



Ordures ménagères résiduelles (OMR) : modèle, mise en monture et stabilisation/solidification

Leo Saouti

► To cite this version:

Leo Saouti. Ordures ménagères résiduelles (OMR) : modèle, mise en monture et stabilisation/solidification. Génie chimique. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMR114 . tel-04534027

HAL Id: tel-04534027

<https://theses.hal.science/tel-04534027>

Submitted on 5 Apr 2024

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.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

**Ordures ménagères résiduelles (OMR) : modèle, mise en
monture et stabilisation/solidification**

Présentée et soutenue par
LEO SAOUTI

Thèse soutenue le 20/12/2023
devant le jury composé de :

M. ZOUBIR LAFHAJ	Professeur des Universités - ECOLE CENTRALE LILLE	Rapporteur du jury
MME AGNES SMITH	Professeur des Universités - Université de Limoges	Rapporteur du jury
M. FEDERIC PFLANZ	Ingénieur de Recherche -	Membre du jury
MME HAFIDA ZMAMOU	Chargé de Recherche - UniLaSalle	Membre du jury
MME IRINI DJERAN-MAIGRE	Professeur des Universités - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Président du jury
MME NATHALIE LEBLANC	Maître de Conférences HDR - UniLaSalle	Directeur de thèse
M. DANIEL LEVACHER	Professeur des Universités - Université de Caen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **NATHALIE LEBLANC** (TRANSFORMATIONS ET AGRO-RESSOURCES) et
DANIEL LEVACHER (MORPHODYNAMIQUE CONTINENTALE ET COTIERE)

Avant-propos

Ce travail a été réalisé en partenariat avec le laboratoire T&A Transformations et Agro-ressources (UniLaSalle, Rouen), M2C Morphodynamique continentale et côtière (Université de Caen), et l'Entreprise Néolithe (Chalonnnes sur Loire). Il a pour objectif d'étudier la solidification d'ordures ménagères résiduelles (OMR). Ce manuscrit présente un modèle représentatif des OMR, puis l'étude de liants bas carbone et enfin l'étude de l'interaction liant/déchet.

Cette étude se veut être une contribution permettant de mettre en évidence les différents obstacles à la solidification d'OMR. Ainsi, des solutions sont proposées pour lever ces obstacles.

Des difficultés n'ont pas manqué. Elles concernent particulièrement la disponibilité de bibliographie à jour sur le sujet, mais aussi les moyens de mesure disponibles au laboratoire de l'entreprise en plein développement lors des travaux de thèse. Cette situation nous a obligé à revoir certains plans expérimentaux, tout en gardant une rigueur scientifique tout au long du travail.

Malgré ces difficultés, les résultats obtenus ont permis des avancées dans la connaissance des liants, des déchets et de leurs interactions lors du processus de Fossilisation[®] développé par Néolithe.

Table des matières

Introduction	20
1 Chapitre 1 : Etat de l’art sur les déchets et liants.....	23
1.1 Introduction	24
1.2 Déchets à valoriser.....	25
1.2.1 Cendres volantes et de sous foyer de chaufferie de bois.....	25
1.2.2 Ordures ménagères résiduelles.....	32
1.3 Les liants.....	44
1.3.1 Généralités.....	44
1.3.2 Matériaux activés par des alcalins.....	46
1.3.3 Les activateurs.....	51
1.3.4 Les précurseurs.....	55
1.3.5 Produits de réaction.....	59
1.3.6 Conclusion sur les matériaux activés par des alcalins.....	62
1.4 Conclusion du chapitre	63
2 Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et matériaux.....	65
2.1 Introduction	66
2.2 Techniques d’analyse expérimentales	66
2.2.1 Granulométrie.....	66
2.2.2 pH mètre.....	68
2.2.3 Essai à l’aiguille de Vicat.....	68
2.2.4 Calorimétrie.....	69
2.2.5 Perte au feu.....	70
2.2.6 Mesures de l’absorption d’eau et de la teneur en eau.....	71
2.2.7 Masse volumique.....	72

2.2.8	Analyse thermogravimétrique (ATG)	72
2.2.9	Activité pouzzolanique	73
2.2.10	Microscopie électronique à balayage	74
2.2.11	Détermination de la chimie élémentaire et des oxydes par XRF	75
2.2.12	Caractérisation environnementale	75
2.2.13	Caractérisation mécanique	76
2.3	Matériaux.....	77
2.3.1	Les Ordures Ménagères Résiduelles (OMR)	78
2.3.2	Les cendres de biomasse	80
2.3.3	Liants	87
2.3.4	Sable	90
2.4	Préparation des mélanges et confection des éprouvettes.....	91
2.4.1	Réalisation des mélanges	91
2.4.2	Protocole de préparation des éprouvettes	92
2.4.3	Relations relatives aux mélanges	93
2.5	Conclusion	95
3	Chapitre 3 : De la poubelle modèle à la mise en mouture	97
3.1	Etablissement d'une poubelle modèle	98
3.1.1	Composition des ordures ménagères résiduelles.....	99
3.1.2	Modèle représentatif des OMR	104
3.2	Choix des gisements	106
3.2.1	Les fermentescibles d'ordures résiduelles.....	107
3.2.2	Le gisement des plastiques	110
3.3	Préparation des composants du modèle.....	112
3.3.1	Le séchage des fermentescibles (FT)	112
3.3.2	Le broyage des fermentescibles	114

3.4	Caractérisation des moutures	118
3.4.1	Fermentescibles d'ordures résiduelles	118
3.4.2	Les plastiques	134
3.5	Conclusion	136
4	Chapitre 4 : Elaboration de matrices liantes	139
4.1	Potentiel d'activation de cendres de biomasse	140
4.1.1	Cendres de sous foyer et cendres volantes	140
4.1.2	Optimisation de l'activation des cendres de sous foyer de biomasse.....	151
4.2	Définition de matrices liantes	155
4.2.1	Activation de laitier et métakaolin sur des pâtes.....	156
4.2.2	Mélanges de mortier à base de cendres combinées à du laitier ou métakaolin	160
4.2.3	Précurseur combiné : cendres de sous foyer et métakaolin.....	161
4.2.4	Précurseur combiné à base de cendres de sous foyer et de laitier	162
4.3	Optimisation des mélanges combinés de cendres de sous foyer et laitier	164
4.3.1	Liants retenus pour la solidification/stabilisation du modèle des OMR	166
4.4	Conclusion	167
5	Chapitre 5 : Interactions liant - OMR	169
5.1	Premières campagnes d'essais préliminaires.....	170
5.1.1	Résistance en compression des matrices liantes incluant les FOR	171
5.1.2	Protocole de mélange	172
5.1.3	Influence de l'eau de rinçage	174
5.1.4	Rinçage des FOR.....	178
5.2	Liants hydrauliques.....	180
5.2.1	Optimisation de la teneur en eau	180
5.2.2	Traitement des FOR	183
5.2.3	Variabilité du déchet	191

5.2.4	Cinétique de prise des mélanges optimisés	197
5.3	Liants activés	202
5.3.2	Variabilité du déchet	205
5.3.3	Cinétique de prise des mélanges optimisés	210
5.4	Conclusion	213
	Conclusion générale	215
	Références	217

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'une centrale électrique thermique (Mandal et Sinha, 2014).....	26
Figure 2 : Appellation des différents flux de déchets.....	33
Figure 3 : Part de déchets en fonction du type de traitement, enfouissement, incinération avec création d'énergie et compostage.	35
Figure 4 : Evolution temporelle du type de traitement en France, enfouissement, incinération avec création d'énergie et compostage (Eurostat, 2024).....	36
Figure 5 : Evolution de la quantité des OMR produites entre 2004 à 2020, (Eurostat, 2024). 36	
Figure 6 : Différentes techniques de traitement des OMR et leurs produits (Kumar et Samadder, 2017).....	42
Figure 7 : Mécanisme de dissolution d'une matrice vitreuse de précurseur aluminosilicaté (Duxson et Provis, 2008).....	48
Figure 8 : Modèle descriptif pour l'activation alcaline de matériaux aluminosilicatés, pauvres en calcium, entre chaque étape l'évaporation survient, (Shi et al., 2011).....	49
Figure 9 : Schéma de la zone de réticulation des gels type C-N-A-S-H, (Myers et al., 2013) 50	
Figure 10 : Diagramme ternaire synthétisant les compositions des précurseurs de la bibliographie.....	55
Figure 11 : Positionnement d'un simplex lattice augmenté de degré 2, dans le diagramme ternaire SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO.....	61
Figure 12 : Granulomètres laser: (A) Beckman LS13320; (B) Malvern mastersizer Hydro 2000MU; (C) Malvern mastersizer Hydro3000.	67
Figure 13 : pHmètre Titroline, de marque SHOTT.....	68
Figure 14 : Calorimètre isotherme, I-Cal Ultra Isothermal Calorimeter.....	69
Figure 15 : Appareil permettant l'analyse thermogravimétrique.....	73
Figure 16: Synoptique du mode opératoire utilisé pour l'essai Chapelle modifié	73
Figure 17 : Microscope Electronique à Balayage (MEB)	74
Figure 18 : Essais mécaniques : a) banc d'essai de résistance mécanique, b) dispositif de flexion en 3 points, c) dispositif de compression.	76
Figure 19 : Points de prélèvement des différents FOR, tout au long du processus de tri mécano-biologique (Ecocentre, Pornic).....	79

Figure 20 : Aspect visuel des cendres volantes de bois.	81
Figure 21 : Distributions granulométriques des cendres volantes de biomasse (CVB), Beckman LS13320.	81
Figure 22 : Analyses thermogravimétriques comparées de cendres volantes de bois de la présente étude (CVB en orange) et cendres volantes de bois CVB3 (en jaune) et CVB4 (en bleu) (Ndahirwa, 2023).	83
Figure 23 : Cendres de sous foyer brutes (à gauche), pollution métallique des cendres (à droite).	83
Figure 24 : Distributions granulométriques des cendres de sous foyer (CSF) issues de biomasse (après broyage), Beckman LS13320.	85
Figure 25 : Diagramme ternaire localisant les cendres de biomasse étudiées CVB et CSF vis-à-vis des classes C et F.	87
Figure 26 : Distribution granulométrique du sable utilisé pour la réalisation des mortiers.	90
Figure 27 : Composition des OMR exprimée en pourcentage, en fonction du niveau de développement du pays (Kaza et al., 2018).	99
Figure 28 : Variations annuelles constatées de la composition massique des OMR selon l'ADEME (1993; 2007; 2017).	103
Figure 29 : Compositions massiques des OMR projetées en 2030	104
Figure 30 : Prélèvements des FOR à différents stades du processus de tri mécano-biologique (TMB).	108
Figure 31 : Distribution grossière, des FOR trommel (FT) a) fraction organique, b) plastiques et verre	108
Figure 32 : Distribution granulométrique des FT bruts.	109
Figure 33 : Plastiques utilisés pour le gisement de matières usagées, a) plastiques et matériaux bitumineux, b) plastiques durs et c) plastiques souples.	111
Figure 34 : Plastiques utilisés pour le gisement contrôlé, a) PEHD, b) PS cristal et c) PA, l'échelle (trait blanc) correspond à une longueur de 1cm.	112
Figure 35 : Protocole temporaire de séchage : (a) séchage des FT par empilement de seaux ouverts, (b) dispositif de séchage retenu.	113
Figure 36 : Protocole de séchage, (a) stockage et congélation (-10°C), (b) pré broyage manuel (écrasement au marteau), (c) étalement sur une épaisseur de 3 à 4cm et (d) séchage à 70°C.	113

Figure 37 : Type de broyeurs, broyeur à marteaux fixes (a), distributeur (b) et chambre de broyage (c), broyeur à boulets (d), broyeur à marteaux mobiles (e).....	117
Figure 38 : Des fermentescibles à la mouture, (a) FT séchés, (b) refus de broyage et (c) mouture.	117
Figure 39 : Distributions granulométriques des fermentescibles d'ordures résiduelles broyées (FT), Malvern mastersizer Hydro 2000MU (FT BB) et Malvern mastersizer Hydro3000 (FT MF et STR).....	119
Figure 40 : Distributions granulométriques cumulées des fermentescibles d'ordures résiduelles (FT), Malvern mastersizer Hydro 2000MU (FT BB) et Malvern mastersizer Hydro3000 (FT MF et STR).....	120
Figure 41 : Mouture de fermentescibles d'ordures résiduelles FT en sortie de broyeur à marteaux fixes, tamisés à 200 µm. (a) aspect visuel de la mouture, (b, c) images MEB, des FT, observation de parties fibreuses, (d) image MEB avec les formes fibreuses pointées par les flèches descendantes (rouge) et les subarrondies par les flèches montantes (orange)	123
Figure 42 : Observation de la mouture de fermentescibles d'ordures résiduelles FOR à 750µm, aspect usuel de la mouture (a) image MEB des FOR à 750µm, (b, c, d et e) et zoom sur un grain (f) ; les formes fibreuses sont pointées par les flèches descendantes (rouge) et les subarrondies par les flèches montantes (orange)	124
Figure 43 : Thermogrammes des FT : ATG % massique (traits pleins), et DTG % massique/min (traits pointillés), sous atmosphère Argon.....	126
Figure 44 : Thermogramme des FT, ATG % massique (traits pleins), et DTG % massique/min (traits pointillés) sous atmosphère Azote.	128
Figure 45 : Thermogramme des FT, ATG % massique (traits pleins), et DTG % massique/min (traits pointillés) sous atmosphère dioxygène.	129
Figure 46 : Déchets plastiques réduits après passage au broyeur à cisailles.....	134
Figure 47 : Distributions granulométriques des plastiques issus du gisement de plastiques usagés, Malvern mastersizer Hydro3000.	135
Figure 48 : Distributions granulométriques du gisement contrôlé de plastiques, Malvern mastersizer Hydro3000.	136
Figure 49 : Présentation de la série préliminaire (I) d'essais d'activation des cendres.....	141
Figure 50 : Rapports de résistance en compression des mélanges de CSF avec un seul activateur sur la résistance de l'échantillon témoin.	143

Figure 51 : Spectre infrarouge du témoin CSF en rouge et du mélange CSF 20% Na_2SiO_3 en bleu, déterminé à 28 jours.	144
Figure 52 : Rapports de résistance en compression des mélanges avec une double activation sur la résistance de l'échantillon témoin CSF sans activateur.	145
Figure 53 : Effet du silicate de sodium sur la résistance en compression des mélanges de CSF dans le cas d'une activation combinée $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	146
Figure 54 : Effet de l'hydroxyde de sodium sur la résistance en compression des mélanges de CSF dans le cas d'une activation combinée $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	146
Figure 55 : Rapports de résistance en compression des mélanges CVB avec un seul activateur sur la résistance de l'échantillon témoin CVB	148
Figure 56 : Spectre infrarouge du témoin CVB en bleu, et du mélange CVB 10% Na_2SiO_3 en rouge, déterminé à 28 jours.	149
Figure 57 : Rapports de résistance en compression des mélanges avec une activation combinée sur la résistance de l'échantillon témoin CVB sans activateur	150
Figure 58 : Résistances en compression des mélanges de CSF activés avec du NaOH à 7 jours (A) et 28 jours (B)	152
Figure 59 : Comparaison des résistances en compression des mélanges de CSF activés (NaOH) entre 7 et 28 jours.	153
Figure 60 : Résistances en compression des mélanges de CSF activés avec du Na_2SiO_3 à 7 jours (A) et 28 jours (B).	154
Figure 61 : Comparaison des résistances en compression des mélanges de CSF activés (Na_2SiO_3) entre 7 et 28 jours.	154
Figure 62 : Présentation de la série d'essais (II) d'essais d'activation des cendres et de laitier ou de métakaolin.	156
Figure 63 : Résistance en compression des essais d'activation de laitier et métakaolin	157
Figure 64 : Spectre d'absorbance infrarouge du mélange $\text{LNa}_2\text{SiO}_3 20\%$ à 7 jours (bleu) et 28 jours (rouge)	158
Figure 65 : Spectre d'absorbance infrarouge du mélange $\text{MkNa}_2\text{SiO}_3 20\%$ à 7 jours (bleu) et 28 jours (rouge)	159
Figure 66 : Spectre d'absorbance infrarouge du mélange $\text{Mk}50\%\text{L}50\%\text{Na}_2\text{SiO}_3 20\%$ à 7 jours (rouge) et 28 jours (bleu).....	160

Figure 67 : Résistances en compression des essais sur mortiers des mélanges de CSF et de métakaolin activés par du NaOH ou du Na_2SiO_3 .	161
Figure 68 : Résistances en compression des essais sur mortiers des mélanges de CSF et de laitier activé par du NaOH ou du Na_2SiO_3 .	163
Figure 69 : Présentation de la série d'essais (III) optimisation de l'activation des cendres et de laitier.	165
Figure 70 : Résistances en compression des essais de mortiers des mélanges de CSF et de laitier activé par du Na_2SiO_3 à 7 jours (orange) et 28 jours (bleu). La limite de 25MPa est indiquée en rouge.	165
Figure 71 : Relation entre les résistances en flexions (R_f) et en compression (R_c) des mélanges constitués de cendres de sous foyer et de laitier.	166
Figure 72 : Résistances en compression des témoins et mélanges contenant 10, 20 et 30% de FOR pour les liants hydrauliques C1 et C2.	172
Figure 73 : Protocoles de mélange réalisés pour l'inclusion des FOR Trommel (FT).	173
Figure 74 : Résistances en compression en fonction de différents protocoles de mélange avec des compositions identiques.	174
Figure 75 : Protocole d'obtention des différentes eaux de rinçage issues des FOR.	175
Figure 76 : Influence de l'eau de rinçage des FOR sur la résistance du liant C1	176
Figure 77 : Influence de l'eau de rinçage des FOR sur la résistance du liant G1	177
Figure 78 : Influence de l'eau de rinçage des FOR sur la résistance du liant G2	177
Figure 79 : Résistances en compression des mélanges avec des FOR incorporés pour différents rinçages.	179
Figure 80 : Résistances en compression en fonction de l'eau ajoutée aux FOR pour le liant C1.	181
Figure 81 : Résistances en compression observées en fonction des ajouts d'eau liés aux FOR pour le liant C2.	183
Figure 82 : Protocoles de traitement des FOR avec de la chaux ou de l'hydroxyde de sodium pendant une période de 3 ou 7 jours.	184
Figure 83 : Résistance en compression obtenues en fonction du traitement des FOR à l'hydroxyde de sodium pour le liant C1.	185
Figure 84 : Résistances en compression obtenues en fonction du traitement des FOR à l'hydroxyde de sodium pour le liant C2.	187

Figure 85 : Résistances en compression obtenues en fonction du traitement des FOR à la chaux pour le liant C1.....	189
Figure 86 : Résistance en compression en fonction du traitement des FOR à la chaux pour le liant C2.	190
Figure 87 : Comparaison des différents gisements de FOR, pour différents ajouts d'eau, mélangés au liant C1.	192
Figure 88 : Comparaison des différents gisements de FOR, pour différents rapports E/B, mélangé au liant C2.....	193
Figure 89 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant C1.....	195
Figure 90 : Relation entre la résistance en flexion et en compression pour les mélanges FOR - C1 en bleu et C1-modèle représentatif des OMR en orange.....	195
Figure 91 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant C2.....	196
Figure 92 : Relation entre la résistance en flexion et en compression pour les mélanges FOR – C2 en bleu et C2-modèle représentatif des OMR en orange.....	197
Figure 93 : Evolution de la prise entre les liants C1 et C2 et les mélanges incluant les FOR.	199
Figure 94 : Chaleur d'hydratation du liant C1 et des mélanges incluant les FOR hydratés...	200
Figure 95 : Chaleur d'hydratation du liant C2 et les mélanges avec inclusion de FOR pour des rapport E/B variables.....	201
Figure 96 : Résistances en compression en fonction des différents ajouts d'eau liés aux FOR pour le liant G1.....	203
Figure 97 : Résistances en compression en fonction des différents ajouts d'eau liés aux FOR pour le liant G2.....	204
Figure 98 : Comparaison des différents gisements de FOR, pour différents rapports d'ajouts d'eau, mélangés au liant G1.....	206
Figure 99 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant G1 et un ajout d'eau de 150 % de la masse des FOR.	208
Figure 100 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant G1 et un ajout d'eau de 225 % de la masse des FOR.	209
Figure 101 : Relation entre la résistance en flexion et en compression pour les mélanges FOR - G1 en bleu et G1-modèle représentatif des OMR en orange.	210
Figure 102 : Evolution de la prise entre le liant G1 et le mélange G1F10H150.....	212

Figure 103 : Comparaison de la chaleur d'hydratation du liant G1, et des mélanges contenant les FT.....	212
---	-----

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition en oxydes de différents types de cendre volante de bois (Vassilev et al., 2010).....	28
Tableau 2 : Classes de cendres volantes selon la norme ASTM 618-22 (2022), en fonction de leur composition chimique.	31
Tableau 3 : Émissions évitées grâce au recyclage de différents matériaux (Skovgaard et al., 2008).....	39
Tableau 4 : Résumé de la qualité des combinaisons précurseurs et activateurs (Faris et al., 2017).	54
Tableau 5 : Ratios molaires recommandés pour obtenir les conditions nécessaires à l'activation alcaline	59
Tableau 6 : Caractéristiques granulométriques des CVB, Beckman LS13320.....	81
Tableau 7 : Composition en oxydes des cendres volantes de biomasse, en pourcentage massique.	82
Tableau 8 : Pertes à la dessiccation (Wd), au feu (Wloi) et masse volumique des cendres volantes de biomasse.	82
Tableau 9 : Composition en oxydes des cendres de sous foyer de biomasse, en pourcentage massique.	84
Tableau 10 : Pertes à la dessiccation (Wd), au feu (Wloi) et masse volumique des cendres de sous foyer.	84
Tableau 11 : Caractéristiques granulométriques des CSF, Beckman LS13320.....	84
Tableau 12 : Détermination de l'activité pouzzolanique des CSF.	86
Tableau 13 : Classification des cendres de biomasse selon les classes définies par l'ASTM 618.	86
Tableau 14 : Composition en oxydes du CEM I (Eqiom 2022).....	87
Tableau 15 : Quelques caractéristiques physiques du laitier Ecocem.....	88
Tableau 16 : Caractéristiques chimiques du laitier Ecocem	88
Tableau 17 : Compositions en oxyde chimiques du liant Ligam (Néolithe).....	89
Tableau 18 : Caractéristiques des activateurs utilisés.	89
Tableau 19 : Identification de la chaux utilisée.....	90

Tableau 20 : Composition des OMR en France selon l'ADEME (2017), exprimée en pourcentage massique.	100
Tableau 21 : Comparaison des intervalles de confiance (IC) de la projection à 6 ans (2017-2023) selon la tendance évolutive des 3 périodes retenues.	105
Tableau 22 : Composition du modèle représentatif des OMR, exprimée en pourcentage massique.	106
Tableau 23 : Composition grossière des FOR trommel (FT).....	109
Tableau 24 : Données granulométriques des FT bruts.....	109
Tableau 25 : Teneur en eau des FT	110
Tableau 26 : Efficacité du protocole de séchage.....	114
Tableau 27 : Nom des moutures de FT en fonction du type de broyeur utilisé	118
Tableau 28 : Données granulométriques des moutures de FT en fonction du type de broyage. Malvern mastersizer Hydro 2000MU (FT BB) et Malvern mastersizer Hydro3000 (FT MF et STR).	121
Tableau 29 : Masse volumique des FOR broyés.....	122
Tableau 30 : Absorption mesurée par dessiccation des filtrats Büchner.....	122
Tableau 31 : Pertes au feu des FOR	124
Tableau 32 : Pertes au feu des FT sous différentes atmosphères	125
Tableau 33 : Température de dégradation de la cellulose, pure et polluée (Khelfa, 2009)....	126
Tableau 34 : Analyse des gaz issus de l'analyse thermogravimétrique des FT sous atmosphère Azote	127
Tableau 35 : Analyse des gaz issus de l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère dioxygène avec la masse résiduelle.....	129
Tableau 36 : Composition chimique élémentaire des FT et FC, technique d'analyse : XRF.	130
Tableau 37 : Composition élémentaire des FT et FC, technique d'analyse : ICP.	131
Tableau 38 : Lixiviation des FOR FT prélevés en 2021.	133
Tableau 39 : Données granulométriques des moutures de plastiques en fonction du type de plastiques, Malvern mastersizer Hydro3000.....	136
Tableau 40 : Caractéristiques des mélanges de cendres de sous foyer (CSF) avec un seul activateur	142
Tableau 41 : Caractéristiques des mélanges de cendres de sous foyer (CSF) avec une double activation	145

Tableau 42 : Caractéristiques des mélanges de cendres volantes (CVB) avec un seul activateur	147
Tableau 43 : Caractéristiques des mélanges de CVB avec une double activation	149
Tableau 44 : Caractéristiques des mélanges de CSF avec l'activateur (NaOH)	152
Tableau 45 : Caractéristiques des mélanges de CSF avec l'activateur Na_2SiO_3	153
Tableau 46 : Caractéristiques des mélanges de laitier ou de métakaolin activés avec du silicate de sodium	157
Tableau 47 : Caractéristiques des mélanges de mortiers à base de CSF (P1) et de métakaolin (P2) activés avec soit du NaOH ou Na_2SiO_3	161
Tableau 48 : Caractéristiques des mélanges de mortiers de CSF (P1) et de laitier (P3) activés avec soit du NaOH ou du Na_2SiO_3	162
Tableau 49 : Caractéristiques des mélanges de mortiers de CSF (P1) et de laitier (P3) activés par du Na_2SiO_3	164
Tableau 50 : Présentation des 4 liants retenus pour l'étude de l'interaction liant-déchet	167
Tableau 51 : Mélanges réalisés à différents taux de substitution de FOR, avec les deux liants C1 et C2.....	171
Tableau 52 : Mélanges réalisés avec les eaux de rinçage R1, R2, R3 et les liants C1, G1 et G2.	175
Tableau 53 : Mélanges réalisés avec différents FOR rincés avec le liant C1	179
Tableau 54 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant C1	180
Tableau 55 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant C2.	182
Tableau 56 : Composition des mélanges incluant les FOR traités à l'hydroxyde sodium avec le liant C1.	184
Tableau 57 : Composition des mélanges incluant les FOR traités à l'hydroxyde de sodium avec le liant C2	186
Tableau 58 : Composition des mélanges de FOR traités à la chaux pour le liant C1	188
Tableau 59 : Composition des mélanges de FOR traités à la chaux pour le liant C2.	189
Tableau 60 : Mélanges réalisés avec les trois gisements de FOR pour les liants C1 et C2. ..	192
Tableau 61 : Modèle OMR représentatif recomposé.	194
Tableau 62 : Mélanges de pâtes liantes hydrauliques avec inclusion de FOR.....	198

Tableau 63 : Début et fin de prise des témoins C1 et C2, et des mélanges optimisés contenant des FT	198
Tableau 64 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant G1	202
Tableau 65 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant G2.	204
Tableau 66 : Mélanges réalisés avec les trois gisements de FOR pour le liant G1.....	205
Tableau 67 : Mélange du modèle représentatif des OMR recomposé en fonction du type de plastiques avec le liant G1.....	208
Tableau 68 : Mélanges de pâtes liantes activées avec inclusion de FOR.....	211
Tableau 69 : Début et fin de prise du témoin G1, et des mélanges optimisés contenant des FT.	211

Symboles et abréviations

Symboles des molécules d'oxydes

Al_2O_3 : Oxyde d'aluminium ou alumine

AlO_4 : Tétraèdre d'aluminium et d'oxygène.

$CaCl_2$: Chlorure de calcium

CAH : Aluminat de calcium hydraté

CaO : Oxyde de calcium ou chaux vive

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$: Sulfate de calcium dihydraté ou gypse

CH_4 : Méthane

CO_2 : Dioxyde de carbone

Fe_2O_3 : Oxyde ferrique ou oxyde de fer(III)

FeS_2 : Disulfure de fer

H_3PO_4 : Acide orthophosphorique

HCl : Chlorure d'hydrogène

HF : Acide fluorhydrique

K_2O : Oxyde de potassium

KCl : Chlorure de potassium

$MgCl_2$: Chlorure de magnésium

MgO : Oxyde de magnésium, magnésie

MnO : Oxyde de manganèse (II), ou monoxyde de manganèse

Na_2O : Oxyde de sodium

Na_2SiO_3 : Sodium métasilicate

$NaCl$: Chlorure de sodium

$NaHCO_3$: Bicarbonate de sodium

$NaOH$: Hydroxyde sodium ou soude

P_2O_5 : Pentoxyde de phosphore

SO_2 : Dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux

SO_3 : Trioxyde de soufre ou anhydride sulfurique

SO_x : Dioxyde de soufre

SiO_2 : Dioxyde de silicium

SiO_4 : Tétraèdre de silicium et d'oxygène

TiO_2 : Dioxyde de titane ou oxyde de titane (IV)

Symboles relatifs aux ions

Ba^{2+} : ion barium

Ca^{2+} : ion calcium

Cl^- : ion chlorure

H_3O^+ : ion hydronium

K^+ : ion potassium

Li^+ : ion lithium

Na^+ : ion sodium

NH_4^+ : ion ammonium

NO_3^- : ion nitrate

OH^- : ion hydroxide

PO_4^{3-} : orthophosphate

SO_4^{2-} : ion sulfate

Symboles relatifs aux matrices minérales formées lors de la solidification / stabilisation

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C2S : Bérite ou silicates dicalciques

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou CSH : Silicates de calcium hydratés

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C3A : Aluminates tricalciques

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C3S : Alite ou silicates tricalciques

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C4AF : Alumino-ferrites tétracalciques

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH : Portlandite

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: Phosphate de calcium

CASH : Produit de la réaction liée à l'activation alcaline Gel CSH contenant de l'aluminium.

Hydrates d'aluminosilicate de calcium Cf Notation cimentaire.

CNSH : Produit de la réaction liée à l'activation alcaline Gel CSH contenant du sodium.

Hydrates de silicates de calcium et de sodium Cf Notation cimentaire.

CNASH ou N(C)ASH : Produit de la réaction liée à l'activation alcaline Gel CSH contenant du sodium et de l'aluminium. Hydrates d'aluminosilicate de calcium et de sodium Cf Notation

cimentaire.

MAA : Matériaux activés par des alcalins

NASH : Produit de la réaction liée à l'activation alcaline Gel CSH contenant de l'aluminium du sodium. Hydrates d'aluminosilicate de sodium Cf Notation cimentaire.

K₂SO₄ : Sulfate de potassium

K₂SiO₃ : Silicate de potassium

KASH : Produit de la réaction liée à l'activation alcaline Gel CSH contenant de l'aluminium du potassium. Hydrates d'aluminosilicate de potassium Cf Notation cimentaire.

MOH : Les hydroxydes alcalins (où M représente le métal)

M₂CO₃ : Carbonate alcalin (où M représente le métal)

M₂O nAl₂O₃ : Aluminates

M₂O Al₂O₃ SiO₂ : Aluminosilicates

M₂O nSiO₃ : Silicate alcalin (où M représente le métal)

M₂SO₃ : Sulfites ou sulfate alcalin (où M représente le métal)

M₃PO₄ : Potassium alcalin (où M représente le métal)

Na₂SiO₃ : Silicate de sodium

Na₂SO₄ : Sulfate de sodium

Na₃PO₄ : Phosphate de sodium

Autres abréviations

°C : degré Celsius

AAM / MAA : Alkali activated materials, matériaux activés par des alcalins

ACV : Analyse de cycle de vie

AFm : phase monosulfate

ATG : Analyse thermogravimétrique

BET : Méthode de détermination de la surface spécifique, Brunauer, Emmett et Teller

BHP : Béton haute performance

CO₂eq : Equivalent d'émission de CO₂ sur le plan de l'effet de serre

COP 21 : Conférence des Paris de 2021

COVs : Composés organiques volatils

CVB : Cendre volante biomasse

CSF : Cendre de sous foyer

GGBFS : Ground granulated blast-furnace slag, Laitier
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change
JRM : Journaux Revue Magazines
kJ : kilo Joules
MODECOM : Méthode de caractérisation des ordures ménagères
OMR : Ordures ménagères résiduelle
PAM : Petits Appareils Ménagers
PCB : Polychlorobiphényles
PET : Polyéthylène téréphtalate
pH : Potentiel Hydrogène
REFIOM : Résidus des fumées d'incinération d'ordures ménagères
SSB : Surface spécifique blaine
UE : Union Européenne

Introduction

Problématique

La production de déchets ou de co-produits augmente régulièrement chaque année dans le monde. Certains déchets peuvent être considérés comme une ressource dont on peut exploiter les propriétés physiques ou chimiques, d'autre sont considérés comme une matière dont on cherche à se débarrasser. Pour beaucoup de déchets le traitement proposé est l'enfouissement. Cette solution n'est pas pérenne car les centres d'enfouissement ne permettent pas de valorisation de la matière mais simplement une voie d'évacuation. Afin d'anticiper la diminution de la part des déchets enfouis, il est nécessaire de rechercher de nouvelles voies de valorisation des déchets. Nous nous sommes intéressés aux déchets des centrales thermiques de biomasse, les cendres volantes et de sous foyer de bois. Les voies de valorisation ou de recyclage appliquées à ces déchets sont très limitées, et l'essentiel de ces déchets finit enfoui.

Dans un second temps nous nous sommes concentrés sur les ordures ménagères résiduelles (OMR) présentant une importante portion qui est encore brûlée ou enfouie. Ces deux voies de valorisation ne s'inscrivent pas dans le cadre d'une économie circulaire, ou la valorisation des déchets prime.

Objectifs

L'objectif de ce travail de thèse est de trouver une solution innovante et le plus écoresponsable possible ; alliant valorisation de cendres de biomasse et solidification des ordures ménagères résiduelles. Cette thèse prend place dans un contexte industriel et a pour objectif l'étude de la solidification des ordures ménagères résiduelles selon le mode de traitement de l'entreprise Néolithe, la fossilisation[®]. Le déroulement de ce procédé de traitement commence par le broyage de la matière pour obtenir une poudre de déchets qui sera ensuite incorporée à un liant hydraulique bas carbone pour assurer la solidification/stabilisation du déchet. Le produit final est un granulat nommé Anthropocite[®], qui sera utilisé dans le domaine des matériaux de construction ou en ingénierie routière en substitution de granulats naturels.

Le premier intérêt de ces travaux est l'utilisation de cendres de biomasse en remplacement des composants de matières premières constituant d'un liant bas carbone

L'objectif est d'étudier les relations de propriétés et de comportement d'un liant bas carbone conçu pour la valorisation des déchets des centrales thermiques de biomasse.

Le second intérêt de ces travaux est la solidification des ordures ménagères résiduelles en remplacement du déchet industriel banal (DIB) déjà utilisé dans le processus de valorisation de l'entreprise Néolith. L'objectif est d'ajouter ce déchet riche en matière organique pour pouvoir stocker du carbone sous forme de matériaux solidifiés.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse comporte cinq chapitres structurant les principaux résultats de recherche réalisés.

Chapitre 1 : ce chapitre est dédié à l'étude bibliographiques, constitué de trois parties. La première partie est consacrée aux cendres volantes et de sous foyer de chaufferie de biomasse, sur la caractérisation de ces cendres et leurs voies de valorisation. La seconde partie de ce chapitre concerne les voies de valorisation des ordures ménagères résiduelles. Et la troisième partie traite des liants, de la technique de solidification/stabilisation et de leurs perturbateurs. Elle porte également sur les matériaux activés par des alcalins, avec une précision des activateurs des précurseurs et des produits de réactions.

Chapitre 2 : ce chapitre traite des matériaux utilisés dans ces travaux, les ordures ménagères résiduelles, les cendres de biomasse, et les liants utilisés. Il est également consacré à l'établissement des techniques expérimentales d'analyses physicochimiques comme la granulométrie, le pH, la calorimétrie et la perte au feu. Ce chapitre fait aussi état de la préparation des mélanges confectionnés.

Chapitre 3 : ce chapitre est consacré à la confection des moutures de déchets. Dans un premier temps, la composition des ordures ménagères résiduelles est donnée et mise en perspective à différentes tendances d'évolution, puis un modèle représentatif des OMR est proposé. Ensuite le choix des gisements nécessaires à la reconstitution de ce modèle est établi. Un protocole de traitement est proposé. Et la caractérisation des moutures obtenues est réalisée.

Chapitre 4 : ce chapitre concerne les essais de confection d'une matrice liante à partir de cendres de biomasse. Dans un premier temps, le potentiel de l'activation de ces matériaux est analysé au travers de confections de mortiers. Ensuite l'utilisation d'un précurseur binaire est

considérée pour améliorer les résistances en compression des mélanges. Ce chapitre se clôture sur les quatre liants retenus pour les essais du chapitre suivant.

Chapitre 5 : ce chapitre est concentré sur l'interaction des déchets du modèle représentatif des ordures ménagère résiduelles avec les liants retenus au chapitre précédent. Dans un premier temps l'influence des déchets sur les liants est établie avec les techniques expérimentales. Ensuite, des essais sur les liants hydrauliques et activés prennent place pour définir l'optimum en eau des mélanges, et l'effet de la variabilité des déchets sur la solidification.

Pour terminer ces travaux, une conclusion présente les principaux résultats de l'amélioration de la solidification des ordures ménagères résiduelles. Elle présente également les axes de recherches à développer dans le futur.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les déchets et liants.

1.1 Introduction

L'utilisation de ciment dans le domaine de la construction est une source importante de dioxyde de carbone atmosphérique. L'industrie du bâtiment est l'une des plus consommatrices de matériaux naturels, et est également très polluante. Elle utilise des ressources non renouvelables comme le sable, les granulats naturels, et a besoin d'importantes quantités de ciment. Il est connu que la production d'une tonne de ciment produit environ une tonne de CO₂. L'industrie du ciment a été responsable de la production de 3-5% des émissions globales de CO₂ (Benhelal et al., 2013; He et al., 2019; Maddalena et al., 2018). Afin de réduire l'empreinte carbone de la construction, il est nécessaire de trouver des composants qui peuvent se substituer au ciment dans le béton. Par exemple, celui-ci peut être substitué par des cendres volantes pour ces propriétés pouzzolaniques et/ou hydrauliques. Généralement les cendres volantes de charbon de classe F possèdent des propriétés pouzzolaniques, et les cendres de classe C présentent davantage de propriétés hydrauliques. L'une des voies des recherches étudiées dans ces travaux, est la conception d'éco matériaux à partir d'un liant bas carbone. Le gisement de déchet à solidifier/stabiliser est celui des ordures ménagères résiduelles. Ce liant doit donc permettre la solidification/stabilisation de déchets organiques et inorganiques. Lorsque le déchet solidifié répondra aux standards de qualité conformément aux normes en vigueur, il pourrait être employé en substitution de granulats naturels dans les sous couches routières ou dans les bétons, comme l'Anthropocite® développé par Néolith. Dans nos travaux deux axes de recherche se dégagent : (i) la formulation de liants utilisant des coproduits et (ii) la détermination de l'influence des déchets dans les matrices liantes. Les coproduits envisagés dans ces travaux sont les cendres, en particulier les cendres volantes et de sous foyer issues de la combustion de biomasse. L'objectif de ce travail bibliographique est de synthétiser les caractéristiques de ces deux matériaux afin de définir leur profil et d'établir la possibilité de les utiliser en tant que liant. Les mécanismes cimentaires sont au cœur des réactions de liaison opérant dans les matériaux de construction actuels. L'objectif de l'étude est solidifier/stabiliser des OMR, riches en carbone atmosphérique dans la construction, et il permet également le stockage de CO₂.

1.2 Déchets à valoriser

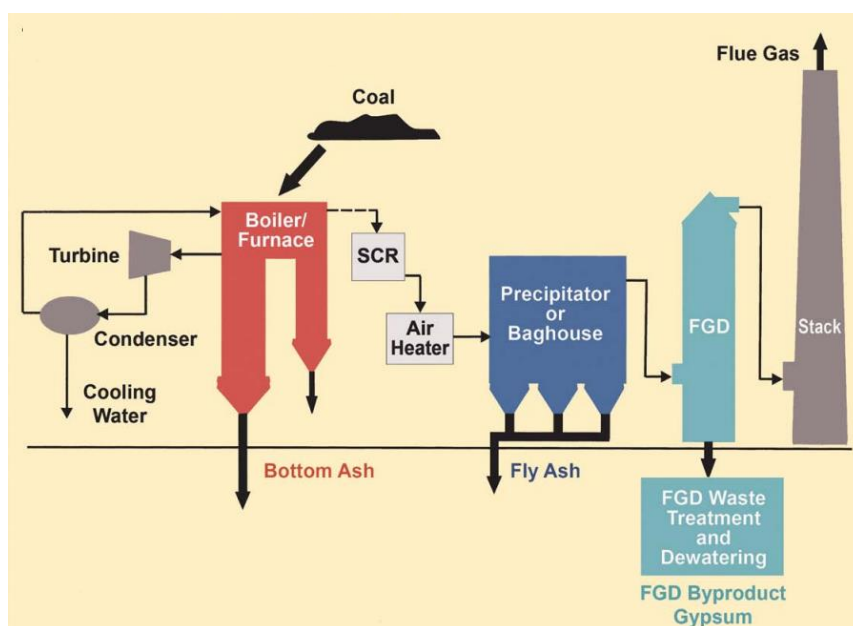
Les deux types de déchets traités dans ces travaux sont les cendres de chaufferie de bois et les ordures ménagères résiduelles. Cette section décrit les voies de valorisation de ces déchets.

