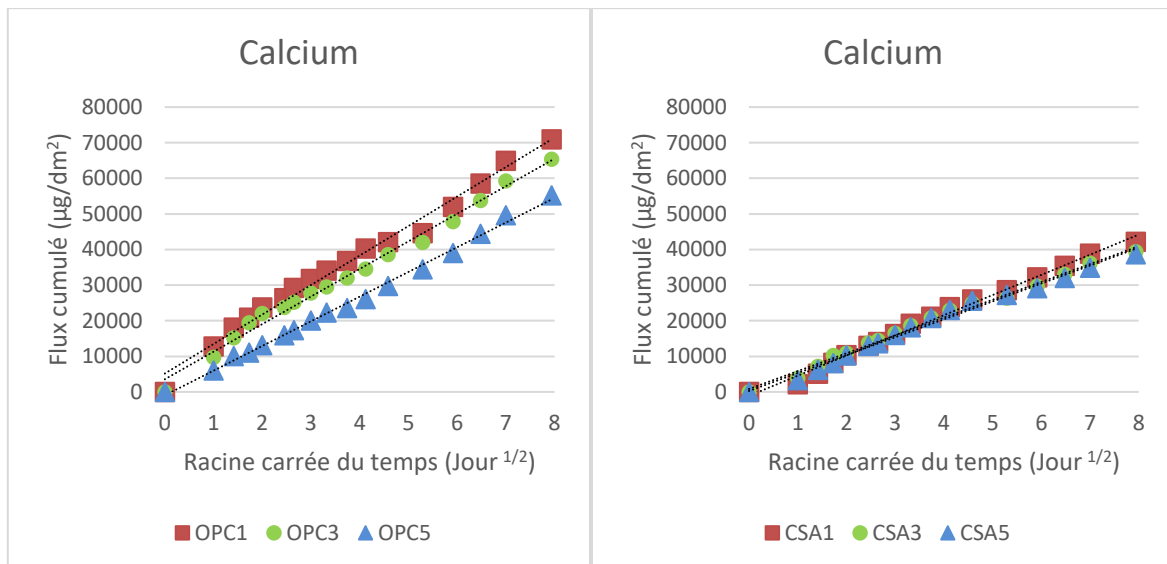


Figure 4-11 Flux cumulés de Ca relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure

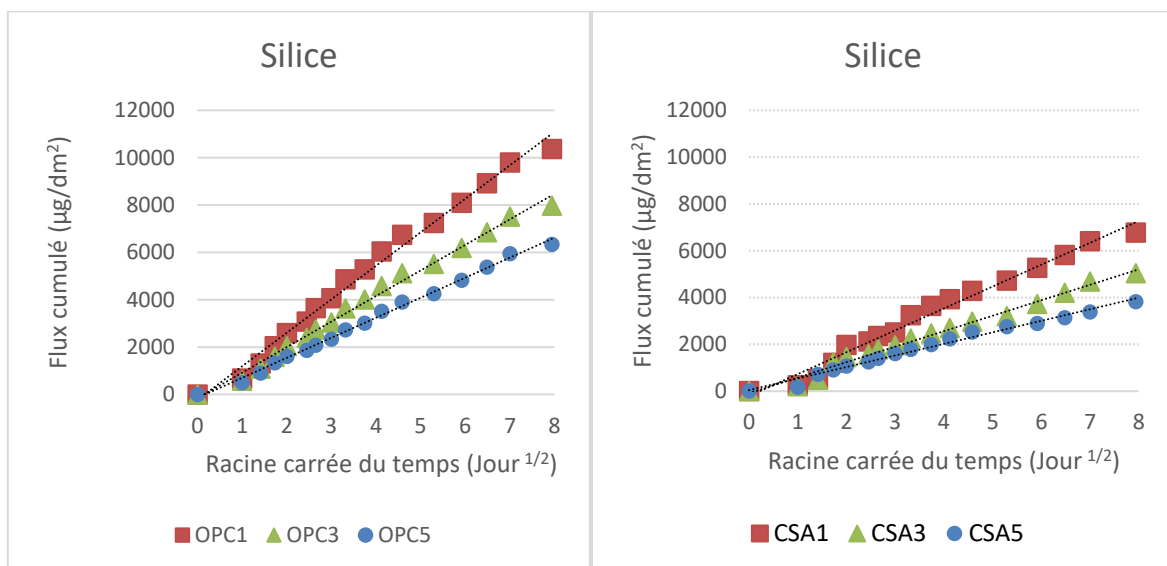


Figure 4-12 Flux cumulés de Si relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure

Pour chaque type de ciment, les mortiers avec 0 et 100% de substitution de sable par du mâchefer ont été visualisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en mode imagerie BSE (Backscattered Secondary Electrons). Les observations BSE ne permettent pas de déterminer l'épaisseur altérée avec justesse mais des zones extrêmement altérées à la surface des échantillons sont clairement identifiées (figures 4-13, 4-14, 4-15 et 4-16). Ces zones, qui ne contiennent quasiment plus de calcium sont visibles à l'œil nu et se caractérisent par une porosité plus

importante et une couleur plus sombre que le reste des solides. Ces zones altérées sont très hétérogènes et se caractérisent par une forte zonation, avec des fronts de dissolution-précipitation qui séparent des zones. Il s'agit du même phénomène que celui observée dans la littérature pour des matériaux à base de ciment Portland [83] ou de ciments CSA [96].

Le tableau 4-2 récapitule les épaisseurs mesurées. Bien que ces épaisseurs ne sont pas très précises, elles permettent tout de même de comparer les mortiers entre eux. Dans le cas du ciment Portland, l'épaisseur de la zone dégradée du mortier avec 100 % de mâchefer (OPC5) est d'environ 180  $\mu\text{m}$  et celle du mortier sans mâchefer est de 300  $\mu\text{m}$ .

Pour les mortiers à base de ciment CSA, l'épaisseur de la zone dégradée ne dépend pas de la présence du mâchefer.

Les observations par MEB confirment les résultats obtenues par le flux en solution. Nos résultats montrent donc que pour le ciment Portland une dégradation moins importante des mortiers contenant du mâchefer que ceux n'en contenant pas. Pour le ciment CSA, le mâchefer semble ne pas avoir une influence sur la durabilité des mortiers dans l'eau.

*Tableau 4-2 Epaisseurs dégradées ( $\mu\text{m}$ ) déterminées par MEB/BSE des mortiers OPC1, OPC5, CSA1 et CSA5 après 77 j de lixiviation dans l'eau pure et 20 °C.*

	<i>Eau Pure</i>
<i>OPC1</i>	300
<i>OPC5</i>	180
<i>CSA1</i>	250
<i>CSA5</i>	220



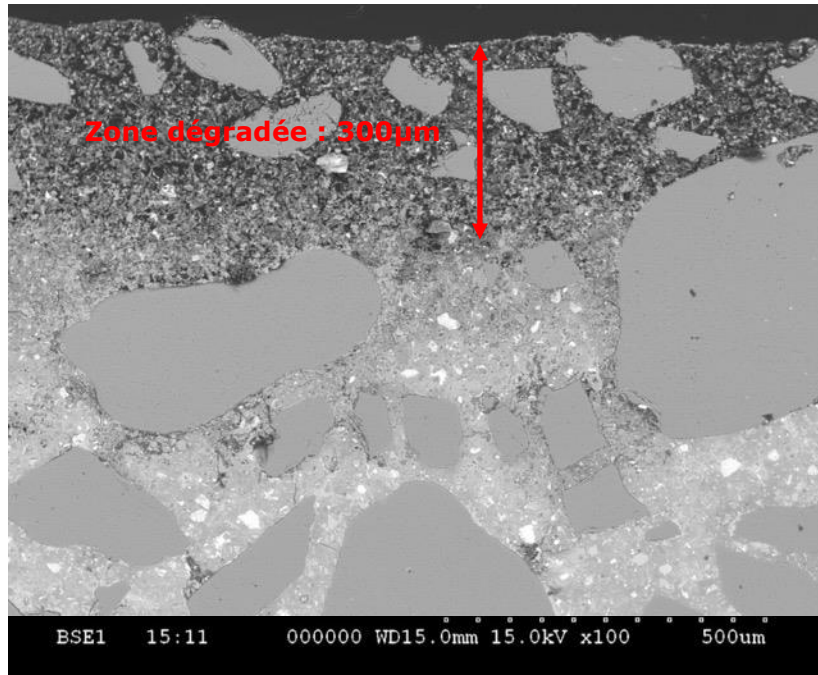


Figure 4-13 Observation par MEB du mortier OPC1 dégradé après lixiviation dans l'eau pure

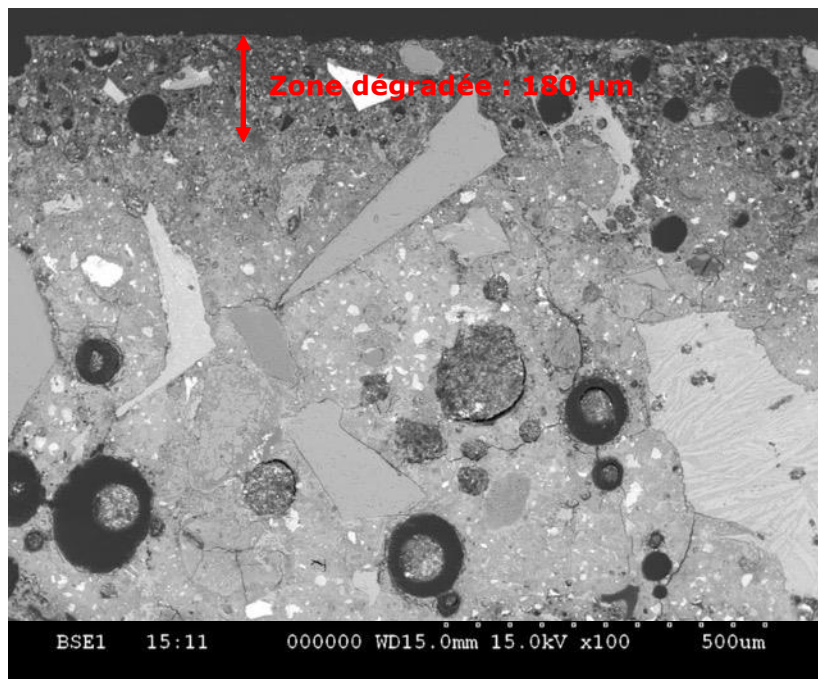


Figure 4-14 Observation par MEB du mortier OPC5 dégradé après lixiviation dans l'eau pure