1.2.1 Cendres volantes et de sous foyer de chaufferie de bois

1.2.1.1 Définition et caractérisation

Les besoins énergétiques croissant de notre société, mis en perspective avec les émissions de CO₂ des centrales thermiques classiques, ont poussé les industriels à envisager des centrales de production électrique, grâce à la chaleur produite lors de la combustion de la biomasse. Le plus souvent il s'agit de centrales à charbon, mais il existe également des centrales fonctionnant avec des bioressources telles que le bois et d'autres gisements de biomasse, caractérisées par leur aspect renouvelable. Il existe quatre catégories de bioénergie : le biogaz, les déchets ménagers, les déchets des industries papetières et les bois avec d'autres combustibles solides. Dans ces travaux nous utilisons des cendres issues de centrale utilisant du bois. Le fonctionnement des centrales thermiques de biomasse de bois et déchets végétaux n'est pas très différent de celui utilisant le charbon. La matière est acheminée dans la chaudière où la chaleur est libérée par la combustion. La chaudière est tapissée de tubes dans lesquels circule de l'eau qui, une fois transformée en vapeur, sera envoyée à la turbine à vapeur entraînant un alternateur créant l'électricité. Les cendres sont issues de la combustion de matière organique, correspondant à une minéralisation de la matière. Leur composition est variable en fonction des gisements de ressources utilisées. Les cendres sont référencées en déchet selon le catalogue européen des déchets (CED), repris par le code de l'environnement (Article R541-8 - Code de l'environnement, 2020). Les mâchefers, scories et cendres sous chaudière sont considérés comme des déchets dangereux. Néanmoins, les cendres volantes de tourbe, de charbon, de bois non traité et de biomasses ne sont pas considérées comme des déchets dangereux. Il est important de distinguer deux types de cendres, en fonction du mode de récupération. Pour les cendres de foyer ou sous foyer, il existe différentes technologies de combustion : les lits fixes et les lits fluidisés. Les différences entre ces technologies résultent principalement dans la taille des particules de foyer, leur température et la composition des gaz produits. En général, la portion de cendres de foyer est équivalente à 55-65% (Modolo et al., 2013). Mais ce chiffre semble variable, on retrouve également des ratios de 80% de cendres de sous foyer contre 20% de cendres volantes dans la littérature (Boulday et Marcovecchio, 2016). Les températures

atteintes dans les fours peuvent varier de 600 à 1600°C. Les cendres volantes de bois sont principalement amorphes. En effet les constituants issus de la combustion de la biomasse perdent leurs cristaux dans l'eau (Richaud et al., 2004; Vassilev et al., 2013). Les cendres volantes sont également récupérées selon différentes technologies. Il est important de distinguer les cendres volantes grossières qui sont issues des multicyclones et les cendres volantes fines issues des électrofiltres ou de filtres à manches. Les différents éléments cités se retrouvent sur le schéma de la Figure 1 dans le cas d'une centrale à charbon.



Note: SCR (selective catalytic reduction), FGD (flue gas desulfurization).

Figure 1 : Schéma du fonctionnement d'une centrale électrique thermique (Mandal et Sinha, 2014).

Il existe autant de types de cendres volantes qu'il existe de gisements pour la combustion. Ainsi, il est possible de retrouver des cendres de bois, de végétaux fraîchement coupés, de houille, de boues, de papiers, de charbons ou de charbons bitumineux, etc. Dans le cadre de ce travail, nous utilisons des cendres de sous foyer et volantes de bois. Ce choix a été fait pour encourager une utilisation de matériaux renouvelables au détriment des ressources fossiles. Cette matière peut généralement présenter une activité pouzzolanique intéressante pour des propriétés liantes. Les ressources de biomasse sont réparties en plusieurs catégories : les bois, les boues papetières, les plantes herbacées ou les coproduits agricoles. Chaque catégorie est divisée en fonction du type de combustible utilisé et des mélanges possibles (Rajamma et al., 2009). Il est préférable de brûler du bois plutôt que d'autres types de biomasse, cela permet de réduire la production de cendres et de résidus (Cheah et Ramli, 2011).

1.2.1.2 Caractérisation des cendres

La composition chimique des cendres est généralement déterminée par la méthode de fluorescence à rayon X. Cette analyse est régulièrement complétée par une analyse chimique élémentaire par spectrométrie de rayon X et un microscope électronique à balayage (MEB). L'analyse de l'énergie ou des longueurs d'ondes émises par les particules lors du passage des électrons dans la matière permet l'estimation de la composition chimique. Néanmoins il est important de souligner l'aspect imprécis de cette seconde méthode. La qualité et la quantité des cendres de bois sont fonction des paramètres suivants : les essences de bois utilisées, la technologie et la température de combustion. Leur composition est différente en fonction de chaque type de gisement, mais pas seulement selon Garcia et Sousa Coutinho (2013). En effet, comme le soulignent également Cruz et al. (2019) et Teixeira et al. (2019), le type de technologie de combustion ainsi que la température maximale atteinte conditionnent également la composition chimique des cendres volantes. Ceci concerne en particulier les éléments associés aux chlorures, sulfates et phosphates, ce qui peut poser un problème pour le recyclage des cendres. Les cendres issues de la combustion de déchets agricoles ou forestiers ont une composition dominée par les éléments Si, Ca, K et P. Les cendres industrielles ont une composition riche en Si et Ca, et dans de moindres proportions sont retrouvés de l'aluminium et du manganèse Al et Mg (Cheah et Ramli, 2011). En général, les cendres de biomasse ne sont pas considérées comme des déchets dangereux selon la législation européenne. En conséquence il est possible d'utiliser ces cendres comme amendement et fertilisation des sols, ou plus rarement en matériaux de construction. Les cendres volantes de biomasse contiennent des éléments polluants, comme les éléments K, Cd, Cl, Cr, Mo, etc. Ces polluants peuvent induire une lixiviation d'éléments dangereux lors de l'utilisation de ces cendres dans le milieu de la construction. La composition en oxyde des différentes cendres en fonction de l'essence de l'arbre utilisé est donnée dans le Tableau 1. La variabilité des essences de bois influence donc naturellement la composition des cendres. D'après les travaux de André (1984), le premier paramètre qui influence les propriétés mécaniques des mélanges sable-cendres volantes est la microrugosité des grains qui agit sur les forces d'adhésion aux interfaces granulat-mortier. Il existe plusieurs techniques pour obtenir la granulométrie des cendres volantes. Par exemple, la norme Afnor NF EN 451-2 (2017) propose une méthode par tamisage en voie humide. La granulométrie des cendres de bois passe à 50% le tamis à 75 μ m et 31% le tamis à 45 μ m selon Cheah et Ramli, (2011). Il est donc préconisé d'utiliser un granulomètre laser pour définir leur

granulométrie. Il n'est pas rare d'utiliser une analyse par MEB pour visualiser les formes des grains et ainsi confirmer les résultats de la granulométrie laser.

Tableau 1 : Composition en oxydes de différents types de cendre volante de bois (Vassilev et al., 2010).

Essences d'arbres	SiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Sciure d'aulne et de pin	37,5	26,4	6,1	2,0	12,2	4,0	8,1	0,8	1,8	1,0
Ecorce de baumier	26,1	45,8	10,7	4,9	1,9	2,3	2,7	2,9	2,7	0,2
Ecorce de hêtre	12,4	68,2	2,6	2,3	0,1	11,5	1,1	0,8	0,9	0,1
Bouleau	4,4	69,1	9,0	4,1	0,6	5,9	2,2	2,8	1,9	0,1
Arbre de Noël	39,9	9,8	8,1	2,5	15,1	2,6	9,5	11,7	0,5	0,4
Ecorce d'orme	4,5	83,5	5,5	1,6	0,1	2,5	0,4	1,0	0,9	0,1
Eucalyptus	10,0	57,7	9,3	2,4	3,1	10,9	1,1	3,5	1,9	0,1
Résidu de pin broyé	19,3	15,1	8,9	3,7	5,0	5,8	8,4	3,7	29,8	0,4
Résidu forestier	20,7	47,6	10,2	5,1	3,0	7,2	1,4	2,9	1,6	0,4
Ecorce de pruche	2,3	59,6	5,1	11,1	2,3	14,6	1,5	2,1	1,2	0,1
Bois de défrichement	65,8	5,8	2,2	0,7	14,9	1,8	1,8	0,4	2,7	0,6
Ecorce d'érable	9,0	67,4	7,0	0,8	4,0	6,6	1,4	2,0	1,8	0,1
Sciure de chêne	29,9	15,6	32,0	1,9	4,3	5,9	4,2	3,8	2,0	0,4
Bois de chêne	49,0	17,5	9,5	1,8	9,5	1,1	8,5	2,6	0,5	0,1
Bois d'olivier	10,2	41,5	25,2	10,8	2,0	3,0	0,9	2,7	3,7	0,1
Ecorce de pin	9,2	56,8	7,8	5,0	7,2	6,2	2,8	2,8	2,0	0,2
Copeaux de pin	68,2	7,9	4,5	1,6	7,0	2,4	5,5	1,2	1,2	0,6
Elagage de pin	7,8	44,1	22,3	5,7	2,8	11,3	1,3	4,2	0,4	0,2
Sciure de pin	9,7	48,9	14,4	6,1	2,3	13,8	2,1	2,2	0,4	0,1
Peuplier	3,87	57,33	18,73	0,85	0,68	13,11	1,16	3,77	0,22	0,28
Ecorce de peuplier	1,86	77,31	8,93	2,48	0,62	2,36	0,74	0,74	4,84	0,12
Sciures	26,17	44,11	10,83	2,27	4,53	5,34	1,82	2,05	2,48	0,4
Ecorce d'épicéa	6,13	72,39	7,22	2,69	0,68	4,97	1,9	1,88	2,02	0,12
Bois d'épicéa	49,3	17,2	9,6	1,9	9,4	1,1	8,3	2,6	0,5	0,1
Ecorce de mélèze	7,77	53,5	5,64	5	8,94	9,04	3,83	2,77	3,4	0,11
Saule	6,1	46,09	23,4	13,01	1,96	4,03	0,74	3	1,61	0,06
Bois	23,15	37,35	11,59	2,9	5,75	7,26	3,27	4,95	2,57	1,2
Résidu de bois	53,15	11,66	4,85	1,37	12,64	3,06	6,24	1,99	4,47	0,57
Moyenne	22,22	43,03	10,75	3,48	5,09	6,07	3,44	2,78	2,85	0,29
Ecart type	19,88	23,19	7,22	3,17	4,53	4,02	2,85	2,07	5,42	0,27

La surface spécifique définit la surface développée en fonction de la masse d'un matériau. Ce paramètre est exprimé en m²·kg⁻¹, il est généralement déterminé selon deux modes opératoires,

le test de Blaine, et la méthode BET. Une modification de la surface des particules de cendres peut être menée par traitement acide, dans le but d'augmenter l'activité pouzzolanique (Mironyuk et al., 2019). Néanmoins, l'utilisation d'acide augmente les coûts environnementaux, ce qui réduit les capacités de stockage de CO₂ des produits finaux. La perte au feu est un paramètre important à mesurer ; il permet d'établir une première analyse sur le processus de décomposition des cendres. La mesure de l'activité pouzzolanique peut être réalisée selon le test de Frattini, décrit par la norme Afnor NF EN 196-5 (2013a), mais aussi par le test Chapelle modifié. La quantité de chaux ayant réagi avec les matériaux pouzzolaniques est un indicateur direct de son activité. Les cendres de biomasse ont généralement été décrites comme ayant une faible activité pouzzolanique (Teixeira et al., 2019; Udoeyo et al., 2006). Selon Saladi et Ashraf, (2020), l'activité pouzzolanique des cendres de bois (volantes ou de sous foyer) est 5 fois moins importante que pour les cendres de charbon. En comparaison à la littérature, cette activité est similaire aux cendres de bagasse (Quarcioni et al., 2015) ou des laitiers (Joseph et al., 2018). Seule une faible quantité de données existe sur les applications des cendres de bois dans les ciments.

1.2.1.3 Voies de valorisation des cendres

Aujourd'hui, une partie des cendres est mise en décharge, et dans certains cas, lorsque les fractions solubles sont excessives, elles nécessitent un traitement de stabilisation. Il existe une voie de recyclage agronomique, où les cendres sont incorporées au compost, cela est réglementé en fonction de la composition des cendres, mais aussi selon un plan d'épandage. Ces matériaux issus de la combustion peuvent être utilisés dans le génie civil, dans les techniques routières sous forme de remblais, de sous-couches ou encore de liant. Selon Boulday et Marcovecchio, (2016), il existe d'autres voies de valorisation toujours au stade de recherche et développement, comme l'utilisation des cendres dans les céramiques, comme filler minéral dans les plastiques, dans le traitement de déchets dangereux, dans les géopolymères ou sous forme de liant bas carbone. Les cendres sont également valorisées dans les matériaux de construction, dans les ciments (activité pouzzolanique), dans les mortiers ou bétons (charge), dans le bitume (charge), ou encore dans la confection de briques. Saladi et Ashraf, (2020), présentent des résultats où l'ouvrabilité des mélanges est réduite lorsque des cendres volantes ou de foyer, issues de bois sont introduites dans une matrice cimentaire. Les ions métalliques réduisent l'eau libre du

mélange en s'oxydant, ce qui réduit l'ouvrabilité du matériau. La réaction de l'oxydation d'ion métallique est précisée à l'équation 1.



La concentration en sulfate des cendres de biomasse et leur répartition granulométrique (Berra et al., 2015) tendent souvent à des effets négatifs en addition au ciment dans la formation des bétons. Les mêmes auteurs proposent pour cela de laver les cendres générant de meilleurs résultats sur la mise en œuvre de la matrice cimentaire hydratée. La recherche sur les cendres volantes en tant que précurseurs pour former des matériaux activés par des alcalins a été menée sur plusieurs années, et a commencé à présenter des résultats de durabilité et de résistance mécanique intéressants dans les années 1990 (Patfoort et al., 1989; Wastiels et al., 1994). Il est également possible de réaliser une combinaison de cendres volantes de bois avec des cendres volantes de charbon, pour améliorer les performances du béton (Teixeira et al., 2019). De plus, les cendres volantes de bois permettent d'améliorer la résistance face aux réactions alcali-silice ainsi que la corrosion des matrices cimentaires (Chowdhury et al., 2015; Ramos et al., 2013). L'utilisation des cendres issues de la combustion de biomasse peut augmenter également la formation d'ettringite dans le système cimentaire, ceci résulte de la présence de phases sulfato-alumineuses. Néanmoins cela n'engendre pas de gonflement de la pâte de ciment. Lors de l'utilisation des cendres de bois issus de sous foyer dans des matrices cimentaires, une augmentation du flux thermique a été constatée dans les premiers stades de l'hydratation. Ce paramètre contribue à promouvoir l'activité hydraulique de cette matière. Cette activité serait liée à la présence des silicates de calcium, aluminates de calcium et des phases sulfato-alumineuses (Saladi et Ashraf, 2020).

1.2.1.4 Classification

Il existe plusieurs classifications de cendres pour permettre leur valorisation, mais il n'existe pas de classification normée de cendres de biomasses. Dans la littérature, les cendres volantes de charbon sont souvent associées à des classes. En effet, selon la norme ASTM C618 (2022), on distingue trois grandes classes de cendres présentées au Tableau 2.

La classe N correspond aux pouzzolanes brutes ou calcinées.

La classe F, produite à partir d'anthracite et charbons bitumineux, catégorise les cendres dites siliceuses. Leur composition cumulée de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 est supérieure à 70%. Ces

cendres sont également caractérisées par une concentration en $\text{CaO} < 7\%$ de la composition totale (Wang, 2008). Cette classe présente des propriétés pouzzolaniques.

La classe C, produite à partir de lignite et de charbon, traite des cendres dites calciques. Elles sont caractérisées par une composition cumulée de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 supérieure à 50%. Selon (Wang, 2008), il est possible d'associer les cendres possédant une concentration de $\text{CaO} > 20\%$ à cette classe. Cette classe présente des propriétés pouzzolaniques et cimentaires.

Tableau 2 : Classes de cendres volantes selon la norme ASTM 618-22 (2022), en fonction de leur composition chimique.

	Classe		
	N	F	C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ min, %	70	70	50
SO_3 max, %	4	5	5
Teneur en eau max, %	3	3	3
Perte au feu max, %	10	6	6

La classification est un facteur important pour la compréhension des réactions des cendres dans la composition du ciment. Mais selon Xu et Shi (2018), la classification actuelle proposée par l'ASTM C618 (2022) n'est pas capable de classer les cendres en fonction de leur réactivité. Les propriétés chimiques des cendres d'origine biologique sont fonction des matériaux utilisés pour leur production. Différentes cendres ont été étudiées comme les cendres d'enveloppe de riz, de bagasse, d'ordures ménagères résiduelles et d'autres cendres issues de la combustion des coproduits agricoles, elles présentent d'importantes variations de composition (Aprianti et al., 2015; Caprai et al., 2019; Grau et al., 2015; Lin et Lin, 2006; Shafigh et al., 2014; Wang et al., 2001). Les cendres volantes de charbon peuvent entrer dans la composition de ciments en substitution du clinker, permettant une alternative de revalorisation de déchets tout en limitant les émissions de CO_2 liées à l'utilisation de clinker. De plus, les cendres volantes de charbon peuvent également rentrer dans la composition de mortiers ou bétons en substitution d'autres matériaux comme le sable ou le ciment. La substitution de sable par les cendres est fonction de la granulométrie du gisement. Or aujourd'hui les cendres de biomasse sont exclues des normes régissant les additions dans le ciment, car l'origine des produits couplée aux différentes techniques de combustion engendre une très grande variété dans les propriétés chimiques des cendres (Esteves et al., 2012). Selon Gómez-Barea et al., (2009), les cendres de biomasse peuvent être utilisées comme substitution au ciment dans le béton, comme agrégat synthétique,

en stabilisation des sols, sous couche routière, on encore pour faire des briques de faible densité. En France, les indications de conformité des cendres volantes sont définies par la norme Afnor NF EN 450-1, (2012a). Il existe plusieurs voies de valorisation d'application des cendres volantes dans les bétons. La première régit l'utilisation des cendres volantes dans un ciment : Afnor NF EN 197-1, (2012b). La seconde régit l'utilisation des cendres volantes dans un béton : Afnor NF EN 206-9, (2021). Mais ce matériau est également utilisé comme traitement pour des matériaux granulaires, pour les routes selon la norme Afnor NF EN 14227-3, (2013b).

1.2.1.5 Conclusion

L'utilisation de coproduits biosourcés comme matériaux de construction est une démarche permettant la valorisation des cendres dans la confection de mortiers ou bétons. Cette valorisation permet de diminuer la consommation de clinker, étant une démarche écoresponsable. L'utilisation de cendres volantes comme liant pouzzolanique est un axe de recherche sur lequel beaucoup de chercheurs travaillent. Plusieurs champs sont observés comme l'activation de ces cendres par un traitement alcalin ou par désulfuration pour améliorer la réactivité des cendres. Plusieurs études présentent des résultats intéressants, ce qui confirme l'utilisation de ce matériau comme liant pouzzolanique. Les cendres sont déjà utilisées comme ajout dans le ciment pour limiter la consommation de clinker, et comme composant dans les bétons à hautes performances (BHP), mais aussi dans le traitement de matériaux granulaires comme liants hydrauliques pour les routes, les aéroports et autres zones de circulation.

1.2.2 Ordures ménagères résiduelles

1.2.2.1 Généralités

Les ordures ménagères résiduelles (OMR) représentent la part des déchets ménagers restant après les collectes sélectives pour le recyclage. C'est la poubelle domestique que tout un chacun a chez soi. Les ordures se distinguent par deux flux, les ordures provenant des particuliers, et les ordures produites par l'industrie. Le terme OMR désigne usuellement le flux de déchets issus des ménages. En France, les collectivités locales ont à charge la gestion de ces ordures, avec les flux issus des déchets produits par les petites entreprises communément appelé déchets assimilés, et les déchets des communes (reste de marchés, entretien d'espaces verts...). Dans les déchets traités par les collectivités, 80% sont issus du flux OMR et 20% des déchets assimilés et déchets communaux. La Figure 2 présente les différents types de déchets et leur appellation.

Déchets et collectivités	Déchets ménagers		Déchets d'activités économiques (hors BTP)			Déchets de construction et du BTP		
Marchés et voiries Déchets verts municipaux Boues de stations d'épuration (STEP)	Déchèteries et encombrants Déchets dangereux	Ordures Ménagères Résiduelles	Déchets non dangereux		Déchets dangereux	Déchets inertes	Déchets non dangereux non inertes	Déchets d'abgereux
		Collectes sélectives	Collecte ordures ménagères (=assimilés)	Collecte privée				
Déchets municipaux (hors déblais et gravats)								
	Déchets ménagers et assimilés (DMA)							
		Ordures ménagères et assimilés						

Figure 2 : Appellation des différents flux de déchets.

La composition des OMR varie selon les régions, mais surtout en fonction des types de collecte. La collecte en multiflux a un impact significatif sur la production de gaz à effet de serre émis lors de la gestion des déchets (Choate et al., 2005; Leonard, 2003; Skovgaard et al., 2008). Le recyclage permet d'économiser de l'énergie dans le processus de production. Les OMR sont donc tous les déchets solides générés par le secteur domestique, pris en charge par les municipalités. Actuellement la population urbaine est en croissance, et celle-ci génère davantage d'OMR que les populations rurales. D'après les estimations de la banque mondiale, la production d'OMR serait aux alentours de 2,01 milliards de tonnes et tendrait à atteindre 3,4 milliards de tonnes pour l'horizon 2050 (Kaza et al., 2018). D'ici l'horizon 2100 la production de ces déchets devrait augmenter jusqu'à 4 milliards de tonnes annuelles (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012).

Les normes environnementales sont fonction du niveau de développement du pays dans lequel les déchets sont traités, des standards plus stricts pour les pays développés avec généralement des techniques de valorisation plus efficaces. Malgré cela plusieurs pays se sont vus prioriser une technologie en priorité, par exemple l'enfouissement pour les Etats Unis d'Amérique et l'Australie, cela est dû à des choix politiques en créant une taxation avantageuse, et de la perception plus ou moins positive de la technologie par la population (Pour et al., 2018). Le traitement des OMR est fonction du pays où le traitement est réalisé. En effet, on retrouve un traitement plus évolué dans les pays développés que dans d'autres pays. Les voies dites propres de traitement ou valorisation des déchets nécessitent généralement d'importants investissements

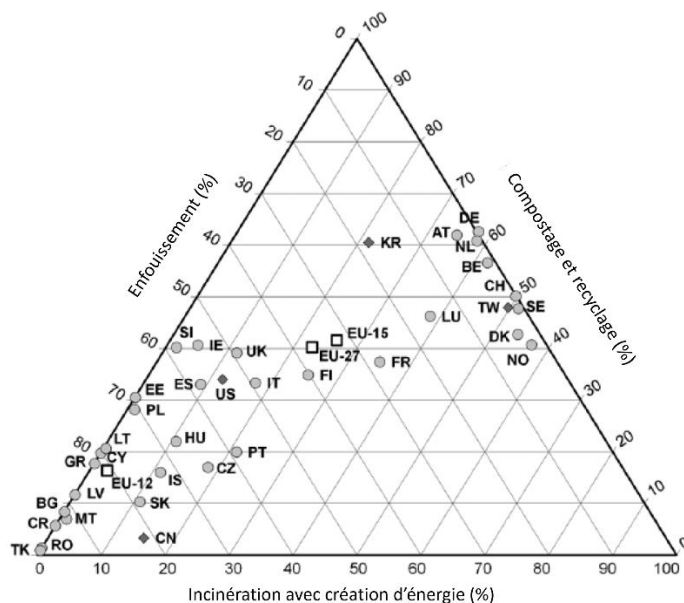
pour des technologies de pointe, mais malgré cela, la neutralisation des impacts négatifs des OMR n'est pas encore atteinte. Les principales technologies utilisées pour traiter les OMR sont les décharges sanitaires, les méthodes de traitement mécano biologique associées dans certains cas à la digestion anaérobie, et de compostage ou encore des traitements thermiques comme l'incinération, la pyrolyse et la gazéification. La grande majorité des OMR des pays en voie de développement est encore brûlée ou déversée dans des décharges à ciel ouvert avec ou sans systèmes de traitement des gaz ou lixiviats. Le déchargement et l'incinération des déchets à ciel ouvert, conduisent inévitablement à la pollution de l'air par l'émission de dioxines, de furanes, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, de composés organiques volatils nuisibles pour les écosystèmes et la vie humaine. La contamination de l'eau potable par ces lixiviats rend l'eau impropre à la consommation et transforme les habitats naturels les rendant non viables pour la vie aquatique (Iqbal et al., 2020).

La gestion des OMR génère des gaz à effet de serre. D'après Hoornweg et Bhada-Tata (2012) et l'IPCC (2014), la part mondiale des émissions anthropiques de méthane seraient de l'ordre de 50 à 60%. De plus, 1 tonne de déchets ménagers relarguerait 6,2 tonnes d'équivalence CO₂ sous forme de méthane. Le méthane est en grande partie issu de la dégradation de la matière organique, alors que le dioxyde de carbone a pour principale origine l'incinération et le transport, une faible quantité est également attribuée à l'activité microbiologique. À l'échelle mondiale, la gestion des déchets ménagers serait responsable de 5 % d'équivalent CO₂ (Kaza et al., 2018). De plus en 2016, la gestion des déchets serait à l'origine de la production de 1.6 milliard de tonnes équivalent CO₂. Plusieurs lois ou décrets, proposés par le conseil de l'Union européenne (1999), pour limiter l'impact de ces déchets, ont été votés.

1.2.2.2 Valorisation des OMR

Dans le but de respecter les normes établies pendant la COP 21, qui propose de rester en dessous des 2°C de réchauffement climatique global d'ici 2100, par rapport à l'ère préindustrielle, plusieurs pistes sont étudiées pour la gestion des déchets. L'impact environnemental de la gestion des OMR est une problématique d'envergure, ce secteur produit approximativement 3 à 5% des émissions totales de gaz à effet de serre. Ces gaz sont responsables du dérèglement climatique. Généralement ces gaz sont exprimés en CO₂ équivalent, car tous les gaz n'ont pas le même effet de serre, comme le méthane ayant un potentiel de réchauffement global 28 fois plus élevé que le CO₂. Lié à une volonté de réduction des gaz à effet de serre à travers le monde,

l'optimisation de différentes technologies nécessite un intérêt particulier sur les émissions de ces gaz (Nevrlý et al., 2019). Lorsque les OMR ne sont pas traitées, elles sont responsables de la production de grande quantité de méthane issu de la décomposition des matières fermentescibles, de la pollution des écosystèmes, des eaux souterraines et jouent donc un rôle important sur les risques liés à la santé humaine. En 2017, 126 Mt d'OMR sont enfouies ou incinérées dans les 28 pays de l'UE (Nevrlý et al., 2019). La Figure 3 présente la part de déchet en fonction du type de traitement.



Note : Chine en 2006 ; Taïwan en 2010 ; États-Unis en 2010 ; Corée du sud en 2010, Pays européens (cercles) en 2011, avec la moyenne européenne (cubes) et Pays non européens (losanges), (Bartl, 2014).

Figure 3 : Part de déchets en fonction du type de traitement, enfouissement, incinération avec création d'énergie et compostage.

Les données présentées à la Figure 3 montrent que le traitement des OMR est très disparate même en Europe. En France, ces données révèlent que le traitement de ces déchets est assez équilibré entre les trois types de traitement, à savoir environ 28% enfouis, 34% incinérés et 38% compostés et recyclés selon Bartl, (2014). L'évolution temporelle de la part que prend chaque technologie de traitement dans la valorisation ou élimination des OMR est présentée à la Figure 4. Il est possible de distinguer une tendance selon laquelle la part d'OMR enfouis se réduirait chaque année au bénéfice du recyclage et de l'incinération. Ainsi, sur la période de 2010 à 2020 l'évolution du traitement des OMR présente une réduction de 4% de l'enfouissement, de 1,7% de l'incinération avec une augmentation de 5,7% de recyclage en France.

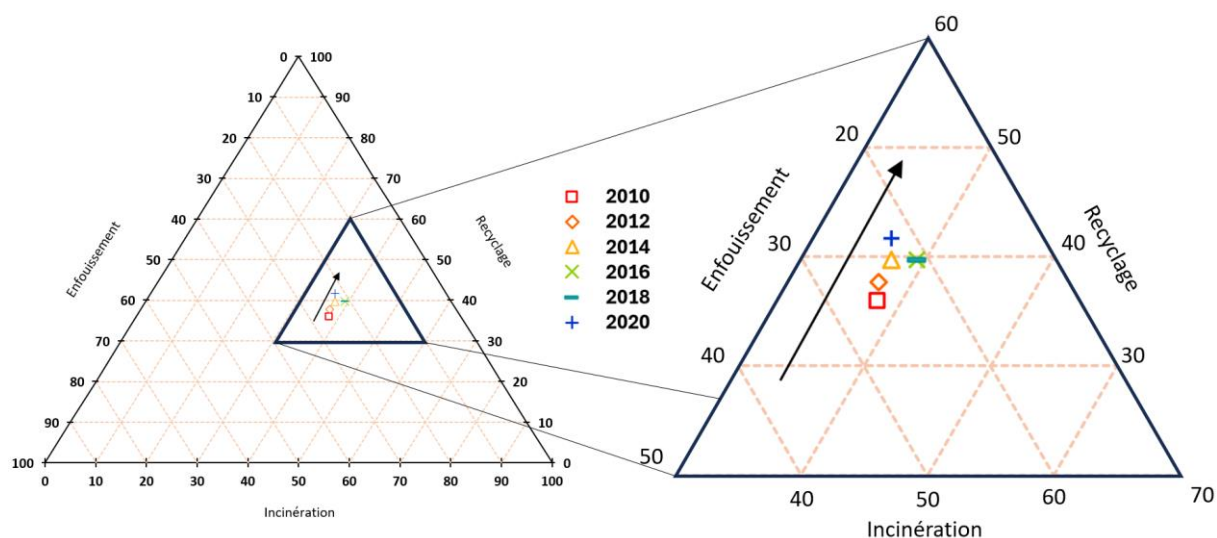


Figure 4 : Evolution temporelle du type de traitement en France, enfouissement, incinération avec création d'énergie et compostage (Eurostat, 2024)

L'évolution de la production d'OMR en France est présentée à la Figure 5. On y constate une augmentation de la production de déchets ménagers de l'ordre de 4 mégatonnes, entre 2004 et 2008. La période entre 2008 et 2018 présente une tendance relativement stable. Une augmentation de l'ordre de 4 mégatonnes apparait sur la période 2018 à 2020. Celle-ci pourrait être associée aux changements sociétaux ayant pris place avec la pandémie de COVID-19.

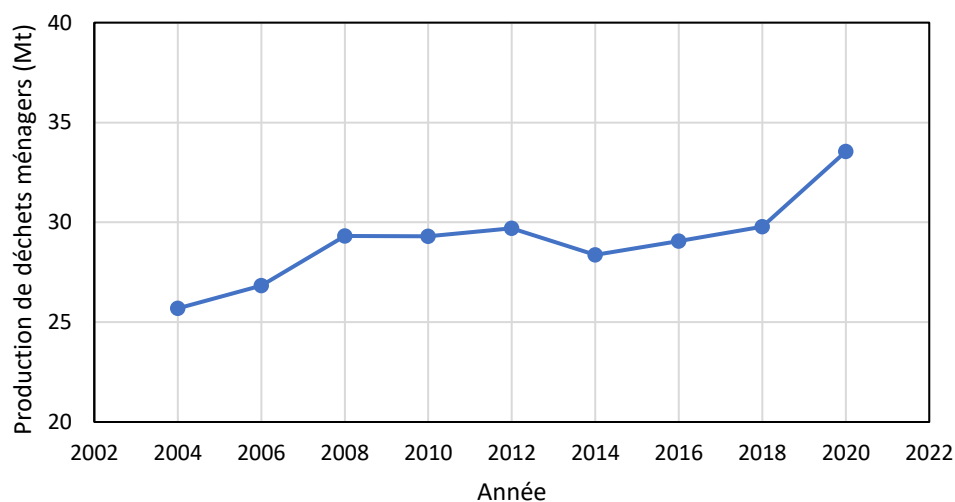


Figure 5 : Evolution de la quantité des OMR produites entre 2004 à 2020, (Eurostat, 2024).

1.2.2.2.1 Incinération

En France, 28% des ordures ménagères résiduelles sont incinérées (Ademe, 2017). D'après Beylot et al., (2017) les polluants, poussières et composés chimiques issus de l'incinération nécessitent d'être réduits. Pour cela la réduction des dioxydes de soufre (SO_x), du chlorure d'hydrogène (HCl) et du fluorure d'hydrogène (HF) peut se faire grâce à l'utilisation d'un agent de sorption à sec (chaux CaO ou bicarbonate de sodium NaHCO₃). Il existe également des procédés de traitement des fumées semi- humides, permettant la capture de gaz acides tels que HF, HCl, SO₂ et SO₃. Enfin les procédés humides, induisent l'utilisation de solutions de rinçage contenant des réactifs comme la chaux vive ou de la soude (NaOH). Ces procédés sont généralement couplés aux sacs filtrants et/ou aux électrofiltres afin de collecter les cendres volantes qui sont dénommées REFIOM (résidus des fumées d'incinération d'ordure ménagère).

Les éléments jouant un rôle important pour l'analyse de cycle de vie des ordures ménagères résiduelles sont les suivants : poussières, oxydes d'azote, dioxines, monoxyde de carbone, les composés organiques volatils (COVs), chlorure d'hydrogène et les oxydes de sodium. Parmi tous les polluants émis lors de l'incinération des OMR, les dioxines sont considérées comme l'un des composants les plus polluants pour l'environnement (Schuhmacher et Domingo, 2006).

Les incinérateurs français présentent des taux d'émission de dioxines conformes aux normes française et européenne. La faible transparence des entreprises face à leurs émissions de dioxines serait à l'origine de la mauvaise perception du public des incinérateurs en France (Nzihou et al., 2012). Une autre source d'émissions de dioxines importante serait l'incinération du bois (Quass et al., 2004). L'épuisement des ressources est attribué au non ou mauvais recyclage des matériaux, mais aussi à l'énergie nécessaire pour la combustion des déchets.

1.2.2.2.2 Enfouissement

Dans le cas de l'enfouissement, le méthane est largement produit, ce qui fait de cette technique de traitement, l'un des plus importants contributeurs de gaz à effet de serre. C'est pourquoi l'Union Européenne propose un seuil maximal de déchets ménagers enfouis de l'ordre de 10% en 2035 (Nevrlý et al., 2019). Il est néanmoins possible d'utiliser des systèmes d'enfouissement plus développés permettant la récupération des gaz issus de la décomposition des déchets. D'après Ferdan et al., (2018), lorsque l'efficacité de collecte des gaz atteint 50% il est possible

d'obtenir un impact global d'environ 5kg de CO₂ eq par tonne de déchets, avec 1100 kg de CO₂ équivalent captés. La collection/captage de biogaz produit par des bactéries anaérobiques utilisant le carbone d'origine organique (principalement CH₄ et CO₂) atteint aujourd'hui les 90% d'efficacité. Le ratio de gaz produit et capturé dans les centres d'enfouissement varie de 50 à 95%. Ce système, couplé à un système de valorisation énergétique, semble être la solution la plus viable pour les résidus non recyclables des OMR (Calabrò, 2009). Il n'est pas rare d'observer des torches brûlant les biogaz produits. Que ce soit pour la valorisation énergétique ou pour l'élimination des biogaz par torchère, la quantité de CO₂ produite serait similaire (Calabrò, 2009). Néanmoins il semble évident que la valorisation énergétique est plus adaptée pour limiter la consommation d'une autre source d'énergie, c'est pourquoi l'union européenne encourage cette technologie avec des mesures d'incitations (Banja et al., 2019).

1.2.2.2.3 Recyclage

Aujourd'hui les procédés de recyclage optimisés sont des méthodes de collecte séparées et de traitement de déchets simples, pour tendre à de haut taux de recyclage à moindres coûts. Pour obtenir des matériaux recyclés de bonne qualité, il est nécessaire de pousser le système multi-flux à son paroxysme comme en triant les matériaux formant de grandes catégories : les verres en fonction de leur teinte, les plastiques en fonction de leur composition etc. En dépit de cela, pour simplifier le système de collecte, les métropoles optent généralement pour des types de collecte par catégorie de matériaux (matériaux recyclables, verres, OMR) ce qui complexifie le recyclage en aval, incluant de fait une augmentation de la demande énergétique du processus de recyclage (Calabrò, 2009). De plus, la collecte séparée de fermentescibles permet un traitement anaérobique des matériaux biologiques, la méthanisation. Ce processus permet la création de biogaz qui peuvent ensuite être valorisés dans la production d'énergie. Une fois le processus de méthanisation terminé, il est possible de valoriser les résidus organiques une fois aérés en compost. Skovgaard et al. (2008) ont évalué les émissions de gaz à effet de serre évitées en recyclant différentes fractions des OMR, ces données sont synthétisées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Émissions évitées grâce au recyclage de différents matériaux (Skovgaard et al., 2008).

Matériau	Émissions évitées [kgCO ₂ /tonne]
Verres	159
Papiers et cartons	565
Plastiques (mélanges)	396
Métaux (mélanges d'aluminium et de fer)	3205
Déchets alimentaires et de jardins - compostage	-42*
Déchets alimentaires et de jardins - digestion anaérobique	92

* Le compostage consomme de l'énergie en émettant du carbone.

1.2.2.2.4 Revalorisation agricole

La portion organique est divisée grâce aux processus aérobie (compost) ou anaérobie (méthanisation). La composition des déchets est un facteur déterminant pour la production de méthane CH₄. De plus la croissance de bactéries nécessaires à la méthanisation est fonction du pH, de l'humidité et de la présence de nutriments nécessaires pour la génération de biomasse (sulfures, phosphores, sodium et calcium) selon Verma et al., (2020).

La composition des OMR dans tous les pays est riche en déchets organiques, de 30 à 60% (Kaza et al., 2018). L'utilisation de cette partie de la poubelle peut être valorisée à faible coût comme l'épandage agricole. Cette méthode permettrait la diminution de l'utilisation de fertilisants commerciaux ce qui semble également être un point pertinent face à l'attrait croissant pour des cultures biologiques (Hargreaves et al., 2008). Néanmoins l'utilisation de ce compost est dépendant de la qualité, de la maturité et de la composition spécifique, ce qui conditionne la quantité de sels et métaux contenus. Pour améliorer la composition du compost, il semble impératif qu'une collecte en flux distincts soit effectuée pour limiter la pollution du compost par les autres constituants des poubelles. Selon Jimenez et al., (1993), le compost d'OMR présenterait un effet positif sur les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol. La faible densité et la grande part de matière organique de ce compost sont les arguments les plus souvent relevés (He et al. 1995; Soumaré et al. 2003).

Comme la partie des fermentescibles représente des volumes importants de la poubelle ménagère, cette valorisation permettrait de diminuer fortement les volumes enfouis, mais aussi de limiter le relargage de carbone dans l'atmosphère. En effet le compost contient beaucoup de carbone, 20% seraient du carbone purement organique, 71% incluraient des composants

organiques et 8% seraient sous forme de carbonates (He et al. 1995). L'acide humique permet d'augmenter les capacités tampon du sol (He et al. 1995; García-Gil et al. 2004). De plus, la matière organique de ce compost permet d'améliorer les capacités de rétention d'eau du sol et sa stabilité (Hernando et al. 1989; Soumaré et al. 2003). L'utilisation de compost est généralement gouvernée par la concentration en azote inorganique (N), ce qui dans le cas de ce type de gisement est fonction de l'aération et de la maturation du compost. L'utilisation de ce compost en mélange avec des boues d'épuration est déconseillée, au risque d'augmenter la concentration en métaux du compost (Richard et Woodbury, 1992). En plus de la concentration en métaux, d'autres facteurs sont à prendre en compte, le pH, la capacité d'échange cationique, la concentration en matière organique, la texture du sol (Déportes et al. 1995; Mkhabela et Warman 2005; Pinamonti et al. 1999). Une partie de la matière organique, constituée de substances humiques, peut potentiellement se décomposer en relarguant des fractions métalliques. Selon Hargreaves et al. (2008), il semble imprudent de supposer que ces concentrations de métaux ne sont pas disponibles à l'absorption par les végétaux. Certaines recherches relatives à l'application de composts issus d'OMR montrent que l'absorption des métaux par des plantes comme les tomates et les courges n'est pas constatée. Cela n'induit pas que tel est le cas pour tous les végétaux consommables (Ozores-Hampton et al., 1997)

1.2.2.2.5 Revalorisation énergétique

Il existe deux principaux axes de valorisation des déchets pour créer de l'énergie : l'incinération et l'utilisation des gaz issus de l'enfouissement. Cela s'inscrit dans le cadre des différentes valorisations des déchets en énergie. Avec l'objectif d'opter pour la meilleure stratégie de traitement pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, une limitation de l'enfouissement a l'avantage de remplacer des énergies fossiles dans les centrales électriques (Nevrlý et al., 2019). Cela permet l'utilisation de combustibles dérivés des déchets et plus globalement, dans le tri mécano-biologique des déchets. Il existe d'autres voies de valorisation de ces déchets comme l'incinération dans le cadre d'un réseau de chauffage urbain. A l'échelle mondiale le nombre d'installations valorisant énergétiquement les OMR est estimé à 2000 (Pour et al. 2018), avec 765 unités concentrées sur l'incinération et plus de 1150, focalisées sur la collecte et l'utilisation de méthane comme source renouvelable d'énergie (Wilson et al., 2015). La prise en compte des distances de transport est un facteur important dans le traitement de ces déchets afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Dans le cadre d'une valorisation des déchets non

recyclables, les déchets peuvent être brûlés afin de récupérer l'énergie et/ou la température dans des industries énergétiques (Calabrò, 2009). Ainsi l'incinération des déchets sans récupération d'énergie doit être limitée à une partie des déchets et dans les seuls cas où les conditions techniques et économiques ne rendent pas la valorisation énergétique viable. En effet, l'incinération a pour inconvénient d'émettre des cendres fines, des métaux lourds et des dioxines. De plus ce procédé engendre également l'émission de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone CO_2 , le protoxyde d'azote N_2O (300 fois plus réchauffant que le CO_2), (Forster et al., 2007). Il existe la gazéification qui permet une autre valorisation des OMR. Dans l'objectif d'atteindre une économie bas carbone, l'utilisation d'hydrogène comme carburant est étudiée. Dans ce contexte la gazéification des déchets est souvent proposée comme alternative à l'incinération. Le produit de ce processus est le *syngaz* composé de monoxyde de carbone et de dihydrogène (Zheng et al., 2018). L'utilisation de la biomasse pour créer de l'énergie peut être une alternative permettant une neutralité d'émissions carbone. Le principe est de ne pas rejeter dans l'atmosphère le carbone capté par la photosynthèse. Il existe une solution proposant la capture et le transport de ce carbone dans des formations géologiques, afin de créer un flux négatif d'émissions. Ce type de technique prend place dans un contexte où les OMR sont valorisées pour créer de l'énergie et le CO_2 produit est stocké. La vision change face aux OMR où elles deviennent une ressource pour générer de la bioénergie (Pour et al. 2018).

1.2.2.2.6 Gestion des déchets à l'échelle domestique

Généralement la gestion des déchets s'opère à l'intérieur d'unités de moyennes à larges dimensions géographiques, cela engendre des émissions liées au transport (de 4.2 à 12 kg CO₂eq par tonne). Cela est fonction du moyen de transport et de la distance parcourue. Néanmoins, il est également possible d'envisager des systèmes de gestion des déchets à échelle domestique. La technique de valorisation à l'échelle domestique la plus répandue est le compostage. Il existe également des systèmes de méthaniseur permettant également une valorisation des nutriments des déchets organiques. Des procédés de pyrolyse existent également à petite échelle permettant une valorisation thermique des déchets (Jouhara et al., 2017). La Figure 6 propose une synthèse des différents types de traitement des OMR associés et leurs différents produits.

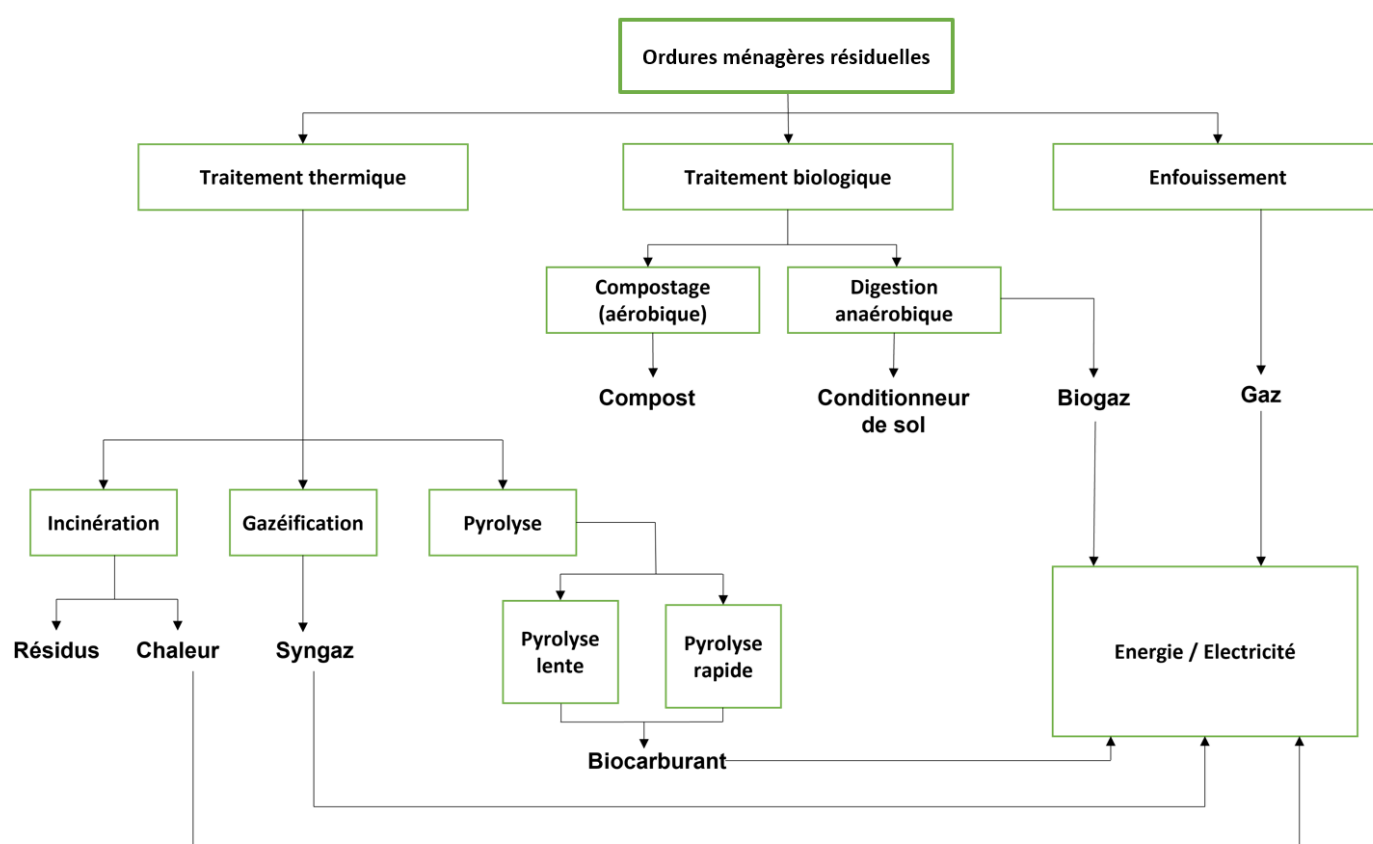


Figure 6 : Différentes techniques de traitement des OMR et leurs produits (Kumar et Samadder, 2017).

Les analyses du cycle de vie (ACV) permettent de quantifier les impacts environnementaux des process industriels, en incluant toutes les étapes de vie du produit, de la fabrication à la fin de vie. Normalement ces études prennent en compte la collecte, le transport, le recyclage, et le

traitement, qui, dans notre cas, peut induire un traitement biologique, thermique ou l'enfouissement. Dans le cas des OMR, les ACV peuvent être un moyen pour déterminer quel est le meilleur traitement ou stratégie pour ces déchets en termes d'impact environnemental. Les limites de l'étude, telles que l'inclusion ou l'exclusion d'une partie du processus, sont des facteurs ayant un impact direct sur l'évaluation des résultats. L'évaluation du cycle de vie doit donc prendre en compte toute énergie utilisée directement ou indirectement pour fabriquer un produit ou fournir un service, mais aussi l'évaluation des produits secondaires, comme le compost, le digestat ou encore les REFIOM, résidus des fumées d'incinération d'ordures ménagères.

D'après l'analyse de 79 articles scientifiques par Iqbal et al. (2020), la meilleure option pour la gestion des déchets est un système intégré de gestion des déchets. Ce système regroupe toutes les techniques de génération de déchets, la collecte et le transport, jusqu'à la destination finale (incinération, enfouissement, recyclage et traitement biologique). Dans le traitement biologique, on peut appliquer le compostage ou la méthanisation, ou les deux. L'enfouissement est la méthode la plus rentable, suivie par le recyclage associé à l'enfouissement, selon 30 % des études. Une minorité d'études ($\approx 10\%$) considère qu'une gestion intégrée des déchets sans incinération est une option économiquement viable. Le reste des études se partage entre la gestion intégrée des déchets associée à l'incinération ou l'enfouissement, combinés au compostage et / ou méthanisation pour les déchets organiques (Iqbal et al. 2020).

1.2.2.3 Conclusion

La gestion des ordures ménagères résiduelles fait appel à plusieurs champs de valorisation. En effet, il existe des techniques de traitement thermique, biologique, de recyclage ou d'enfouissement. Chacune de ces techniques ont des avantages et inconvénients, relatifs aux émissions de carbone, mais aussi aux ressources économiques nécessaires à leur mise en place. Il ressort que les différentes études tentant de classer les méthodes en fonction de l'analyse du cycle de vie des OMR, préconisent des combinaisons de différentes technologies, afin de traiter au mieux ces déchets. Néanmoins, on constate que les techniques de traitement par solidification/stabilisation des OMR sont peu ou prou évoquées. L'implémentation de cette technique appliquée aux OMR, avec une minimisation des émissions carbone, paraît prometteuse et innovante. Mais encore faut-il que ce traitement de solidification/stabilisation des OMR soit viable. La variabilité de la composition des OMR sera amenée à évoluer dans le

temps et intrinsèquement. Une étude des taux de variation de la part recyclable composant les OMR conformément à la loi française en vigueur peut être un premier axe pour évaluer la future évolution de la portion fermentescible de ces déchets dans un futur proche. Il est donc nécessaire d'estimer la variation de composition des déchets, afin de proposer un liant capable d'assurer la stabilisation et/ou solidification de ce gisement. Les projections de la composition future des OMR, est faite au chapitre 3.

1.3 Les liants

1.3.1 Généralités

Pour agglomérer des matériaux granulaires ou des poudres tels que les cendres de bois, il est nécessaire d'y ajouter un liant. Ces liants usuels sont divers et variés allant du ciment Portland (liant hydraulique) aux pouzzolanes, cendres et laitiers (liants pouzzolaniques) jusqu'aux liants activés par des alcalins.

1.3.1.1 La technique de solidification / stabilisation

La solidification et la stabilisation sont des techniques largement répandues pour traiter les déchets dangereux (Obana et al., 2012). Cette technique consiste dans l'immobilisation chimique ou physique de constituants nocifs pour l'environnement présents dans les déchets. Les définitions proposées sont les suivantes (Boutouil, 1998) :

- La solidification : le déchet est encapsulé dans un solide monolithique permettant d'augmenter les caractéristiques physiques du déchet. Ce processus n'induit pas forcément de réaction chimique entre le solide et le déchet.
- La stabilisation : La potentielle nocivité du déchet est réduite en diminuant les lixiviats et la mobilité des contaminants ou en transformant les constituants dangereux vers une forme moins dangereuse. Ce processus n'engendre pas nécessairement un changement de la nature physique ou la mise en œuvre du déchet.

1.3.1.2 Perturbateurs de la solidification/stabilisation

Les perturbateurs de la solidification/stabilisation des liants hydrauliques comme le ciment sont bien décrits dans la bibliographie. Selon Mędala, (2005), à l'exception des phosphates, les solutions de sels solubles influent sur l'hydratation du silicate tricalcique ou alite C3S en l'accéléralant. Selon Saussaye, (2012), les perturbateurs relevés sont les éléments chimiques suivants : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et PO_4^{3-} . Il existe différentes origines pour les chlorures. D'une part,

une origine naturelle, car cet élément est présent dans la lithosphère, en particulier dans l'eau de mer où sa concentration avoisine les 17500ppm (Bliefert et Perraud, 2007). Et d'autre part, une origine anthropique, généralement les chlorures sont sous la forme de sels solubles (NaCl et KCl). Leur comportement dans des matériaux cimentaires dépend de la nature des chlorures. En effet, certains sont utilisés comme adjuvant accélérateur de prise comme le chlorure de calcium (CaCl_2) connu pour une hydratation des C3S efficace (Saussaye, 2012). D'autres comme le chlorure de magnésium MgCl_2 est aussi un accélérateur de prise et d'hydratation. La formation d'aluminates de calcium hydraté CAH est retardée par du chloro-aluminate de calcium ou sel de Friedel. Son influence est fonction de la présence de sulfates et d'alcalins. L'impact sur la solidification est mineur en deçà de 2% d'ions de chlorure, alors qu'elle est considérée comme retardateur pour une concentration supérieure à 4% d'ions chlorure. Les sulfates sont présents dans la nature, principalement sous forme de pyrite (FeS_2) et de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ils sont considérés comme des retardateurs de prise des aluminates de calcium. Pour des concentrations de 0,03%, ils sont considérés comme retardateurs, néanmoins pour des concentrations supérieures à 0,30 % ils sont considérés comme accélérateurs. Il existe encore des points non élucidés comme pour les phosphates et les nitrates dont le rôle est encore discuté. En deçà de 5% en concentration, les nitrates alcalins sont des accélérateurs de l'hydratation. En revanche les phosphates sont utilisés comme un retardateur de prise. La formation d'hydroxyapatite a lieu sur la surface de grains anhydre avec du Na_3PO_4 et du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Un important groupe de molécules engendre des perturbations de l'hydratation des ciments, il s'agit des composés organiques. Ceux-ci sont de nature très variable, et présentent donc différents comportements physicochimiques au sein des matrices. En effet la matière organique est constituée d'une multitude d'éléments pouvant retarder, accélérer ou encore disperser l'hydratation du ciment. On retrouve une grande diversité d'agents dans les composés organiques, on parle alors d'agent floculant, humidifiant, désorganisant et chélatant comme les groupes carboxyliques (acides, sel...), les hydrates de carbone $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ (oses, polyphénols...). Dans le cas des sucres, l'adsorption de ces derniers à la surface des particules cimentaires peut engendrer un retard de prise, lié à la complexation du calcium. Il est établi que les sucres et acides retardent efficacement l'hydratation du ciment (Méhu, 2000). De plus, une grande partie des composés organiques sont considérés comme floculants, ce qui réduit le potentiel de dispersion des grains de ciment nécessaire au bon développement des matrices

cimentaires. Les huiles et graisses ont également tendance à se fixer autour des particules de ciment et donc à empêcher leur hydratation.

Malgré la connaissance des grandes tendances des composés organiques sur l'hydratation, il semble aujourd'hui très complexe de donner une prévision du comportement notamment expansif d'un tel mélange sur l'aspect physico-chimique du mélange total. Et ce, en particulier car l'effet d'une molécule est fonction de sa configuration interne atomique à savoir, la géométrie de la molécule (position des groupements fonctionnels), le nombre et la nature des liaisons (simples et multiples) etc. Enfin, le pH basique d'un mélange cimentaire entraîne certaines molécules organiques à réagir avec et donc à entrer en compétition avec le ciment. Les interactions entre perturbateurs et liant ne sont valables que pour un seul système. Le protocole de préparation appliqués au traitement des sols peut être un axe de comparaison de solidification de matières organiques. Si un mécanisme précis peut être identifié il est d'autant plus complexe d'identifier ces mécanismes lors d'interactions entre différents perturbateurs.

1.3.2 Matériaux activés par des alcalins

Les Matériaux Activés par des Alcalins (MAA), sont des matériaux solidifiés présentant des structures assimilables à celles des zéolithes. A la différence des ciments, ces liants nécessitent une activation alcaline pour générer une prise et des résistances mécaniques. On distingue alors le précurseur, des matériaux silico-alumineux généralement sous forme de poudre, et l'activateur basique, généralement solubilisé dans de l'eau.

1.3.2.1 Généralités

Les activateurs alcalins présentent un aspect intéressant pour l'activation de matériaux riches en silice et alumine afin de leur conférer des propriétés de liant. Cette synthèse s'appuie sur les travaux de Krausova-Rambure (2013) et de Provis et Jannie (2014). L'utilisation des matériaux activés par des alcalins remonte à plusieurs milliers d'années. Des études traitent de similitudes entre des bétons de la Rome antique et les liants activés par des alcalins (Glukhovsky, 1994; Vitruvius, 1960). Le béton romain présente une forte variabilité de composition, mais ceux présentant des similitudes avec les Matériaux Activés par des Alcalins (MAA), sont réalisés avec des cendres volcaniques. Ce béton examiné après 2000 ans, présente des traces de zéolithe comme produit de réaction. Alexander, (1955), a démontré qu'il est possible d'amorcer une réaction alcaline en utilisant d'anciennes roches de construction avec 1% de NaOH. Il s'avère que les anciens liants n'ont pas la même composition que le ciment Portland, présentant

d'avantage d'alcalins (Si et Al) et moins de calcium (Ca) (Glukhovsky, 1994; Gotti et al., 2008; Roy et Langton, 1989). Il arrive fréquemment que les ciments modernes ne soient pas aussi durables que d'anciens liants face à des conditions d'expositions identiques. La résistance aux expositions environnementales semble être reliée au degré de réticulation de la matrice liante créée. C'est Davidovits, (1978), qui utilisera le mot *géopolymère* pour définir cette réaction formant des structures polymérisées, capable de durcir à température ambiante. Ces matrices ont déjà été décrites par Purdon, (1940) comme *activation alcaline de laitiers*. D'après Roy (1999), le premier auteur qui a proposé l'utilisation de laitiers de haut-fourneau comme alternative au ciment Portland serait Feret (1939). Ces matériaux sont souvent comparés à des hydro-aluminosilicates de calcium à faible basicité ou aux zéolithes naturelles. Les aluminosilicates sont des minéraux formés par des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , partageant des atomes d'oxygène. L'aluminium induit la nécessité de la présence d'un ion positif pour compenser les charges électriques (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+).

1.3.2.2 Comparaison entre le ciment et les matériaux activés par des alcalins

Un des arguments avancés pour promouvoir l'activation alcaline par rapport à l'utilisation du ciment Portland est la plus faible émission de CO_2 lors de la production des matériaux activés par des alcalins (MAA). Cela est possible car il n'est pas nécessaire de passer par une étape de calcination des coproduits utilisés comme précurseur de la réaction. Néanmoins il faut rappeler que c'est la production d'activateurs qui peut être responsable de phosphates, d'oxydes de soufre ou d'oxydes d'azote (Habert et al., 2011; Stengel et al., 2009). Le calcul de CO_2 équivalent produit durant la production de solution de Na_2O et de SiO_2 , démontre selon leur dosage que malgré l'utilisation de ces réactifs, il est possible d'éviter de 30 à 80% des émissions produites lors de la confection du ciment Portland (Duxson et al., 2007b; Tempest et al., 2009; Weizsacker et al., 2009). La production de silicate de sodium s'avère peu performante d'un point de vue de l'optimisation des émissions de CO_2 (Habert et al., 2011). Il est donc impératif d'améliorer ces points pour que les MAA soient les plus écoresponsables possibles. Les différents aspects où les MAA semblent être fonctionnels concernent la résistance mécanique (compression, flexion et abrasion), la résistance aux températures élevées (faible conductivité thermique), la résistance aux attaques chimiques (faible susceptibilité aux dégradations liées aux réactions alcalines silicatées), une forte adhésion/liaison aux ciments/bétons et céramiques,

ainsi qu'une faible perméabilité (Defáveri et al., 2019). Par ailleurs, les émissions de CO₂ sont réduites en comparaison au ciment Portland (Maddalena et al., 2018).

1.3.2.3 Mécanisme réactionnel

Les réactions prenant place dans les MAA semblent présenter un processus de formation similaire à l'altération chimique des minéraux aluminosilicatés (Provis et Van Deventer, 2007). On retrouve également l'identification d'hydroxydes stratifiés et de zéolithes (Fernández-Jiménez et al., 2008; Provis et al., 2005; Richardson et al., 1994; Wang et Scrivener, 1995), qui peuvent être apparentés aux mécanismes prenant place lors de l'activation alcaline. Le processus de l'activation alcaline est variable en fonction des matériaux riches en silicium et en aluminium (précurseurs), et du type d'activateur utilisé. Les conditions de curage des échantillons peuvent également fortement influencer la cinétique de la réaction. Le processus d'activation opère en plusieurs étapes. La première étape commence par l'augmentation du pH lié à la solution alcaline, brisant les liaisons covalentes (Si-O-Si et Al-O-Si), formant ainsi une phase colloïdale. Selon Krizan et Zivanovic, (2002), le processus commence par la destruction des liaisons contenues dans les précurseurs (type laitiers) Ca-O, Mg-O, Si-O-Si, Al-O-Al, Al-O-Si. Ce processus est décrit par la Figure 7.

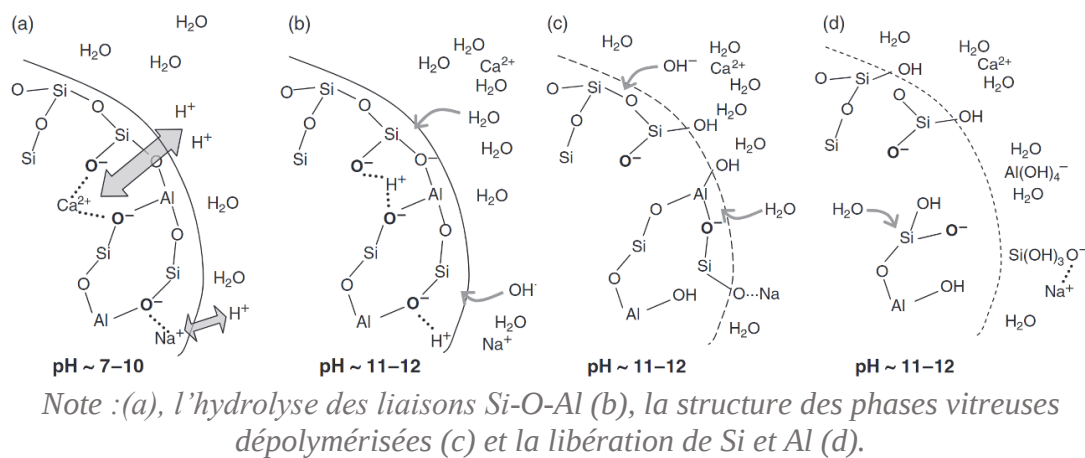


Figure 7 : Mécanisme de dissolution d'une matrice vitreuse de précurseur aluminosilicaté (Duxson et Provis, 2008).

Dans une seconde étape, un premier réarrangement des éléments s'opère au sein de la matrice. La nucléation, est le début de croissance des hydrates à partir de grains présents dans les précurseurs, présentée à la Figure 8 (Shi et al., 2011). Puis progressivement les différents éléments se réarrangent et s'associent entre eux, pour former une nouvelle structure (polycondensation) (Pacheco-Torgal et al., 2008). Ces chaînes sont principalement constituées

de tétraèdres d'alumine et de silice. Enfin, ces chaînes se réarrangent entre elles pour former un réseau 2D puis 3D, on parle alors de polymérisation puis de croissance de la structure.

Deux modèles d'activation alcaline ont été proposés par Palomo et al., (1999). Le premier se base sur un précurseur riche en Si et en Ca activé par une solution peu alcaline pour former des

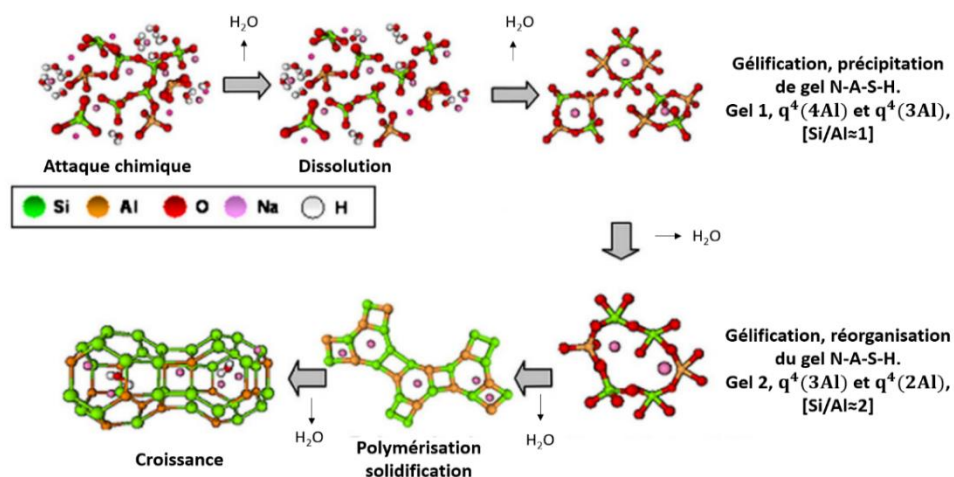


Figure 8 : Modèle descriptif pour l'activation alcaline de matériaux aluminosilicatés, pauvres en calcium, entre chaque étape l'évaporation survient, (Shi et al., 2011).

gels type CSH. Le second, utilise un précurseur riche en Si et Al activé avec une solution moyennement à fortement alcaline qui génère des gels polymérisés types zéolithe. On distingue ainsi 3 grandes phases : la dissolution, l'orientation des groupes dissous et la condensation de la structure polymérique (Van Jaarsveld et al., 2002). Selon Lee et Van Deventer, (2002) la condensation est un groupe de réaction de polysialatisation, coagulation, formation de colloïdes et enfin solidification. Ces étapes ont été décrites par Davidovits (2005). Le mécanisme réactionnel des liants activés par des alcalins peut se résumer ainsi : dissolution des particules vitreuses des précurseurs, nucléation, croissance des phases solides puis liaison et interaction des phases solides. La réaction continue par des équilibres chimiques dynamiques et la diffusion d'espèces réactives à travers les produits de réaction formés (Bernal et al., 2011; Fernández-Jiménez et al., 1998; Fernández-Jiménez et Puertas, 1997). Les processus de formation des différents produits de l'activation alcaline sont encore en discussion d'après de nombreux auteurs (Provis et Jannie, 2014; Provis et Van Deventer, 2007). Les représentations schématiques, de la Figure 7 et Figure 8, aident à la compréhension des mécanismes mis en jeu. Lors de la gélification, l'eau joue un rôle de réactif, mais influe également sur le mécanisme de réaction (Xu et Van Deventer, 2003). Le processus d'activation des cendres volantes se

rapproche chimiquement de la formation de plusieurs types de zéolithe (Criado et al., 2005). Après l'attaque alcaline des matériaux aluminosilicatés, une phase de nucléation opère à proximité des aluminosilicates dissous. Ces nucléus, une fois atteint une taille critique, commencent à cristalliser. Néanmoins, ce processus est très lent. Le processus d'activation des cendres volantes peut être considéré comme une zéolitisation où la dernière phase n'aboutit pas. Ceci serait dû à une faible température lors de la phase d'hydratation (Fernández-Jiménez et al., 2005). Van Deventer et al., (2007) propose que la présence de fer et de calcium, présentant de nouveaux sites de nucléation, influence la cinétique de géopolymérisation. Le mécanisme de nucléation est dirigé par les cations alcalins réarrangeant les molécules d'eau. Dans les systèmes moins organisés, la condensation est plus élevée. Dans les gels CASH une structure de Dreirketten est présente, avec des couches de chaînes de silicates à coordination tétraédrique. La zone entre les couches, est généralement riche en calcium. Il est possible d'avoir une substitution d'un atome de Si^{4+} par un Al^{3+} , ces sites correspondent aux principales zones où on peut observer des réticulations entre les feuillets (Fernández Jiménez, 2000; Pardal et al., 2012; Renaudin et al., 2009). Ces sites de réticulations sont présentés sur la Figure 9.

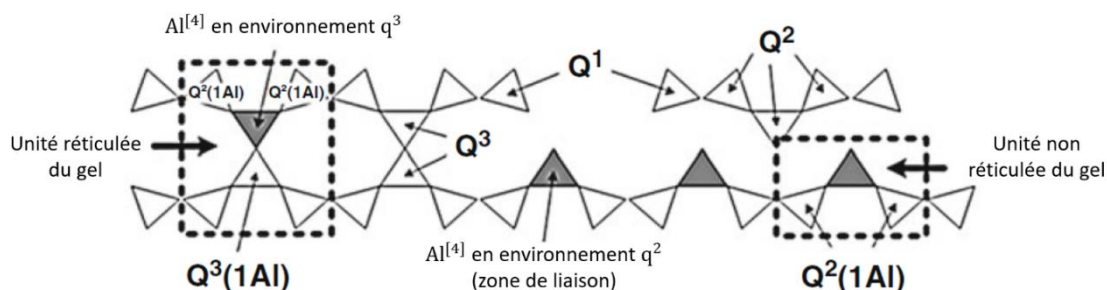


Figure 9 : Schéma de la zone de réticulation des gels type C-N-A-S-H, (Myers et al., 2013)

Il n'est pas rare de voir également un équilibrage des charges négatives générées lors du remplacement des atomes de Si avec Al par des cations de Na^+ . Néanmoins il est rapporté, un faible taux de réticulation dans les gels CASH formés avec des laitiers activés avec des hydroxydes de sodium (Fernández-Jiménez et al., 2003; Palacios et Puertas, 2006; Schneider et al., 2001). Au-delà de l'activateur choisi, les gels CASH présentent des ratios Ca/Si plus faibles que ceux du ciment Portland qui est de l'ordre de 1.5-2 (Richardson, 1999).

Il est connu que la structure du gel CASH des laitiers activés par des alcalins est faiblement cristalline (Bernal et al., 2013; Puertas et al., 2011; Wang et Scrivener, 1995, 2003). A la différence de l'utilisation d'hydroxydes, les gels CASH issus de l'activation avec des silicates

présentent des taux plus importants de réticulations. De plus, une diminution de la quantité d'activateur silicaté entraîne une diminution de substitution d'atome de Si par des atomes Al. De plus, la réticulation du gel est meilleure pour des conditions de curage à 25°C (Fernández Jiménez, 2000). Dans le cas d'utilisation de précurseur à faible teneur en calcium, comme les métakaolins, l'utilisation d'hydroxyde de sodium comme activateur permet d'avoir un gel 1 plus riche en liaison Si-O-Al et un gel 2, voir Figure 8. Ces précurseurs ont tendance à présenter davantage de réticulation entre les gels, avec un temps de réaction plus long (Fernández-Jiménez et Palomo, 2005b). Lors du suivi de la cinétique de l'hydratation par la température au cours de la dissolution des métakaolins, un léger pic dû à la dissolution est observé. Il s'ensuit une longue période de faible dégagement de température, et enfin un fort pic qui est associé au réarrangement (polycondensation) formant la structure finale. Dans le cas des métakaolins, il a été relevé qu'un ratio élevé, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tend à diminuer la première phase de réaction (dissolution).

1.3.3 Les activateurs

Le type d'activateur optimal à utiliser est fonction du type de précurseur (Palomo et al., 1999). Il existe une diversité d'activateurs : Les hydroxydes alcalins (MOH), sels d'acide faible (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF), les silicates ($\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$), les aluminates ($\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$), les aluminosilicates, $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ou encore des sels acides forts (M_2SO_4). Généralement, quatre grands groupes se distinguent dans les études sur les MAA : les hydroxydes, les silicates, les carbonates et les sulfates. La dissolution d'éléments du précurseur est d'autant plus accentuée que le pH est élevé. Les activateurs présentant la plus forte alcalinité sont les hydroxydes et les silicates contrairement aux carbonates et sulfates. Généralement l'activation avec des silicates engendre plus d'énergie lors de la dissolution, associé à un mécanisme de réaction plus rapide qu'avec du NaOH ou Na_2CO_3 (Fernández-Jiménez et Puertas, 1997).

1.3.3.1 Hydroxydes alcalins

Les hydroxydes alcalins sont de fortes bases composées d'un hydroxyde (anion) et d'un métal alcalin (cation) sous la forme (MOH), où M représente le métal. Ces métaux peuvent être du lithium (Li), du rubidium (Rb), du caesium (Cs), mais les plus utilisés sont ceux issus du sodium (Na) et du potassium (K). Les hydroxydes de lithium, rubidium et caesium sont moins utilisés car ils ne sont pas produits à grande échelle, à la différence des hydroxydes de sodium ou de potassium qui sont disponibles à moindre coût (Faris et al., 2017). De plus la solubilité des

hydroxydes de sodium et de potassium est plus élevée que pour les autres hydroxydes à savoir 20mol/kg H₂O à 25°C (Pickering, 1893) contre 5.4 mol/kg H₂O à 25°C pour le lithium (Monnin et Dubois, 2005). Ainsi pour favoriser l'activation alcaline, il convient d'avoir une bonne solubilité de l'activateur dans l'eau. Un autre paramètre essentiel est la viscosité de la solution alcaline. En effet, la viscosité des hydroxydes même fortement concentrés ne dépasse pas 10 fois la viscosité de l'eau (Provis, 2009). Il est possible de calculer approximativement l'énergie libérée lors de la dilution des hydroxydes. L'énergie libérée par la dissolution de 10 mol de NaOH dans un litre d'eau peut atteindre 400kJ, mais il convient de prêter une attention particulière à la température du mélange pour ce type d'activateur. La concentration d'activateur alcalin nécessaire pour l'activation est définie par le ratio du nombre total d'ion NaOH sur le volume d'eau contenue dans le mélange (Obana et al., 2012). Enfin des phénomènes d'efflorescence peuvent se produire lorsque la concentration en activateur est trop élevée, entraînant la réaction du surplus d'activateur avec le CO₂ atmosphérique produisant donc des carbonates et bicarbonates. Ces phénomènes sont généralement plus présents lorsque que les précurseurs utilisés contiennent du Na plutôt que du K. Il est également possible de calciner le précurseur avec un hydroxyde alcalin afin de former un liant où il suffirait d'ajouter de l'eau (Koloušek et al., 2007)

1.3.3.2 *Silicates alcalins*

Un autre type d'activateur alcalin, les silicates alcalins, présentent de meilleurs résultats comme activateurs des précurseurs. Ces activateurs sont également composés d'un métal alcalin (M) avec une base silicatée selon la formule M₂OSiO₂. Pour les mêmes raisons de coût et de solubilité, les métaux les plus souvent utilisés sont le sodium et le potassium respectivement sous la forme Na₂SiO₃ et K₂SiO₃. La production de silicates alcalins se fait en calcinant des sels de carbonates et de silice produisant du CO₂. Néanmoins l'utilisation des activateurs est faite à faible dosage ce qui engendre une production de CO₂ à la tonne inférieure à celle du ciment Portland (Gartner, 2004). L'étude des phases de Na₂O SiO₂ H₂O n'est pas encore comprise intégralement laissant la stabilité de certaines phases encore inconnue. Cela est dû à la métastabilité de certaines phases entraînant des changements de phase très lents (Brown, 1990). D'après Provis et Jannie, (2014), les phases intéressantes sont des mélanges partiellement cristallins, solutions hautement visqueuses, et/ou sujettes à la cristallisation sous forme de métasilicates de sodium hydratés. Dans le cas de l'utilisation de silicate de sodium en adjuvant

de l'activateur, une plus rapide polycondensation est observée (Granizo Fernández, 1998). La plupart des activateurs silicatés ont un pH de 11-13.5 qui est régi par l'équilibre de déprotonation, ce qui permet une plus grande disponibilité d'alcalins en comparaison aux hydroxydes. Néanmoins, le pH des solutions d'hydroxydes sera plus élevé, mais lorsqu'il sera mélangé aux précurseurs aluminosilicatés, la dissolution de la silice contenue dans le précurseur entraînera une baisse du pH au même niveau que celui des silicates. La concentration de silice de l'activateur influe directement sur la viscosité de la solution d'activateur, plus la concentration est élevée, plus la viscosité est élevée. De plus, il est important de noter que ce type d'activateurs présente un caractère hygroscopique, engendrant donc une réaction partielle avant le mélange avec l'eau (Wang et al., 1994). L'utilisation d'activateurs sous forme solide peut donner des résistances à court terme plus variables ou plus faibles que dans le cas des activateurs liquides (Wang et al., 1994; Yang et al., 2009, Yang et al., 2008; Yang et Song, 2009). Plusieurs études rapportent l'utilisation de fumées de silice modifiées chimiquement comme activateur, avec ou sans activateur supplémentaire, (Bernal et al., 2012; Rodríguez et al., 2013; Rouseková et al., 1997; Živica, 2006, Živica 2004). En règle générale l'utilisation de silicates au lieu d'hydroxydes, pour le même précurseur, permet la formation de produits plus résistants du point de vue mécanique et avec une plus faible porosité (Criado et al., 2007a, 2007b; Duxson et al., 2005; Lloyd et al., 2009a; Steveson et Sagoe-Crentsil, 2005).

1.3.3.3 *Carbonates alcalins*

Les carbonates alcalins, plus rarement utilisés, se présentent sous la forme M_2CO_3 , où M se réfère à un métal alcalin. Le carbonate alcalin le plus étudié pour une utilisation d'activateur est le carbonate de sodium. Ces alcalins peuvent être produits de deux façons, par extraction minière ou alors par le procédé de Solvay (Steinhauser, 2008). Les carbonates de sodium sont les plus utilisés comme alternative économique et écologique par rapport aux autres activateurs, ils présentent une alcalinité nettement plus faible en comparaison des deux autres activateurs. Les carbonates alcalins ont tendance à induire un délai sur la solidification et le développement de résistances mécaniques en comparaison aux hydroxydes ou silicates de sodium (Atiş et al., 2009; Bakharev et al., 1999; Fernández-Jiménez et Puertas, 2001). Mais cela ne veut pas dire qu'il faut abandonner ces activateurs, en effet Sakulich et al., (2010), ont essayé d'incorporer de la chaux dans l'activateur (Na_2CO_3), présentant à 3 jours une résistance supérieure à 40MPa. Ainsi en fonction du type de laitier et de sa composition il convient d'utiliser un activateur

NaOH/Na₂CO₃ ou simplement du Na₂CO₃ (Malolepszy, 1986). Et cette optimisation a réussi à atteindre un développement à court terme de la résistance similaire aux taux du ciment Portland (Collins et Sanjayan, 1998; Collins et Sanjayan 1999). Enfin le gel CASH généré par l'activation de laitiers avec des Na₂CO₃ présente de fort taux de réticulation de la matrice (Fernández-Jiménez et al., 2003). Il a été observé des gains de résistance de compression même après des décennies pour un activateur NaOH/Na₂CO₃ (Xu et al., 2008).

1.3.3.4 Sulfates alcalins

Les sulfates alcalins sont représentés chimiquement par la formule M₂SO₄ où M se réfère toujours à un métal alcalin. L'un des seuls sulfates alcalins adaptés à une utilisation d'activateur est le sulfate de sodium. La production de sulfate de sodium est faite directement par extraction minière ou en tant que coproduit de produits chimiques industriels, ce qui peut être une alternative durable aux autres activateurs. Mais pour cela il est nécessaire que les mélanges réalisés à partir de cet activateur atteignent des résistances comparables au ciment Portland. Peu d'études rapportent une utilisation des sulfates en tant qu'activateur pour la préparation de matériaux activés par alcalins (Izquierdo et al., 2009; Querol et al., 2007). Un résumé de la qualité des combinaisons précurseurs et activateurs est proposé dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Résumé de la qualité des combinaisons précurseurs et activateurs (Faris et al., 2017).