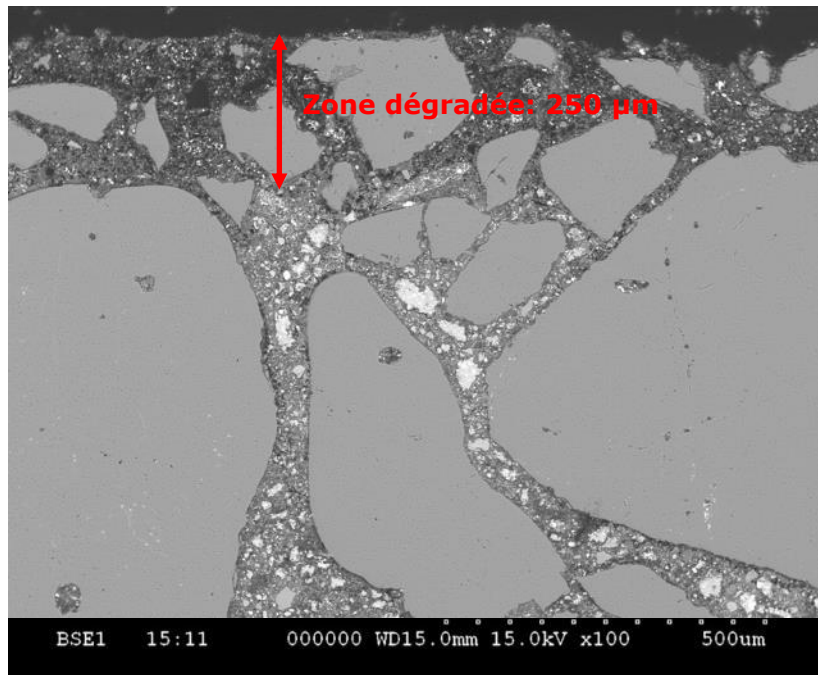


Figure 4-15 Observation par MEB du mortier CSA1 dégradé après lixiviation dans l'eau pure

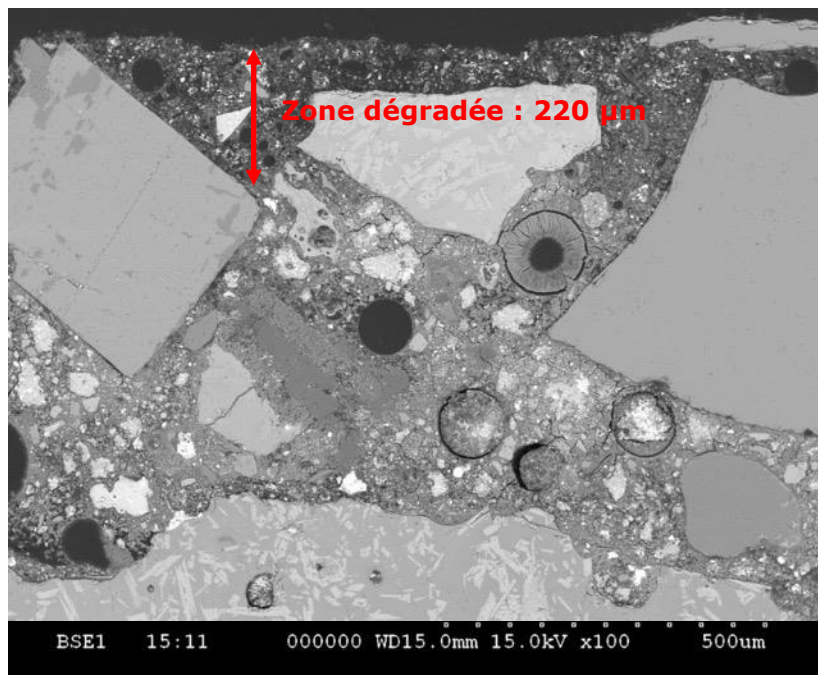


Figure 4-16 Observation par MEB du mortier CSA5 dégradé après lixiviation dans l'eau pure

#### 4.4.1.1.2 Influence du type de ciment sur l'impact environnemental des mortiers contenant du mâchefer

Les flux des éléments potentiellement toxiques (Pb, Cu, Cr et Ba) vers la solution lors de l'attaque par l'eau pure pendant 77 jours sont présentés dans ce paragraphe. L'objectif étant d'étudier l'impact du type de ciment sur la mobilité des éléments vers l'environnement.

La figure 4-17 présente les flux cumulés de Pb vers l'eau. Dans le cas des mortiers de ciment Portland, la quantité de Pb mobilisée vers la solution est fonction de la quantité du mâchefer dans le mortier. On observe que dans le cas des mortiers de ciment CSA les flux de Pb ne dépendent pas de la quantité de mâchefer. Le mâchefer constitue une source de Pb dans les mortiers, nos résultats indiquent clairement que le Pb est mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment CSA que dans celui à base de OPC.

Par ailleurs, on peut noter que le flux total cumulé sur toute la durée reste très faible pour le Pb (inférieur à  $3,5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ) comparé au Cu (inférieur à  $40 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ), Cr (inférieur à  $180 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ) et au Ba (inférieur à  $3000 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ ).

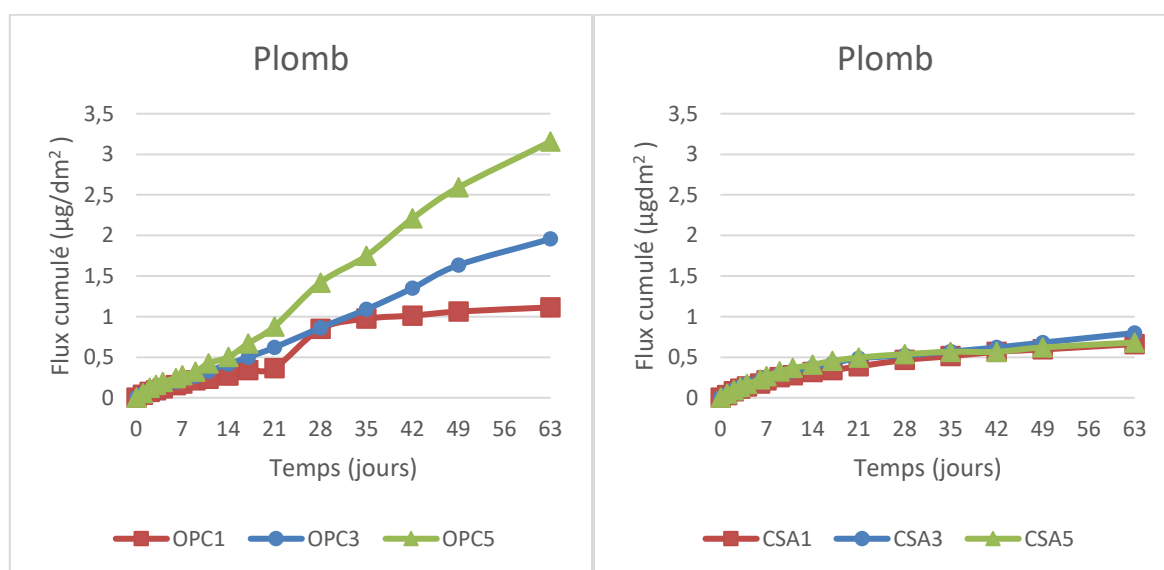


Figure 4-17 Flux cumulés de Pb relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure

La figure 4-18 présente les flux cumulés de Cu vers l'eau. Indépendamment du type de ciment, la quantité de Cu mobilisée vers la solution est fonction de la

quantité du mâchefer dans le mortier. Le Cu est environ 2 fois mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment CSA que dans celui à base d'OPC.

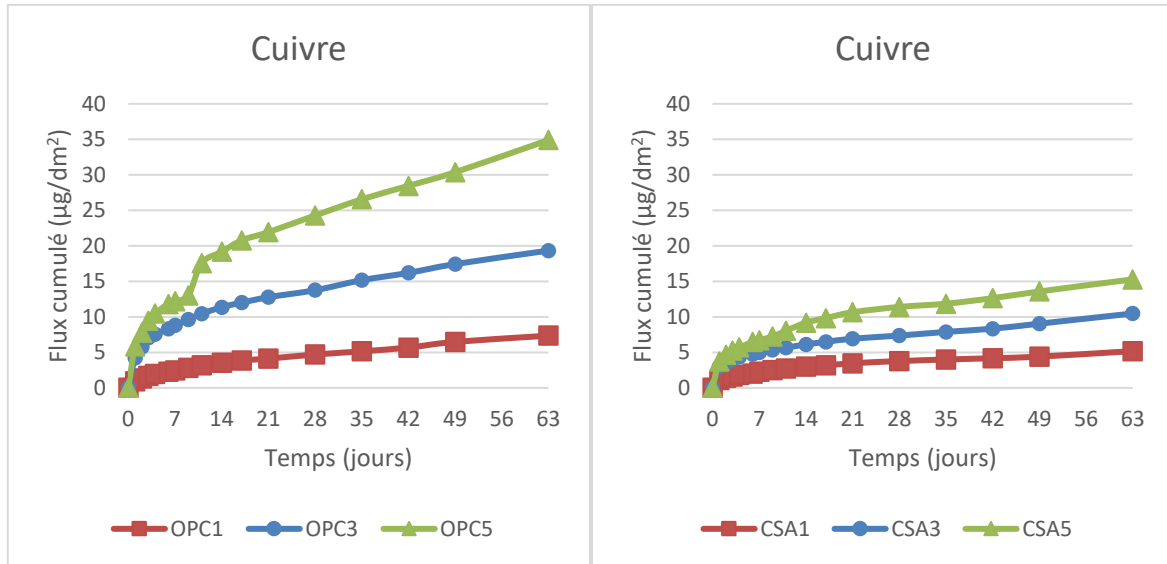


Figure 4-18 Flux cumulés de Cu relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure

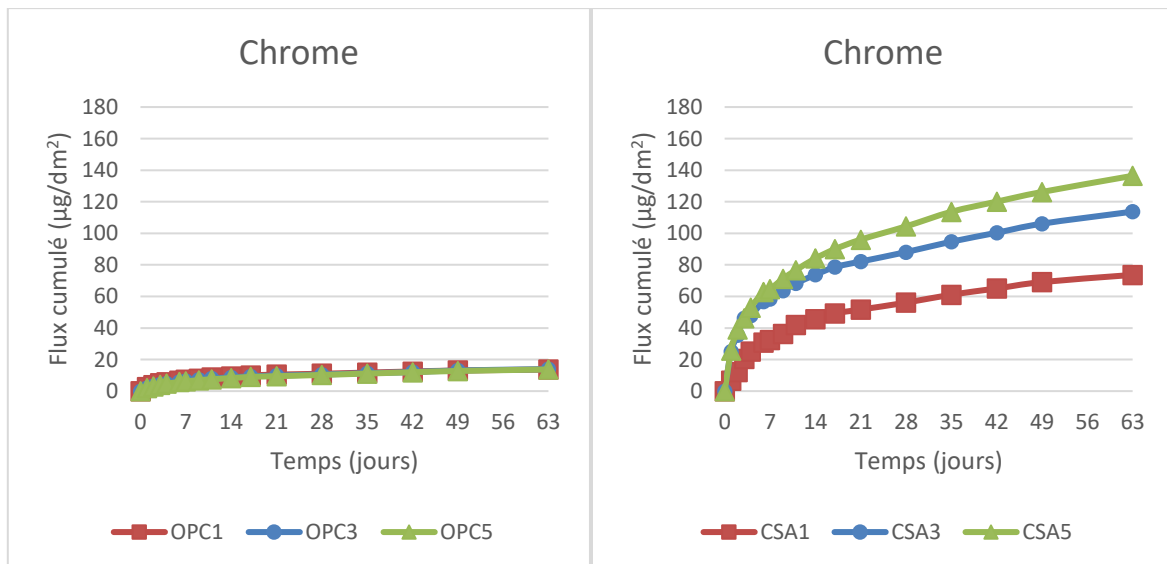


Figure 4-19 Flux cumulés de Cr relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure

La figure 4-19 présente les flux cumulés de Cr vers l'eau. On remarque que le Cr a un comportement opposé au Pb. En effet contrairement au Pb, la quantité de Cr mobilisée vers la solution est fonction de la quantité du mâchefer dans le cas des mortiers de ciment CSA. Le flux de Cr ne dépend pas de la quantité de mâchefer dans le cas du ciment Portland. Nos résultats indiquent clairement que le Cr est mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment OPC que dans celui à base de CSA.

Les flux cumulés de Ba vers l'eau ont un comportement différent des autres éléments potentiellement toxiques (figure 4-20). En effet, à la place d'une augmentation des flux en fonction de la quantité de mâchefer dans les mortiers on assiste à une diminution des flux dans le cas du ciment Portland. On observe que dans le cas des mortiers de ciment CSA les flux de Ba ne dépendent pas de la quantité de mâchefer. Ces résultats pourraient trouver une explication dans la littérature. En effet, il est bien établi que la lixiviation du Ba dépend du pH mais aussi de la concentration en sulfate. Le flux est imposé par la solubilité de la Barite ( $BaSO_4$ ) [100]. Dans nos matériaux, le baryum provient essentiellement du ciment. Le mâchefer apporte des sulfates supplémentaires dans les mortiers ce qui stabiliserait plus le Ba dans le cas du ciment Portland. Quant au ciment CSA plus riche en sulfate il semble contenir à lui seul assez de sulfate pour stabiliser le baryum sous forme de Barite. Ces résultats semblent ne pas contredire ceux de Keulen et al. 2016 [101] qui ont montré que la dissolution du Ba est liée à la présence d'ettringite.

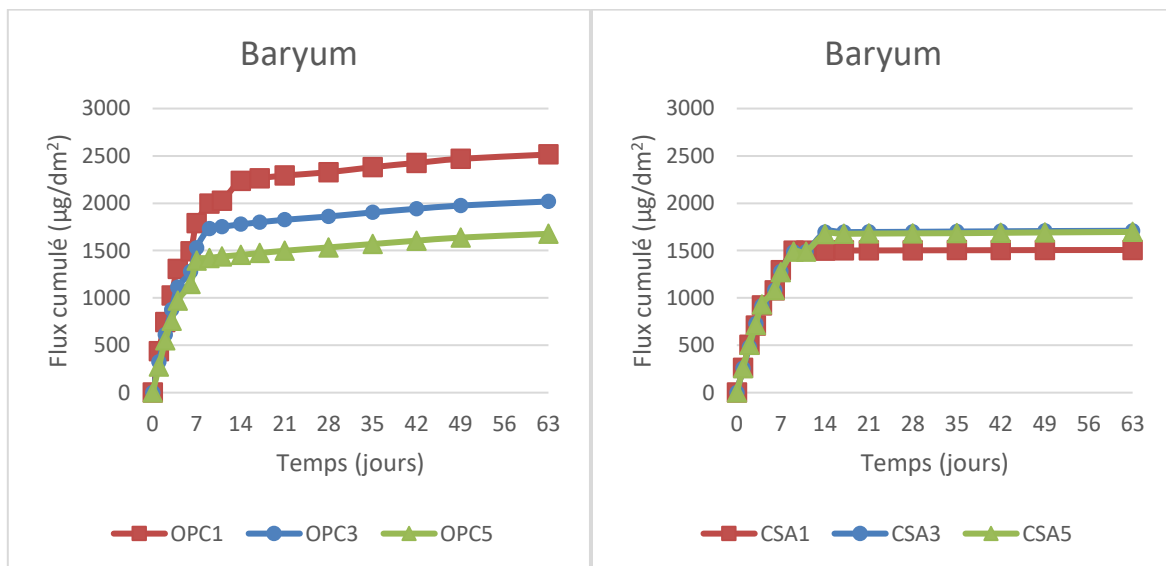


Figure 4-20 Flux cumulés de Ba relâchés dans la lixiviation lors de la lixiviation des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution dans l'eau pure

#### **4.4.2 Influence du type de ciment sur la durabilité des mortiers contenant du mâchefer dans l'eau sulfatée**

L'objectif de cette partie était de se placer dans des conditions extrêmes favorisant la précipitation des composés contenant des sulfates dans le matériau.

S'agissant d'une attaque sulfatique par une solution riche en sulfate et à l'équilibre avec la chaux, l'analyse des lixiviats était impossible au vu de la charge minérale de la solution altérante. Cette partie du chapitre constitue une étude préliminaire de l'influence du type de ciment sur la durabilité en milieu sulfatique des mortiers contenant du mâchefer. Les résultats se résument à des observations MEB-BSE pour identifier les épaisseurs des zones dégradées et la présence ou non de fissurations dans les mortiers étudiés.

Comme indiqué dans la première partie de ce chapitre, il est bien établi dans la littérature que les matériaux à base de ciment CSA sont plus résistants à l'attaque sulfatique que ceux à base de ciment Portland. La microstructure du mortier OPC sans mâchefer (figure 4-21) présente une zone dégradée à forte porosité d'une épaisseur d'environ 150  $\mu\text{m}$  et des fissures réparties sur toute la profondeur du cliché MEB. Par ailleurs, la microstructure du mortier CSA sans mâchefer (figure 4-22) présente une fine zone dégradée d'environ 30  $\mu\text{m}$  et une absence totale de toute fissure. Ces résultats montrent que les mortiers sans mâchefer à base de ciment CSA sont plus durable lors d'une attaque sulfatique que ceux à base ciment Portland.

La microstructure du mortier OPC avec 100 % de mâchefer (figure 4-23) présente une zone dégradée à forte porosité d'une épaisseur d'environ 50  $\mu\text{m}$  ainsi que des fissures. Par ailleurs, la microstructure du mortier CSA avec 100% de mâchefer (figure 4-24) présente une fine zone dégradée d'environ 25  $\mu\text{m}$  et une absence de toute fissure.

Ces résultats montrent que les mortiers à base de ciment CSA sont plus durables lors d'une attaque sulfatique par rapport à ceux à base de ciment Portland. Ce résultat reste vrai dans le cas des formulations de mortiers contenant 100% de mâchefer.