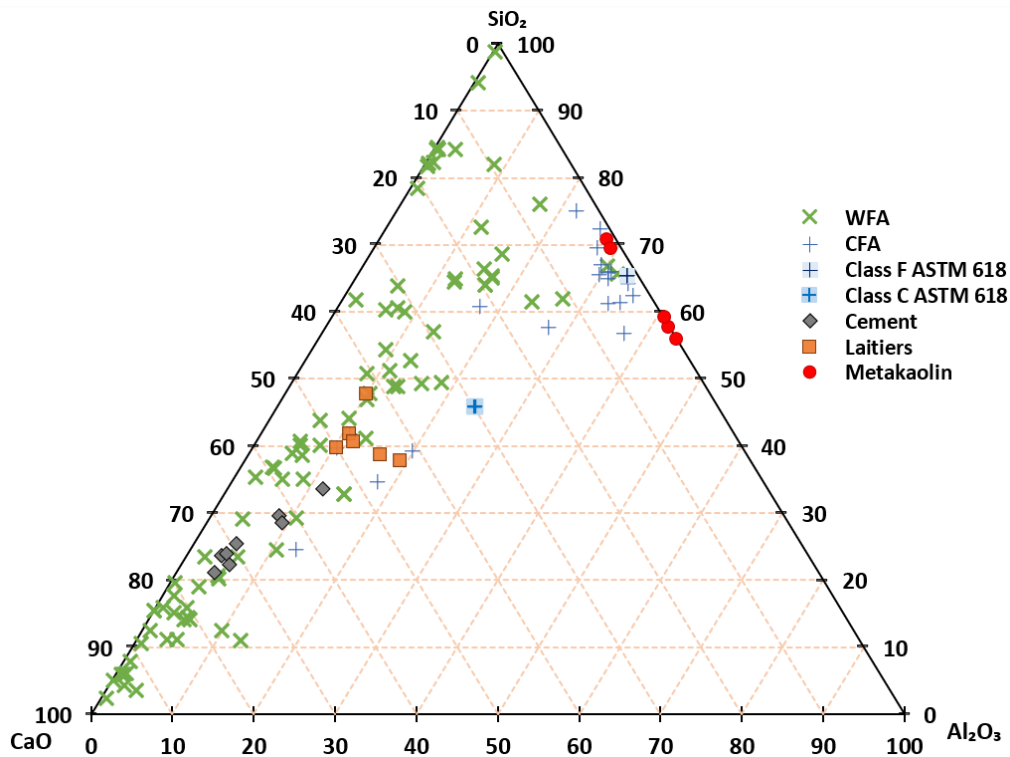
Precurseurs	Hydroxydes (MOH)	Silicates (M ₂ OSiO ₂)	Carbonates (M ₂ CO ₃)	Sulfates (M ₂ SO ₄)
Laitiers de haut-fourneau	Acceptable	Excellente	Bonne	Acceptable
Cendres volantes	Excellente	Excellente	Acceptable (avec addition de clinker)	Pauvre (avec addition de clinker)
Métakaolins	Acceptable	Excellente	Pauvre	Acceptable (seulement avec addition de clinker)
Pouzzolanes naturelles et cendres volcaniques	Excellent/Acceptable	Excellente		
Aluminosilicates	Acceptable	Acceptable	Acceptable (avec addition de clinker)	Acceptable (avec addition de clinker)
Scories d'acier, de phosphore, de nickel ferreux		Excellente		
Cendres de foyer d'incinération d'OMR		Acceptable		

Selon Awoyera et Adesina, (2019), il est parfois recommandé de combiner plusieurs alcalins pour activer un matériau, comme pour le cas de la kaolinite, où l'activation est assurée par une combinaison d'hydroxydes alcalins et de carbonates alcalins. En effet, les mélanges d'activateurs les plus utilisés sont NaOH+Na₂SiO₃ et KOH+K₂SiO₃ (Ferdous et al., 2013),

l'intérêt de mélanger ces activateurs étant d'augmenter les résistances à la compression (Fernández-Jiménez et Palomo, 2005b). En effet cela permet d'augmenter les ratios Si/Al et Na/Al, favorisant la formation de gel NASH participant à la résistance mécanique.

1.3.4 Les précurseurs

Un large éventail de produits naturels ou coproduits de l'industrie peut être utilisé comme composant des matériaux activés par des alcalins : métakaolins, pouzzolanes, cendres de charbon ou biomasse, mâchefers, laitiers de haut-fourneau, ils sont présentés à la Figure 10. Dans tous les précurseurs existants il est usuel de les séparer en fonction de leur teneur en calcium, car les produits de réaction ne sont pas les mêmes. C'est pourquoi les précurseurs sont divisés souvent en deux catégories : les précurseurs à forte et à faible teneur en calcium



Note : Les cendres volantes de biomasse (WFA) sont en vert, les cendres volantes de charbon (CFA) sont en bleu avec les normes ASTM 618 (2022), certains ciments en noir, les laitiers en orange et enfin les métakaolins en rouge.

Figure 10 : Diagramme ternaire synthétisant les compositions des précurseurs de la bibliographie.

1.3.4.1 Précurseurs à forte teneur en calcium

L'étude des matériaux activés par des alcalins utilisant des précurseurs riches en calcium a été abordée depuis des décennies (Kuehl, 1908; Purdon, 1940). Les matériaux présentant de fortes concentrations en calcium produisent des hydrates aluminosilicatés de calcium. Généralement les laitiers sont utilisés comme précurseurs de ces réactions. Pour classifier les laitiers non ferreux en fonction de leur qualité, Shi et al., (2003) propose l'utilisation de l'équation suivante :

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{FeO}}{\text{SiO}_2 + \frac{1}{2}\text{FeO}} \quad [2]$$

K correspond à l'aptitude du laitier à être activé par des alcalins ; lorsque que K atteint de plus grandes valeurs, le matériau est plus apte à être activé.

Selon Nigri (2018), un laitier granulé doit avoir une composition d'au moins deux tiers de la masse de la somme (CaO, MgO, SiO₂) et le rapport suivant doit être inférieur à 1, équation 3.

$$\frac{(\text{CaO} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2)} < 1 \quad [3]$$

Les activateurs généralement utilisés pour l'activation d'un laitier sont les hydroxydes de sodium, les silicates de sodium, les sulfates de sodium et les carbonates de sodium, comme montré au Tableau 4. De plus, le pH du précurseur a une influence sur la résistance à la compression. Le type de laitier à favoriser pour obtenir d'importantes résistance en compression avec l'activation alcaline est relatif aux laitiers basiques (Wang et al., 1994). Les précurseurs riches en calcium sont à préconiser pour l'activation alcaline, mais ce point de vue nécessite encore des recherches. Les cendres de foyer de charbon de classe C, peuvent présenter une composition minéralogique chimique similaire aux laitiers, mais il est important de noter que la présence de métaux lourds peut être un problème pour l'application des MAA dans le domaine de la construction.

1.3.4.2 Précurseurs à faible teneur en calcium

Les précurseurs à faible teneur en calcium étudiés sont les métakaolins. Il est également possible de retrouver de l'activation alcaline sur des cendres volantes de charbon siliceuse, mais la teneur en polluants engendre des résistances mécaniques plus faibles que les résistances obtenues avec l'activation de métakaolins. La structure des liants produite avec des précurseurs

faiblement concentrés en calcium, présente des degrés de réticulation élevés et une matrice désordonnée. Ces matrices ont été comparées aux zéolithes hydrothermales, car elles présentent des structures de gels similaires (Provis et al., 2005). La structure reste relativement similaire aux autres MAA : une coordination de tétraèdres de Si et Al. Il est possible de considérer des précurseurs à faible teneur en calcium activé comme les géopolymères. Ce terme de géopolymère a été introduit par Davidovits dans les années 1970, puis la structure a été nommée « polysialates » (Duxson et al., 2007a). Généralement cette nomenclature s'applique à une grande variété de matériaux activés par des alcalins en particulier des systèmes à faible teneur en calcium ou sans calcium (type cendres volantes). Le ratio Si/Al joue un rôle déterminant pour les caractéristiques physiques des produits de réaction. D'après Provis et Jannie, (2014), il convient de maintenir le ratio Si/Al entre 1 et 5 pour obtenir des caractéristiques de résistances chimiques et mécaniques cohérentes avec des applications dans le domaine de la construction.

1.3.4.3 Cendres de biomasse

L'utilisation de cendres de bois de foyer en tant que précurseur donne des résultats encourageants pour leur valorisation en MAA (Silva et al., 2021). La quantité d'aluminium est reconnue comme étant l'élément permettant la formation de gel réticulé formant une matrice aluminosilicatée stable. Dans le cas où la quantité d'aluminium ne serait pas suffisante il est possible d'atteindre des caractéristiques mécaniques satisfaisantes, mais la stabilité de la matrice très limitée (Fernández-Jimenez et al., 2006; Fernández-Jiménez et al., 2006a, 2006b). Si la quantité d'aluminium n'est pas suffisante pour obtenir de fortes résistances à la compression, pour cela la finesse des particules et la présence d'autres contaminants chimiques (par exemple des sulfates ou chlorides) est à prendre en compte. L'importance de la quantité de calcium dans les cendres est toujours en discussion. Plusieurs études présentent des développements de résistance mécanique avec de hautes teneurs en Ca et d'autres avec de très faible quantité de Ca (Diaz et al., 2010; Diaz et Allouche, 2010; Diaz-Loya et al., 2011; Duxson et Provis, 2008; Keyte, 2008, 2009; Lloyd et al., 2010; Winnefeld et al., 2010). Ceci dépend de la chimie des cendres de bois, leur composition variable induit la nécessité de considérer ces cendres à l'échelle du gisement plutôt qu'à leur nature. La Figure 10 propose une représentation de la composition de différentes cendres de biomasse, où l'aspect diversifié de ces matériaux est incontestable. D'après Abdulkareem et al., (2019), l'insuffisance en SiO_2 et Al_2O_3 de certaines cendres de biomasse ne permet pas de faire un matériau activé par des alcalins purs à

partir de cendres de biomasse, néanmoins sa forte concentration en CaOH permet la prise des gels CASH et CSH. En effet, la composition en oxydes de CaO, K₂O, MgO est proche de 82%, pour les cendres de biomasse, en comparaison des cendres volantes (charbon) qui ont une composition combinée de Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ de 74.56%. Il serait donc possible de mélanger un ou plusieurs autres coproduits (riches SiO₂ et ou Al₂O₃) pour en faire un mélange optimal. Les cendres de fibres de palmier à huile semblent être un bon précurseur en substitution des laitiers pour l'activation alcaline (Islam et al., 2015; Kabir et al., 2017; Lim et al., 2018).

L'utilisation de cendres volantes de biomasse joue un rôle important sur la mise en œuvre du matériau. En effet les cendres volantes de biomasse consomment beaucoup d'eau à cause de leur microporosité. En outre, la forme des grains de cendres de bois est davantage anguleuse, avec une plus grande porosité comparée aux cendres volantes de charbon. Ces cendres présentent une plus grande surface spécifique que les cendres volantes de charbon qui sont plutôt sphériques. D'après Abdulkareem et al., (2019), la formation de gel CSH est favorisée lorsque que les cendres volantes de bois présentant de hautes concentrations en portlandite, sont mélangées à un activateur alcalin. L'activation alcaline de cendres avec de fortes concentrations en calcium (24%CaO) a été testée par Rajamma et al., (2012). L'étude a porté sur des cendres pures activées, et sur un mélange de métakaolins avec des cendres volantes de différentes origines organiques, activées par un mélange de NaOH et Na₂SiO₃ avec un ratio de 0,5 à 2,5. Candamano et al., (2017) ont comparé le remplacement de métakaolin par des cendres de biomasse forestière à des taux de 10%, 20%, 30% du précurseur. L'activateur utilisé est NaOH+Na₂SiO₃ avec un rapport activateur/précurseur de 0,53 et un ratio sable/précurseur de 2,8. Le mélange contenant 30% de cendres de biomasse dans le mélange de précurseurs présente une résistance à la compression supérieure à 35 MPa. On retrouve des résultats encourageants avec des mélanges de différentes cendres avec des laitiers. Cheah et al., (2017) ont cherché à réaliser un MAA riche en calcium avec comme précurseur des cendres de bois, des cendres volantes de charbon et des laitiers avec un ratio laitiers/cendres de bois de 80/20.

L'utilisation de cendres de biomasse en tant que précurseur de matériaux activés par des alcalins est une tâche complexe. En effet l'aspect très variable de la composition des cendres en fonction des gisements nécessite un ajustement des protocoles pour chaque type de gisement. La bibliographie rapporte sur de nombreux mélanges de précurseurs pour obtenir des résistances mécaniques satisfaisantes.

1.3.5 Produits de réaction

Les produits de réaction sont fonction des caractéristiques chimiques des précurseurs et des activateurs. Les principaux éléments influant directement la réaction de l'activation alcaline du mélange sont les ratios molaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En effet, ces éléments sont des composants élémentaires des matrices présentes dans les matériaux activés par des alcalins. Dans le cas du ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, il joue un rôle pour l'orientation de type de gels au sein de la matrice. L'augmentation du ratio Ca/Si tout en ne dépassant pas une valeur de 5, engendre de meilleurs résistances à la compression (Silva et al., 2021). Le ratio liquide sur solide est noté E/B, où B est la somme de la masse sèche du précurseur (P) et de l'activateur (A). Le Tableau 5 synthétise les ratios molaires issus de la littérature pour favoriser une activation alcaline.

Tableau 5 : Ratios molaires recommandés pour obtenir les conditions nécessaires à l'activation alcaline

1	$<\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3<$	9
1,25	$<\text{SiO}_2/\text{CaO}<$	90
0,25	$<\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}<$	50
0,2	$<\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2<$	2
1	$<\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3<$	2
0,3	$< \text{E/B} <$	0,5

Les conditions de cure sont également un facteur important. Les travaux de Luukkonen et al., (2018) permettent de constater une large gamme de température de cure étudiée avec une humidité relative généralement maintenue à des taux élevés. Ce fait est en accord avec les préconisations de Collins et Sanjayan, (2001), où il est proposé de filmer les échantillons ou de procéder à une cure dans un bain d'eau. Les travaux de Firdous et Stephan, (2019) propose la comparaison entre le module de la silice ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$) et le degré de réaction de la matrice. Il semble avoir une relation linéaire entre le degré de réaction et le module de la silice, avec une réaction favorisée pour de faibles valeurs de ce module. Le type de produits de réaction de l'activation alcaline est fonction de la chimie du précurseur et des activateurs utilisés (Chen et Brouwers, 2007; Myers et al., 2013; Puertas et al., 2011, 2000; Richardson, 2004; Richardson

et al., 1994). Selon Garcia-Lodeiro et al., (2015b), les produits formés grâce aux solutions alcalines sont les suivants :

- Pour des matériaux riches en silice et calcium ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$), le produit principal de la réaction est le gel CASH décrit par le système suivant : $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans le cas d'un précurseur riche en Ca le principal produit de réaction est le gel CASH (Brough et Atkinson, 2002; Escalante-García et al., 2003; Fernández-Jiménez et al., 2003; Huanhai et al., 1993; Myers et al., 2013; Richardson, 1999; Richardson et Groves, 1992). Le gel CASH précipite où la solution alcaline est présente, c'est-à-dire dans les porosités inter-particulaires. La présence d'alumines peut amener le gel CSH vers la formation de gel CASH. Il a été rapporté que la présence de Ca et Mg entraîne l'accélération du temps de réaction et plus de sites de nucléation. Une forte concentration en Ca permettrait également d'augmenter le temps de dissolution des aluminosilicates (Lee et Van Deventer, 2002; Puligilla et Mondal, 2013). D'autres produits apparaissent lors de la formation, comme des aluminates de calcium hydratés contenant de la silice (Chen et Brouwers, 2007; Lothenbach et Gruskovnjak, 2007), des hydrotalcites et zéolites (garronite et gismondine) (Bernal et al., 2011; Bernal et al., 2010; Zhang et al., 2008b). Il est possible d'observer des variantes du gel CASH ou des Na^{2+} se substituent aux Ca^{2+} créant ainsi un gel type C(N)ASH, et ce, avec des activateurs silicates et hydroxydes (Haha et al., 2011). Le type de phase secondaire peut s'apparenter aux aluminates siliceux et de calcium et/ou aux hydrotalcites (Rajaokarivony-Andriambololona et al., 1990; Richardson et al., 1994; Roy et al., 1992; Schilling et al., 1994; Song et al., 2000; Wang et Scrivener, 1995). Il est important de retenir que la concentration en Al et Mg du précurseur conditionne la formation des phases secondaires. Enfin, mis à part l'identification de certaines phases, zéolithes, hydrotalcites et AFm, la chimie et le processus de formation des phases secondaires ne sont pas encore tout à fait compris aujourd'hui (Provis and Jannie, 2014).
- Pour des matériaux pauvres en calcium, comme les métakaolins et cendres volantes de type F (ASTM 618, 2022), la réaction principale forme un hydrate aluminosilicaté alcalin nommé NASH décrit par le système suivant : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. On retrouve les cristallites formées avec des métakaolins activés avec NaOH, ayant des formes feldspathoïdes et des formes zéolitiques (ratio Si/Al ≈ 1) (Myers et al., 2013; Rowles et O'Connor, 2003; Zhang et al., 2009). Les produits de réaction ont tendance à être des

tectosilicates composés de chabazite-Na, faujasite (zéolithes) et d'autres tectosilicates contenant davantage d'aluminium comme les sodalites ou les cancrinites (Criado et al., 2007a; Oh et al., 2010; Rees et al., 2007). L'utilisation de potassium en substitution du sodium dans l'activateur permet la formation d'hydrates similaires aux CASH, nommés KASH et décrits par le système suivant : $K_2O \text{ Al}_2O_3SiO_2H_2O$. Dans le cas de mélanges de différentes matières pour former un précurseur, il est possible de conditionner le type de produits de réaction, présenté à la Figure 11.

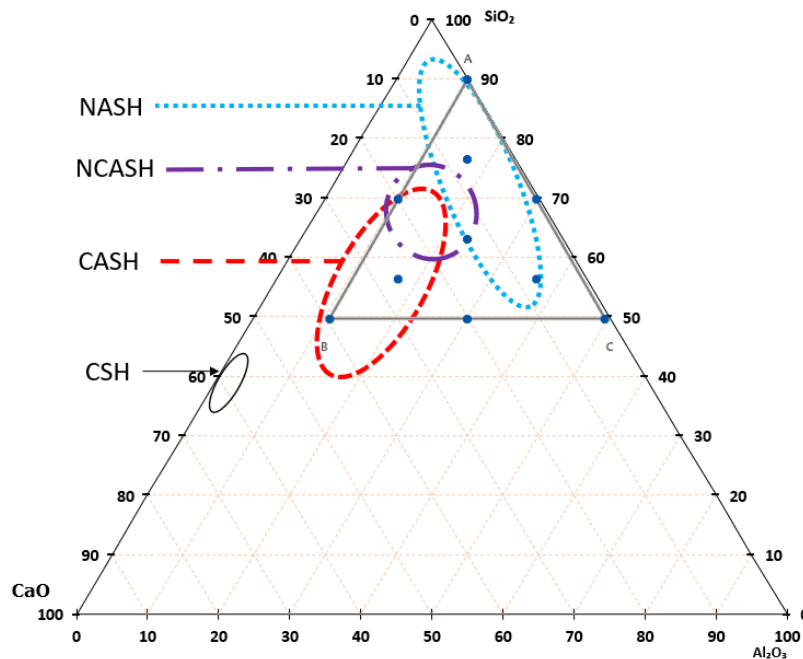


Figure 11 : Positionnement d'un simplex lattice augmenté de degré 2, dans le diagramme ternaire $SiO_2-Al_2O_3-CaO$.

L'activation alcaline permet la formation d'un réseau amorphe de gels NASH (gel d'aluminosilicates de sodium hydratés ; Ismail et al., 2014), CASH (gel d'aluminosilicates de calcium hydraté ; Rashad, 2013) et CSH (Puertas et al., 2000). Ces gels ont la faculté de réduire la perméabilité et d'augmenter la durabilité, ainsi que la résistance aux attaques acides (Agrela et al., 2019). La cohabitation des différents gels produits lors de l'activation alcaline est possible au sein d'une matrice est décrit par (Ismail et al., 2014).

- L'étude de la formation des gels produits lors de l'activation alcaline est un axe clef de l'amélioration des matrices activées par des alcalins. La Figure 11 présente une proposition de mélanges à viser pour réaliser un simplex permettant une meilleure

compréhension des comportements mécaniques et/ou d'immobilisation d'éléments polluants de chaque zone ce diagramme.

1.3.6 Conclusion sur les matériaux activés par des alcalins

La recherche autour de l'activation alcaline est dirigée par différents aspects techniques, environnementaux et économiques. Aujourd'hui on dispose d'une base de connaissance sur l'activation, et des analogies avec le produit de réaction d'anciens liants, cela permet d'être optimiste sur la durabilité des matériaux activés par des alcalins. Ces matrices peuvent être une voie d'immobilisation de certains polluants présents dans les précurseurs. L'utilisation de cendres volantes de bois en tant que précurseur n'est pas aussi simple malgré les résultats prometteurs de la littérature. En conclusion, la variation naturelle de leur composition nécessite une caractérisation chimique pour déterminer le mécanisme à implémenter pour leur solidification. L'activation alcaline de cendres de biomasse est un axe d'étude à privilégier, mais leur composition très variable engendre de forte variation dans les résistances mécaniques atteintes. C'est pourquoi dans nos travaux, il est envisagé de procéder à plusieurs campagnes expérimentales, permettant de mettre en évidence les différences de réactivité entre les cendres, mais aussi le gain de résistance en compression entre les matériaux activés ou non. Afin d'obtenir des caractéristiques mécaniques performantes, il semble impératif de modifier la composition du précurseur pour la rapprocher d'une zone du diagramme ternaire (SiO_2 , CaO , Al_2O_3), plus adéquate pour former un gel. Ainsi, il est envisageable de mélanger différents matériaux aluminosilicatés ayant une carence en un élément (Si, Al ou Ca) pour viser la composition d'un gel spécifique afin de profiter de ses caractéristiques mécaniques une fois le gel polymérisé.

1.4 Conclusion du chapitre

Les travaux rapportés dans ce chapitre traitent des techniques de solidification/stabilisation potentiellement applicables aux OMR. Ce chapitre bibliographique permet de tirer plusieurs conclusions. L'utilisation de coproduits comme les cendres de biomasse dans une matrice liante est une voie de valorisation investiguée. Ces matériaux présentent des propriétés pouzzolaniques, et certaines cendres ont une composition en aluminium, en silice et en calcium comparable aux liants hydrauliques. L'utilisation de cendres de biomasse en tant que précurseur principal d'un matériau activé par des alcalins pourrait permettre de minimiser grandement les impact CO_2 des matériaux activé par des alcalins. Néanmoins ces coproduits de la combustion de biomasse présentent des variations fortes dans leur composition élémentaire, ce qui risque de limiter les gisements viables pour cette utilisation.

Nous avons aussi présenté les voies de traitement actuelles des OMR. Les techniques de traitement par solidification/stabilisation des OMR sont peu ou prou évoquées. L'étude de cette technique avec des liants bas carbone est innovante. Néanmoins il est important de relever que les OMR, essentiellement constituées de matières organiques risquent fortement de jouer un rôle de retardateur de prise sur la cinétique des liants. L'utilisation de cendres volantes de bois en tant que précurseur n'est pas aussi simple malgré les résultats prometteurs de la littérature. La variation naturelle de leur composition nécessite une caractérisation chimique pour déterminer le mécanisme à implémenter pour leur solidification. Il existe un large panel de liants pouvant être utilisés dans la liaison de ces matériaux. L'un des plus utilisés et étudiés est le ciment Portland, qui sera à limiter dans nos travaux pour garder un impact carbone faible. La valorisation de laitiers peut permettre d'améliorer les coûts environnementaux des matériaux finaux, en valorisant un coproduit qui améliore les caractéristiques mécaniques du liant final. La variabilité de la composition des OMR sera amenée à évoluer dans le temps et intrinsèquement c'est pourquoi il sera nécessaire de vérifier la tolérance des liants retenus, face aux variations de composition des déchets.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et matériaux

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les techniques d'analyse puis les matériaux utilisés dans le cadre des travaux de thèse. Ce travail s'intéressant à la solidification / stabilisation des ordures ménagères résiduelles, il est nécessaire de procéder à la caractérisation des propriétés physiques, chimiques et environnementales des OMR. Ces résultats permettent d'établir une base de données sur le gisement que représente les OMR. Quant à la solidification / stabilisation proprement dite, la possibilité d'inclure des cendres de biomasse à un liant bas carbone est envisagée. Pour cela, plusieurs mélanges ont été réalisés. Les paramètres retenus pour l'étude des mélanges sont : la teneur en eau, le type d'activateur et la quantité d'activateur. Enfin, les interactions liant/déchet ont été étudiées du jeune âge (prise) au durcissement (résistance) sur des mortiers et pâtes liantes. L'ensemble des essais sur mortiers est conforme à la norme Afnor 196-1 (2016). L'adaptation de protocoles normés a été faite pour certains mélanges envisagés.

2.2 Techniques d'analyse expérimentales

L'analyse de la composition des échantillons d'OMR, s'est appuyée sur les méthodologies de caractérisation préconisées par Castaldi et al., (2020). La caractérisation des matériaux contribuant aux matrices liantes, a été menée selon les techniques conventionnelles.

2.2.1 Granulométrie

La granulométrie par définition, est l'étude de la distribution de la taille de particules d'un matériau granulaire (poudre, sable, sol...). Pour nos travaux, elle a porté sur les matériaux constituant les mélanges envisagés : moutures de déchets, liants, coproduits et sable. La distribution de la taille des particules est un aspect fondamental pour tendre à une bonne compacité du matériau final. La granulométrie a été caractérisée selon deux méthodes, soit le tamisage en colonne sèche, soit la granulométrie laser. Le choix de l'utilisation de la granulométrie laser se justifie sur des moutures de déchets très fines pour lesquelles l'utilisation d'une colonne de tamis en voie sèche ne permet pas d'avoir une bonne résolution sur la fraction fine. La préparation de la matière est semblable pour les deux techniques. La matière est d'abord séchée, puis broyée.

2.2.1.1 Granulométrie en colonne sèche

Ce type de granulométrie est utilisé pour des échantillons présentant une étendue granulaire supérieure à 3mm, cette taille étant la limite de détection des granulomètres laser. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser une colonne de tamis ainsi que le socle de vibration. Le modèle AS

300 de la marque Retsch a été utilisé. La colonne de tamis est établie, selon la norme Afnor, NF ISO 3310-1 (2019). L'amplitude et le temps de tamisage sont à ajuster en fonction de la masse de la matière étudiée. L'opération de tamisage est réalisée en voie sèche. Les tamis sont empilés par ordre croissant de la taille de mailles des tamis. La matière est versée dans le tamis supérieur puis la colonne est fermée hermétiquement. La base de la colonne repose sur un socle vibrant avec une amplitude contrôlée.

2.2.1.2 Granulométrie laser

Trois différents granulomètres laser ont été utilisés pour caractériser les matières en voie humide en milieu aqueux. Le diamètre maximal mesuré par ces appareils est de 3mm. Le premier granulomètre laser utilisé pour les matières étudiées est le LS 13320 de Beckman du laboratoire de Morphodynamique Continentale et Côtière (M2C) à Caen, comme montré à la Figure 12A. Le second est un Malvern Mastersizer avec un module liquide hydro 2000MU de l'unité Transformation et Agro-ressources (UT&A) de l'Institut Polytechnique UniLaSalle (ULS) à Rouen, voir Figure 12B. Enfin, le troisième granulomètre laser utiliser est un Mastersizer 3000 fourni par Malvern Panalytical, situé au laboratoire de recherche et développement de l'entreprise Néolithe à Chalonnnes-sur-loire, voir Figure 12C.

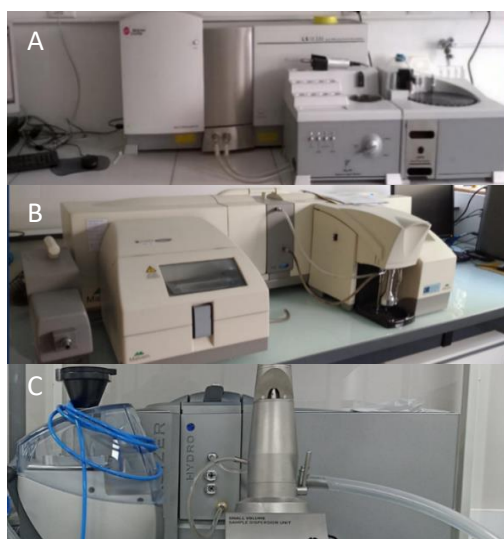


Figure 12 : Granulomètres laser: (A) Beckman LS13320; (B) Malvern mastersizer Hydro 2000MU; (C) Malvern mastersizer Hydro3000.

Pour ces analyses les moutures ont été immergées dans l'eau pour pouvoir utiliser le module hydraulique des granulomètres. La quantité de poudre pour l'immersion est fonction du niveau de saturation du liquide par rapport au capteur de chaque dispositif. Dans cette technique la diffusion résulte de la diffraction, réfraction et réflexion de la lumière. Ce principe s'applique

à une particule sphérique car il est basé sur le modèle mathématique de Mie, issu des équations de Maxwell, et du modèle de Fraunhofer où la particule est considérée en disque plat (Brunaud, 2016; Cyr and Tagnit-Hamou, 2001). Il est important de noter que les particules des moutures étudiées ne correspondent pas à des particules sphériques. Il est donc nécessaire de prendre en compte ce paramètre pour l'interprétation des résultats. Malgré cette précaution, il convient d'étudier les moutures avec ces techniques d'analyse afin d'obtenir une bonne définition de la granulométrie pour les fractions fines.

2.2.2 *pH mètre*

Les mesures de pH ont été obtenues avec un Titroline KF de marque SCHOTT, présenté à la Figure 13.



Figure 13 : pHmètre Titroline, de marque SHOTT.

Ce titrateur est équipé d'un système de pompes afin de permettre une titration automatique, d'une sonde pH et d'un écran d'affichage. L'étalonnage est réalisé en 2 points grâce à deux solutions tampons de pH 7 et 10. Dans nos travaux, seule la sonde pH a été utilisée pour mesurer le pH des solutions. Le pH est un facteur important pour l'utilisation et la mise au point de liants activés avec des alcalins. Il convient donc de suivre le pH des moutures pour pouvoir mieux appréhender les interactions chimiques lors de la solidification / stabilisation. Les solutions testées dans le cadre de ces travaux concernent les déchets (différents types de FOR et lixivats), et les premiers essais d'activation des cendres de biomasse.

2.2.3 *Essai à l'aiguille de Vicat*

L'essai à l'aiguille de Vicat a pour objectif de définir le temps de début, et de fin de prise des matrices liantes. Le dispositif de cet essai est détaillé par la norme Afnor NF EN 196-3 (2017). L'essai consiste à confectionner une pâte cimentaire, à la texture normalisée et de suivre l'évolution de l'enfoncement de l'aiguille de début de prise au cours du temps. L'aiguille de début de prise est lâchée au contact de la pâte. Le temps de début de prise est le temps écoulé

entre l'hydratation du liant et le moment où la distance entre la plaque de base et l'aiguille est de 6 ± 3 mm. Pour déterminer le temps de fin de prise il convient de retourner le cylindre d'essai puis d'y laisser chuter l'aiguille de fin de prise. La fin de prise est établie lorsque que l'aiguille de fin de prise marque un enfoncement inférieur à 0,5 mm.

2.2.4 Calorimétrie

L'objectif de cet essai est de caractériser les réactions d'hydratation. L'hydratation est une réaction exothermique qui peut être suivie en enregistrant la libération d'énergie thermique au cours du temps. Cet essai est destiné à l'étude de l'impact de l'ajout de matière organique sur l'hydratation des liants hydrauliques. Dans le cadre de nos travaux, les essais sont menés sur une période de 7 jours, avec le I-Cal Ultra de Calmetrix, présenté dans la Figure 14.



Figure 14 : Calorimètre isotherme, I-Cal Ultra Isothermal Calorimeter

L'évolution de la chaleur émise lors de l'hydratation est comparée à la chaleur émise par un échantillon de référence. Un calorimètre isotherme, fonctionne avec une conduction de chaleur isotherme. A la différence de la plupart des calorimètres, qui sont semi-adiabatiques (comme le caisson de Langavant), les calorimètres isothermes sont constitués d'un dissipateur thermique à température constante. Ce processus permet de ne pas cumuler la chaleur libérée lors du processus d'hydratation des liants. L'appareil fonctionne de la façon suivante : la chaleur libérée lors de l'hydratation de l'échantillon passe à travers un capteur, puis atteint le dissipateur thermique. Ce dissipateur a pour fonction d'évacuer la chaleur de l'hydratation pour que l'échantillon reste à température constante (isotherme). La calibration de l'appareil est réalisée avec le CEMI pris comme référence prévue à cet effet, pendant une semaine.

Dans nos travaux, la méthode du mélange externe est utilisée. Ceci consiste à préparer un mélange de ciment à l'extérieur du calorimètre. Les quantités de pâte pure à introduire dans le calorimètre doivent être comprises entre 3 et 15 g pour maintenir un signal suffisant pour être apprécié vers la fin de l'essai. La norme Afnor NF EN 196-11, (2018) recommande de mélanger vigoureusement à la main le mélange pendant 2 min. Il convient d'introduire le mélange dans le calorimètre dans un temps inférieur à 4 min. Le mélange est généralement constitué de 50g de ciment et de 20g d'eau. Il a été nécessaire d'adapter le mode opératoire régi par la norme Afnor NF EN 196-11, (2018), pour y inclure des déchets. La masse de liant y est constante avec l'inclusion et l'hydratation de déchet variable. La relation permettant d'obtenir la chaleur produite lors de l'essai est précisée par l'équation 4.

$$Q = I^2 R_H \Delta t \quad [4]$$

dans laquelle Q est la chaleur produite (J), I est coefficient d'étalonnage (A), R_H est la résistance des réchauffeurs d'étalonnage (Ω), Δt est la durée de l'étalonnage (s). Les mélanges testés dans ces travaux sont des mélanges de pâtes liantes auxquelles nous avons ajouté des déchets.

2.2.5 Perte au feu

Les essais de perte au feu ont été établis selon la norme Afnor NF EN 15935, (2021b). L'essai consiste à placer dans un creuset une prise d'essai de 0.5 à 5g $\pm 0,001$ g. La norme spécifie que pour les échantillons de nature fortement organique le creuset doit être placé dans le four froid et puis, procéder à une chauffe lente à $250^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ pendant une durée de 50 minutes et enfin augmenter la température du four à $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ pendant une durée de 1 heure. Pour les cendres étudiées, les creusets ont été placés dans un four à moufle pendant 6h à une température de $500^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$.

La perte au feu de la matière sèche de l'échantillon solide est calculée de la façon suivante :

$$W_{loi} = \frac{m_c - m_b}{m_c - m_a} \times 100 \quad [5]$$

avec W_{loi} , perte au feu (%); m_a , la masse du creuset vide (g); m_b , la masse du creuset contenant l'échantillon calciné (g); m_c , la masse du creuset contenant l'échantillon sec (g). Le résidu de combustion de la matière sèche est exprimé avec l'équation suivante :

$$W_R = 100 - W_{loi} \quad [6]$$

dont W_{loi} est la perte au feu (%) et W_R le résidu de la calcination (%).

2.2.6 Mesures de l'absorption d'eau et de la teneur en eau

La détermination de l'absorption de l'eau par des poudres est généralement différente des méthodes classiquement utilisées pour les granulats. Pour déterminer l'absorption en eau des poudres plusieurs méthodes existent. L'une d'elle a été développée par Mechling et al. (2003), proposant une méthode de mesure de l'absorption des poudres.

2.2.6.1 Perte à la dessiccation

La teneur en eau des échantillons a été mesurée grâce à l'utilisation d'une balance chauffante. Le principe de cet essai, est de chauffer un échantillon jusqu'à évaporation de l'eau. Une thermobalance, Kern DBS60-3, a été utilisée à 120°C, jusqu'à stabilisation de la masse atteinte quand $\Delta M < 0,05\text{g}$. Une fois l'analyse terminée, l'appareil donne la teneur en eau de l'échantillon en pourcentage, le calcul de la perte à la dessiccation est précisée d'après la relation suivante :

$$W_d = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad [7]$$

avec W_d , la perte à la dessiccation (%) ; m_i est la masse initiale (g) et m_f la masse finale (g).

L'eau contenue dans le déchet peut être modélisée en deux catégories, avec l'eau libre ou faiblement liée, et l'eau contenue dans la matière sèche qui peut être associée à de l'eau liée. La quantification de l'eau « libre », est réalisée à l'aide d'un séchage à 70°C et l'eau liée est mesurée à une température de 120°C. Cette dernière nécessitant une température plus élevée pour s'évaporer est très probablement absorbée plus profondément dans les tissus organiques. Le traitement chimique de la matière organique, par une base forte, peut engendrer une dégradation des tissus, et donc diminuer la capacité de la matière à lier plus profondément l'eau.

2.2.6.2 Adsorption en vapeur d'eau

Nous avons opté pour la méthode de sorption dynamique de vapeur (Dynamic Vapour Sorption, DVS), pour déterminer l'adsorption en eau des poudres. L'essai DVS permet d'obtenir les courbes de sorption et désorption. Le principe de cet essai est de mesurer l'évolution de la masse en réponse à l'exposition d'un échantillon à différentes atmosphères, ayant différentes humidités relatives. L'essai DVS consiste à établir un flux de gaz dont la teneur en vapeur est contrôlée dans une chambre à température régulée, l'échantillon est pesé toutes les 10 minutes

par une microbalance. Dans les essais menés dans ces travaux, la variation de l'humidité relative s'effectue par une phase d'augmentation puis de stabilisation et de diminution. Les différents seuils de l'essai sont fixés à 0, puis à 35, 50, 75, 85 et 92% d'humidité relative, ils sont identiques lors de la phase d'augmentation et de diminution. Avant de changer de condition d'humidité, les données doivent présenter une constance entre les mesures, avec un écart inférieur à 0.01%.

2.2.7 Masse volumique

La masse volumique des matières est un paramètre important à prendre en compte pour déterminer la densité du matériau final. On distingue deux types de masse volumique : la masse volumique apparente, comprenant la masse des grains, la masse des pores non accessibles, et la masse volumique absolue, qui est la masse volumique des grains sans la porosité. La masse volumique des grains des poudres a été évaluée sur la matière sèche à l'aide d'un pycnomètre à gaz de type pycnomatic Evo. Le principe de cet essai est de remplacer le volume des pores par du gaz dont la masse volumique est connue. Cet appareil est utilisé avec un gaz inerte : l'argon. Cet appareil procède pour chaque donnée à un cycle de 5 mesures. Les résultats des essais donnent la masse volumique des grains, désignée par ρ_s , exprimée en g/cm³.

2.2.8 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon. Cet échantillon est issu du séchage puis du broyage des déchets étudiés. L'échantillon est exposé à une température contrôlée, avec rampe de température définie, ainsi qu'une atmosphère contrôlée. Il est possible de choisir une atmosphère neutre (Azote, argon ou hélium) ou oxydante (Air, oxygène). L'analyse de variation de masse en fonction de la température témoigne des éléments présents dans l'échantillon. Il est possible de distinguer les pertes de masse liées à la dégradation de composés cellulotiques, des plastiques ou encore des carbonates. L'analyse thermogravimétrique menée sur les cendres de bois et les FOR a été réalisée avec l'appareil TG 209 F1 de marque Netzsch, présente dans la Figure 15. L'intérêt de réaliser cette analyse sur les poudres de déchets est d'identifier les composés dégradés pour retracer la composition du déchet.



Figure 15 : Appareil permettant l'analyse thermogravimétrique

2.2.9 Activité pouzzolanique

Les pouzzolanes sont définies par la norme Afnor, NF P18-513 (2012a). L'activité pouzzolanique est définie par Rocher (1992), comme étant la capacité de ces matériaux de fixer la chaux, en présence d'eau et à température ambiante, pour créer des composés stables présentant des propriétés hydrauliques similaires à celle du ciment. Pour déterminer l'activité pouzzolanique, il s'agit de connaître la quantité de chaux ayant réagi avec le matériau. Pour cela, l'essai Chapelle modifié comme présenté à la Figure 16 est utilisé.

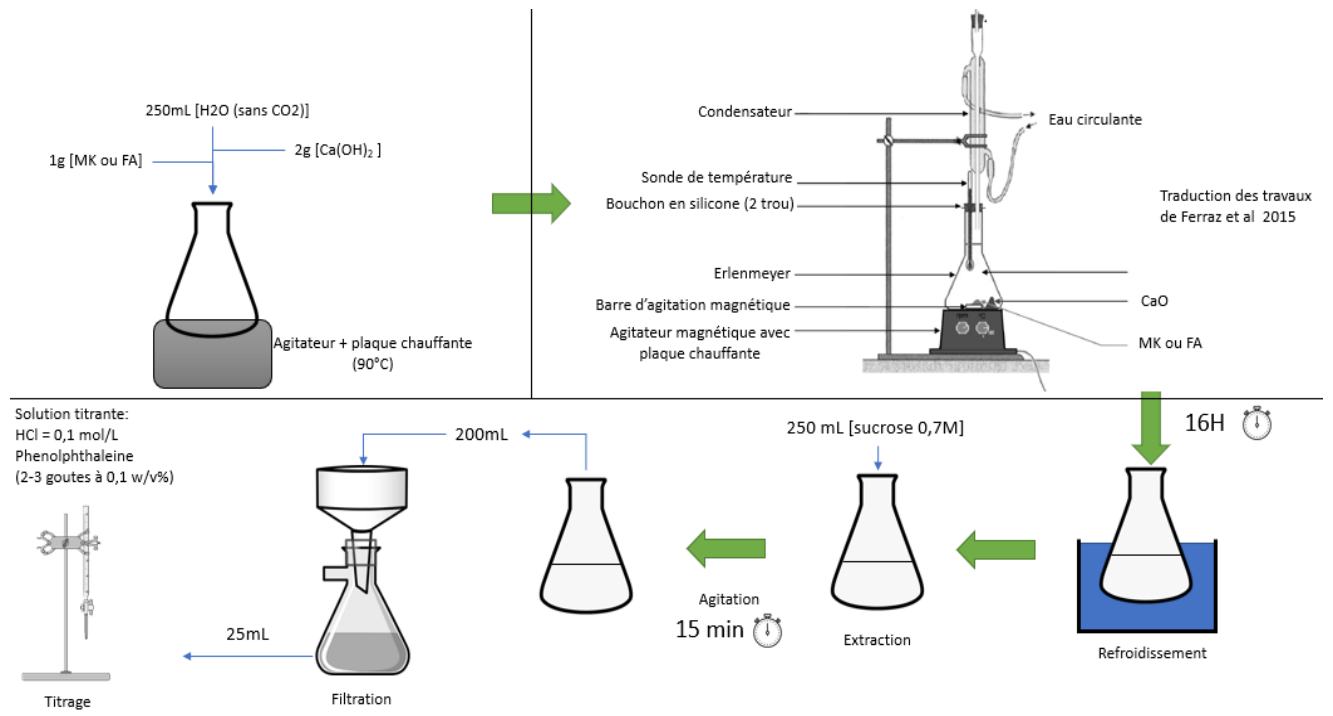


Figure 16: Synoptique du mode opératoire utilisé pour l'essai Chapelle modifié

La titration de l'échantillon se fait selon les réactions suivantes :



L'activité pouzzolanique (AP) est donnée en mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixés par gramme d'échantillon, et s'exprime selon la formule suivante :

$$AP = 2 \frac{v_1 - v_2}{v_1} \frac{74}{56} \times 1000 \quad [9]$$

avec v_1 , le volume d'HCl (0,1N) nécessaire pour titrer 25mL de solution sans l'échantillon (mL) et v_2 le volume d'HCl (0,1N) nécessaire pour titrer 25mL de solution avec l'échantillon (mL).

Il est nécessaire de réaliser un blanc pour effacer le bruit de fond pouvant être généré par une chaux impure. Le blanc doit remplir la condition suivante :

$$v_1 * 56/2 < 1000 \quad [10]$$

La répétabilité de cet essai Chapelle modifié est de 10% pour 1100 mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ d'échantillon, (Ferraz et al., 2015).

2.2.10 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil permettant d'observer la morphologie des moutures à l'échelle du micromètre. Le MEB utilisé est le JEOL JSM-IT100 LA, Figure 17. L'image résulte de l'enregistrement des électrons renvoyés, par la matière après le bombardement de celle-ci par un flux d'électrons. Il est possible de distinguer l'aspect de surface des particules sur les images. La caractérisation morphologique des moutures a été obtenue par imagerie MEB.



Figure 17 : Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Pour compléter la caractérisation élémentaire des moutures, une série d'analyse EDX (spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie) couplé au MEB, a été menée sur les moutures de cendres de bois et d'OMR.

2.2.11 Détermination de la chimie élémentaire et des oxydes par XRF

Cet essai consiste au bombardement de la matière avec des rayons X. En réponse au bombardement la matière émet de l'énergie sous forme de rayonnement. L'objectif de cet essai est de caractériser les oxydes contenus dans les échantillons sous forme de poudres. L'analyse chimique des moutures a été obtenue par l'analyse de la fluorescence à rayon X. Le modèle de l'appareil utilisé pour cette caractérisation est le Nithon XL5 de la marque Thermo Scientific. Des mesures complémentaires ont aussi été réalisées par le laboratoire Analytice, de Strasbourg (67). Les essais d'analyse XRF de ce laboratoire ont été menés sur des perles comme préconisé par la norme Afnor NF EN ISO 12677 (2011).

2.2.12 Caractérisation environnementale

L'objectif de cet essai est de déterminer le taux de contaminants relargués d'un produit et par la suite de l'impact environnemental avec la comparaison des taux observés aux seuils réglementaires régis par le guide SETRA. Les essais réalisés ont été effectués sur des matériaux broyés présentant une granulométrie inférieure à 4 mm conformément à la norme Afnor NF EN 12457-2, (2002a). La caractérisation de l'impact environnemental a été déterminée par l'analyse des lixiviats des différentes moutures, mais aussi des matériaux solidifiés. Ces essais environnementaux présentent des résultats sur la matière sèche comprenant l'indice de pollution du carbone organique total (COT), l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), Polychlorobiphényles (PCBs) et les Composés Volatils. Ces composés ont été mesurés sur la matière brute et exprimés en mg/kg de matière sèche. Dans un second temps une analyse a été menée sur les éluats pour déterminer les teneurs de carbone organique par oxydation (COT), des chlorures, des fluorures, des sulfates, de l'indice phénol et des métaux lourds.

2.2.13 Caractérisation mécanique

Les essais en compression et en flexion sur des éprouvettes prismatiques ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) ont été réalisés en triplicata, par application verticale de la charge jusqu'à la rupture, conformément à la norme Afnor 196-1 (2016). Ces essais ont été menés pour déterminer la résistance mécanique des mélanges durcis. Deux presses ont été utilisées dans ces travaux, la première est une presse hydraulique de type RP 40/40/300 FCC de la société 3R, illustré à la Figure 18a, dont les paramètres des capteurs de compression ont une capacité maximale de 40kN et de 300kN avec taux de chargement de $2,4 \text{ kN.s}^{-1}$, et pour la flexion une montée en charge de $0,5 \text{ kN.s}^{-1}$ pour un capteur de 40kN.



Figure 18 : Essais mécaniques : a) banc d'essai de résistance mécanique, b) dispositif de flexion en 3 points, c) dispositif de compression.

Cette presse permet la mesure de la résistance en flexion en trois points ainsi qu'en compression. L'enregistrement des données de déplacement et de compression n'est pas possible lors de l'essai, seules les valeurs maximales avec cette machine ont été enregistrées.

La seconde presse hydraulique est le modèle AGS-X de Shimadzu équipée d'un capteur de 50kN, avec un taux de déplacement utilisé de 0,5mm/min puis de 2mm/min.

Les essais de flexion, Figure 18b, ont été réalisés avec une distance entre les appuis de 100 mm conformément à la norme Afnor, NF EN 196-1 (2016). Pour les essais réalisés avec la presse hydraulique Shimadzu, la distance entre les points d'appui est de 80 mm. La résistance en flexion est définie par l'équation 11 :

$$Rf = \frac{3.F_{f,max}.L}{2.b.h^2} \quad [11]$$

avec Rf , la résistance à la flexion (MPa), $F_{f,max}$ la charge maximale en flexion avant rupture (N), L la distance entre les points d'appui (mm), h la hauteur de l'éprouvette (mm), et b la largeur de l'éprouvette (mm). Dans le cas des éprouvettes 4*4*16, les dimensions h et b sont égales à 40 mm.

Les essais de compression, Figure 18c, ont été réalisés sur les deux parties du prisme restant après l'essai de flexion. Il est recommandé d'appliquer l'effort de flexion ou de compression sur les faces latérales de l'éprouvette n'ayant subi aucun compactage. La presse présentée à la Figure 18a permet un essai de compression sur ces faces latérales. La détermination de la contrainte de compression est donnée par l'équation suivante :

$$Rc = \frac{F_{c,max}}{b.h} \quad [12]$$

avec Rc , la résistance à la compression (MPa) ; $F_{c,max}$, la charge maximale en compression à la rupture (N), h hauteur de l'éprouvette (mm) et b largeur de l'éprouvette (mm). Dans le cas des éprouvettes 4*4*16 cm³, les dimensions h et b sont égales à 40 mm.

2.3 Matériaux

Les matériaux utilisés dans ces travaux sont, les déchets (OMR), les coproduits (cendres de biomasse de sous foyer et volantes) et les liants (ciment, laitier, liant Ligam et activateurs) ainsi que du sable pour les mortiers.

2.3.1 *Les Ordures Ménagères Résiduelles (OMR)*

La gestion des déchets est locale et cela engendre de sérieuses disparités dans le traitement des OMR à travers l'hexagone. En effet, en fonction des technologies disponibles dans les centres de tri, les consignes de tri ne sont pas les mêmes partout. Cela s'applique également au contenu des OMR, car certaines villes sont déjà prêtes à traiter les biodéchets en flux séparé. Si, dans le futur, la population sépare les biodéchets des ordures ménagères résiduelles, celles-ci seront réduites d'un tiers en volume. Les OMR étudiées dans ces travaux résultent d'une reconstitution selon un modèle représentatif de la poubelle domestique, développé au chapitre suivant. Ce modèle est composé de fermentescibles d'ordures résiduelles auxquels sont ajoutés les plastiques. Les fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR) sont le produit d'un tri mécano-biologique, et sont composés de papiers cartons, textiles sanitaires et putrescibles. Ce tri consiste à séparer les déchets organiques des matières recyclables et non recyclables. Les technologies de tri mécano-biologique relèvent de traitements qui peuvent être considérés comme mécaniques. En effet, ce tri se résume à une phase de broyage autogène dans le tunnel de préfermentation, un tri granulométrique (trommel), un tri densimétrique à l'aide d'une table densimétrique et une démétallisation avec un séparateur magnétique « over band ». En ce qui concerne les métaux non ferreux, il est possible d'utiliser les courants de Foucault. Malgré ces différents tris possibles, il semble impératif de rappeler que toutes les matières non organiques ne seront pas éliminées totalement à l'issue de ce tri. Un faible pourcentage reste présent dans la matière finale. Les refus de tri sont composés de métaux et de toutes particules supérieures à une taille de 2 cm. On peut retrouver dans ces refus tout ce qui a pu être inséré dans la poubelle domestique par la population. On peut alors retrouver des matériaux recyclables comme des plastiques fins. Les FOR utilisés dans ces travaux ont été prélevés sur trois sites différents : Véolia à Brametot (Seine Maritime, 76), l'Ecocentre à Pornic (Loire-Atlantique, 44) et Coved Bourgneuf à Mauges-sur-Loire (Maine-et-Loire, 49). L'essentiel des travaux a été mené sur le même lot issu du site de Brametot, pour limiter la variation de composition du gisement. La différence entre les trois gisements est d'abord géographique car les territoires de collecte ne sont pas les mêmes. Les gisements ne sont pas prélevés aux mêmes étapes du processus de tri mécano-biologique (TMB), les points de collecte sont précisés dans la Figure 19.

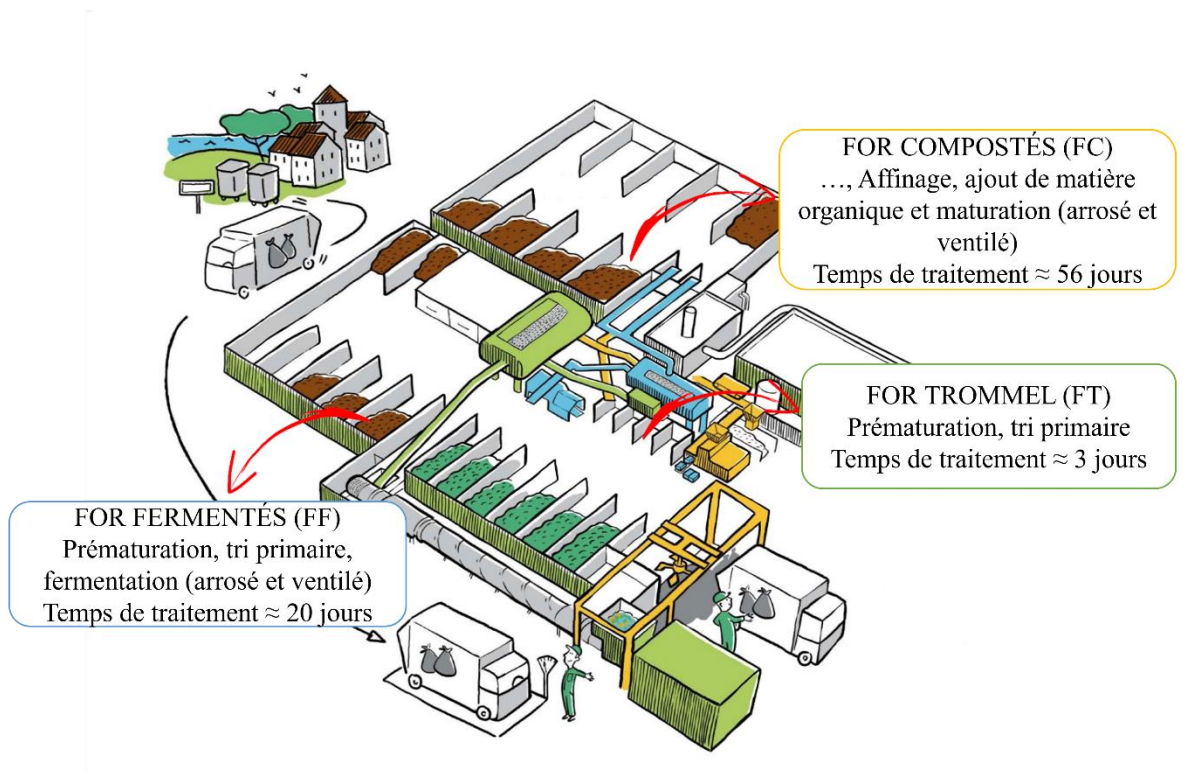


Figure 19 : Points de prélèvement des différents FOR, tout au long du processus de tri mécano-biologique (Ecocentre, Pornic).

Ainsi nous distinguons les FOR trommel, des FOR fermentés et des FOR compostés. Les FOR trommel (FT) résultant d'un passage dans le processus de tri primaire, sont prélevés directement à sa sortie. Les FOR fermentés (FF) subissent le même traitement que les FT avec une maturation par le mécanisme de fermentation. Ils sont prélevés à la sortie de cette fermentation. Enfin les FOR compostés (FC) subissent le même processus que les FF avec une étape de maturation supplémentaire où les FOR sont mélangés avec des déchets issus de la taille de végétaux. Les FOR fermentés et compostés ont été utilisés pour étudier la sensibilité des liants utilisés selon la variation des déchets organiques. Les FOR subissent une étape de broyage autogène dans le tunnel de préfermentation ayant pour effet de mélanger les composants. Certains éléments particuliers comme les batteries ou peintures peuvent finir dans ce flux. Ces derniers éléments sont généralement source de pollution. C'est pourquoi l'immobilisation des polluants est impérative pour envisager une valorisation des ordures ménagères résiduelles dans le milieu de la construction ou en ingénierie routière. Il convient pour cela d'élaborer une matrice liante permettant l'immobilisation de tous les polluants.

Les différents types de plastiques choisis sont du PS cristal, du PEHD, et du PA pour établir un gisement dont la composition est contrôlée. Pour représenter un flux de déchet réel, des déchets de plastiques flexibles et rigides (PE, PVC, PS, PP etc.) avec quelques objets constitués de plusieurs matériaux (plastique et métal, plastique et carte informatique ou encore plastique et textile...) ont été prélevés. Dans le cadre de la technologie développée par la société Néolithe (Chalonnes-sur-loire, 49) il pourrait être envisagé de valoriser ces déchets (OMR) dans la confection de granulats d'Anthropocite® réalisés pour la confection de bétons, en substitution de granulats naturels, s'ils respectent les normes d'utilisation et de lixiviation.

2.3.2 Les cendres de biomasse

Dans ces travaux nous utilisons des cendres issues de centrales utilisant du bois. Ce process crée deux types de déchets : les cendres de sous foyer et les fumées (cendres volantes). Les cendres de sous foyer étudiées ont pour origine des centrales thermiques de biomasse. Les fumées sont filtrées pour être déchargées des cendres volantes et d'autres produits toxiques de la combustion. Les gisements ont pour origine la centrale thermique ERENA de Malakoff (Nantes, 44). Cette centrale est alimentée en bois naturel non traité. En règle générale, la composition des cendres de bois est caractérisée par une forte variabilité, cela est dû aux différents intrants de la combustion, à la température atteinte dans le foyer des centrales mais aussi au système de récupération des cendres. Il n'est pas rare d'avoir des cendres prétraitées à la chaux ou mélangées à d'autres matériaux avant échantillonnage, afin d'immobiliser les gaz acides présents dans les fumées. Les cendres volantes de bois sont encore très rarement utilisées dans les matériaux de construction. Néanmoins certains gisements pourraient proposer une alternative intéressante à l'utilisation des cendres volantes de charbon.

2.3.2.1 Cendres volantes (CVB)

Les cendres volantes sont le résidu fin résultant de la combustion de charbon transporté par les gaz de combustion vers le système de récupération d'après la norme de l'American Concrete Institute, ACI CT-13, (2013). Les cendres de biomasse ne bénéficient pas d'une définition normative, mais il s'agit des mêmes technologies de récupération. Le Tableau 6 en précise les diamètres D_{10} , D_{50} et D_{90} , correspondant respectivement à 10%, 50% et 90% en volume des particules inférieures à cette taille.

Tableau 6 : Caractéristiques granulométriques des CVB, Beckman LS13320.

D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
2,0	12,4	33,2

Ces cendres sont caractérisées par une granulométrie fine comme l'illustre le Tableau 6 et les Figure 20 et Figure 21.



Figure 20 : Aspect visuel des cendres volantes de bois.

La distribution granulométrique des cendres volantes de biomasse étudiées (CVB), permet de juger de la finesse naturelle des cendres volantes avec 90% des particules présentant un diamètre inférieur à 33,2μm, comme l'illustre la Figure 21.

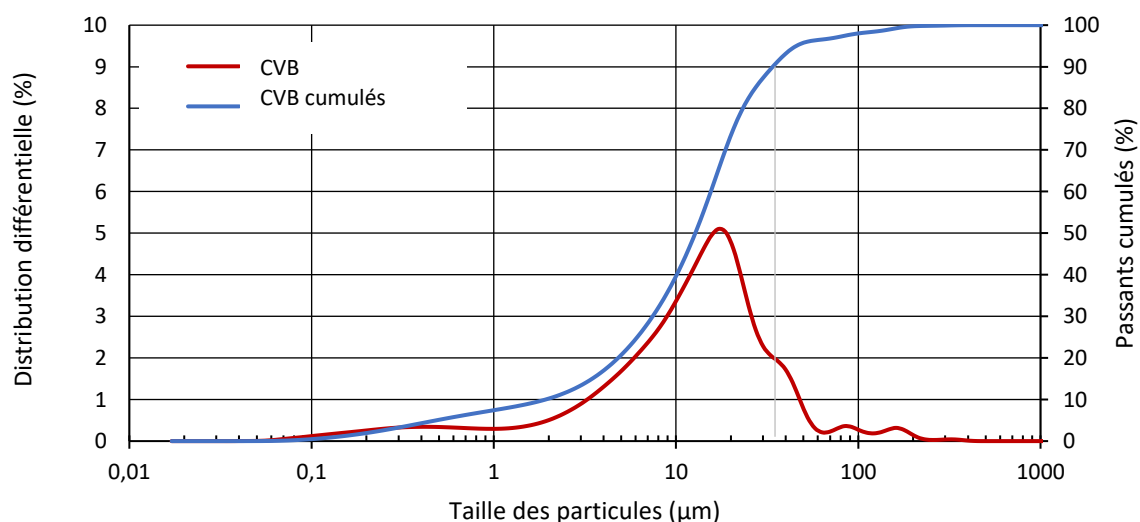


Figure 21 : Distributions granulométriques des cendres volantes de biomasse (CVB), Beckman LS13320.

La composition chimique des cendres volantes de biomasse est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition en oxydes des cendres volantes de biomasse, en pourcentage massique.

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	NaO ₂
CVB	14,83	2,15	1,99	39,48	2,61	1,5	15,78	0,18	1,4	2,52	0,1

Quelques caractéristiques physiques des cendres volantes de biomasse sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Pertes à la dessiccation (Wd), au feu (Wloi) et masse volumique des cendres volantes de biomasse.

Type de cendres	Wd (%)	Wloi (%)	ρ_s (g/cm ³)
CVB	1,2	2,75	3,289

La caractérisation des cendres volantes est complétée par une analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats se présentent sous la forme de deux courbes ayant un comportement très similaire, avec un premier pic à 100°C, associé à la perte de l'eau contenue dans les cendres. Une légère dégradation à 400°C peut être attribuée à la dégradation de la portlandite. Comparativement à d'autres cendres de bois (CVB 3 et 4) est présenté à la Figure 22. Les cendres CVB 3 et CVB 4 sont issues d'autres centrales thermiques à biomasse. Cette figure montre la perte de masse (TG) exprimée en % en traits pleins. On retrouve la dégradation de la portlandite vers 400°C, et entre 600°C et 700°C un comportement similaire entre les cendres (Ndahirwa, 2023). Selon Esteves et al. (2012), cette dégradation est probablement liée à la combustion de la matière organique, confirmant la plus faible efficacité des centrales thermiques à biomasse. Une dégradation observée à 800°C pour les deux cendres volantes CVB4 et CVB3, serait liée à la décomposition du CaCO₃ (Sigvardsen et al., 2021; Scrivener et al., 2018; Ndahirwa, 2023).

Les cendres analysées par ATG, présentent une forte réduction massique de l'ordre de 30% pour toutes les cendres.

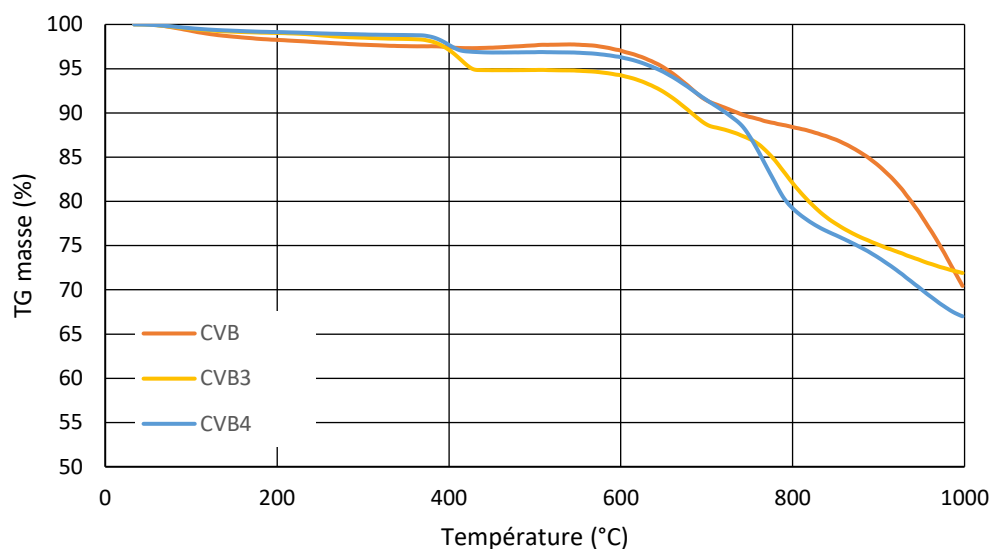


Figure 22 : Analyses thermogravimétriques comparées de cendres volantes de bois de la présente étude (CVB en orange) et cendres volantes de bois CVB3 (en jaune) et CVB4 (en bleu) (Ndahirwa, 2023).

2.3.2.2 Cendres de sous foyer (CSF)

Les cendres de sous foyer (CSF) sont les matières résiduelles après passage dans la chaudière, il existe différentes technologies d'évacuation des cendres. Les plus courantes sont des systèmes d'évacuation sur grille mobile et poussoir hydraulique ou des systèmes d'évacuation par voie humide. Les cendres de sous foyer sont montrées à la Figure 23.



Figure 23 : Cendres de sous foyer brutes (à gauche), pollution métallique des cendres (à droite).

La composition chimique des cendres de sous foyer de biomasse est présentée dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Composition en oxydes des cendres de sous foyer de biomasse, en pourcentage massique.

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	NaO ₂
CSF	54,69	7,81	5,14	19,3	2,07	0,39	5,48	0,5	0,28	1,23	0,18

Quelques caractéristiques physiques des cendres de sous foyer sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Pertes à la dessiccation (Wd), au feu (Wloi) et masse volumique des cendres de sous foyer.

Type de cendres	Wd (%)	Wloi (%)	ρ_s (g/cm ³)
CSF	0,4	2,78	2,772

La granulométrie du gisement brut n'a pas pu être réalisée car la taille des particules était trop importante, avec les plus grands amas supérieurs à 1 mètre. Les cendres de sous foyer ont été récoltées dans un bigbag, les cendres se sont agglomérées pour créer un bloc. Il a donc été nécessaire de concasser manuellement ce gisement pour pouvoir ensuite le broyer. La présence de pollution métallique dans l'échantillon a conditionné la technologie de broyeur à adopter, disqualifiant d'office les broyeurs à marteaux. Un broyeur à boulets a donc été retenu pour le broyage des CSF. Les cendres ont été broyées par batch de 50kg dans le broyeur pendant 24h avec une centaine de boulets de 4 cm de diamètre pesant 270g chacun. Les résultats de la répartition granulométrique sont présentés dans le Tableau 11 et la Figure 24. Il s'agit de la mouture des cendres. Le broyage de ces cendres a permis une réduction importante de la granulométrie des particules laissant 90% des particules inférieures à 100µm. La finesse des poudres peut être encore réduite en ajoutant des boulets de taille inférieure à ceux utilisés.

Tableau 11 : Caractéristiques granulométriques des CSF, Beckman LS13320.

D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
2,07	23,43	98,33

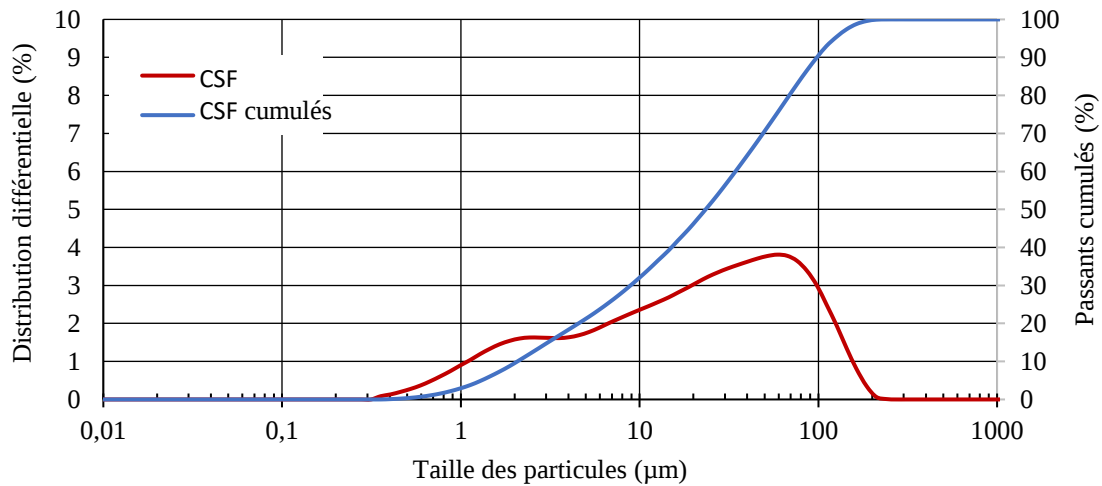


Figure 24 : Distributions granulométriques des cendres de sous foyer (CSF) issues de biomasse (après broyage), Beckman LS13320.

Une mesure de l'activité des cendres de sous foyer a été menée avec le test Chapelle. Cette méthode est initialement prévue pour la détermination de l'activité pouzzolanique des metakaolins selon la norme Afnor, NF P18-513 (2012a). Les cendres de sous foyer ne remplissent pas les exigences chimiques dictées par cette norme. Néanmoins des essais ont été effectués à titre d'information sur les cendres. La vérification du blanc a été, conformément à la norme, validée par l'équation 13. Les résultats de l'activité pouzzolanique sont données dans le Tableau 12.

$$15,2 \times \frac{56}{2} < 1000 \quad [13].$$

Généralement les résultats attendus pour l'activité pouzzolanique doivent être supérieurs à 700. A titre d'exemple, pour les metakaolins, cette activité est comprise entre 700 et 1500. Les cendres de sous foyer présentent une faible activité pouzzolanique de l'ordre de 335. Il est important de mettre en perspective ce résultat avec la forte teneur en calcium de la cendre, ce qui conduit potentiellement à une sous-estimation de l'activité pouzzolanique de ce matériau. Il conviendrait de comparer ces résultats avec d'autres méthodes de dosage chimique comme l'essai Frattini ou l'essai de chaux saturée (Donatello et al., 2010).

Tableau 12 : Détermination de l'activité pouzzolanique des CSF.

V2 (ml)	V1 (ml)	AP	Moyenne AP	Ecart type AP
13,6	15,2	275,1	335,8	43,2
13,3		324,3		
12,9		409,3		
13,3		328,3		
13,3		335,0		
13,2		343,0		

Note : V1 correspond au volume d'HCl (0,1N) nécessaire pour titrer 25mL de solution sans l'échantillon, V2 est le volume d'HCL (0,1N) nécessaire pour titrer 25mL de solution avec l'échantillon, AP est l'activité pouzzolanique.

2.3.2.3 Classification des cendres

Les cendres issues de la combustion de biomasse ne peuvent pas entrer dans les catégories définies par la norme ASTM 618, (2022), car le domaine d'application ne concerne que les cendres de charbon. Néanmoins, les cendres de sous foyer présentent des caractéristiques physicochimiques nécessaires pour prétendre à la catégorie C, comme présenté dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Classification des cendres de biomasse selon les classes définies par l'ASTM 618.

	Classe			Cendres	
	N	F	C	CVB	CSF
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ % (valeur min*)	70*	70*	50*	18,97	67,64
SO ₃ % (valeur max*)	4*	5*	5*	1,50	0,39
Teneur en eau, % (valeur max*)	3*	3*	3*	1,20	0,40
Perte au feu, % (valeur max*)	10*	6*	6*	15,57	2,78

La Figure 25 montre où se situent les deux cendres de biomasse (CVB et CSF) étudiées dans un diagramme ternaire SiO₂, Al₂O₃ et CaO, usuellement utilisé pour placer les éléments constitutifs d'un ciment. Les deux cendres présentent une forte variabilité de composition, comme rappelé dans la littérature.

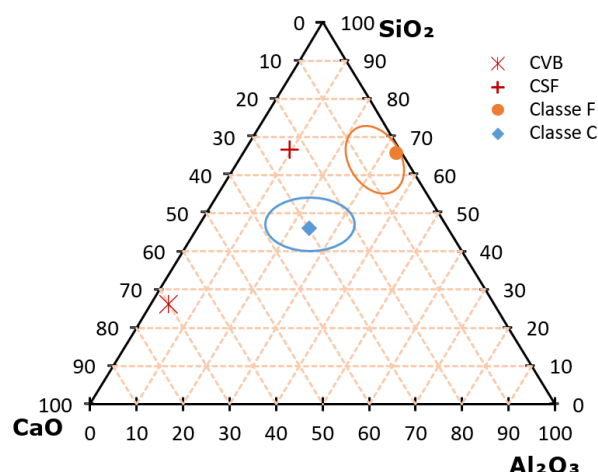


Figure 25 : Diagramme ternaire localisant les cendres de biomasse étudiées CVB et CSF vis-à-vis des classes C et F.

2.3.3 Liants

La conception de granulats à partir de déchet nécessite l'utilisation d'un liant afin de permettre la solidification et stabilisation des déchets à traiter. Plusieurs liants ont été utilisés dans ces travaux, ils sont présentés dans cette section.

2.3.3.1 Ciment

Le ciment utilisé dans ces travaux est un ciment de type CEM I 52.5 défini par la norme Afnor NF EN 197-1, (2012b). Le choix de ce liant a été fait pour servir de liant de référence dans les traitements à base de liants hydrauliques. La composition du ciment utilisé dans ces travaux est donnée dans le Tableau 14. Les éléments majeurs de ce matériau sont l'oxyde de calcium (66,3%), l'oxyde de la silice (20,3%) ainsi que l'oxyde d'aluminium (5,57%) et celui du fer (3,34%).

Tableau 14 : Composition en oxydes du CEM I (Eqiom 2022).

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Perte au feu	Humidité
CEM I	20,3	5,57	3,34	66,3	1,52	0,29	1,27	0,1	0,56	0,03	0,5	<0,1
Norme	EN ISO 12677 (2011)										DIN 51081 -2002	ISO 11465 -1994
Unité	%m/m										%	%

2.3.3.2 Laitier

Il existe plusieurs catégories de laitiers, certains sont issus du refroidissement des couches surnageantes formées lors de l'élaboration d'un métal par voie liquide, dans de l'eau ou à l'air.

Cette technique est nommée trempe. Il s'agit de laitier de hauts-fourneaux. D'autres résultent d'un refroidissement lent à l'air, ce qui permet leur cristallisation. Ils sont généralement issus de fours de fonderie. En France, on compte en général 20% de laitiers cristallisés contre 80% de vitrifiés (Guetteche et Houari, 2001; Jacquemot, 2014). Ces coproduits sont considérés comme des déchets non dangereux de procédé thermique comme acté dans le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets (2002). Le laitier utilisé dans ces travaux est fourni par la société Ecocem ayant pour origine le site de Fos-sur-Mer (13). Il s'agit d'un laitier ayant subi une trempe à l'eau puis surmoulu, ce laitier de haut-fourneau est pur et n'a pas été combiné à d'autres éléments. Les caractéristiques physiques de ce laitier sont données dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Quelques caractéristiques physiques du laitier Ecocem

Surface spécifique Blaine	> 4200 cm ² /g
Diamètre médian indicatif (D ₅₀)	11 µm
Passant à 32 µm (mesuré au tamis)	≥ 95 %
Masse volumique (g/cm ³)	2,90 ± 0,03
Densité apparente	0,8 ± 0,1

La composition chimique fournie par Ecocem est présentée dans le Tableau 16. Pour confirmer les caractéristiques chimiques du laitier, une analyse XRF a également été menée. La composition fournie par le fournisseur est très proche de celle obtenue avec l'analyse XRF.

Tableau 16 : Caractéristiques chimiques du laitier Ecocem

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	Perte au feu	Humidité
Fiche technique	36,8	10,2	0,37	42,9	6,4	0,7	0,1	0,23	0,38	-	<1,5	<0,5
XRF	35,4	11,7	0,3	42,2	7,1	0,51	1,76	0,33	0,22	0,18	<0,1	0,1
Norme	Afnor, EN ISO 12677 (2011)										DIN 51081 (2002)	Afnor ISO 11465 (1994)
Unité	%m/m										%	%

2.3.3.3 Ligam

L'entreprise Néolithe (Chalonnnes-sur-Loire, 49) utilise dans son procédé de Fossilisation® un liant minéral hydraulique. Ce liant est constitué d'un mélange de clinker et de coproduits, laitier et cendres volantes de charbon siliceuses, sa composition chimique est donnée au Tableau 17.

Tableau 17 : Compositions en oxyde chimiques du liant Ligam (Néolithe).

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
Ligam	32	10,14	2,56	48,7	4,34	0,58	0,23	0,9	0,17	0,18
Norme	Afnor, EN ISO 12677 (2011)									
Unité	%m/m									

2.3.3.4 Activateurs

Les activateurs utilisés dans ces travaux, pour favoriser l'activation alcaline, sont l'hydroxyde de sodium et un silicate de sodium. Le silicate de sodium (Na₂SiO₃) utilisé est distribué par la société Woellner sous le nom de Sikalon A. Le produit est conditionné sous forme d'une poudre blanchâtre. La valeur du pH d'une solution à 10g/L à 20°C est de 12. L'hydroxyde de sodium (NaOH) utilisé est distribué par Sordalab. Les caractéristiques des activateurs sont précisées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Caractéristiques des activateurs utilisés.

Fournisseur : Woellner	Fournisseur : Sordalab
Nom commercial : Sikalon A	Nom commercial : Sodium hydroxyde en pastilles
Forme chimique : Na ₂ SiO ₃	Forme chimique : NaOH
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹) : 122,06	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹) : 39,10
Etat : poudre	Etat : pastille
Couleur : blanc	Couleur : blanc
pH (10g.L ⁻¹) : 12	pH (50g.L ⁻¹) : 14
Masse volumique (g.cm ⁻³) : 0,1	Masse volumique (g.cm ⁻³) : 2,13
Solubilité à 20°C (g.L ⁻¹) : 400	Solubilité à 20°C (g.L ⁻¹) : 1260

2.3.3.5 La chaux

Le traitement des FOR a été envisagé lors de l'incorporation aux matrices liantes hydrauliques. Il a été réalisé avec de la chaux dont quelques caractéristiques sont précisées dans Tableau 19.

Tableau 19 : Identification de la chaux utilisée.

Fournisseur : Sordalab
Nom commercial : Oxyde de calcium
Forme chimique : CaO
Masse moléculaire (g.mol^{-1}) : 56,08
Etat : poudre
Couleur : blanc à beige
pH (1.65g.L^{-1}) : 12,8
Masse volumique (g.cm^{-3}) : 3,3
Solubilité à 20°C (g.L^{-1}) : 0,014 (très faible)

2.3.4 Sable

Le sable utilisé dans la confection des mélanges de mortier est un sable alluvionnaire, roulé lavé présentant une étendue granulaire comprise entre 0 et 2 mm. La distribution granulométrique de ce sable est présentée dans la Figure 26. Ce sable correspond aux exigences de la norme Afnor, NF P18-545 (2021a).

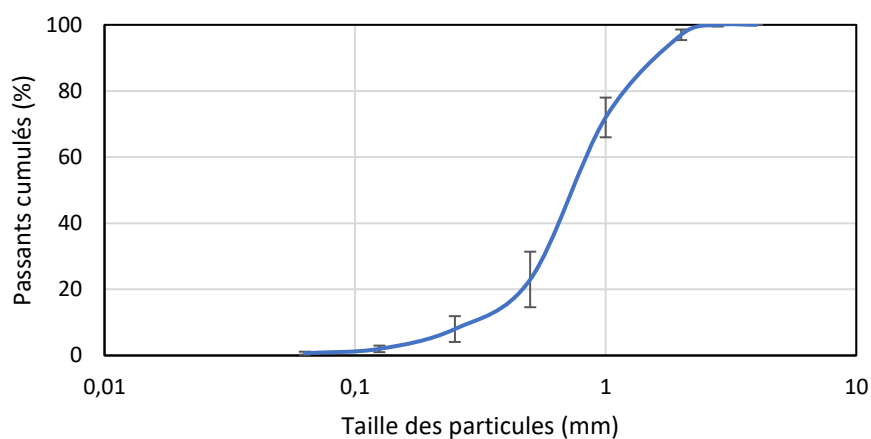


Figure 26 : Distribution granulométrique du sable utilisé pour la réalisation des mortiers.

2.4 Préparation des mélanges et confection des éprouvettes.

La valorisation des déchets en granulat nécessite l'étude préliminaire des résistances mécaniques de mélanges déchets-liants durcis. Pour rappel les domaines de valorisation visés sont la substitution de granulats naturels dans les bétons non structurels et en sous couches routières. Ces deux voies de valorisation visent à obtenir des granulats résistant à des valeurs seuils d'abrasion et d'attrition. Pour y parvenir la matrice liante doit assurer une résistance mécanique satisfaisante, de l'ordre de 25MPa à 7 jours. C'est à partir d'une série de mélanges préliminaires sur des mortiers que l'étude des résistances a été menée.

2.4.1 Réalisation des mélanges

La première série préliminaire (I) d'essais d'activation a été menée sur les cendres de biomasse. L'objectif est de déterminer si l'activation alcaline a un impact sur la prise des cendres de biomasse. Pour ce faire, il a été décidé de procéder à différents mélanges contenant un précurseur de cendres de biomasse (cendres volantes ou cendres de sous foyer), un activateur alcalin à différentes concentrations et une teneur en eau variable.

Une seconde série d'essais (II) a été menée en substituant aux cendres quelques pourcentages de laitier ou de métakaolin. Les paramètres variables dans les mélanges de cette série sont les mêmes que ceux de la première série. L'objectif des deux séries d'essais préliminaires était de déterminer la faisabilité pour utiliser des cendres biomasse comme liant activé par des alcalins. Une troisième campagne (III) a pris place pour définir 2 mélanges activés et sélectionner deux liants hydrauliques.