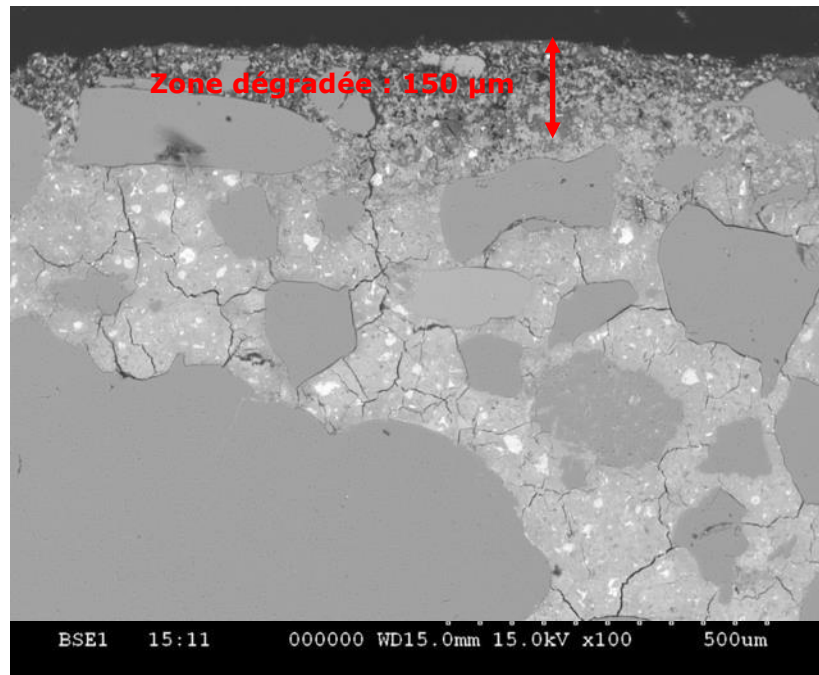


Figure 4-21 Observation par MEB du mortier OPC1 dégradé après attaque sulfatique

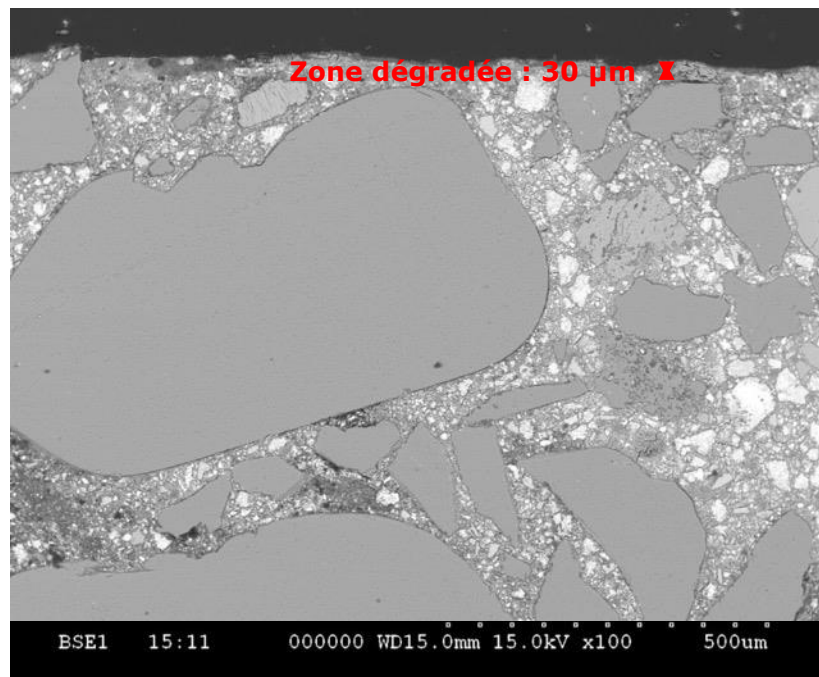


Figure 4-22 Observation par MEB du mortier CSA1 dégradé après attaque sulfatique

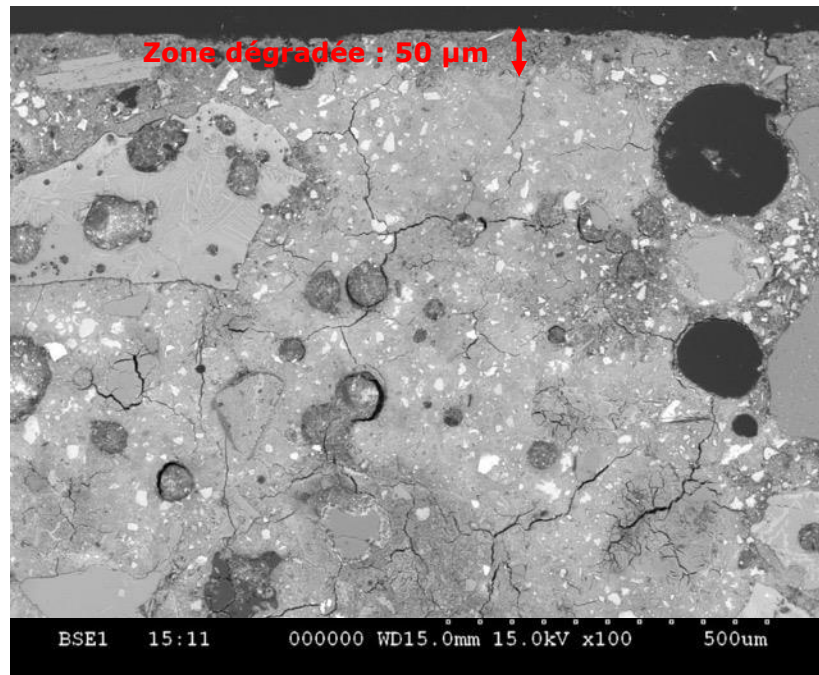


Figure 4-23 Observation par MEB du mortier OPC5 dégradé après attaque sulfatique

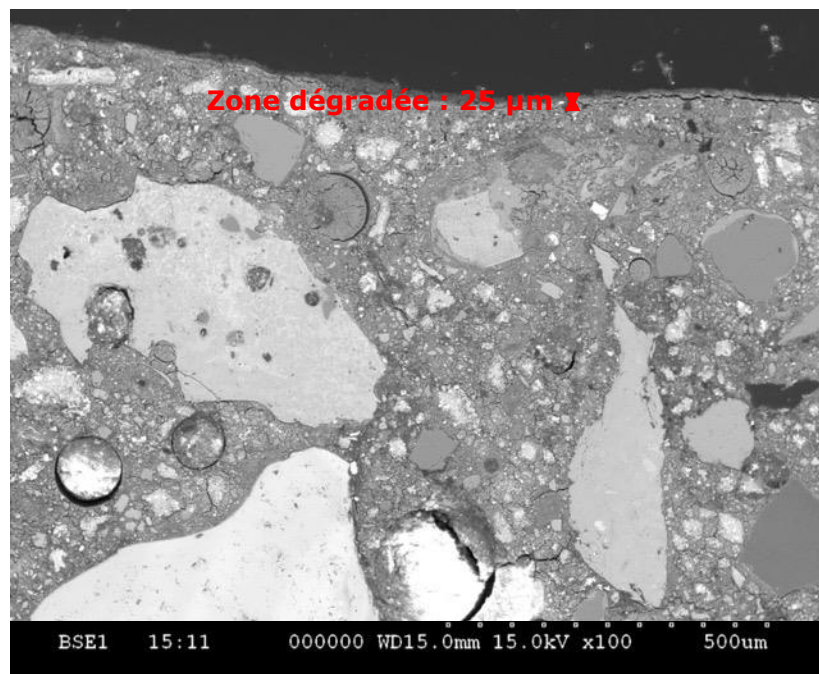


Figure 4-24 Observation par MEB du mortier CSA5 dégradé après attaque sulfatique



#### 4.4.3 Résistances à la compression des mortiers dégradés

Pour chacune des 6 formulations testées pour leur durabilité (OPC1, OPC3, OPC5, CSA1, CSA3 et CSA5) deux mesures de résistances à la compression ont été réalisées. En effet, à la fin des essais de durabilité chaque éprouvette 4x4x16 a été coupée en 3 morceaux. Le premier morceau a servi pour le MEB et les deux autres ont servi pour des mesures de résistance à la compression. La moyenne (sur deux mesures) ainsi obtenu pour chaque formulation a été comparée à celle obtenue sur une éprouvette non dégradée qui a été conservée à 100 % d'humidité relative. Il aurait été meilleur de faire des moyennes sur au moins six mesures mais ceci aurait fait un grand nombre d'échantillon et un grand volume de solutions pour chaque renouvellement.

La figure 4-25 montre que indépendamment du type de ciment, du pourcentage de substitution du sable naturel par du mâchefer, du milieu agressif les éprouvettes dégradées conservent leur performance mécanique comparées à leurs référence non dégradée. Ces résultats montrent que sur la durée de nos essais de durabilité (77 jours) et malgré la présence de couches dégradées et de fissures, l'altération reste superficielle et n'affecte pas les performances mécaniques. Il serait peut être utile de conduire ces essais sur des durées plus longues.

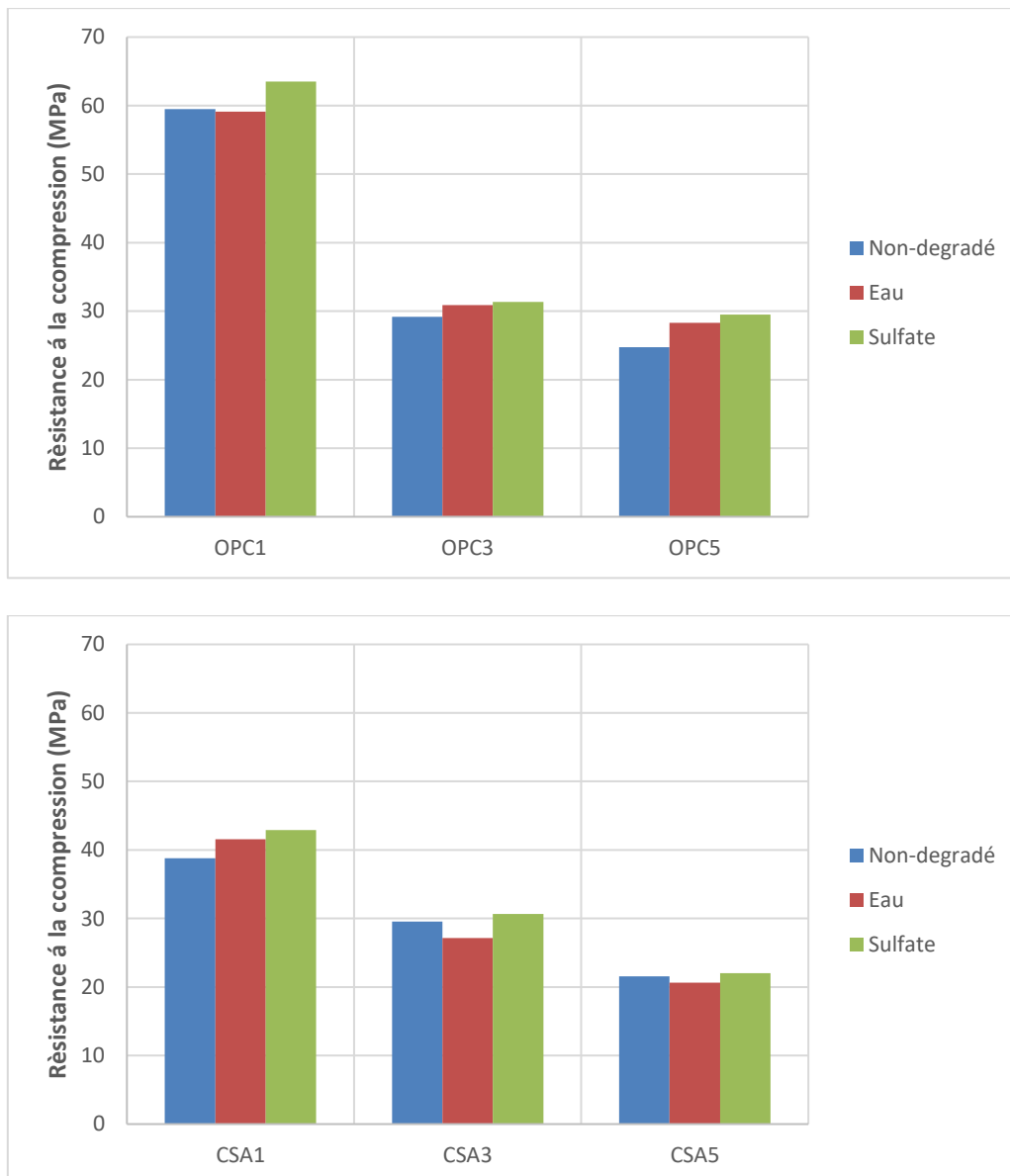


Figure 4-25 Résistances à la compression des mortiers OPC et CSA avec 0 %, 50 % et 100 % de substitution à la fin des tests de durabilité