Quant à l'inclusion des FOR dans des matrices liantes, cela prend place au travers de la campagne d'essais préliminaire (IV) pour déterminer quel protocole retenir, l'impact des lixiviats ou encore définir le ratio de liant sur les FOR. La campagne d'inclusion des FOR aux liants hydrauliques (V) a pour objectif de déterminer quel ajout d'eau aux FOR est retenu, quels traitements recommander pour accélérer les temps de solidification, déterminer l'effet de différents types de FOR, l'effet de l'ajout de plastiques et enfin déterminer l'effet sur la solidification de la matrice liante. Enfin la campagne d'essais sur l'inclusion de FOR aux liants activés par des alcalins (VI) a également pour objectif de déterminer quel ajout d'eau aux FOR est retenu, déterminer l'effet de différents types de FOR, l'effet de l'ajout de plastiques et enfin déterminer l'effet sur la solidification de la matrice liante.

2.4.2 *Protocole de préparation des éprouvettes*

Par définition, un mortier est un mélange d'un liant, de granulats fins (sable) et d'eau. L'élément constitutif du liant est généralement du ciment. Les granulats fins sont soit le sable siliceux, soit un sable calcaïque. Il est également possible d'ajouter des adjuvants, pour modifier les caractéristiques de prise ou de l'ouvrabilité du mortier. La formulation d'un mortier est régie par plusieurs proportions. Ainsi le liant doit représenter 25% de la matrice solide, et le sable 75%, avec un rapport eau sur liant généralement égal à 0,5. Dans ces travaux, les mortiers seront mis en forme dans des moules prismatiques de dimensions 4*4*16 cm³. Dans le cas des matériaux activés par des alcalins, il n'est pas toujours possible de respecter les règles dictées par la norme Afnor, 196-1 (2016). En effet, il est nécessaire de procéder à la préparation de la solution d'activateur. Le précurseur est constitué de tous matériaux aluminosilicatés contribuant à l'élaboration de la matrice sans compter l'activateur. Ces précurseurs doivent donc être mélangés à une solution alcaline. C'est pourquoi il est nécessaire de procéder à la définition d'un protocole de mélange des matériaux activés par des alcalins. Il a été retenu de préparer la solution alcaline 24 heures avant la formulation. Ce délai est nécessaire pour s'assurer de la bonne dissolution des cristaux de base dans l'eau. La solution alcaline contient donc l'eau nécessaire pour le mélange et l'activateur en solution. Pour réaliser la formulation, il convient de procéder au mélange, via un malaxeur pâtissier, de la façon suivante :

- Etape 1 : Mélange des poudres formant le précurseur pendant 1 minute et 30 secondes pour assurer une bonne homogénéité du précurseur.
- Etape 2 : Ajout de la solution alcaline. Maintien du mélange pendant 5 minutes, pour assurer une bonne dissolution du précurseur.
- Etape 3 : Ajout de sable. Maintien du mélange pendant 5 minutes avec un raclage du bol de mélange à la moitié du temps, soit à 2 minutes et 30 secondes.
- Etape 4 : Remplissage du moule.

La confection des éprouvettes dans les moules 4*4*16 cm³ est réalisée sans compactage. Les moules sont filmés pour maintenir l'humidité au sein du mélange et éviter l'évaporation naturelle. Le stockage des échantillons est réalisé dans un local dont la température est maintenue à 20°C.

2.4.3 Relations relatives aux mélanges

2.4.3.1 Matrices liantes

Dans le cas usuel d'utilisation de ciments dans les mortiers, un paramètre connu et largement utilisé est le rapport de la masse d'eau nécessaire au gâchage sur la masse du ciment. Ce rapport est exprimé par le rapport : E/C , avec E la masse d'eau (g) et C , la masse de ciment (g). Dans le cas des mélanges concernant les matériaux activés par des alcalins, nous distinguons deux types de produits : les précurseurs et les activateurs. Les activateurs (A) dans nos essais, sont de l'hydroxyde alcalin ou du silicate alcalin dissous dans l'eau de gâchage. Ils contribuent à la dissolution des précurseurs, pour les premières étapes de formation des matériaux activés par des alcalins (MAA). Les précurseurs (P) sont des matières solides (poudres) contribuant à la formation de la matrice liante hors activateur. Le précurseur peut être constitué d'un ou de plusieurs matériaux combinés (cendre de sous foyer, laitier, métakaolin, etc.). Dans nos travaux nous utilisons des liants sans ciment, c'est pourquoi le rapport E/C devient E/B , où E est toujours la masse d'eau (g) et B est la masse du liant solide (g). Pour les liants activés par des alcalins le liant est donc constitué du précurseur et de l'activateur. Afin de préciser davantage ce liant, un second rapport massique est défini comme étant le rapport de l'activateur sur le précurseur : A/P .

2.4.3.2 Matrices liantes intégrant le déchet

Dans le cas d'un mélange liant et déchet, il a été fait le choix de considérer deux volumes d'eau différents, l'un dédié au liant, l'autre palliant l'absorption d'eau par le déchet, comme suit :

$$\text{Eau totale} = \text{Eau liant} + \text{Eau déchet} \quad [14]$$

Dans le cas de mélange de déchets dans les mortiers ($4*4*16 \text{ cm}^3$), la masse volumique des déchets est très différente de celle des autres constituants. L'incorporation des déchets a été faite pour substituer la charge minérale qu'est le sable. La différence significative entre la masse volumique de la charge minérale et celle des déchets engendre une nette différence de volume pour une masse égale. Pour cette raison, il a été décidé de procéder à une correction volumique pour l'inclusion des FOR broyés dans les mélanges. Le calcul de la substitution de sable par les déchets est régi par les équations suivantes. Par la suite, nous appellerons « filler » le mélange déchet-sable.

L'équation 15, la masse volumique du mélange sable-déchet, ρ_{filler} :

$$\rho_{filler} = \%sable \times \rho_{sable} + \%d\acute{e}chet \times \rho_{d\acute{e}chet} \quad [15]$$

Dans cette relation, %sable correspond au pourcentage de sable contenu dans le mélange et le %déchét correspond au pourcentage de sable substitué par la mouture de déchét. ρ_{sable} est la masse volumique apparente du sable (g/cm³) et $\rho_{D\acute{e}chet}$ est la masse volumique apparente du déchét (g/cm³).

Ainsi le volume de filler par rapport à la masse totale de l'éprouvette s'exprime par :

$$V_{filler} = \frac{m_{totale} \times 0,75}{\rho_{filler}} \quad [16]$$

avec, V_{filler} le volume de filler (déchét + sable), m_{totale} la masse totale du mélange envisagé (liant + sable + déchét) et 0,75 la quantité de filler en pourcentage massique dans le mortier.

On obtient la masse de sable (m_{sable}) et la masse de déchét ($m_{d\acute{e}chet}$) données par les équations 17 et 18.

$$m_{sable} = V_{filler} \times \%sable \times \rho_{sable} \quad [17]$$

avec V_{filler} le volume du mélange sable-déchét, %sable le pourcentage de sable dans ce volume de mélange sable-déchét, et ρ_{sable} la masse volumique apparente du sable (g/cm³).

$$m_{d\acute{e}chet} = V_{filler} \times \%d\acute{e}chet \times \rho_{d\acute{e}chet} \quad [18]$$

avec V_{filler} étant le volume du mélange sable-déchét, %déchét le pourcentage de déchét dans ce volume de mélange sable-déchét, et $\rho_{d\acute{e}chet}$ la masse volumique apparente du déchét (g/cm³).

Ce raisonnement permet de conserver la masse de filler constante, tout en prenant en compte les différences de densité des poudres utilisées, et en respectant la loi des mélanges composites, régie par l'équation 19 :

$$Xm = \frac{1}{\frac{\%m_a}{\rho_a} + \frac{\%m_b}{\rho_b} + \dots + \frac{\%m_n}{\rho_n}} \quad [19]$$

avec Xm la masse volumique apparente du mélange (g/cm³), % m_n le pourcentage massique de l'élément n et ρ_n la masse volumique apparente de l'élément n (g/cm³).

L'inclusion de la chaux dans les mélanges est exprimée en pourcentage calculé par l'équation 20 (SEDDR 2018) :

$$d\% = \frac{Q}{M_{FOR}+Q} \times 100 \quad [20]$$

avec d% le pourcentage de chaux contenu, Q la masse de chaux vive et M_{FOR} la masse de FOR sec.

2.5 Conclusion

Ce chapitre présente les différents matériaux utilisés dans les mélanges étudiés, à savoir : ciment (CEMI), cendres de biomasse (CVB et CSF), laitier, Ligam, fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR) et sable. Une caractérisation brève des matériaux utilisés, en particulier les liants et les cendres de biomasse est donnée. Les techniques expérimentales et d'analyse sont précisées, ainsi que la définition des séries d'essais sur les mélanges activés. Dans le cas où il n'a pas été possible de suivre des normes préexistantes, les modifications ont été évoquées, en particulier pour la confection des mortiers. Dans le cas des FOR, le traitement des matières et les caractéristiques des différentes moutures font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3 : De la poubelle modèle à la mise en mouture

La conception d'un granulats d'Anthropocite® selon le procédé Néolithé nécessite une réduction de la taille des particules de déchets pour tendre à une granulométrie inférieure à 600µm, la poudre ainsi obtenue est nommée mouture. Cette granulométrie est fixée par l'entreprise Néolithé, pour des raisons de rhéologie lors de la mise en forme du granulats d'Anthropocite®. La mouture de déchet est par la suite mélangée à un liant pour obtenir une solidification du déchet, ces mélanges préliminaires et retenus sont développés aux chapitres 4 et 5. Le présent chapitre présente le modèle théorique d'ordures ménagères résiduelles adopté qui permet de définir les composants considérés pour l'étude de la solidification/stabilisation des OMR comme mortiers. Les gisements d'OMR retenus et la composition du modèle théorique sont présentés. Les processus de mise en mouture adoptés pour chaque gisement sont détaillés. La caractérisation des broyats clôture ce chapitre.

3.1 Etablissement d'une poubelle modèle

Les ordures ménagères résiduelles font partie de certains déchets que souhaite traiter l'entreprise Néolithé dans le futur. Ce gisement constitue les refus de tri des ordures ménagères. La législation concernant les OMR est en constante évolution (Décret n° 2021-950 relatif au tri des déchets de papier, de métal, de plastique, de verre, de textiles, de bois, de fraction minérale et de plâtre, 2021; Loi n° 2020-105 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire, 2020). Néanmoins il existe un délai temporel entre la mise en place d'une nouvelle loi et son acceptation ou application. Le cas du recyclage du verre en est un bon exemple, avec la loi dite « Royal » (Loi n° 92-646, relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement, 1992). Cette loi est en application depuis 1992, mais cela n'empêche pas de retrouver encore quelques pourcentages de verre dans les OMR aujourd'hui. Pour pallier les variations de composition liées à la législation, et ne pas traiter des déchets dangereux, il a été décidé dans notre étude de proposer un modèle théorique représentatif de la composition des OMR. Ce modèle théorique a pour objectif de simuler la composition simplifiée des OMR à l'horizon 2023, date de fin des travaux de thèse. La composition de ce modèle considère 75 % ou plus de matières en masse de la composition totale des OMR. Différents acteurs impliqués dans le traitement des déchets insistent sur la dangerosité de travailler sur la totalité du volume d'OMR. La potentielle présence de déchets dangereux est l'argument principal avancé. Le choix d'un modèle simple et représentatif des OMR permet de contrôler la composition des échantillons et de limiter la pollution.

3.1.1 Composition des ordures ménagères résiduelles

La composition des OMR est variable selon les régions du globe et surtout en fonction du développement de chaque pays. La Figure 27 représente ces variations de composition. On peut ainsi constater que les pays les plus développés ont une part de déchets fermentescibles bien plus faible que pour le reste des pays. La part des métaux ainsi que celle du papier/carton est également bien plus importante pour les pays développés.

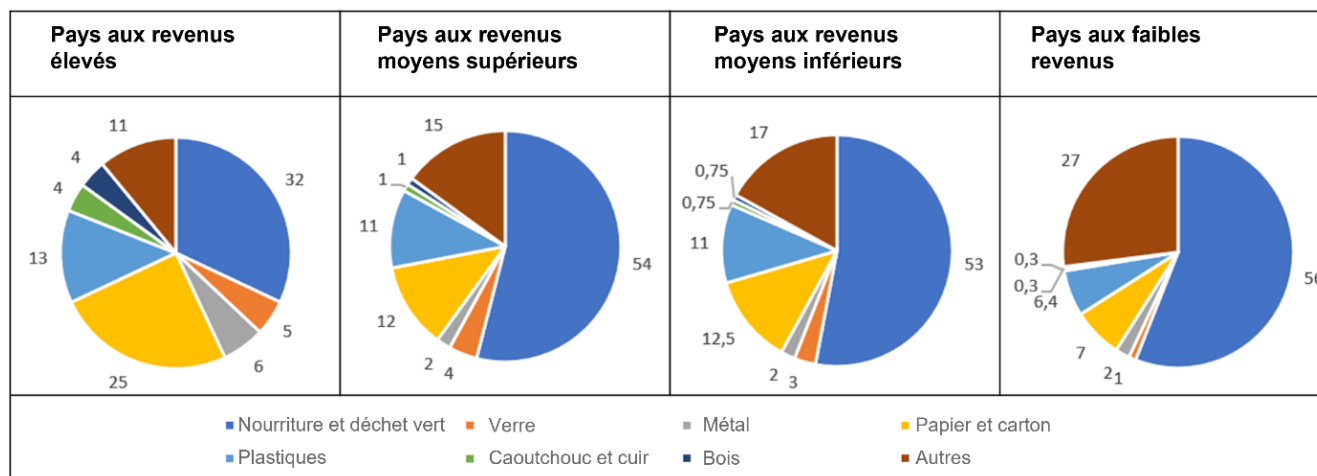


Figure 27 : Composition des OMR exprimée en pourcentage, en fonction du niveau de développement du pays (Kaza et al., 2018).

En France, plusieurs campagnes de caractérisation des déchets ménagers ont été menées par l'ADEME. Ces campagnes ont permis la création du MODECOM, qui est le mode de caractérisation des déchets ménagers et assimilés. Les données présentées par les campagnes MODECOM sont similaires aux résultats présentés par Kaza et al. (2018) pour les pays développés, à l'exception de la part papier/carton qui est plus faible. Cet écart est très probablement lié à un meilleur tri de ces parties. Le Tableau 20 présente les résultats détaillés de la campagne MODECOM 2017 (ADEME, 2017), les cases grisées correspondent aux catégories majoritaires dans la composition des OMR.

Tableau 20 : Composition des OMR en France selon l'ADEME (2017), exprimée en pourcentage massique.

Principaux composants	Déchets putrescibles	32,8	Papiers	8,7	Cartons	6,5	Plastiques	14,7
Détails des sous-composants	- Déchets alimentaires	15	- Emballages papiers	1,2	- Emballages cartons plats	3,6	- Sacs poubelles	2,3
	- Autres putrescibles	1,6	- Papiers bureautiques	2,1	- Emballages cartons ondules	2,6	- Autres sacs plastiques	0,8
	- Produits alimentaires non consommés	9,1	- Journaux, revues magazines	1,6	- Autres cartons	0,3	- Autres films plastiques d'emballage	3,7
	- Produits alimentaires non consommés sous emballage	2,4	- Imprimés publicitaires	2,6			- Bouteilles et flacons en PET	1,2
	- Déchets de jardin	4,7	- Autres papiers	1,2			- Bouteilles et flacons polyoléfinés	0,6
							- Autres emballages plastiques	4
							- Autres plastiques	2,1
Principaux composants	Textiles sanitaires	13,9	Composites	2,3	Combustibles non classés	4,6	Métaux	3,4
Détails des sous-composants	- Couches bébé	4,2	- Emballages de liquides alimentaires	0,5	- Emballage en bois	0,3	- Emballages métaux ferreux	1,8
	- Autre fraction hygiénique	3	- Autres emballages composites	1,1	- Chaussures	0,7	- Emballages aluminium	0,7
	- Fraction papiers souillés	6,7	- PAM (Petits Appareils Ménagers)	0,7	- Maroquinerie	0,2	- Autres métaux ferreux	0,7
					- Autres combustibles	3,3	- Autres métaux non ferreux	0,3
Principaux composants	Incombustibles non classés	4,3	Déchets dangereux	0,6	Textiles	3	Verre	5,3
Détails des sous-composants	- Emballages incombustibles	0,2	- Déchets diffus spécifiques	0,3			- Emballages en verre incolore	2,7
	- Autres incombustibles	4,1	- Tubes fluorescents et ampoules basse consommation	0			- Emballages en verre de couleur	2,4
			- Piles et accumulateurs	0,1			- Autres verres	0,3
			- Déchets médicaux	0,2				
			- Autres déchets spéciaux	0,1				

3.1.1.1 Evolution de la législation concernant les OMR

La tendance d'évolution de la composition des ordures ménagères résiduelles en France à l'avenir est influencée par divers facteurs tels que les initiatives de recyclage, les instruments juridiques et les mesures de gestion des déchets. En France les premières lois traitant des déchets remontent à 1975. La loi n° 75-633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux pose les premières bases de la gestion des déchets, en donnant la compétence aux groupements de communes la collecte et l'élimination des déchets ménagers, avec la création d'une redevance spéciale pour les déchets. Elle a également permis de créer l'Agence nationale pour la récupération et l'élimination des déchets (ANRED) qui deviendra l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME). Par la suite, la circulaire du 21 octobre 1981, régira les modèles de contrat pour la collecte et l'élimination des déchets ménagers. Le décret n°92-377 du 1^{er} avril 1992 porte sur l'application pour les déchets résultant de l'abandon des emballages de la loi n° 75-633 du 15 juillet 1975 modifiée relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux. Il est également nommé décret sur les emballages, indiquant que le responsable de la mise sur le marché du produit (emballages ménagers) est tenu de contribuer à son élimination. Il est suivi de la loi n°92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement, présente des objectifs de réduction de la production de déchets nocifs, et pose l'obligation de n'accepter en décharge que les déchets ultimes. Le décret n°96-1008 du 18 novembre 1996 fixe le plan d'élimination des déchets ménagers. Le Grenelle de l'environnement a donné place à la loi n° 2009-967 du 3 août 2009 : dont l'objectif est d'augmenter le recyclage et prévenir la production de déchets à la source. Elle s'articule autour de l'augmentation du recyclage matière et organique avec l'orientation vers ces filières de 35% des déchets ménagers assimilés (DMA) en 2012, de 45% en 2015 et 75% d'emballages ménagers. Cette loi priorise la gestion locale des déchets organiques par l'exploitation de sites permettant la méthanisation, le compostage ou encore le compostage domestique. Elle permet la suppression de tonnage minimum pour l'incinération, et donc facilite la justification du dimensionnement de nouvelles installations de traitement de déchet (enfouissement – stockage). Enfin cette loi permet la définition de la tarification incitative pour le financement de l'élimination des DMA. Un an plus tard, la loi n°2010-788 du 12 juillet 2010, dite loi « Grenelle 2 » promeut la diminution de 15% de l'enfouissement ou l'incinération par la limitation de la capacité des installations d'incinération ou stockage à 60% des déchets existant ainsi que par la création d'une collecte sélective des déchets organiques. Ainsi une réduction de 7% sur 5 ans de la production d'ordure ménagère est envisagée. L'Ordonnance n° 2010-

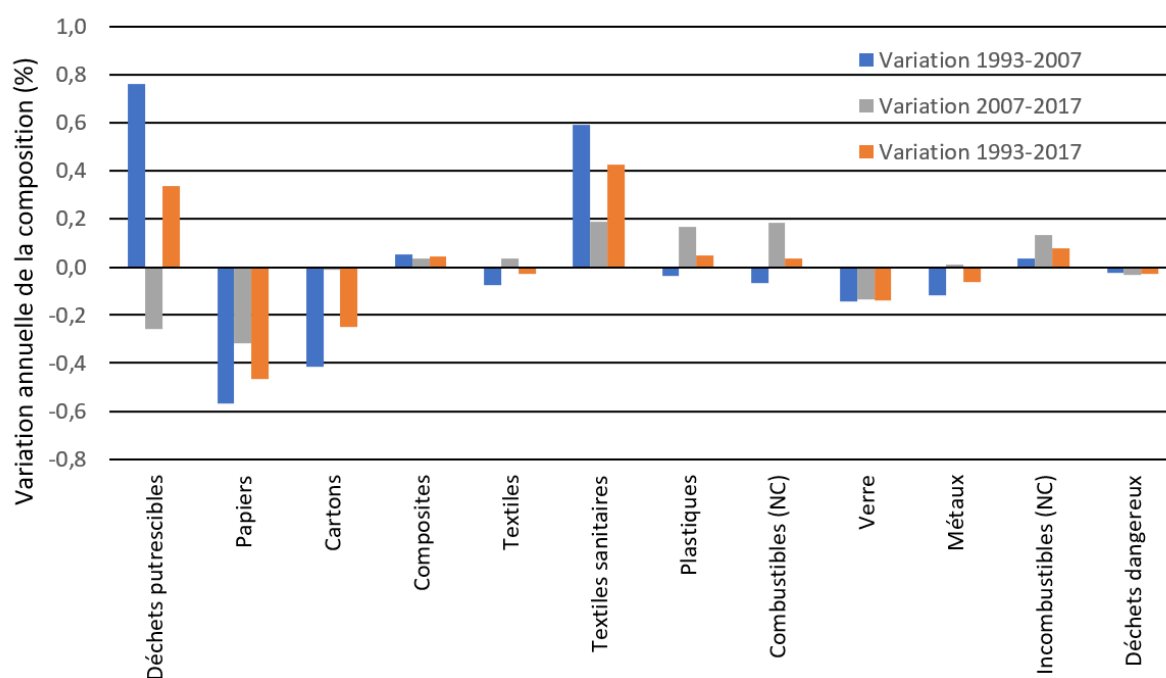
1579 du 17 décembre 2010 présente l'adaptation de la directive européenne (n°2008/98/CE du 19/11/2008) en France. Par la suite le Décret n° 2014-1577 du 23 décembre 2014 impose une signalétique à indiquer sur les emballages recyclables : le pictogramme « triman ». La loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte, fixe pour l'horizon 2020 un objectif de réduction de 10% des déchets ménagers et assimilés. Cette loi fixe pour 2025, un objectif de réduction de 50% de l'enfouissement et une augmentation de 65% de tonnage en vue de valorisation organique ou recyclage. La loi n° 2016-138 du 11 février 2016, pose quant à elle des premiers objectifs relatifs à la lutte contre le gaspillage alimentaire. Ensuite le décret n° 2016-288 du 10 mars 2016 portant diverses dispositions d'adaptation et de simplification dans le domaine de la prévention et de la gestion des déchets également nommé « décrets 5 flux » impose aux entreprises produisant plus de 1100 litres de déchets par semaine de procéder à un tri à la source en 5 flux verre, plastiques, papier/cartons, bois et métal. Quelques semaines plus tard le décret n° 2016-379 du 30 mars fixe les modalités d'application des dispositions législatives du code de l'environnement visant à interdire la mise à disposition des sacs en matières plastiques à usage unique. Ce décret fixe ainsi le taux de carbone organique à intégrer dans la composition des sacs plastiques. Par la suite c'est le décret n° 2016-811 du 17 juin 2016 qui permet de fixer le plan régional de prévention et de gestion des déchets. Enfin la loi n°2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire aussi nommée « AGECE » pose de nouveaux objectifs pour 2025 avec un recyclage de 100% de matières plastiques, et une baisse de 50% du gaspillage alimentaire. Pour l'horizon 2030 une diminution de 50% de gaspillage alimentaire des activités de consommation de production, de transformation et de restauration commerciale est attendue. Enfin pour l'horizon 2040 elle fixe un objectif de fin de la production de plastiques à usage unique.

La législation autour des OMR est en cours d'évolution, l'article L541-1 (2021) du code de l'environnement modifie la loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte. Cette modification fixe, en France, des objectifs ambitieux. En particulier sur la gestion des putrescibles également appelés biodéchets où 100% seront revalorisés en compost en 2024. D'après la fiche technique du compostage (Ademe, 2015), le compost permet l'obtention d'une matière fertilisante stabilisée riche en composés humiques, susceptible d'être utilisée, en tant qu'amendement organique améliorant la structure et la fertilité des sols. De plus, les emballages plastiques pourraient être intégralement radiés de la composition des OMR, car les consignes de tri à l'ensemble des emballages plastiques doivent être réalisées avant 2022.

Ces objectifs semblent très optimistes, selon l'Agence européenne pour l'environnement, la production d'OMR par habitant en France est passée de 543 à 532 kg par habitant entre 2007 et 2010, soit une réduction de 2 % sur cette période. L'objectif fixé par la loi de AGEC concernant les plastiques semblent également très ambitieux au vu des compositions très diverses des plastiques, en particulier sur les thermodurcissables. La tendance évolutive sur le type de traitement pour l'élimination ou la valorisation des OMR présentée à la Figure 4, laisse également présager qu'il sera nécessaire de fournir un effort extrême pour tendre aux objectifs légaux.

3.1.1.2 Evolution de la composition des OMR

La définition d'un modèle théorique d'OMR se doit de prendre en compte l'évolution de la composition des OMR dans le temps. C'est pourquoi, nous avons étudié l'évolution de la composition massique des OMR à partir des données des campagnes MODECOM (ADEME 1993; 2007; 2017). Les écarts de composition annuels observés entre 1993 et 2007, entre 2007 et 2017 et entre 1993 et 2017 sont présentés sur la Figure 28.



Note : Nc, Non classés

Figure 28 : Variations annuelles constatées de la composition massique des OMR selon l'ADEME (1993; 2007; 2017).

Les résultats montrent pour les papiers, cartons, verres et métaux, une tendance à la diminution de leur proportion au sein des OMR. D'autres composants, comme les composites et textiles semblent présenter une certaine stabilité dans la composition des ordures ménagères. La diminution de certains éléments induit de fait une augmentation de la proportion des autres éléments restant dans les ordures ménagères, comme les textiles sanitaires, les plastiques, les combustibles et les incombustibles. La catégorie présentant des variations de composition dans les OMR les plus importantes est celle des putrescibles. Une augmentation annuelle de 0,8% pour la période 1993-2007 et une diminution annuelle de 0,2% pour la période 2007-2017, sont constatées.

3.1.2 Modèle représentatif des OMR

Pour l'étude de la solidification/stabilisation des OMR, il apparaît nécessaire d'établir un modèle. Pour cela nous proposons d'abord d'appliquer à la composition mesurée en 2017, les tendances observées entre 2007 et 2017, 1993 et 2017 puis une projection selon les objectifs légaux. Cette projection est appliquée jusqu'en 2030. Ainsi, les trois tendances évolutives relevées sont appliquées au jeu de données de 2017 pour estimer les variations probables de la composition des OMR dans le temps. Cette projection est présentée à la Figure 29.

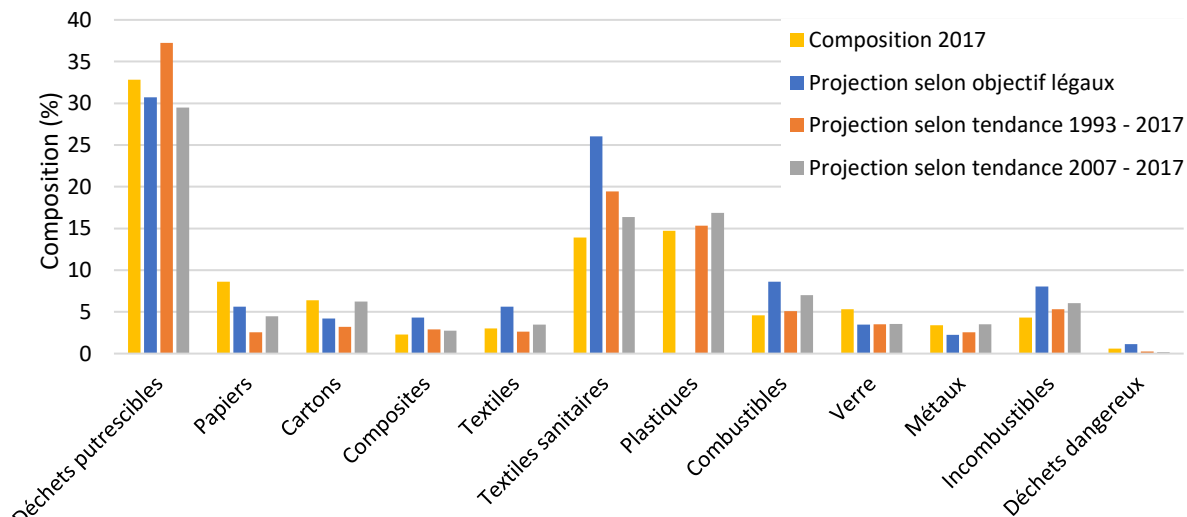


Figure 29 : Compositions massiques des OMR projetées en 2030

Il est important de noter que la projection selon les objectifs légaux permettrait la réduction de 46% de la quantité totale d'OMR. Ces objectifs présentent une réduction de 50% de déchets putrescibles, ainsi que de 65% des matières recyclables comme les papiers, les cartons, le verre ou les métaux. Enfin l'objectif le plus ambitieux est la réduction à 0% des plastiques dans les

OMR. Ces changements de composition ont pour effet principal de faire augmenter la part de textiles sanitaires dans les OMR car aucun objectif de réduction de ce type de matériaux n'est légalement prévu. De la même façon les composites textiles, combustibles, incombustibles et déchets dangereux voient leur part massique augmenter dans la composition totale des OMR. Prédire l'évolution de la composition des OMR pour l'horizon 2030 n'est pas une science exacte et au vu des objectifs fixés par les textes légaux, il est peu probable que la projection établie selon ces objectifs à la Figure 29 soit atteinte.

C'est pourquoi il a été décidé de travailler à un horizon plus proche, celui de 2023, date de fin des travaux de thèse. Le Tableau 21 présente la comparaison des intervalles de confiance (IC) de la campagne MODECOM de 2017, avec les tendances évolutives sur 6 ans, de 2017 à 2023.

Tableau 21 : Comparaison des intervalles de confiance (IC) de la projection à 6 ans (2017-2023) selon la tendance évolutive des 3 périodes retenues.

Catégories	IC (%)	Évolution (%) (selon 2007-1993)	Évolution (%) (selon 2007-2017)	Évolution (%) (selon 1993-2017)
Déchets putrescibles	2,6	4,6	-1,5	2,0
Papiers	1,1	-3,4	-1,9	-2,8
Cartons	0,8	-2,5	-0,1	-1,5
Composites	0,3	0,3	0,2	0,3
Textiles	0,5	-0,5	0,2	-0,2
Textiles sanitaires	1,3	3,6	1,1	2,6
Plastiques	0,9	-0,2	1,0	0,3
Combustibles (Non classés)	0,7	-0,4	1,1	0,2
Verre	0,9	-0,9	-0,8	-0,8
Métaux	0,5	-0,7	0,0	-0,4
Incombustibles (Non classés)	1,2	0,2	0,8	0,5
Déchets dangereux	0,2	-0,1	-0,2	-0,2

La différence des deux évolutions pour les tendances présentées n'affiche pas de changement important d'ici 2023 pour l'essentiel de la composition des OMR, à l'exception des putrescibles. Les marges d'erreur des données montrées dans le Tableau 21, sont pour la majeure partie des composants des OMR du même ordre que la variation observée selon les différentes tendances. Les éléments qui présentent une variation dans la composition des OMR sont les déchets putrescibles, les papiers, les cartons et les textiles sanitaires. De plus, les changements de législation couplés à la mise en place de moyens de compostage dans chaque foyer en 2023, risquent d'impacter la composition des OMR en particulier sur la part des putrescibles. Néanmoins, une disparition totale des putrescibles de nos poubelles en 2023 semble être un objectif difficile à atteindre. Cela est lié à l'acceptation par la population des changements des habitudes quotidiennes du traitement des déchets.

Comme évoqué précédemment, la poubelle modèle est établie selon le critère suivant : le modèle doit représenter au moins 75% de la masse des déchets. Ce modèle doit contenir la majorité de déchets type entrant dans la composition des OMR : déchets putrescibles, papiers, cartons, plastiques et textiles sanitaires. La composition détaillée du modèle représentatif de la poubelle est présentée dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Composition du modèle représentatif des OMR, exprimée en pourcentage massique.

Composants	Déchets putrescibles	42,8	Papiers	11,4	Cartons	8,5	Plastiques	19,2	Textiles sanitaires	18,1
Sous-composants	Déchets alimentaires	19,6	Emballages en papier	1,6	Emballages en carton plat	4,7	Sacs à ordures	3,0	Couches pour bébés	5,5
	Autres putrescibles	2,1	Papiers de bureau	2,7	Emballages en carton ondulé	3,4	Autres sacs en plastique	1,0	Autre fraction hygiénique	3,9
	Aliments non consommés	11,9	Journaux magazines	2,1	Autres cartons	0,4	Autres films d'emballage en plastique	4,8	Fraction de papier souillé	8,7
	Aliments emballés non consommés	3,1	Supports publicitaires imprimés	3,4			Bouteilles et récipients en PET	1,6		
	Déchets de jardin	6,1	Autres papiers	1,6			Bouteilles et récipients en polyoléfine	0,8		
							Autres emballages plastiques	5,2		
							Autres matières plastiques	2,8		

Ce tableau reprend le détail des composants dans le cadre de ces travaux. Ce choix a été fait en tenant compte de la complexité de reproduire toutes ces compositions avec des gisements représentatifs.

3.2 Choix des gisements

La reconstitution du modèle représentatif des OMR est faite à partir de trois gisements. Le premier gisement est constitué de fermentescibles d'ordures résiduelles issus d'un processus industriel, le tri mécano-biologique. Ce gisement représente les déchets du modèle hors plastiques. Pour compléter la composition du modèle représentatif il faut ajouter la part de plastiques décrite par le modèle représentatif des OMR. Pour cela deux gisements ont été envisagés. Un mélange de plastiques issus de déchets réels, et un mélange de plastiques dont la composition est contrôlée.

3.2.1 *Les fermentescibles d'ordures résiduelles*

Les fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR) représentent l'ensemble des déchets putrescibles, papiers, cartons et textiles sanitaires. Les FOR sont issus d'un processus permettant une certaine stabilité du gisement : le tri mécano-biologique (TMB). Le processus de tri mécano-biologique est caractérisé par le traitement des déchets en mélange par séparation mécanique des différents composants. Le processus de tri mécano-biologique commence par l'accueil des poubelles issues de la collecte municipale. Dans la grande majorité des TMB, elles sont ensuite convoyées dans un cylindre en rotation lente, qui a pour but l'ouverture des sacs par la chute des poubelles les unes sur les autres : c'est un broyeur auto-génique. Ce cylindre est également appelé tunnel de pré-fermentation, car la matière organique commence à y fermenter. Le temps de séjour de la matière dans ce cylindre varie de 2 à 4 jours. L'intérêt de ce tunnel réside dans l'homogénéisation des matières entrant, en formant à partir des papiers, cartons, textiles sanitaires et déchets putrescibles une pâte. Cette pâte s'agglomère pour former de petites particules d'un diamètre de quelques centimètres inférieur à 5cm. La matière dispersée est ensuite acheminée vers un overband puis un trommel pour procéder à un tri granulométrique. Un second tri est opéré lors du passage de la matière sur une table à rebond qui favorise la séparation du verre et des plastiques de la matière organique fraîche. Enfin la matière organique passe par un criblage à toile. La suite du processus est fonction de chaque installation. Certains sites proposent un deuxième passage de tri avant de stocker la matière pour la méthanisation ou la fermentation. Cela a pour but de procéder à une purification de la matière avant la valorisation en épandage agricole. Selon les installations, le processus de traitement diffère. Généralement on retrouve un overband, un trommel, des tables densimétriques, des cribles et plus rarement des tables à rebond. Malgré le caractère variable inhérent aux déchets, la matière traitée présente une stabilité dans sa composition dans le temps et géographiquement. Dans le cadre de ces travaux nous avons travaillé avec des FOR visant à établir les paramètres principaux pour les mélanges en vue de leur solidification/stabilisation. Par la suite ces paramètres ont été vérifiés à partir de deux autres gisements de FOR. Ces gisements ont été prélevés sur des sites différents, à des périodes de l'année différentes. Ces FOR ont aussi été prélevés à différentes étapes du processus des TMB. Ils ont donc des temps de séjours différents dans le processus. L'objectif est d'établir la robustesse de nos résultats par rapport à la variabilité de composition des déchets. Les FOR trommel (FT) sont prélevés au bout de 3 jours à la sortie du tri mécanique avant l'étape de compostage et/ou méthanisation. Les FOR fermentés (FF) sont prélevés après un cycle de compostage (20 jours) et les FOR

compostés (FC) sont prélevés à la fin du processus (56 jours), avant épandage agricole. Les points de prélèvement des FOR sont précisés sur la Figure 30.

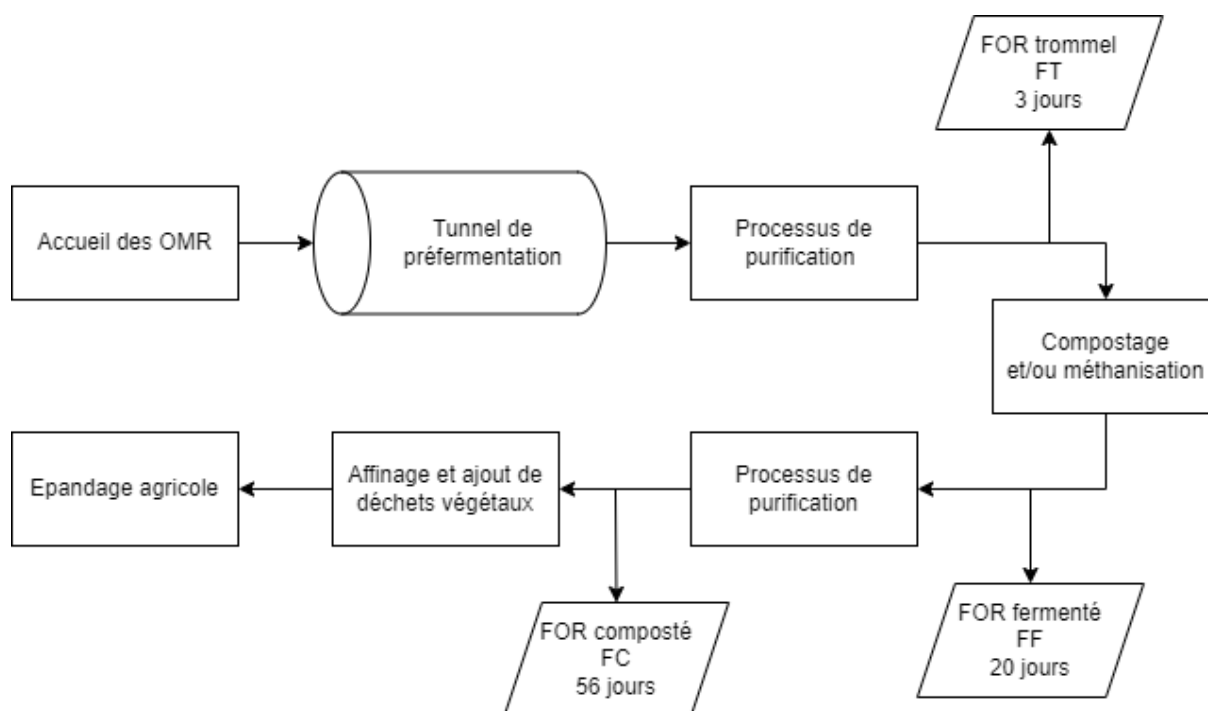


Figure 30 : Prélèvements des FOR à différents stades du processus de tri mécano-biologique (TMB).

3.2.1.1 Composition du gisement brut de FOR

Le processus de tri mécano-biologique ne garantit pas un tri parfait. C'est pourquoi il est possible de retrouver à l'échelle macroscopique quelques traces d'autres éléments que la matière organique. Dans les échantillons prélevés se sont exclusivement des plastiques et du verre qui ont été retrouvés et identifiés. La Figure 31 présente les FOR trommel (FT), dont la proportion de matière organique et de plastiques et verre est précisée dans le Tableau 23.



Figure 31 : Distribution grossière, des FOR trommel (FT) a) fraction organique, b) plastiques et verre

Tableau 23 : Composition grossière des FOR trommel (FT)

Composant	Masse (%)
Plastiques et verre	4,82
Fraction organique	95,18

Les FT récoltés présentent plus de 95% de matière organique, sans que la matière n'ait subi une seconde purification. La part de déchets plastiques et verre a été évaluée à $5\% \pm 0,6\%$ en passant la matière sèche dans une colonne de tamis. Chaque refus de tamis a été trié à la main pour extraire la partie non organique. La proportion de polluants, plastiques et verre, retrouvée dans les FOR est directement liée au processus de TMB. En effet, plus les procédés de tri seront adaptés et multipliés, plus les FOR contiendront de la matière organique pure.

3.2.1.2 Granulométrie du gisement brut de FOR

La distribution granulométrique réalisée en colonne sèche des FT bruts est présentée à la Figure 32 et précisée dans le Tableau 24. Conformément au process de TMB, 90% de la distribution granulométrique est bien inférieure à 5 mm. Néanmoins certaines particules sont présentes en refus du tamis à 10 mm, cela peut être associé à la fraction fibreuse. En effet, la fraction fibreuse peut, en fonction de son orientation, être en refus sur des catégories plus grossières.