## 4.5 Conclusions

- On a démontré que pour le ciment Portland une dégradation moins importante des mortiers contenant du mâchefer que ceux n'en contenant pas. Pour le ciment CSA, le mâchefer semble ne pas avoir une influence sur la durabilité des mortiers dans l'eau. En effet, après 77 jours de lixiviation par l'eau pure, les flux de calcium sont plus faibles en présence de mâchefer dans le cas des mortiers à base de ciment Portland. La présence de mâchefer n'affecte pas le flux de calcium en solution dans le cas du ciment CSA. Les épaisseurs dégradées déterminées par MEB sont plus faibles dans les

mortiers à base de ciment Portland contenant du mâchefer que dans ceux n'en contenant pas.

- Le Pb est mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment CSA que dans celui à base d'OPC.
- Le Cu est environ 2 fois mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment CSA que dans celui à base d'OPC.
- Les flux de Ba vers l'eau ont un comportement différent des autres éléments potentiellement toxiques. Au lieu d'une augmentation des flux en fonction de la quantité de mâchefer dans les mortiers, il a été remarqué une diminution des flux dans le cas du ciment Portland.
- Les mortiers à base de ciment CSA sont plus durables lors d'une attaque sulfatique par rapport à ceux à base de ciment Portland. Ce résultat reste vrai dans le cas des formulations de mortiers contenant 100 % de mâchefer.
- Indépendamment du type de ciment, du pourcentage de mâchefer, du milieu agressif les éprouvettes dégradées conservent leur performance mécanique comparées à leur référence non dégradée.

## **CONCLUSION GENERALE**

Le présent travail de recherche doctorale avait pour objectif d'étudier l'apport de l'utilisation d'un ciment sulfoalumineux en interaction mâchefer dans une matrice cimentaire avec pour référentiel témoin le ciment Portland (noté OPC), classiquement utilisé. Il n'existait pas à ce jour à notre connaissance d'études liées à la formulation et à la caractérisation de matrices cimentaires à base de ciment sulfoalumineux CSA et de mâchefers d'incinération. L'étude expérimentale développée dans cette thèse montre une meilleure compatibilité ciment CSA/mâchefer, en lien avec la spécificité chimique des mâchefers.

Le chapitre 1 a donné lieu à une synthèse générale sur les mâchefers d'incinération, essentielle pour bien positionner le contexte, la problématique et les enjeux de développement liés notamment à l'interaction granulats MIDND/base cimentaire (Portland classiquement) et aux pathologies pouvant être rencontrées en interaction cimentaire. La dernière partie du chapitre met au final en exergue les différenciations des bases cimentaires OPC et CSA des points de vue hydratation et microstructure des pâtes de ciment.

Le chapitre 2 a explicité dans une première partie la méthodologie d'obtention de sables de mâchefers élaborés 0/2 mm à partir d'une fraction globale de mâchefers 0/20 mm issus de la plate-forme de recyclage RMN-PréFerNord situé à Fretin dans la région des Hauts-De-France en France. Les applications des procédés BHS puis STEINERT intégrés à la méthodologie de traitement amélioré des mâchefers développée par Néo-Eco Développement en lien avec l'IMT Lille Douai dans un cadre de valorisation multi-filière à valeur ajoutée des mâchefers, a permis de faire évoluer favorablement la composition chimique des sables de mâchefers, notamment de façon significative du point de vue des éléments silicium (à la hausse) et fer (fortement à la baisse), même si l'effet quantitatif sur les particules d'aluminium est plus contenu (< 1-2 %), ceci s'expliquant par une plus grande efficacité des courants de Foucault sur les fractions plus grossières. La méthodologie de meilleure épuration développée a permis d'élaborer une fraction minérale de sables de mâchefers 0/2 mm dont la granulométrie est voisine de celle d'un sable normalisé, avec toutefois une forme plus anguleuse et des masses volumiques absolues (2,34 g/cm<sup>3</sup>), réelles (1,95 g/cm<sup>3</sup>), saturés surfaces sèches (2,13 g/cm<sup>3</sup>) plus faibles. Les grains de mâchefers sont en effet poreux (porosité expérimentale de l'ordre de 16 %) et présente un coefficient d'absorption de l'ordre de 8 %. La caractérisation chimique des sables de mâchefers élaborés met en évidence les oxydes majeurs SiO<sub>2</sub> et CaO, toute comme la caractérisation minéralogique révèle les pics majeurs de quartz, de calcite et d'oxyde de calcium. Cette fraction améliorée de sables de mâchefers 0/2 mm constitue en masse 20 à 30% d'un tonnage de mâchefers en sortie d'IME. Il fût rappelé à juste titre que les fractions les plus fines de mâchefers sont connues comme étant les plus problématiques en terme de valorisation du fait qu'elles concentrent de façon plus

importante les métaux, autres éléments polluants potentiellement et indésirables. Du point de vue environnemental, les sables de mâchefers 0/2 mm répondent aux valeurs seuils V1 et V2 de l'arrêté ministériel de 2011 (Arrêté, 2011) pour un emploi en technique routière, à l'exception de la concentration en sulfates très proche de la valeur seuil V2 toutefois (ceci étant, la concentration en sulfates pour la fraction globale 0/20 mm sortant d'IME répond au seuil V2 de l'arrêté). Il est rappelé qu'il reste essentiel d'avoir en mémoire que l'application de la méthodologie d'élaboration ne rend pas exempt les sables de mâchefers de présence de particules d'éléments fer et aluminium : le choix du ciment est tout aussi important afin de converger vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer.

Le chapitre 3 a permis de rendre compte de l'influence de l'incorporation des sables de mâchefers dans les matrices cimentaires OPC et CSA sur l'hydratation des matrices, sur les propriétés physico-mécaniques et environnementales des mortiers durcis, rendant compte considérant ces facteurs majeurs d'une meilleure compatibilité ciment CSA/mâchefer qu'une base Portland classique. Les résultats expérimentaux issus de la calorimétrie isotherme ont révélé une linéarité entre les temps de début de prise et les taux de substitution volumique. Pour le cas OPC, la substitution volumique croissante de sables de mâchefers a entraîné un effet retardateur sur l'hydratation au contraire du CSA pour lequel une accélération de l'hydratation fût observée. L'étude expérimentale de formulations sur les mortiers OPC et CSA a mis en évidence que les performances mécaniques des mortiers OPC et CSA diminuent avec l'augmentation de sables de mâchefers incorporés, relativement aux témoins. Cette observation s'explique par un « effet granulaire », induit par une résistance intrinsèque moindre des grains de mâchefers (plus poreux) par rapport à celle des grains de sable de référence. L'étude expérimentale montre également que les baisses de performances mécaniques des mortiers CSA avec l'augmentation de sables de mâchefers incorporés sont plus atténuées que celles obtenues avec les mortiers OPC. Une caractérisation fine du réseau poreux a mis en évidence des porosités micrométrique ( $> 50 \mu\text{m}$ ) et nanométrique ( $> 50 \text{nm}$ ) des mortiers OPC nettement plus importante que celle des mortiers CSA, cette différence marquée s'expliquant en grande partie par le niveau de basicité du milieu réactionnel. Le pH joue ainsi un rôle prépondérant sur le potentiel de dégagement d'hydrogène après la mise en œuvre et avant la prise, impactant de fait le niveau de porosité de la frange la plus grossière des mortiers durcis. Se greffe donc à « l'effet granulaire » un « effet chimique » lié à la spécificité chimique des mâchefers en interaction cimentaire. La caractérisation environnementale des mortiers OPC et CSA a révélé que les concentrations de la plupart de métaux lourds sont inférieures aux concentrations seuils de la classe des déchets inertes. Les éléments Ba et Cr font exceptions respectivement pour les mortiers OPC et CSA (seuils du ressort de la classe des déchets non dangereux), fait imputable à la composition chimique même des ciments. L'élément Pb est mieux stabilisé par le ciment CSA. En perspective, l'effet d'une adjuvantation des mortiers OPC et CSA a été expérimenté. Fait avantageux, le dosage à saturation du ciment CSA par le

superplastifiant utilisé est nettement plus faible que le dosage à saturation du ciment Portland (0.2 % ES pour le CSA contre 0.38 % ES pour l'OPC). Les résultats de performances mécaniques à 28j pour les mortiers adjuvantés OPCadj et CSAadj sont supérieures à celles des mortiers OPC et CSA pour les mêmes taux de substitution. A l'échéance de 28j, les résistances en compression des mortiers CSAadj apparaissent plus élevées que celles des mortiers OPCadj pour un même taux de substitution volumique et un dosage en adjuvantation moindre.

En première approche de durabilité développée dans le chapitre 4, sous conditions d'attaque à l'eau pure, une dégradation moins importante des mortiers contenant du mâchefer que ceux n'en contenant pas est observée pour le Portland. Pour le ciment CSA, le mâchefer semble ne pas avoir une influence sur la durabilité des mortiers dans l'eau. En effet, après 77 jours de lixiviation par l'eau pure, les flux de calcium sont plus faibles en présence de mâchefer dans le cas des mortiers à base de ciment Portland. La présence de mâchefer n'affecte pas le flux de calcium en solution dans le cas du ciment CSA. Les épaisseurs dégradées déterminées par MEB sont plus faibles dans les mortiers à base de ciment Portland contenant du mâchefer que dans ceux n'en contenant pas. Le Pb est mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment CSA que dans celui à base d'OPC. Le Cu est environ 2 fois mieux stabilisé dans un mortier à base de ciment CSA que dans celui à base d'OPC. Les flux de Ba vers l'eau ont un comportement différent des autres éléments potentiellement toxiques. Au lieu d'une augmentation des flux en fonction de la quantité de mâchefer dans les mortiers, il a été remarqué une diminution des flux dans le cas du ciment Portland.

Les mortiers à base de ciment CSA sont plus durables lors d'une attaque sulfatique par rapport à ceux à base de ciment Portland. Ce résultat reste vrai dans le cas des formulations de mortiers contenant 100 % de mâchefer.

Indépendamment du type de ciment, du pourcentage de mâchefer, du milieu agressif, les éprouvettes dégradées conservent leur performance mécanique comparativement à leur référence non dégradée.

A l'appui de l'ensemble des résultats obtenus, les perspectives directes du travail de recherche peuvent s'inscrire autour des points majeurs suivants :

étudier les matrices cimentaires CSA/mâchefer adjuvantées par un programme plus approfondi (100 % substitution volumique, essais à l'état frais notamment, interaction adjuvant/mâchefer) ;

étudier et comparer les performances des mortiers cimentaires OPC/mâchefer et CSA/mâchefer par nanoindentation sous MEB ;

étudier la durabilité des mortiers CSA/mâchefer sous les autres tests de durabilité en fonction des domaines d'applications potentiellement visés (gel/dégel ; carbonatation ; etc.) ;

élargir l'utilisation du ciment CSA à d'autres fractions granulaires mâchefer (> 2 mm).

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] "European Commission, 2008a. European Commission 2008a. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste. Brussels. Belgium."
- [2] "European Commission, 2008b. European Commission 2008b. European Parliament and the Council of the European Union. Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of."
- [3] J. An, J. Kim, P. Researcher, B. Golestani, K. M. Tasneem, B. Abdullah, A. Muhit, B. H. Nam, and A. H. Behzadan, "Evaluating the Use of Waste-to-Energy Bottom Ash as Road Construction Materials. Report No. BDK78-977-20," 2014.
- [4] "Luca Bertolini, Maddalena Carsana, Davide Cassago, Alessandro Quadrio Curzio, and Mario Collepari, 'MSWI Ashes as Mineral Additions in Concrete,' Cement and Concrete Research, 34(10), 1899-1906 (2004)."
- [5] "<http://www.sitru.fr>."
- [6] AMORCE, "État des recyclage des mâchefers en France Enquête," 2018.
- [7] ADEME, "Déchets chiffres-clés," 2016.
- [8] "[www.suez.com/fr](http://www.suez.com/fr)."
- [9] "Sonia Kaibouchi. Mâchefers d'Incinération d'ordures Ménagères : Contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004."
- [10] "Eva Rendek, Gaëlle Ducom, and Patrick Germain. Influence of waste input and combustion technology on {MSWI} bottom ash quality. Waste Management, 27(10):1403 – 1407, 2007. Wascon 2006 6th International Conference : Developments in the re-use of mineral ."
- [11] "SENAT. L'incinération. <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41513.html>, Consulté le 24 Février 2015. Rapports d'information."
- [12] J. R. Minane, F. Becquart, N. E. Abriak, and C. Deboffe, "Upgraded Mineral Sand Fraction from MSWI Bottom Ash: An Alternative Solution for the Substitution of Natural Aggregates in Concrete Applications," *Procedia Eng.*, vol. 180, no. 0, pp. 1213–1220, 2017.
- [13] "Guide technique pour l'utilisation des matériaux régionaux d'Ile de France : 'Les mâchefers d'incinération des ordures ménagères', Guide Régional Ile de France, novembre 1998, révisé 2003."
- [14] "Bin Hu, Peter Rem, and Thijs van de Winckel. Fine heavy non-ferrous and precious metals recovery in bottom ash treatment. In JMP Vieira, PJ Ramisio & ANI Silveira (Eds.), *Turning waste into ideas*, pp. 1-8(Lisbon, Portugal : ISWA/APESB2009), 2009."



- [15] "W. D. Vries, P.C. Rem, and P. Berkhout. *Adr: A new method for dry classification*. In JMP Vieira, PJ Ramisio & ANI Silveira (Eds.), *Turning waste into ideas*, (Lisbon, Portugal : ISWA/APESB2009) :pp.1-10, 2009."
- [16] P. P. & C.-S. L. Bodénan F., "Phases minérales de basse température et processus de maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, Colloque MIOM 2001, actes, Orléans, 16-18 octobre 2001, BRGM.," 2001.
- [17] D. T. & B. C. Amokrane A., Blanchard J.M., Billard H., Chatelet-Snidaro L., "Le devenir des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères , Partie 2 : traitement des mâchefers. Effet de la maturation, du tamisage, du déferrailage et du lavage à l'eau," *Déchets Sci. Tech.*, vol. 11, pp. 31-38, 1998.
- [18] "International Ash Working Group, 1997. 'Municipal solid waste incinerator residues', Elsevier, 974 p."
- [19] P. F. et J. P. Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel B., Baudron J.C., Hau J.M., Guyonnet D., Guillou-Frottier L., "Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation," 1998.
- [20] C. C. & R. G. Bodénan F., Piantone P, Azaroual M., Baron M., Bény C., "Maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : mise au point d'un test prévisionnel , Ministère de l'Environnement, Rapport BRGM/RP-50001-FR, 56 p.," 2000.
- [21] L. M. & P. P. Fléhoc C., Girard J.P., Bodénan F., Bény C., Crouzet C., "Validation du processus de maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères par le CO2 atmosphérique : étude isotopique, Rapport BRGM/RP-500026FR, 34," 2000.
- [22] "A.M. Ministre de l'écologie du développement durable des transports et du logement. Arrêté ministériel du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, 18 novembre 2011."
- [23] AMORCE, "Recueil d'exemples de chantiers ayant valorisé des mâchefers," 2014.
- [24] "NF P11-300 . 'Exécution des terrassements - Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières.'"
- [25] S. (Service d'études sur les transports les routes et leurs Aménagements)., "Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière. Les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND).," 2012.
- [26] "Guide méthodologique SETRA - Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière - Evaluation environnementale, mars 2011, 28 p. (ISBN: 978-2-11-099173-7)."
- [27] L. Muchova and P.C. Rem., "Wet and dry separation - management of bottom ash in europe," *Waste Manag. world*, vol. 8, no. 6, pp. 46-49, 2007.

- [28] "Lenka Muchova. Wet physical separation of MSWI bottom ash. PhD thesis, VBS Technical University Ostrava, Czech Republic, December 2010."
- [29] "N. Fraunholz, P.C. Rem, and P.A.C.M. Haeser. Dry magnus separation. *Minerals Engineering*, (15) :pp.45–51, 2002."
- [30] "Arrêté ministériel du 25 Janvier 1991, relatif aux installations d'incinération de résidus urbains."
- [31] "Ministère de l'Environnement Français. Circulaire dppr/sei/bpsied n°94-iv-1 du 09/05/94 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains, 9 Mai 1994. 16 pages."
- [32] "Arrêté ministériel du 20 Septembre 2002, relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux."
- [33] "Kim Crillesen, Jørgen Skaarup, and Kirsten Bojsen. Management of bottom and ash from wte and plants: An overview of management options and treatment methods. Technical report, Working Group on Thermal Treatment of Waste, ISWA, 2006."
- [34] G. Bröns-Laot, "Evaluation environnementale de la valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en remplissage de carrière. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon," pp. 1–239, 2002.
- [35] J. R. Minane, "Contribution à l'élaboration de sables de mâchefers améliorés en vue d'une valorisation dans la formulation de matériaux cimentaires. Thèse Docteur de l'Université de Lille 1," 2017.
- [36] B. B. & N. M. Pépin G., "Caractérisation et détermination de la matière organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères," *Colloq. MIOM 2001, actes, Orléans, 16-18 octobre 2001, BRGM.*, 2001.
- [37] B. F. & P. P. Clozel-Leloup B., "Bottom ash from municipal waste incineration: mineralogy and distribution of metals.," *Waste stabilization Environ.*, pp. 46–51, 1999.
- [38] B. P. & T. G. Delville N., Montel J.M., "Phases reliques et phases de haute température: répartition des métaux lourds , Colloque MIOM 2001, actes, Orléans, 16-18 octobre 2001, BRGM.," 2001.
- [39] Pfang-Stotz G. & Schneider J., "Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems conducted with respect to mineralogical and geochemical methods of examination.," *Waste Manag. Res.*, vol. 13, p. 27, 1995.
- [40] "Eypert-Blaison C., Yvon J., Lhote F. & Kohler A., 2000. " Spéciation des métaux dans les mâchefers et reconstitution des réactions. " *Les techniques de l'industrie minière* n°6, pp. 40-52."
- [41] F. Becquart, R. Zentar, and N. E. Abriak, "Comportement mécanique au triaxial d'un matériau granulaire issu d'un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères," pp. 23–25, 2007.