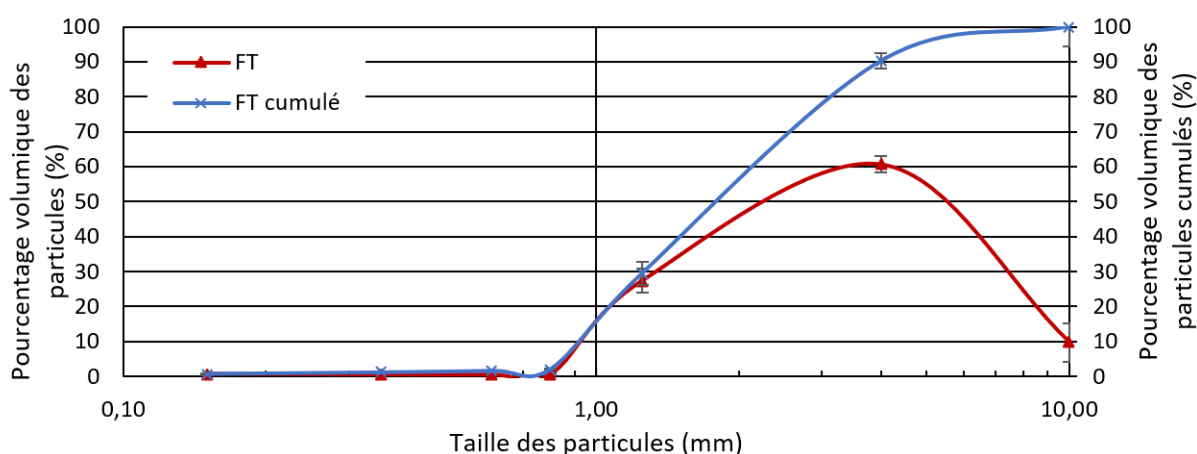


Figure 32 : Distribution granulométrique des FT bruts

Tableau 24 : Données granulométriques des FT bruts

D ₁₀ (mm)	D ₅₀ (mm)	D ₉₀ (mm)
0,93	2,2	3,97

3.2.1.3 Teneur en eau

Le gisement de FT est issu entre autres de l'assemblage des putrescibles et des textiles sanitaires, c'est pourquoi la matière récoltée est très humide. La plus faible teneur massique en eau mesurée est de l'ordre de 30%, et la plus élevée, de l'ordre de 60%. Les FT à l'état frais présentent une variabilité de teneur en eau pouvant varier du simple au double. Des mesures de teneur en eau ont été effectuées et sont données dans le Tableau 25. L'humidité moyenne est de 45,9%.

Tableau 25 : Teneur en eau des FT

Teneur en eau	60,0	49,2	47,3	48,0	42,6	44,4	30,1
Moyenne (%)	45,9						
Ecart type (%)	8,9						

3.2.2 Le gisement des plastiques

Pour réaliser la composition du modèle représentatif des OMR, il convient de compléter le gisement que sont les FOR avec des plastiques. Deux gisements ont été choisis pour représenter les plastiques : un gisement de déchets réels et un gisement issu du broyage de gras d'extrusion pour maîtriser la qualité du gisement. Les gras d'extrusion sont les granulés utilisés pour l'extrusion de plastiques. L'étendue granulaire attendue pour la mouture doit être inférieure 600µm. Le broyage de plastiques à une telle taille granulaire n'est pas chose aisée car les plastiques peuvent présenter un comportement ductile ou élastique. Pour répondre à ces différents comportements, les méthodes de broyage préconisées utilisent des broyeurs universels et des broyeurs à marteaux refroidis à l'azote liquide pour passer outre la transition vitreuse des matériaux. Cela permet une fragmentation de la matière plus aisée. Généralement le broyage de ce type de matière fait intervenir différentes technologies en série, un broyage pour une réduction des particules grossières (broyeurs à cisaille ou déchiqueteur universel), puis un affineur et un microniseur ou cryomiconiseur. Afin d'éviter la pollution des matières par les corps broyant, d'autres méthodes de broyage sont préconisées : les broyeurs autogènes. Dans le cas des plastiques, ce sont des broyeurs « Jet Mill » qui semblent être les plus adaptés.

3.2.2.1 Plastiques : gisement de matière usagée

Pour respecter la composition des plastiques, nous avons opté pour une collecte de plastiques issus de déchets de chantier. Les plastiques récoltés proviennent d'un refus granulométrique du

trommel utilisé, ils ont une dimension supérieure à 90 mm. Ce gisement est issu d'un tri manuel de plastiques provenant de déchets, présenté à la Figure 33. Les éléments plastiques ainsi récoltés présentent des formes très variées mais avec des dimensions importantes, parfois supérieures au mètre. Ce gisement est composé de plastiques flexibles et rigides (PE, PVC, PS, PP, etc.) avec quelques objets constitués de plusieurs matériaux (plastique et métal, plastique et carte informatique ou encore plastique et textile...) comme illustré sur la Figure 32. Les éléments trop complexes ont été retirés du gisement, en particulier ceux présentant des cartes informatiques.

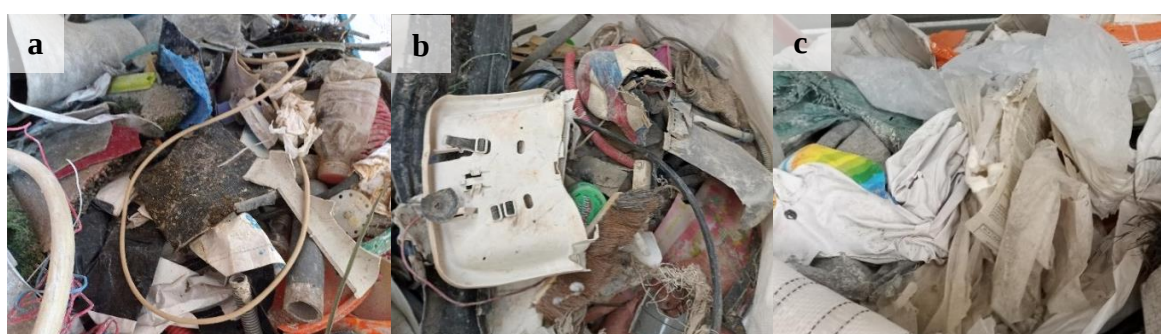


Figure 33 : Plastiques utilisés pour le gisement de matières usagées, a) plastiques et matériaux bitumineux, b) plastiques durs et c) plastiques souples.

3.2.2.2 Plastiques : gisement contrôlé

Dans un second temps et à des fins de reproductibilité, il a été choisi de travailler avec des gras d'extrusion. Pour rappel, les gras d'extrusion sont les granulés utilisés pour l'extrusion de plastiques. Cette approche permet de maîtriser la qualité du gisement et de composer les mélanges appropriés de plastiques. La différence de distribution granulaire après broyage en fonction des types de plastiques est évaluée. Les différents types de plastiques choisis sont du PS cristal, du PEHD, et du PA naturel, ils sont présentés à la Figure 34. Ces trois types de plastiques ont été retenus parce qu'ils représentent une grande partie des plastiques couramment trouvés dans les OMR, et de plus, ils sont compatibles avec les techniques de micronisation.

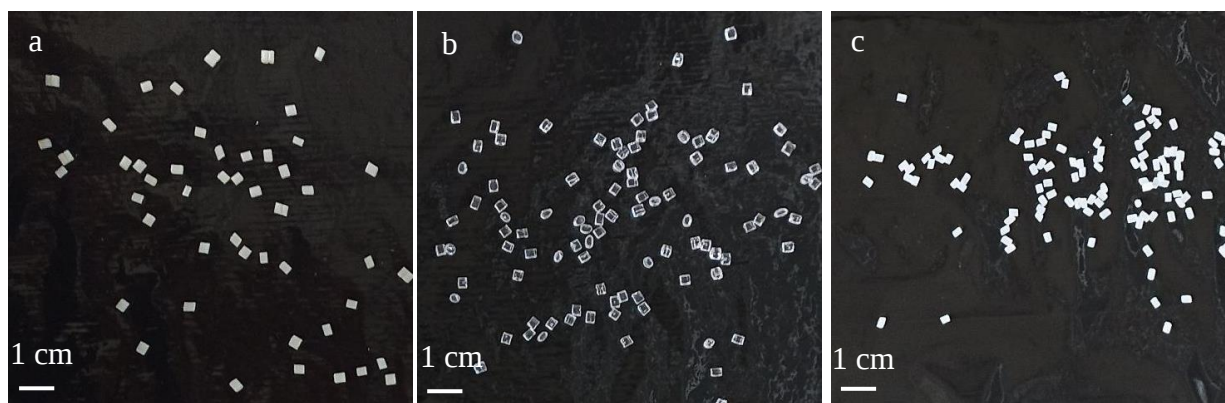


Figure 34 : Plastiques utilisés pour le gisement contrôlé, a) PEHD, b) PS cristal et c) PA, l'échelle (trait blanc) correspond à une longueur de 1 cm.

La granulométrie des gras d'extrusion, définie par le fabricant est de l'ordre du millimètre.

3.3 Préparation des composants du modèle

La matière organique a été prélevée à l'entreprise Véolia à Brametot, Seine Maritime (76), puis acheminée sous 24h pour le stockage. La matière organique extraite des ordures ménagères résiduelles par tri mécano-biologique est alors stockée dans un congélateur à environ -10°C . La matière est maintenue à cette température pour empêcher sa transformation par les mécanismes de dégradations aérobie et anaérobie.

3.3.1 Le séchage des fermentescibles (FT)

Avant de broyer ces fermentescibles, il est nécessaire de les sécher pour améliorer l'efficacité du broyage. Dans un premier temps, un triplicata de 100 grammes de FT a été placé à l'étuve à 60°C . La variation de masse était inférieure à 0,1% de la masse totale après 3 jours. Un temps nécessaire au séchage égal à trois jours a donc été retenu pour obtenir une teneur en eau de la matière $< 5\%$ de la masse totale de l'échantillon. Afin de vérifier si cette période de 3 jours est suffisante pour des masses plus importantes, 20 à 30 kg de FT ont été mis à l'étuve dans une grande poubelle ouverte, pour une hauteur de 30 cm. Après trois jours, seule la part supérieure de la matière présente sur les 2-3 premiers centimètres était apparemment sèche, le reste de la matière en profondeur était restée humide. Il a été décidé d'augmenter la surface en contact avec l'air. La matière a donc été transvasée dans plusieurs seaux, pour avoir une épaisseur de matière de 10 cm, comme présenté sur la Figure 35a. Néanmoins, avec ces seaux, il a été nécessaire de remuer la matière fréquemment pour laisser la vapeur d'eau s'échapper. Après une semaine, la matière était encore humide. L'épaisseur de matière a donc encore été réduite pour favoriser la surface d'échange avec l'air. Pour augmenter la surface d'échange entre la matière et l'air de l'étuve, les FT ont été disposés sur des plaques d'acier. Une épaisseur

maximale de 3cm de matière est retenue pour favoriser le séchage. Enfin la matière a été étalée sur des étagères pour augmenter la surface disponible dans l'étuve comme montré sur la Figure 35 b, l'épaisseur maximale retenue est de 3 cm.



Figure 35 : Protocole temporaire de séchage : (a) séchage des FT par empilement de seaux ouverts, (b) dispositif de séchage retenu.

L'étuve est réglée à une température de 70°C (+/-10°C). Après plusieurs essais et modifications de procédure, un séchage présentant une teneur en eau inférieure à 5%, est obtenu en 2 jours. Les mesures sont effectuées sur 5 prélèvements de matière à chaque étage de l'étuve.

Pour sécher un volume plus important de matière, un système mettant en mouvement la matière au sein de l'étuve semble être une bonne solution pour l'aérer automatiquement. Cette solution pourrait être l'utilisation d'un système cylindrique rotatif lent, comme celui d'un sèche-linge où la vitesse de rotation serait de l'ordre d'un tour par minute.

Le protocole de séchage final et appliqué à l'ensemble du gisement recueilli est présenté à la Figure 36.

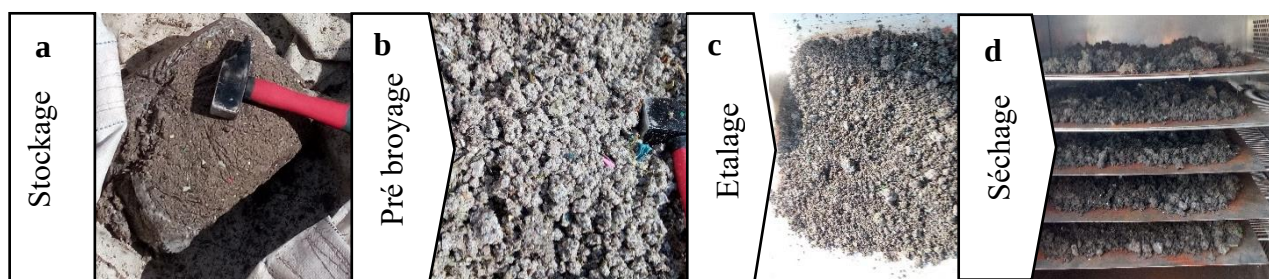


Figure 36 : Protocole de séchage, (a) stockage et congélation (-10°C), (b) pré broyage manuel (écrasement au marteau), (c) étalement sur une épaisseur de 3 à 4cm et (d) séchage à 70°C.

Il consiste en un stockage de la matière congelée, d'un pré broyage manuel (écrasement au marteau), et d'une répartition de la matière pré broyée sur la plaque d'acier pour le séchage. Par ailleurs, il est recommandé lors de l'extraction de la matière du congélateur, de procéder à un pré broyage à l'aide d'un marteau afin de réduire l'épaisseur de la matière au sein l'étuve et donc favoriser un séchage rapide.

L'efficacité du protocole de séchage a été quantifiée à l'aide d'un dessiccateur. La teneur en eau de la matière brute (W_i) a été mesurée, puis celle de la matière sèche (W_f) par la suite. La valeur finale de la teneur en eau (W_f) est donnée dans le Tableau 26. L'équation 21 décrit le paramètre eau évaporée ($W_{\text{évaporée}}$).

$$W_{\text{évaporée}} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad [21]$$

Tableau 26 : Efficacité du protocole de séchage.

W_f (%)	2,89	2,71	2,21	1,59	2,31	2,68	2,39
Moyenne (%)	2,4						
Ecart type (%)	0,4						
$W_{\text{évaporée}}$ (%)	95,18	94,49	95,32	96,69	94,58	93,96	92,06
Moyenne (%)	94,61						
Ecart type (%)	1,42						

3.3.2 Le broyage des fermentescibles

Le choix du broyeur est conditionné par la nature des matériaux étudiés à broyer. En effet, le concassage serait inefficace dans le cas de matériaux plastiques/élastiques. Il existe une multitude de broyeurs, chacun étant adapté pour une utilisation spécifique. Chaque type de broyeur permet de mettre en œuvre des actions mécaniques comme l'écrasement, l'éclatement, le déchiquetage ou encore la découpe. Ces actions conditionnent directement les caractéristiques des broyats obtenus. Les caractéristiques recherchées sont celles d'une poudre en mouture. Parmi ces paramètres, la réactivité superficielle, la distribution granulaire et la morphologie des particules sont primordiales. Dans les broyeurs existants, l'un des plus communs est le broyeur à cisailles. Ce broyeur est caractérisé par une rotation lente. Il permet le cisaillement et le découpage de la matière. Le cisaillement prend place entre une pièce fixe

(variable selon les modèles) et les outils mobiles. On parle également de déchiqueteurs universels car ils présentent une grande tolérance aux déchets entrants. D'après Kirchner et Schubert (1997), il existe une relation entre le D50 des produits sortants et l'ouverture q de la grille présente dans la chambre de broyage :

$$D50 = 0,45q \quad [22]$$

Le broyeur à boulets est le plus répandu dans l'industrie cimentaire. Il permet de mettre en œuvre le concassage et l'attrition de la matière. Il est généralement construit en deux chambres séparées par une grille. Dans chaque chambre la taille des boulets diffère. Dans la première, une gamme de boulets est de l'ordre 50 à 90 mm de diamètre et dans la seconde les diamètres vont de 15 à 50 mm. Pour améliorer l'efficacité du broyage, des presses à rouleaux sont aussi utilisées pour effectuer un pré broyage. Ces broyeurs peuvent être ventilés ou à fentes d'extraction, on parlera alors de broyeurs à boulets spéciaux.

Il existe également des broyeurs rotatifs dits rapides, comme les broyeurs à couteaux, à marteaux ou à aiguilles. Les broyeurs à couteaux mettent en jeu des forces de cisaillement et d'attrition. Dans l'industrie du bois, le broyage commence généralement après l'utilisation d'une dégauchisseuse qui permet de récupérer les fractions de bois à broyer. Elles le seront à l'aide d'un broyeur à lames ou à couteaux. Pour obtenir un matériau plus fin, il convient d'effectuer un second broyage sur le bois déjà broyé à l'aide d'un broyeur à couteaux présentant une taille de grille plus fine. Les broyeurs à marteaux et à aiguilles permettent la mise en jeu de forces d'éclatement et de cisaillement entre la grille et les marteaux. Il existe des broyeurs à marteaux fixes ou mobiles. Dans le cas de débit modéré, les marteaux fixes sont à privilégier. Ces broyeurs ne sont pas recommandés pour atteindre des granulométries de l'ordre de 10 μm en raison de la formation de coussins d'air entre les marteaux et les particules légères. Néanmoins il est possible d'atteindre des granulométries très fines grâce aux effets de vortex prenant place dans la chambre de broyage. Enfin, l'utilisation d'un extracteur d'air favorise largement le broyage des matériaux comme pour les broyeurs rotatifs rapides en limitant l'encombrement des grilles. Il existe une multitude de broyeurs plus ou moins courants. On peut citer les broyeurs à table (broyeurs à meules ou à piste rotative) permettant de combiner l'action du broyage et du séchage mais aussi d'assurer une fonction de classification. En effet, ce broyeur ne broie pas les matières élastiques comme le plastique, ce qui pourrait permettre de réaliser un tri de cette matière. D'autres broyeurs sont également développés pour d'autres applications, comme les broyeurs autogènes, utilisés pour des matériaux constitués de différents types de matière. Les phases les plus solides du déchet servent de corps broyant. Dans

l'industrie alimentaire des broyeurs de marque Fryma permettent le broyage de matériaux très humides, formant un produit final très homogène. Pour des matériaux fins ou peu denses, il existe des broyeurs à jets d'air (de type JetMil).

Dans les travaux de broyage, le premier broyeur à avoir été utilisé pour la mise en mouture des FOR est un broyeur à percussion à barres, de marque Retsch 2.2 kW, type SR3 (Figure 37.a). La taille de tamis utilisée a été dans un premier temps de 200 μm , puis de 750 μm à la suite de la défaillance mécanique du tamis le plus fin. La vitesse du distributeur de matière (Figure 37.b) doit être limitée à l'aide d'un variateur afin de ne pas surcharger le broyeur. Il est possible de réduire davantage la vitesse pour limiter au maximum la surchauffe de la matière. Cela a pour objectif de réduire le débit et donc de réduire le volume de matière à broyer par heure. Limiter l'échauffement de l'appareil permet son utilisation sur un temps plus long. Le dimensionnement de ce broyeur ne permet pas un broyage rapide malgré l'utilisation d'une grille plus large (750 μm).

Pour améliorer le débit de broyage, un broyeur à boulets a été utilisé, présenté à la Figure 37.d. Les boulets utilisés présentent un diamètre de 40 mm pour une masse de 270 g. Afin d'atteindre une granulométrie inférieure à 600 μm , le temps d'utilisation du broyeur a été fixé à 24 heures pour une masse de matière donnée de 20 kg. La mouture issue de ce broyage présente une granulométrie largement inférieure à 600 μm . Néanmoins certaines fractions de la matière ne sont pas impactées par ce type de broyeur comme les plastiques.

Enfin, un broyeur à marteaux mobiles de marque Setter de plus grande capacité, présenté à la Figure 37.e, a été utilisé pour améliorer le débit de broyage. Ce type de broyeur permet d'atteindre un flux continu bien plus important que le broyeur à marteaux fixes ou le broyeur à boulets. Ces essais n'ont pas permis d'atteindre la limite de couple maximal du moteur du broyeur. Néanmoins, comme pour les broyeurs précédents, la fraction plastique éventuellement présente dans les FT reste non broyée. Pour pallier cet inconvénient, il conviendrait de passer le refus de broyage des FT par un broyeur universel, puis par un broyeur à couteaux, ou un cryobroyeur afin d'obtenir une poudre présentant un D90 inférieur à 600 μm .



Figure 37 : Type de broyeurs, broyeur à marteaux fixes (a), distributeur (b) et chambre de broyage (c), broyeur à boulets (d), broyeur à marteaux mobiles (e).

La mise en mouture des FOR génère un refus de broyage, présenté à la Figure 38. Dans le cadre de nos travaux, les refus ne seront pas utilisés dans la confection des mortiers. Ce choix s'explique car dans l'application industrielle de ce protocole de broyage des OMR brutes, il conviendrait de procéder préalablement à un tri en utilisant une multitude de technologies de tri des déchets (Gundupalli et al., 2017).

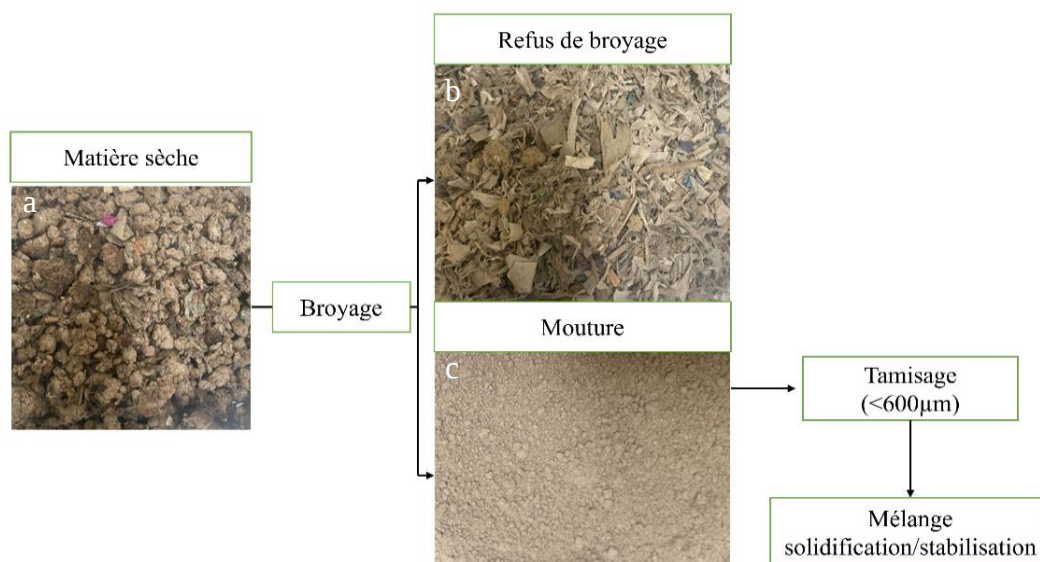


Figure 38 : Des fermentescibles à la mouture, (a) FT séchés, (b) refus de broyage et (c) mouture.

3.4 Caractérisation des moutures

Les caractérisations morphologique, physique et chimique des moutures obtenues ont été réalisées. La caractérisation des moutures est davantage développée pour le gisement des FOR. Les déchets plastiques composant la poubelle modèle sont largement décrits dans la littérature (Mark, 2007; Wypych, 2022).

3.4.1 Fermentescibles d'ordures résiduelles

L'étude des moutures de FOR s'appuie sur les recommandations de Castaldi et al. (2020). Certaines méthodes préconisées par ces auteurs ont été utilisées. La caractérisation physique développée sur les moutures concerne la granulométrie, la masse volumique et la morphologie des grains.

3.4.1.1.1 Granulométries

Les essais de broyage des FOR ont été effectués sur différents broyeurs. Le gisement de FOR est le même pour tous les broyages testés, il s'agit des FT. Les types de broyage sont précisés dans le Tableau 27. Les notations, STR1 et STR3 précisent la taille du tamis utilisé sur le broyeur, soit 1 mm et 3 mm respectivement. La référence STR1 < 600 est la mouture obtenue avec le broyeur à marteaux mobiles, avec une grille de tamis de 1 mm dans la chambre de broyage, puis un tamisage au tamis de 600 µm.

Tableau 27 : Nom des moutures de FT en fonction du type de broyeur utilisé

Référence	FT BB	FT MF200	FT MF750	FT STR3	FT STR1	FT STR1<600
Type de broyeur	Boulets	Marteaux fixes		Marteaux mobiles		
Tamis du broyeur (µm)	-	200	750	3000	1000	1000
Tamisage à 600 µm	Non					Oui

La distribution granulométrique des FT broyées selon diverses technologies de broyage est présentée dans la Figure 39.

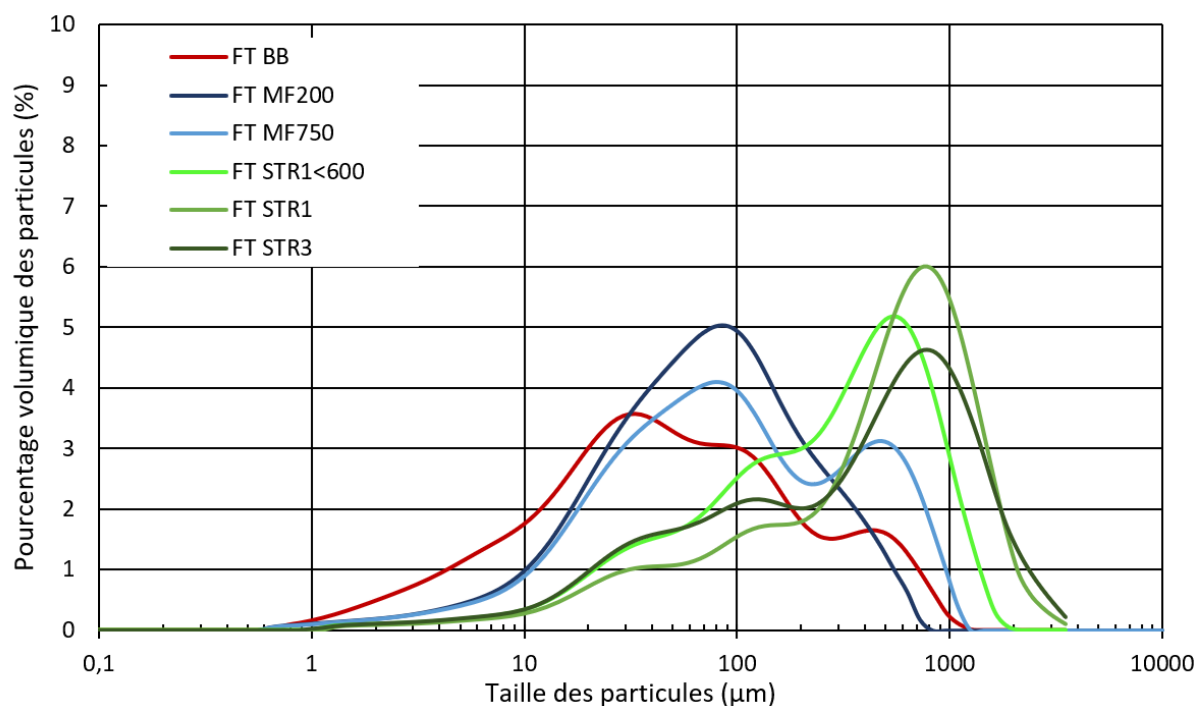


Figure 39 : Distributions granulométriques des fermentescibles d'ordures résiduelles broyées (FT), Malvern mastersizer Hydro 2000MU (FT BB) et Malvern mastersizer Hydro3000 (FT MF et STR).

Le broyage à l'aide du broyeur à boulets montre une répartition plurimodale, avec des modes situés aux alentours de 30, 100 et 400 µm. Le broyage au broyeur à marteaux fixes a été réalisé avec deux tamis, l'un de 200 µm et l'autre de 750 µm à la sortie de la chambre de broyage. La mouture des échantillons broyés à 200 µm présente une répartition unimodale, autour de 100µm. En revanche la mouture obtenue avec un tamis de 750 µm présente une répartition bimodale, avec le mode principal situé autour de 100 µm et le second autour de 500 µm. Les moutures issues du broyage des FOR avec un broyeur à marteaux mobiles, présentent des profils similaires en particulier entre les moutures FT STR1 et FT STR3. La mouture broyée avec un tamis de 1mm en sortie de chambre de broyage présente une répartition plurimodale avec le mode principal situé à 750 µm, le second mode situé aux alentours de 125 µm, et le troisième autour de 30 µm. Les moutures issues du broyage avec un tamis de 3 mm présentent les mêmes modes, avec une répartition différente, le premier mode présente un pourcentage volumique plus faible que pour l'échantillon FT STR1. Les deux autres modes présentent un pourcentage volumique plus important. Enfin, l'échantillon FT STR1 tamisé à 600 µm présente également 3 modes, avec comme différence, le mode principal situé autour de 600 µm.

Les différences entre les granulométries des moutures issues de deux tailles de tamis à savoir 200 et 750 µm, s'expliqueraient par un sur-broyage de la matière dans le cas du tamis le plus

fin. En effet, en diminuant la taille de tamis, le temps de séjour de la matière dans la chambre de broyage est augmenté. Ce broyage permet d'homogénéiser la granulométrie de l'échantillon, donnant lieu à une distribution unimodale des particules ainsi que la réduction de l'étendue granulaire. La Figure 40 permet la mise en évidence de différences de distribution granulométrique, en particulier sur la fraction supérieure à 300 μm .

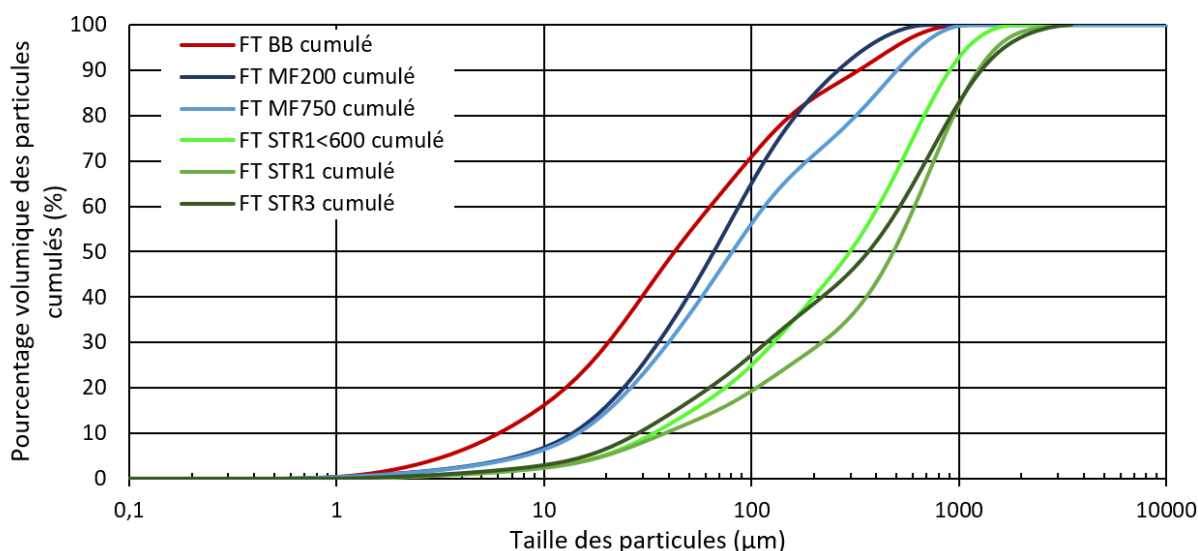


Figure 40 : Distributions granulométriques cumulées des fermentescibles d'ordures résiduelles (FT), Malvern mastersizer Hydro 2000MU (FT BB) et Malvern mastersizer Hydro3000 (FT MF et STR).

Dans le cas de l'utilisation d'une grille de 200 μm de taille de maille, le Tableau 28 présente un peu plus de 10% du volume de particules supérieures à la taille du tamis utilisé. Les variations observées pourraient s'expliquer par l'aspect fibreux de la matière. Il est important de noter que les profils granulométriques des échantillons FT STR1 et FT STR3 sont considérés comme similaires. En effet, l'écart type d'une mesure est du même ordre de grandeur que la différence entre les deux profils granulométriques. Cet écart type peut être lié à plusieurs aspects : le côté « mobile » des marteaux de ce broyeur pouvant avoir une action différente en fonction du niveau du bourrage du broyeur. De plus, si les trous des tamis de la chambre de broyage sont obstrués il est possible que toute la matière sur-broyée ne puisse pas sortir de la chambre de broyage. Enfin, l'appareil utilisé pour obtenir ce profil granulométrique est un granulomètre laser dont l'exploitation des données s'appuie sur des théories considérant des particules sphériques. Malgré quelques correctifs propres à chaque fabricant pour les particules non sphériques, la présence de fibres induit un biais dans la mesure.

Tableau 28 : Données granulométriques des moutures de FT en fonction du type de broyage. Malvern mastersizer Hydro 2000MU (FT BB) et Malvern mastersizer Hydro3000 (FT MF et STR).

Note : Cu est le coefficient d'uniformité, Cc, le coefficient de courbure.

Référence	FT BB	FT MF200	FT MF750	FT STR1<600	FT STR1	FT STR3
D10 (µm)	6	14	15	34	38	28
D30 (µm)	20	36	40	128	219	118
D50 (µm)	43	66	81	299	485	367
D60 (µm)	64	87	116	410	614	522
D90 (µm)	331	263	505	911	1247	1292
Cu	10,5	6,4	7,9	12,1	16,0	18,4
Cc	1,1	1,1	0,9	1,2	2,0	0,9

Les données du Tableau 28 montrent les coefficients d'uniformité supérieurs à 2 et inférieurs à 20, témoins d'une granulométrie semi étalée. L'utilisation de broyeur à marteaux fixes semble être à privilégier pour obtenir une granulométrie serrée. En revanche, l'utilisation de broyeur à marteaux mobiles permet d'obtenir une granulométrie plus étendue. Le coefficient de courbure est assez constant entre les différents essais, témoignant d'une bonne graduation de la matière. Ce paramètre est essentiel pour la compacité finale du matériau. Un matériau bien gradué présente une plus grande densité.

L'utilisation d'un même broyeur avec une taille de grille différente génère naturellement des répartitions granulométriques nettement différentes. Le broyeur à boulets génère la poudre la plus fine avec 50% du volume des particules inférieur à 50 µm. Le broyage retenu pour l'ensemble des échantillons, est le broyeur à boulets. Ce choix est fait pour garantir une finesse importante de la mouture et maximiser les échanges entre la mouture de déchets et le mélange eau-liant. Ainsi en choisissant une mouture plus fine, la surface spécifique de cette mouture devrait augmenter par rapport aux autres moutures plus grossières. Néanmoins pour une application industrielle, l'utilisation d'un broyeur permettant d'atteindre une granulométrie plus grossière pourrait être recommandée pour limiter cette interaction liant/déchet.

3.4.1.1.2 Masse volumique

La masse volumique des FOR a été évaluée sur la matière sèche à l'aide d'un pycnomètre à Argon, les résultats sont présentés dans le Tableau 29. Les FT ont été broyés à l'aide d'un broyeur à boulets et les FF et FC l'ont été avec un broyeur à marteaux mobiles et d'un tamis de 1 mm.

Tableau 29 : Masse volumique des FOR broyés.

Masse volumique (g/cm ³)	
FT	1,74 ± 1.10 ⁻⁴
FF	1,17 ± 0,06
FC	1,70 ± 0,03

3.4.1.1.3 Absorption en eau

La teneur en eau des FOR avant le processus de méthanisation ou compostage est de l'ordre de 40 à 60%. Ainsi pour broyer cette matière il a été nécessaire de sécher les FOR. Pour établir l'absorption en eau des fermentescibles broyés un essai d'absorption en eau a été réalisé. Cet essai consiste à mélanger les FOR broyé dans 10 fois leur volume d'eau, puis de procéder à une filtration Büchner. Le filtrat est ensuite placé sur une thermobalance pour établir la teneur en eau. Les résultats obtenus pour les différents gisements de FOR sont présentés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Absorption mesurée par dessiccation des filtrats Büchner.

	FT	FF	FC
Eau absorbée (%)	104,12	91,22	106,60
	91,79	91,79	96,69
	101,27	101,27	93,58
Moyenne (%)	99,06	94,76	98,96

Les résultats sont semblables entre les différents gisements de fermentescibles broyés, avec une absorption en eau s'étendant de presque 95 à 100% de la masse des FOR. Ainsi pour 1 gramme de FOR broyés, la mouture peut absorber à peu près 1 gramme d'eau.

3.4.1.1.4 Morphologie de la mouture

La morphologie des fermentescibles (FT) broyés à l'aide du broyeur à marteaux fixes, avec un tamis de 200 µm est présentée sur la Figure 41.

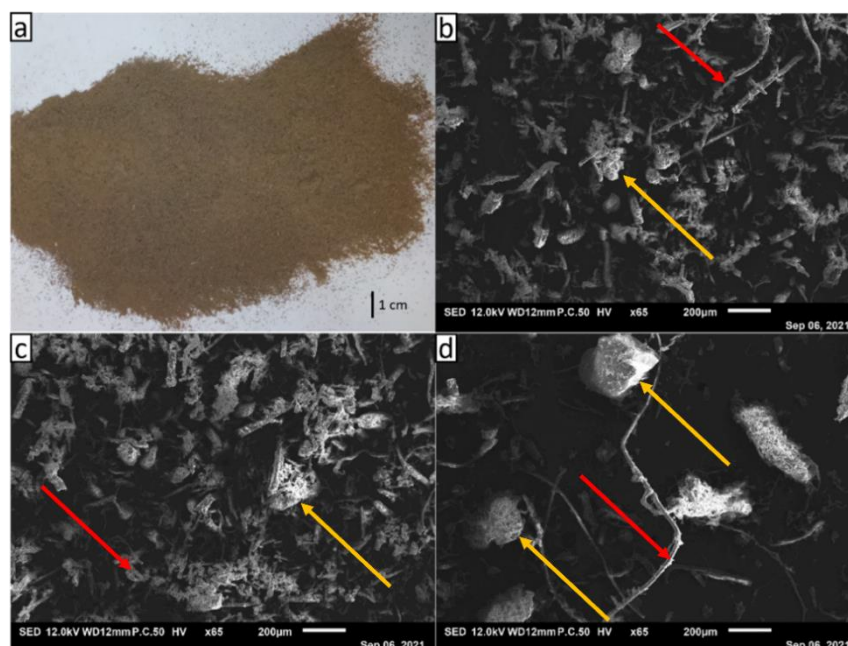


Figure 41 : Mouture de fermentescibles d'ordures résiduelles FT en sortie de broyeur à marteaux fixes, tamisés à 200 μm . (a) aspect visuel de la mouture, (b, c) images MEB, des FT, observation de parties fibreuses, (d) image MEB avec les formes fibreuses pointées par les flèches descendantes (rouge) et les subarrondies par les flèches montantes (orange)

Les images MEB permettent d'observer dans le détail la microstructure de cette mouture. Sont présentes différentes particules de forme subarrondie mais aussi fibreuses. L'apparence visuelle des échantillons broyés avec un tamis de 750 μm est illustrée à la Figure 42, on observe la microstructure de cette mouture sur des images MEB (Figure 42 b à e). On retrouve différentes particules de formes granulaires et fibreuses. Parmi les formes granulaires, la Figure 42 c montre des grains de verre broyés, mais des grains agglomérés de particules plus fines sont aussi présentés comme le montre la Figure 42 f.