- [42] Rendek E, "Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico chimiques des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM)," thèse de l'INSA de Lyon, soutenue le 14 septembre 2006, 2006.
- [43] "OFRIR, 2014, Observatoire Français des Ressources et des Infrastructures."
- [44] "Fraquet P. & Boucheny C., 2001. " Utilisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en technique routière ", Journées Techniques Route et pollution des eaux et des sols, actes, Nantes, 27-28 mars 2001, LCPC."
- [45] K. M. & R. D. Auriol J.C., Debrandère G., Deloze J., Devaux P., "L'emploi en technique routière des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : quelques observations et recommandations en retour d'expérience , CD KL, XXIème congrès international de la route, Kuala Lumpur, 3-9 octobre 1999, 7 p.," 1999.
- [46] "François D., 2001b. " Propriétés mécaniques des MIOM. Etudes en laboratoire ", Journées Techniques Route et pollution des eaux et des sols, actes, Nantes, 27-28 mars 2001, LCPC."
- [47] "Andres Van Brecht and Alain Konings. Innovative and brief proven material recycling of mswi bottom ashes. In 2nd International Slag Valorization Symposium, page 14, April 18-20 April 2011."
- [48] P. Nielsen, M. Quaghebeur, B. Laenen, R. Kumps, and P. Van Bommel, "The use of MSWI-bottom ash as aggregate in concrete – limitations and possible solutions.," *WASCON*, p. 26, 2009.
- [49] J. Pera, L. Coutaz, J. Ambroise, and M. Chababbet, "Use of incinerator bottom ash in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–5, 1997.
- [50] "B.M. Scories d'ordures incinérées comme granulats pour béton. Bulletin du Ciment, 55- 57(7), Juillet 1986."
- [51] G. Pecqueur, C. Crignon, and B. Quénée, "Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash," *Waste Manag. Ser.*, vol. 1, no. C, pp. 541–547, 2001.
- [52] O. Ginés, J. M. Chimenos, A. Vizcarro, J. Formosa, and J. R. Rosell, "Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations," *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1, pp. 643–650, 2009.
- [53] Urs Müller and Katrin Rubner, "The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 8, pp. 1434–1443, 2006.
- [54] A. T.-H. Idir, Rachida, Martin Cyr, "Peut-on valoriser massivement le verre dans les bétons? étude des propriétés des bétons de verre.," *Technol. Valoris.*, vol. 16, no. 5/6, p. 8, 2010.
- [55] Ahmad Shayan and Aimin Xu, "Value-added utilisation of waste glass in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 81–89, 2004.
- [56] "R. Dupain and J.C. Saint-Arroman. Granulats, sols, ciments et bétons :

Caractérisation des matériaux de génie civil par des essais au laboratoire, volume 4 e édition actualisée. Ecole Française du Béton, 2009."

- [57] "CUR-Aanbeveling. Aec-granulaat als toeslag-material voor beton. CUR BOUN & INFRA, September 2012."
- [58] N. Saikia, G. Mertens, K. Van Balen, J. Elsen, T. Van Gerven, and C. Vandecasteele, "Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in cement mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 96, pp. 76–85, 2015.
- [59] "Pathologie : L'ettringite, Mars - Avril, accessed on 11.06.2017 2007."
- [60] "Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L. and Thomas, J.J. (2011) 'Mechanisms of cement hydration', *Cement and Concrete Research*, 41(12), pp. 1208–1223."
- [61] "Odler, I. *Special Inorganic Cements*, Taylor and Francis, London, 2000."
- [62] "Glasser, F. P. and Zhang, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 12, 2001a, pp. 1881-1886."
- [63] "Pera, J. and Ambroise, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 4, 2004a, pp. 671-676."
- [64] S. Peysson, J. Péra, and M. Chabannet, "Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 2261–2270, 2005.
- [65] S. Berger, "Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitique pour le conditionnement du zinc. De l'hydratation à la durabilité," 2009.
- [66] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, S. Peysson, J. Ambroise, and J. Pera, "Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: A potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 740–747, 2009.
- [67] S. R. Noura Khalil , Georges Aouad , Khadija El Cheikh, "Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars," *Constr. Build. Mater. J.*, vol. 157, no. 7619, pp. 382–391, 2017.
- [68] R. Sharp, J. H., Lawrence, C. D., et Yang, "Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what?," *Adv. Cem. Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 3–13, 1999.
- [69] "Quillin, K. Performance of belite-sulfoaluminate cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 9, 2001, pp. 1341-1349."
- [70] M. Paul and F. P. Glasser, "Impact of prolonged warm (85 °C) moist cure on Portland cement paste," *Cem. Concr. Res.*, 2000.
- [71] S. Garcia Boivin, "Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une

- méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène. Thèse de doctorat.,” Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [72] F. Winnefeld and B. Lothenbach, “Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1239–1247, 2010.
- [73] MEDDE, *Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux*, vol. 53, no. 9. 2013, pp. 1689–1699.
- [74] NBN EN ISO 1097 6, *Tests for mechanical and physical properties of aggregates - Part 6: Determination of particle density and water absorption*. 2013.
- [75] “NF EN 1744-7. Essais pour déterminer les propriétés chimiques des granulats - partie 7 : Détermination de la perte au feu des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, Avril 2012.”
- [76] “NF EN 933-6. Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - partie 6 : Evaluation des caractéristiques de surface - coefficient d'écoulement des granulats, Juin 2014.”
- [77] EN 12457-4, “Characterization of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 326 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle Size below 10 mm (without or with size reduction).,” *European Committee of Standardization, CEN/TC 292*. p. 28, 2002.
- [78] MEDDE, *Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux*. 2013.
- [79] EN196-1, “Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength,” *Eur. Stand.*, pp. 1–33, 2005.
- [80] “NF EN 1015-3. Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie. partie 3 : Détermination de la consistance du mortier frais (avec une table à secousses), Octobre 1999.”
- [81] “Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 Establishing Criteria and Procedures for the Acceptance of Waste at Landfills Pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. EU,” *Off. J. Eur. Communities*, vol. L 11, pp. 027–049, 2003.
- [82] “NF EN 12457-2. Caractérisation des déchets. lixiviation - essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues. partie 2 : Essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 m.”
- [83] “F. Adenot, “Durabilité du béton ; caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.”
- [84] “P. Faucon, “Durabilité du matériau béton : physico-chimie de l'altération par

- l'eau," Université de Cergy Pontoise, 1997."
- [85] "D. Planel, "Les effet couplés de la précipitation d'espèce secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons," Université de Marne la Vallée, 2002."
- [86] "KAMALI S. – Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnements agressifs : lixiviation et température. Thèse de l'ENS Cachan-LMT n°2003/4, 7 février 2003."
- [87] "E. Guillon, "Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles," 2004."
- [88] "REGOURD M. – « Carbonatation accélérée et résistance des ciments aux eaux agressives ». Rilem Int. Symp., Cement and Concrete Association, Vexham Springs, 1976."
- [89] "N. Neuville, "Etude et modelisation de l'alteration physico-chimique de materiaux de cimentation des puits petroliers," Ecole des Mines de Paris, 2008."
- [90] "POWERS T.C., BROWNYARD, T.L. – 'Studies of the physical properties of hardened portland cement paste'. J. Amer. Concr. Inst., vol. 18, n° 2 to 8, 1946, p. 469-504."
- [91] "VERBECK G.J., HELMUTH R.H. – 'Structures and physical properties of hardened cement paste'. 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 3, 7-1, 1968, p. 1-11."
- [92] "POWERS T.C, COPELAND L.E., HAYES J.C., MANN H.M. – 'Permeability of Portland cement paste'. J. Amer. Concr. Inst., 51, 3, 1954, p. 285-298."
- [93] "TANG L. – Chloride ingress in concrete exposed to marine environment-field data up to 10 years exposure. SP Report 2003:16, Building Technology, Swedish National Testing and Research Institute, Boras, Sweden, 2003."
- [94] A. LOBET, "INFLUENCE DES PARAMETRES DE COMPOSITION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SUR LES PROPRIETES DE TRANSFERT," L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE, 2003.
- [95] "Zhang, L., Su, M. Z. and Wang, Y. M. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, Advances in Cement Research, Vol. 11, No. 1, 1999, pp. 15-21."
- [96] "S. Berger, G. Aouad, C. C. Dit, P. Le Bescop, and D. Damidot, 'Leaching of calcium sulfoaluminate cement pastes by water at regulated pH and temperature : Experimental investigation and modeling,' Cem. Concr. Res., vol. 53, pp. 211-220, 2013."
- [97] "M. R. Khelifa, "Effet de l'attaque sulfatique externe sur la durabilité des bétons autoplçants," 2010."
- [98] "R. Gollop and H. Taylor, 'Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste.,' Cem. Concr. Res., vol.

22, no. 6, pp. 1027–38, 1992.”

- [99] “Thomas Schmidt, Barbara Lothenbach, Michael Romer, Jürg Neuenschwander, Karen Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 1111–1121.”
- [100] “G.M. Mudd, T.R. Weaver, J. Kodikara, Environmental geochemistry of leachate from leached brown coal ash *J Environ Eng*, 130 (12) (2004), pp. 1514-1516.”
- [101] “A. Keulen et al, «High performance of treated and washed MSWI bottom ash granulates as natural aggregate replacement within earth-moist concrete», *Waste Management* 49 (2016).”

## **ANNEXES**

### **Annexe A : Fiche technique des ciments utilisés CEM I et CSA**





### Caractéristiques physiques et mécaniques

	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Clarté L* (CE 1976)	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41 heures (J/g)	Retrait sur mortier (µm/m) 28 jours	Résistance en compression (MPa)				
									8 h	1 j	2 j	7 j	28 j
Méthode	EN 196-6	EN 196-6	CE 1976	EN 196-3	EN 196-3	EN 196-3	EN 196-9	NF P 15-433	EN 196-1				
Moyenne	2,97	4500	55.1	26	42	0	288	340	21	31	32	39	43
Ecart-type	0,01	210	*	0,5	8	*	12	60	3,0	1,5	1,7	2,4	2,6
Limites CE	2,8 – 3,2	4050 – 5050	*	*	≤ 120	≤ 10	*	≤ 750	≥ 8				≥ 30

### Caractéristiques chimiques EN 196-2

(%)	Moyenne	Ecart-type	Limites CE
Alcalins eq. totaux	0,16	0,02	*
Perte au feu 950°C	3,8	0,3	*
SiO <sub>2</sub>	8,16	0,27	*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,22	0,55	*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,64	0,20	*
CaO	43,60	0,30	*
SO <sub>3</sub>	15,24	0,46	10 - 20
Cl <sup>-</sup>	0,05	0,03	≤ 0,10

### Composition du ciment et caractéristiques du clinker par Diffraction X

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques minéralogiques du clinker par Diffraction X (%)					
		C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> MS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> FT	C <sub>2</sub> S	Chaux libre
Clinker	77	54,3	29,1	4,5	9,3	0,4	0,2
Anhydrite	18	*	*	*	*	*	*
Filler calcaire	5	*	*	*	*	*	*

### Certification CE

En cours (Evaluation Technique Européenne)

## **Annexe B : Fiche technique superplastifiant**

# MasterGlenium SKY 537

(Anciennement GLENIUM SKY 537)



## Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité.

### Description

Le MasterGlenium SKY 537 est un adjuvant non chloré d'une nouvelle génération chimique à base d'éther polycarboxylique modifié. Cet adjuvant a été développé pour l'utilisation dans l'industrie du béton où haute qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

### La nouvelle chimie du MasterGlenium

Le MasterGlenium se différencie des superplastifiants traditionnels par son action nouvelle et originale qui améliore de façon très significative le pouvoir dispersant sur le ciment. Cette structure chimique nouvelle et originale agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique, c'est à dire en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment. L'état dispersé est ainsi amélioré.

De plus, cette réaction est la combinaison de deux actions successives. Dès l'incorporation du MasterGlenium dans le mélange cimentaire, une première partie active agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive.

L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires.

Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc l'état de dispersion évitant ainsi la floculation et donc le raidissement précoce du mélange.

### Particularités du MasterGlenium SKY 537

Le MasterGlenium SKY 537 permet de diminuer sensiblement la viscosité des bétons caractérisée par des quantités de fines importantes et/ou des rapports eau/ciment bas.

### Domaines d'application

Le MasterGlenium SKY 537 est particulièrement recommandé pour l'élaboration de béton nécessitant un long maintien d'ouvrabilité et des performances mécaniques initiales élevées.

Le MasterGlenium SKY 537 est donc adapté à l'industrie du béton prêt-à-l'emploi et aux chantiers de Génie Civil.

### Propriétés

L'excellent effet de dispersion du MasterGlenium SKY 537 permet de conserver une maniabilité très plastique ou fluide pendant plus de 1 heure 30 avec un faible rapport eau/ciment et sans effet de retard de prise.

Le MasterGlenium SKY 537 apporte les avantages suivants au niveau de la mise en place, des performances et de la qualité intrinsèque du béton :

#### améliore

- La résistance à la compression à jeune âge et à long terme
- La résistance à la flexion à jeune âge et à long terme
- Le module d'élasticité
- L'adhérence sur les aciers
- La résistance à la carbonatation
- L'imperméabilité
- La résistance aux agressions atmosphériques
- La qualité des parements et de la texture du béton

#### diminue

- La viscosité
- La vibration
- Le retrait
- Le risque de fissuration
- Le fluage

### Mode d'emploi

Le MasterGlenium SKY 537 est un adjuvant pour béton qui doit être incorporé isolément. L'effet optimal est obtenu par incorporation du MasterGlenium SKY 537 dans le béton en différé, c'est-à-dire après l'addition de 70 % de l'eau de gâchage dans le malaxeur.

Toutefois, il est possible d'incorporer le MasterGlenium SKY 537 dans l'eau de gâchage.

Eviter d'ajouter le MasterGlenium SKY 537 sur les granulats.

### Compatibilité

Consultez votre Agent local BASF France - Division Construction Chemicals.

# MasterGlenium SKY 537

(Anciennement GLENIUM SKY 537)



**Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité.**

## Dosage

### Plage normale d'utilisation :

0,2 à 3,0 % du poids du ciment, soit 0,19 à 2,86 L pour 100 kg de ciment.

Pour d'autres utilisations, consultez votre Agent local BASF France - Division Construction Chemicals.

## Précautions d'emploi

Le MasterGlenium SKY 537 ne contient aucune substance exigeant un label particulier.

## Caractéristiques

Aspect	liquide
Couleur	brun
Masse volumique à + 20° C	1,05 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup>
pH	6,0 ± 2,0
Teneur en chlorures	< 0,1 %
Extrait sec	19.9 % ± 2,0
Na <sub>2</sub> O eq	≤ 2 %
Transport	non classé
Etiquetage	pas de symbole exigé

## Stockage

Durée de vie	Le MasterGlenium SKY 537 a une durée de vie de 12 mois.
Stockage	Stocker le MasterGlenium SKY 537 dans des conditions de températures supérieures à + 5°C.
Conditionnement	Container de 1000 L, fût de 210 L, bidon de 10 L ou vrac.

BASF France SAS - Division Construction Chemicals a couvert sa responsabilité civile tant en exploitation qu'après livraison de ses produits par une police d'assurance souscrite auprès de la Compagnie HDI Gerling France. Les garanties de cette police sont complétées par la police "parapluie" responsabilité civile du Groupe souscrite auprès de la société d'assurances HDI Gerling Allemagne.

**BASF France SAS - Division Construction Chemicals**  
Z.I. Petite Montagne Sud - 10, Rue des Cévennes - Lisses - 91017 Evry Cedex  
Tél. : 01 69 47 50 00 Fax : 01 60 86 06 32 www.master-builders-solutions.basf.com

*Nos fiches techniques ont pour objectif de vous conseiller d'après nos connaissances les plus récentes, nous nous réservons donc le droit de modifier à tout moment le contenu de celles-ci.*

*L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Pour toute précision complémentaire, nous vous conseillons de prendre contact avec l'une de nos agences BASF France SAS - Division Construction France.*

*Conformément à la réglementation en vigueur, nos Fiches de Données de Sécurité (FDS) sont transmises automatiquement (par courrier postal ou électronique) aux clients livrés. En dehors de cette situation, contacter votre chargé de Clientèle pour tout autre besoin de FDS.*

## RESUME

### Vers une meilleure compatibilité ciment/mâchefer (MIDND) dans la formulation de matériaux cimentaires intégrant un ciment sulfo-alumineux

**Résumé :** Dans un contexte accru d'économie circulaire et de valorisation des matières premières recyclées, les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) constituent des déchets granulaires minéraux identifiés comme ressources renouvelables potentiellement valorisables dans la filière construction, notamment dans le domaine des matériaux cimentaires (type mortier/béton). Compte tenu de l'origine et de la nature des granulats de mâchefers, dans une finalité de concourir à une meilleure compatibilité mâchefer/ciment, il apparaît essentiel en premier lieu de considérer des fractions minérales de mâchefers au mieux épurées par l'optimisation de l'enlèvement des métaux ferreux, non ferreux et indésirables. En second temps, tenant compte des spécificités physico-chimiques résultantes des mâchefers, le choix de la base cimentaire constitue le second facteur prépondérant en sus de la nécessité de meilleure qualité de la fraction minérale de mâchefers. Le présent travail doctoral traite spécifiquement de l'apport de l'utilisation d'un ciment sulfo-alumineux dans le contexte de valorisation des mâchefers en matrice cimentaire. Des sables de mâchefers améliorés de fraction 0/2 mm ont été élaborés et utilisés pour l'étude. Dans une première partie, les résultats de formulation de mortiers cimentaires (ciment Portland, noté OPC / ciment sulfo-alumineux, noté CSA) à base de mâchefers en substitution volumique partielle du sable naturel (25, 50 et 75%) et totale (100%), mettent en évidence l'apport bénéfique du ciment CSA sur les résistances en compression par comparaison aux mortiers OPC. Une analyse expérimentale du réseau poreux des mortiers à 90 jours révèle que la frange de porosité supérieure à 50 nm est nettement plus faible pour les mortiers CSA. La thèse met en évidence un résultat majeur et pionnier : en interaction mâchefer, le niveau de basicité du milieu réactionnel joue un rôle prépondérant sur le potentiel de dégagement gazeux (hydrogène) après la mise en œuvre et avant la prise. Ce gaz impacte le niveau de porosité de la frange la plus grossière des mortiers durcis. La seconde partie concerne l'étude physique et microstructurale des mortiers soumis à attaque à l'eau pure ou à attaque sulfatique pour des substitutions volumiques de 50 et 100%, avec les témoins pour référentiels. Les observations MEB sur les différentes matrices mettent en évidence une nette moindre sensibilité des mortiers mâchefer/CSA que des mortiers mâchefer/OPC, traduit par des porosités, fissurations et épaisseurs dégradées moindres.

**Mots-clés :** Mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) ; Déchets granulaires minéraux ; Matériaux cimentaires ; Sables de mâchefers ; Ciment Sulfo-Alumineux (CSA) ; Résistances en compression ; Porosité ; Lixiviation ; Dégagement gazeux ; Durabilité ; Fissuration ; Epaisseur dégradée.

### Towards a better cement / MSWI bottom ash compatibility in the formulation of cementitious materials integrating a sulfo-aluminate cement

**Abstract :** In a world where circular economy and the valorization of raw materials is taking a greater importance, municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash is identified as potentially renewable resource in the construction field and more specifically in cementitious materials like mortar and concrete. Given the origin of the bottom ash and in order to have a better cement/MSWI bottom ash compatibility, the fraction used was as refined as possible by removing ferrous, non-ferrous and unwanted materials. The choice of the cement used is a critical factor as well because it affects the quality of the end product since MSWI bottom ash has particular physicochemical properties. The work in this PhD studies the advantages of using a sulfo-aluminate cement to valorize an improved 0/2mm fraction of bottom ash that has been developed to be used in cementitious matrices. The first part presents the results of the mortar sample mixes containing bottom ash in a substitution by volume of the standard sand. To better highlight the effect of using a sulfo-aluminate cement (CSA), CSA mortars containing bottom ash were compared to a Portland cement (OPC) mortars, with substitution rates of 25%, 50%, 75% and 100% were used. A study of the porosity was then conducted at 90 days; it shows that the pores larger to 50nm are remarkably less present for CSA mortars. This thesis brings forward a major and innovative result: the level of alkalinity of the mortar plays an important role in the release of hydrogen gas after mixing and before setting. The presence of these gases creates large porosity in the hardened mortar samples. The second part studies the physical and microstructural aspects of the mortars after being immersed in aggressive environments : pure water and sulfate solution. The substitution rates used in this experiment were 50% and 100% by volume as well as the reference mortars with no bottom ash. These samples were then studied in the SEM which showed that CSA/bottom ash mortars were clearly less affected than the OPC/bottom ash mortars. This was highlighted by the porosity, the cracking and the depth of the degraded zone.

**Keywords:** Municipal solid waste incineration bottom ash (MSWI bottom ash); mineral granular waste; cementitious materials; sulfo-aluminate cement (CSA); Compressive strength; Porosity; leaching; Gas release; Durability; Cracking; Degraded zone