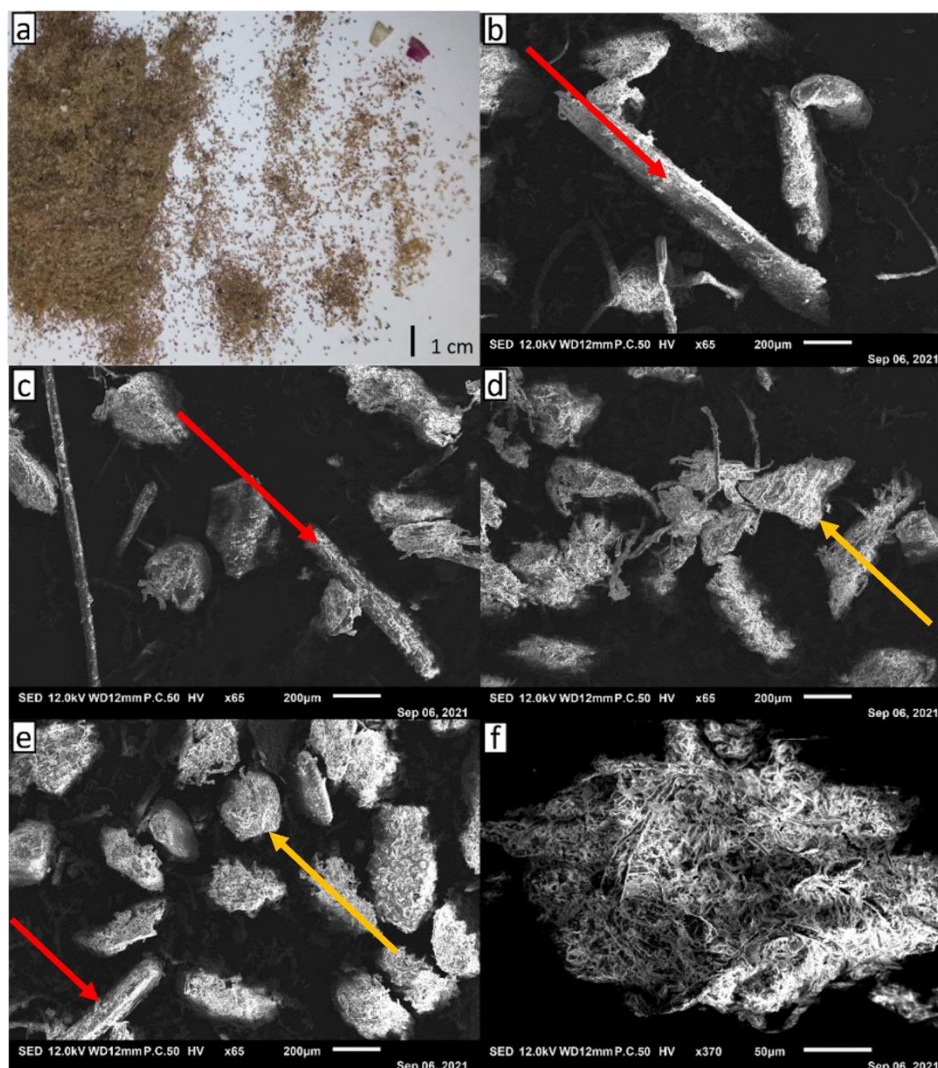


Figure 42 : Observation de la mouture de fermentescibles d'ordures résiduelles FOR à 750µm, aspect usuel de la mouture (a) image MEB des FOR à 750µm, (b, c, d et e) et zoom sur un grain (f) ; les formes fibreuses sont pointées par les flèches descendantes (rouge) et les subarrondies par les flèches montantes (orange)

3.4.1.2 Caractérisation chimique

3.4.1.2.1 Perte au feu

Les données concernant la perte au feu des différents type de FOR sont rassemblées dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Pertes au feu des FOR

Type de déchet	FT	FF	FC
Taux de cendres	29,31	29,98	28,87

Pour compléter ces essais, une perte au feu à 950°C a été menée sur les FT, avec différentes atmosphères, les résultats sont présentés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Pertes au feu des FT sous différentes atmosphères

Atmosphère	O ₂	N ₂	Ar
Taux de cendres	27,69	38,33	33,7

Les FOR sont essentiellement composés de matière organique se dégradant à une température de l'ordre de 340°C, c'est pourquoi les valeurs des taux de cendres sont du même ordre entre les FT passées à 550°C et celles passées à 950°C. Les différences de taux de cendres entre les différents types de FOR sont faibles, traduisant d'une homogénéité de cette matière. La perte au feu est naturellement plus importante en milieu oxydatif (O₂), cela est conditionné par la combustion de la matière organique, contrairement à la pyrolyse.

3.4.1.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La matière organique contenue dans les OMR, est très probablement un perturbateur de prise des liants hydrauliques. Dans le cadre de la caractérisation de ce gisement il est nécessaire d'en définir le thermogramme. Différentes conditions, en atmosphère inerte (Ar ou N) et oxydative (O₂), ont été réalisées pour affiner la connaissance de ce gisement.

3.4.1.2.2.1 Analyse thermogravimétrique en condition inerte

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique des FT sont présentés à la Figure 43 et à la Figure 44. Ces figures montrent la perte de masse (TG) exprimée en % en traits pleins et la dérivée de la perte de masse en traits pointillés (DTG). Les mesures sont réalisées sous atmosphère inerte (respectivement Argon et Azote) à 25°C/min et la température atteinte est de 1000°C.

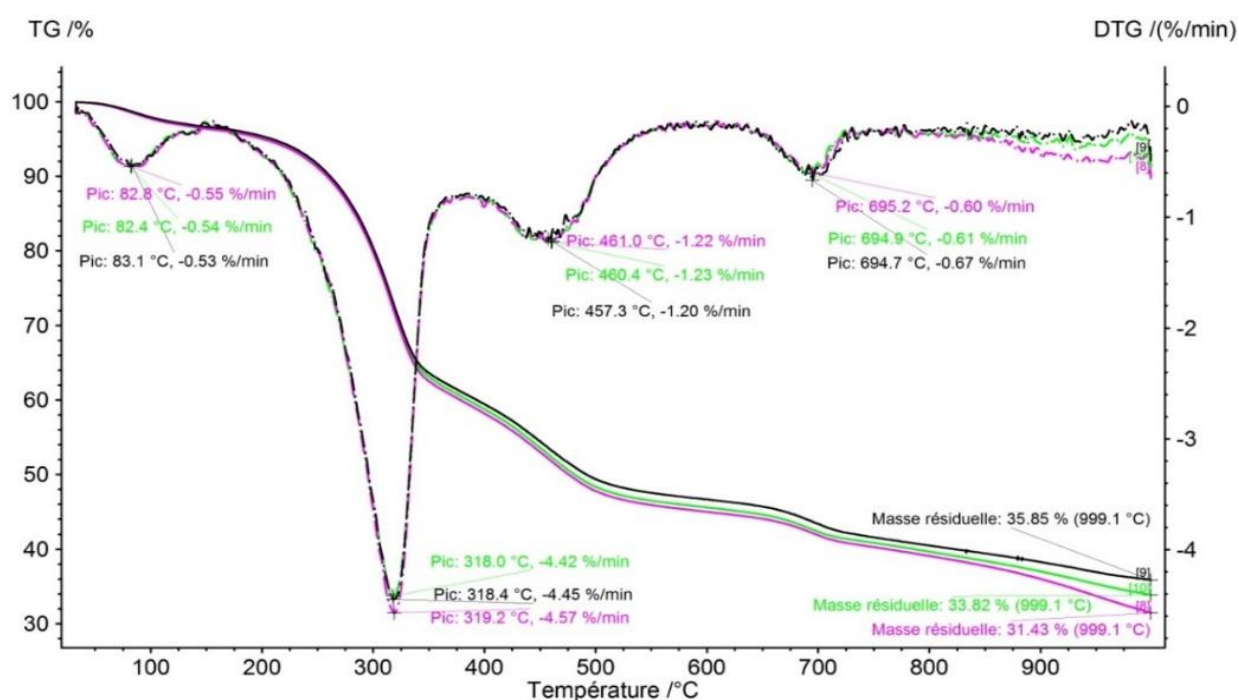


Figure 43 : Thermogrammes des FT : ATG % massique (traits pleins), et DTG % massique/min (traits pointillés), sous atmosphère Argon.

Les dérivées de la Figure 43 présentent quatre pics de dégradation. Le premier est situé aux alentours de 80-100°C, il est associé à la perte de l'eau contenue dans les FT, confondu avec le début de la dégradation de la matière organique. Le second pic associé à la plus grosse perte massique se situe aux alentours de 320°C. La composition des fermentescibles d'ordures résiduelles est de l'ordre de 50% de putrescibles, avec 23% de papiers et cartons et environ 21% de textiles sanitaires. Ces différentes matières sont en grande partie composées de cellulose, ainsi l'association du pic à 320°C à la dégradation de la cellulose peut donc être supposée. D'après Khelfa (2009), la pollution de la cellulose par du nickel et du zinc engendre une dégradation à plus faible température, comme indiqué dans le Tableau 33. Les éléments présentés dans ce tableau sont couramment retrouvés dans les lixiviats de FOR.

Tableau 33 : Température de dégradation de la cellulose, pure et polluée (Khelfa, 2009)

Echantillon	Température de début de dégradation (°C)	Température maximum de perte de masse (°C)
Cellulose	276	343
Cellulose + Mg	168	342
Cellulose + Ni	232	342
Cellulose + Zn	215	295
Cellulose + Pt	158	341
Cellulose + K	253	335

Un pic de dégradation est visible à 460°C. La dégradation des polymères s'étend entre 265°C pour le polychlorure de vinyle (PVC) jusqu'à 575°C pour les polyétheréthercétone (PEEK). En ce qui concerne les plastiques courants, les polytéréphtalates d'éthylène (PET) se décomposent à 414°C, les polyéthylènes basse densité (PEBD) à 459°C, les polyéthylènes haute densité (PEHD) à 469°C et enfin le polypropylène (PP) à 508°C. On peut donc associer le pic à 460°C à la dégradation des polymères en général (Chen et al., 2015; Grammelis et al., 2009). Il est important de noter que ce pic correspond à une perte de masse de l'ordre de 15%. Or, d'après la caractérisation des FT avant broyage, la composition de plastiques et de verre est de l'ordre de 5%. De plus, l'oxydation de résidus carbonés apparaît entre 380°C et 500°C (Gao et al., 2013; Hu et al., 2015; Lai et al., 2011). Il est donc possible que la dégradation des polymères et celle des résidus carbonés se chevauchent. Un dernier pic de dégradation est constaté entre 650°C et 750°C, il est associé à la dégradation d'éléments carbonatés. La largeur du pic observé peut être expliquée par la pollution des FOR, par divers éléments retrouvés dans les OMR, comme les batteries, les peintures et autres.

Une analyse infra rouge a été menée sur les gaz émis lors de l'analyse thermogravimétrique. Les gaz de décomposition sont précisés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Analyse des gaz issus de l'analyse thermogravimétrique des FT sous atmosphère Azote

Perte de masse	Amplitude (%)	Gaz de décomposition
30-165°C	4,89	Acide acétique
165-390°C	36,37	Acide acétique, CO ₂ , CO
390 - 600°C	13,91	CO ₂ , CO, CH ₄
600-900°C	6,43	CO ₂ , CO
Masse résiduelle (%)	38,33	

Ces résultats sont issus de l'analyse de spectres infrarouges des gaz dégagés lors de l'ATG présentés à la Figure 44, il s'agit donc d'hypothèses. Néanmoins, la présence de ces gaz confirme la dégradation de la matière organique.

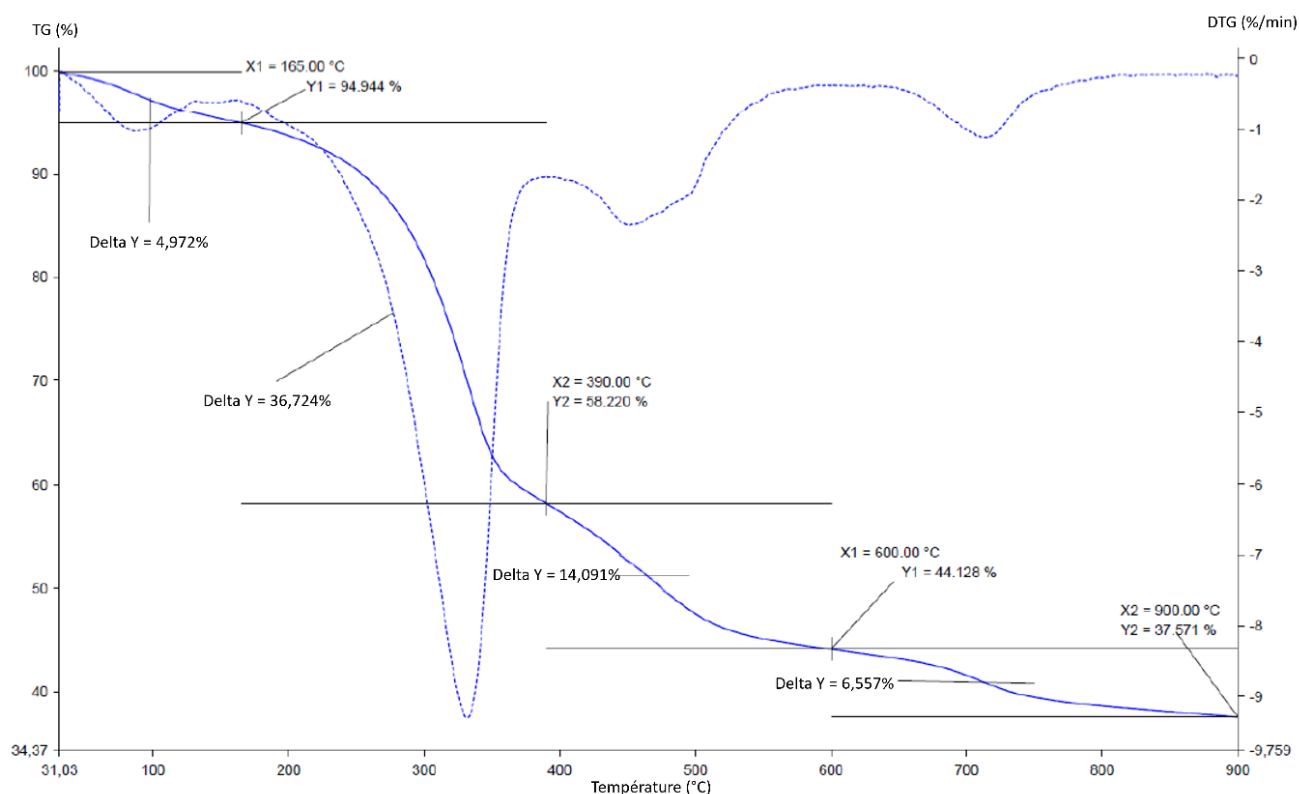


Figure 44 : Thermogramme des FT, ATG % massique (traits pleins), et DTG % massique/min (traits pointillés) sous atmosphère Azote.

3.4.1.2.2.2 Analyse thermogravimétrique en condition oxydative

Les résultats l'analyse thermogravimétrique des FT sont présentés à la Figure 45, ils montrent la perte de masse (%) en traits pleins et la dérivée de la perte de masse en traits pointillés. Les mesures sont réalisées sous atmosphère oxydante (dioxygène) à 25°C/min et atteignent 900°C. Cette analyse est réalisée pour assurer une caractérisation plus fine des FOR.

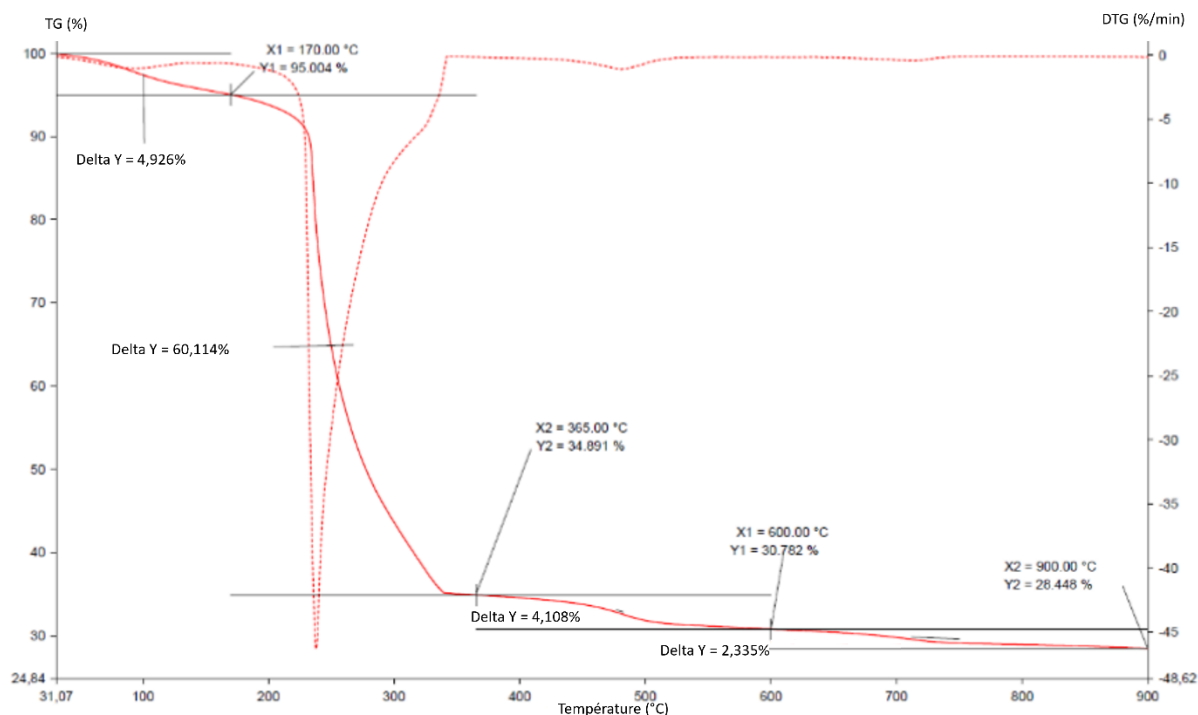


Figure 45 : Thermogramme des FT, ATG % massique (traits pleins), et DTG % massique/min (traits pointillés) sous atmosphère dioxygène.

Le thermogramme obtenu en environnement oxydatif est nettement différent de ceux obtenus en environnement inerte. Ceci est lié à la combustion possible en présence de dioxygène. Ainsi, ces résultats présentent un pic principal, où 60% de la masse de l'échantillon est perdue. Cela correspond à la combustion des composés volatils, des matières organiques et des plastiques. Deux pics plus fins sont observés aux alentours de 490°C et 700°C, pour respectivement 4% et 2% de perte de masse. Ils peuvent être associés à la dégradation de matériaux résiduels.

Pour continuer la caractérisation, une analyse infrarouge a été menée sur les gaz émis lors de l'analyse thermogravimétrique. Les gaz de décomposition sont précisés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Analyse des gaz issus de l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère dioxygène avec la masse résiduelle.

Perte de masse	Amplitude (%)	Gaz de décomposition
30-170°C	5,01	H ₂ O
170-365°C	61	Acide acétique, CO ₂ , CO
365 - 600°C	3,96	CO ₂ , CO
600-900°C	2,27	CO ₂
Masse résiduelle (%)	27,69	

Ces résultats sont issus de l'analyse de spectres infrarouges, il s'agit donc d'hypothèses. Néanmoins, la présence de ces gaz confirme la dégradation de la matière organique.

3.4.1.2.3 Analyse de spectrométrie par fluorescence des rayons X

L'objectif des analyses de fluorescence à rayons X (XRF) effectuées sur les FOR, est d'estimer la composition élémentaire de ce déchet. Il est important de rappeler que les FOR sont essentiellement composés de matière organique qui n'est pas détectée dans cette analyse. En effet cette technique n'est pas adaptée aux éléments légers. Les techniques actuelles permettent de détecter le sodium mais pas les éléments plus légers. Or la matière organique est essentiellement composée d'éléments légers, comme le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. C'est pourquoi toutes les mesures issues d'essais XRF, quelle que soit la technique utilisée, par transmission d'ondes ou d'énergie, doivent être corrigées avec la perte au feu ou une estimation de la matière organique. Cette estimation est généralement déterminée avec l'effet Compton. Les résultats de la composition chimique élémentaires des FT et FC sont présentés dans le Tableau 36. Ils permettent de déterminer les éléments majeurs à savoir, Al, Ca, Cl, F, Fe, K, Mg, Na, P, S, et Si.

Tableau 36 : Composition chimique élémentaire des FT et FC, technique d'analyse : XRF

Elément	Al	As	Br	Ba	Ca	Cd	Co	Cl	Cr	Cu
FT (%)	1,329	0,001	0,002	0,012	4,845	0,001	0,039	0,884	0,005	0,007
FC (%)	0,928	0,001	0,003	0,007	5,024	N/A	0,021	0,747	0,003	0,01

Elément	F	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb
FT (%)	0,680	1,208	0,984	0,379	0,021	0,689	0,002	0,205	0,006	0,002
FC (%)	1,520	0,629	0,727	0,216	0,020	0,536	0,003	0,192	0,004	0,001

Elément	S	Si	Sn	Sr	Ti	Zn	Zr	Eu	Os	CO ₂
FT (%)	0,328	3,939	0,002	0,009	0,096	0,046	0,003	0,009	0,001	79,096
FC (%)	0,245	1,884	0,001	0,008	0,077	0,042	0,002	0,013	N/A	54,796

La correction liée à la matière organique permet de mettre en évidence la quantité de matière non qualifiable par cette analyse. La correction appliquée est visible à la colonne « CO₂ » du Tableau 36. De plus, les analyses laissent une part de matière non analysée. En effet, pour les FT la somme des éléments analysés sans la fraction organique est de 14,87% et pour FC elle est égale à 12,86%. La différence entre ces résultats s'explique par la différence de granulométrie des moutures soumises aux analyses. En effet, les FT se présentent sous une forme de poudre dont la granulométrie est présentée à la Figure 40, alors que les FC ont été

analysés sous forme brute, présentant une granulométrie plus grossière de l'ordre de 5 millimètres.

3.4.1.2.4 Analyse de spectrométrie à plasma par couplage inductif à émission atomique (ICP-AES)

Pour compléter l'analyse XRF, des essais de spectrométrie à plasma par couplage inductif ont été effectués sur les FT et FC. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Composition élémentaire des FT et FC, technique d'analyse : ICP.

Elément	Ag	Al	As	B	Ba	Bi	Ca	Cd	Co	Cr
FT (%)	0,002	0,645	<0,003	0,005	0,013	0,000	4,553	<0,001	0,001	0,006
FC (%)	0,002	0,830	<0,003	0,003	0,011	0,000	5,178	<0,001	0,001	0,003

Elément	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
FT (%)	0,011	1,110	0,829	0,001	0,424	0,028	0,000	0,773	0,002	0,255
FC (%)	0,012	0,630	0,868	0,001	0,417	0,028	<1	0,885	0,002	0,284

Elément	Pb	S	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Ti	V	Zn
FT (%)	0,009	0,364	<10	<10	4,087	<50	0,012	0,054	0,001	0,048
FC (%)	0,008	0,327	<10	3,372	0,000	<50	0,015	0,059	0,001	0,019

On constate la présence des éléments suivants : Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Se, Si. La connaissance de ces éléments est importante pour la prise des liants. Tout comme l'analyse par XRF, les résultats de ces essais ne permettent pas de quantifier l'intégralité de la matière étudiée. En effet, la somme des éléments détectés atteint 13,23% pour les FT et 12,96% pour les FC. Ces résultats sont semblables à ceux de la quantification avec la technique de fluorescence à rayons X.

L'obtention de la composition élémentaire des FOR est importante pour comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du mélange avec un liant. Cette composition peut être atteinte avec les deux techniques citées précédemment (XRF ou ICP). Néanmoins il reste recommandé d'utiliser la spectrométrie à plasma, permettant la détection d'éléments plus légers et une plus grande sensibilité de mesure.

3.4.1.3 Lixiviation des fermentescibles

La lixiviation est envisagée pour connaître les éléments pouvant perturber la prise des liants. Usuellement cet essai est réalisé dans le cadre de l'analyse environnementale, en particulier dans le cadre du guide SETRA (2011). Ce guide donne les directives environnementales à

respecter sur la nature des déchets admissibles en technique routière. Il s'agit de la valorisation de déchets inertes non dangereux. L'arrêté du 12/12/14, précise à nouveau les directives du guide SETRA (Légifrance, 2014). Néanmoins, les déchets ménagers ne sont pas considérés comme des déchets inertes (Légifrance, 2020). Le gisement des FOR est composé en grande partie de matière organique, comme le carbone organique total le confirme par des teneurs élevées. La présence d'éléments comme le zinc, le chrome, le nickel, le cuivre, les sulfates ou encore le carbone organique, risque fortement de perturber l'hydratation des liants. Une lixiviation sur les FT a été effectuée par le laboratoire Eurofins (Saverne, France). Les résultats de cette analyse sont donnés dans le Tableau 38. L'analyse du carbone organique total (COT) est un point d'importance dans ces travaux. En effet c'est ce carbone qui permettra à terme de maximiser le stockage de CO₂ à travers la conception des mortiers. La norme Afnor préconisée par le guide SETRA est la NF EN ISO 13137 (2022) . La norme Afnor NF ISO 10694 (1995), est utilisée pour les COT totaux, et la norme Afnor NF EN 1484 (1997), pour les COT sur éluats. Il est important de ne pas confondre les deux valeurs au risque de minimiser fortement les COT totaux. Les COT ne sont pas le seul enjeu de la solidification/stabilisation des OMR. En effet on observe plusieurs éléments excédant les seuils S1 et S2 dans le Tableau 38, comme l'indice hydrocarbures (C10-40), le zinc, le nickel et l'antimoine. Ces éléments sont ceux sur lesquels il faudra porter une attention particulière lors des analyses de lixiviation des mortiers ou granulats qui seront réalisées après ces travaux. Il est impératif de réduire drastiquement la lixiviation de ces éléments pour valoriser les granulats en sous couche routière. Certains polluants présentent des seuils de lixiviation inférieurs au seuil S2, comme les chlorures, les sulfates, le chrome, le cuivre, le molybdène, le plomb et le cadmium. Dans l'ensemble, ces éléments ont un impact sur l'hydratation de la pâte cimentaire (Arliguie et al., 1982).

Tableau 38 : Lixiviation des FOR FT prélevés en 2021.

	Paramètres	Unités	Méthode d'analyse	Résultat	Incertitude absolue	Arrêté du 12/12/14
	Matière sèche	% P.B.	NF ISO 11465	94,9	4,75	
	Indice Hydrocarbures (C10-C40)	mg/kg M.S.	NF EN 14039 - NF EN ISO 16703	4200	1554	500
	Somme des HAP	mg/kg M.S.	Calcul	0,25	0	50
	Somme PCB (7)	mg/kg M.S.	Calcul	<0,010	0	1
	Somme des BTEX	mg/kg M.S.	Calcul	<0,0900	0	6
	Carbone Organique Total par combustion (COT)	mg/kg M.S.	NF ISO 10694	302000	75501	30 000
	Carbone Organique par oxydation (COTox)	mg/kg M.S.	NF EN 1484	41000	14350	500
	Chlorures (Cl)	mg/kg M.S.	NF ISO 15923-1	9260	1852	800
	Fluorures	mg/kg M.S.	NF T 90-004	<5,00	0	10
	Sulfates	mg/kg M.S.	NF ISO 15923-1	6270	941	1 000
	Arsenic	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	<1,03	0	0,5
	Baryum	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	1,18	0	20
	Chrome	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	8,25	0	0,5
	Cuivre	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	15,1	0	2
	Molybdène	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	1,75	0	0,5
	Nickel	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	12,4	2,48	0,4
	Plomb	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	2,17	0	0,5
	Zinc	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	125	31	4
	Mercure	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	<0,010	0	0,01
	Antimoine	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	0,73	0,183	0,06
	Cadmium	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	0,16	0,032	0,04
	Sélénium	mg/kg M.S.	NF EN ISO 17294-2	<0,1	0	0,1
Note : P.B : poids brut et M.S. : matière sèche						

3.4.2 Les plastiques

3.4.2.1 Plastiques : gisement de matière usagée

Le gisement de plastiques usagés a subi un broyage pour procéder à une diminution granulométrique des objets. Pour obtenir une poudre à partir d'objets ayant des dimensions supérieures à 1 m, il est recommandé de passer par plusieurs étapes de broyage. Les échantillons sont soumis à une démétallisation des métaux ferreux à l'aide d'un *overband*, puis à un broyage successif dans 3 broyeurs à cisailles comportant un écart entre les dents de 50 mm, 24 mm et 12 mm. La diminution progressive de l'écart des dents des broyeurs à cisailles permet la réduction progressive de la granulométrie des déchets. Le gisement de plastiques usagés broyés est présenté à la Figure 46.

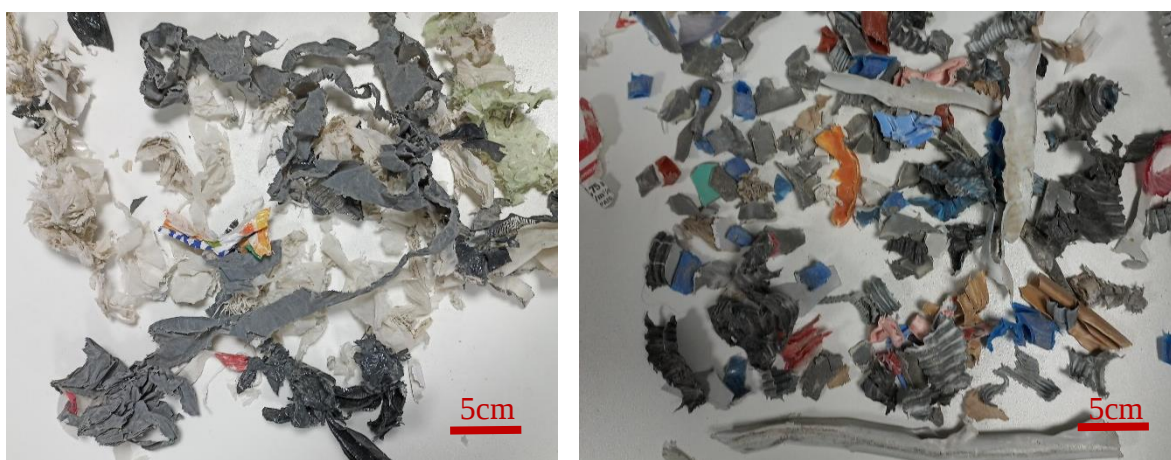


Figure 46 : Déchets plastiques réduits après passage au broyeur à cisailles

Un volume de 0,005 m³ de plastiques broyés a été envoyé pour des essais de broyage et d'obtention de granulométrie fine (Micronis, Colayrac-Saint-Cirq). La pollution métallique non ferreuse des échantillons n'a pas permis de broyer ces plastiques broyés sur un cryomicroniseur. Cette pollution de métaux non ferreux est liée aux matières composites. Ces métaux sont dits paramagnétiques, c'est pourquoi l'*overband* utilisé n'a pas pu extraire ces matériaux. Pour améliorer le tri, il conviendrait d'utiliser une technologie comme celle des courants de Foucault. Un autre broyeur a été proposé pour broyer ce gisement de plastiques : un broyeur à marteaux mobiles équipé d'un tamis de maille 3 mm. La mouture issue de ce broyage a été tamisée à 600 µm. La granulométrie des passants au tamisage à 600 µm est donnée dans la Figure 47.

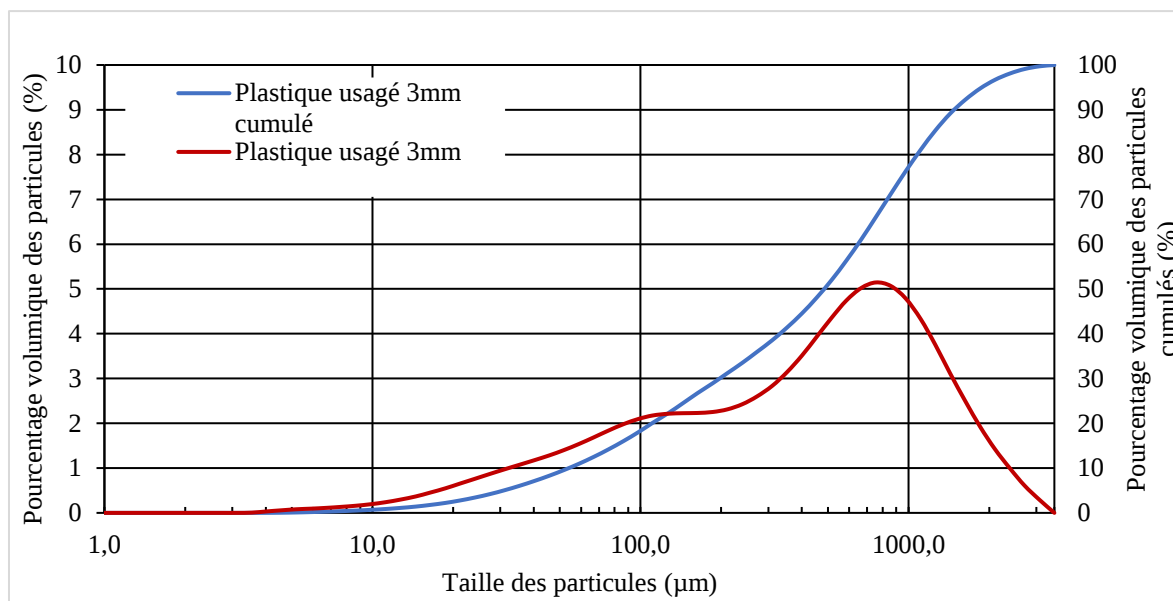


Figure 47 : Distributions granulométriques des plastiques issus du gisement de plastiques usagés, Malvern mastersizer Hydro3000.

La répartition granulométrique de ces déchets de plastiques broyés issus des plastiques de déchet est plurimodale. Le mode dominant de cette mouture est situé à 756µm, le second mode aux alentours de 100 µm. Cette distribution est caractéristique du broyeur utilisé.

3.4.2.2 Plastiques : gisement contrôlé

Pour obtenir une mouture de taille inférieure à 600 µm à partir de plastiques, il est nécessaire d'utiliser des broyeurs adaptés à cette matière. Comme expliqué dans la section 3.2 « choix des gisements », il a été choisi de travailler avec un gisement contrôlé de plastiques, issus de gras d'extrusion (*compounds*). Un compound est une composition thermoplastique. Le broyage a été confié à une entreprise externe (Micronis, Colayrac-Saint-Cirq) sur des cryomicroniseurs. Puis la matière broyée a été tamisée à 600µm. La distribution granulométrique, mesurée à l'issue du tamisage est présentée sur la Figure 48.

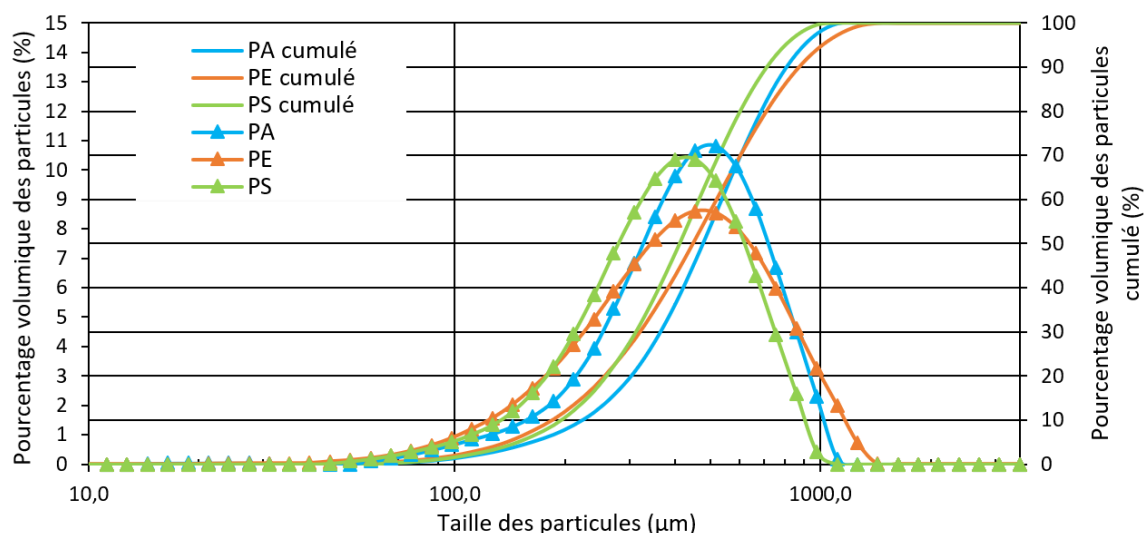


Figure 48 : Distributions granulométriques du gisement contrôlé de plastiques, Malvern mastersizer Hydro3000.

Note : PA = Polyamide ; PE = polyéthylène et PS = polystyrène.

Les trois gisements de plastiques PA, PE, PS ont été passés sur le même broyeur avec un nettoyage rigoureux entre chaque lot de matières plastiques. Les résultats sont très similaires entre les différents gisements. Le gisement de PE semble présenter une distribution légèrement plus étalée que celle des gisements de PA et PS. Ces trois moutures présentent une répartition unimodale, dont le mode est centré entre 400 et 550 μm . Les données granulométriques des moutures de plastiques sont données dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Données granulométriques des moutures de plastiques en fonction du type de plastiques, Malvern mastersizer Hydro3000.

Référence	PA	PE	PS
D10 (μm)	222	184	196
D30 (μm)	364	320	312
D50 (μm)	477	447	411
D60 (μm)	537	519	464
D90 (μm)	812	873	715
Cu	2,4	2,8	2,4
Cc	1,1	1,1	1,1

3.5 Conclusion

La composition des OMR est large et variée. Il a donc été, nécessaire de travailler sur un modèle représentatif des OMR. C'est pourquoi nous avons établi un modèle constitué de quatre gisements : les putrescibles, les papiers/cartons, les textiles sanitaires et les plastiques. Pour reconstituer ce modèle, le choix s'est porté sur l'assemblage d'un gisement industriel, les

fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR) complété par des plastiques. Deux types de plastiques ont été étudiés pour tendre vers une granulométrie inférieure à 600 μm . Les essais de broyage menés ont permis d'établir une diversité des profils granulométriques en fonction du type de broyeur ou du type de déchet broyé. La distribution granulométrique de la mouture est fonction de deux éléments : la nature du produit et le type de broyeur utilisé. Le choix du type de broyeur peut être conditionné par la distribution granulométrique en sortie, mais aussi par des besoins industriels comme le rendement ou l'usure. Les résultats obtenus permettent la de mettre en évidence que pour viser une granulométrie fine il convient d'utiliser un broyeur à boulets, ou un broyeur à marteaux fixes avec un tamis d'une maille de sortie de l'ordre de 200 μm . Pour une granulométrie plus grossière, la taille de tamis peut être augmentée ou la technologie de broyage adaptée. La caractérisation de la matière a permis d'établir pour les FOR, leur absorption en eau, leur aspect fibreux, le pourcentage de matières organiques, ainsi que leur composition élémentaire. La forte absorption en eau et la présence de polluants dans les FOR risquent fortement de perturber la solidification/stabilisation de cette matière par des liants hydrauliques. Aussi, la suite de l'étude vise à explorer également la piste des liants activés par des alcalins. Le chapitre suivant porte sur la définition des matrices liantes retenues ainsi que sur l'activation alcaline des cendres de biomasse.

Chapitre 4 : Elaboration de matrices liantes

L'objectif de ce chapitre est d'établir les matrices liantes qui seront utilisées pour la solidification/stabilisation du modèle des OMR. L'élaboration de matrices liantes a été menée pour les cendres de sous foyer et les cendres volantes issues de la combustion de biomasse. Ces travaux ont été effectués en deux étapes. L'identification du potentiel d'activation des cendres a d'abord été réalisé. Puis l'élaboration de mélanges combinés a été établie pour ensuite être optimisée. Enfin ce chapitre a permis de retenir les liants pour l'étude de la solidification/stabilisation des OMR.

4.1 Potentiel d'activation de cendres de biomasse

Les cendres de biomasse sont des matériaux aluminosilicatés. Ces matériaux sont par nature très variables dans leur composition. L'utilisation de ces déchets en tant que liant permettrait de réduire fortement le prix de revient du liant mais aussi son impact carbone. C'est pourquoi nous avons mené plusieurs campagnes d'essais d'activation alcaline de ces matériaux pour établir la viabilité de l'activation pour l'utilisation de ces coproduits en tant que liant. Afin de valider ou non la potentialité d'activation d'un mélange, nous avons fixé un seuil arbitraire de résistance mécanique à obtenir à 2 MPa. Cette limite est fixée afin de ne retenir que les mélanges présentant une activation certaine. Les mélanges dont les résistances développées sont inférieures à cette valeur ne seront pas retenus.

4.1.1 Cendres de sous foyer et cendres volantes

L'élaboration de matrices liantes à partir de cendres de biomasse en utilisant l'activation alcaline est aujourd'hui toujours étudiée selon la littérature. Les cendres volantes et les cendres de sous foyer sont à distinguer car ces deux gisements présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes. Considérant la variabilité des matériaux, il est nécessaire d'adapter les paramètres de l'activation comme le ratio activateur sur précurseur (A/P), le ratio eau sur liant (E/B), ainsi que le type d'activateur à chaque gisement de cendres. Le liant B est la somme de la masse sèche de l'activateur A et du précurseur P. Afin d'assurer une activation optimale, une campagne préliminaire sur des pâtes, c'est-à-dire un mélange d'eau, d'activateur et de précurseur a été réalisée. A l'issue de cette campagne d'investigation, les paramètres à optimiser ont été définis, ainsi que le gisement de cendres qui semble le plus prometteur pour une utilisation en tant que liant. La Figure 49 schématise les paramètres étudiés dans cette campagne d'essais (I).

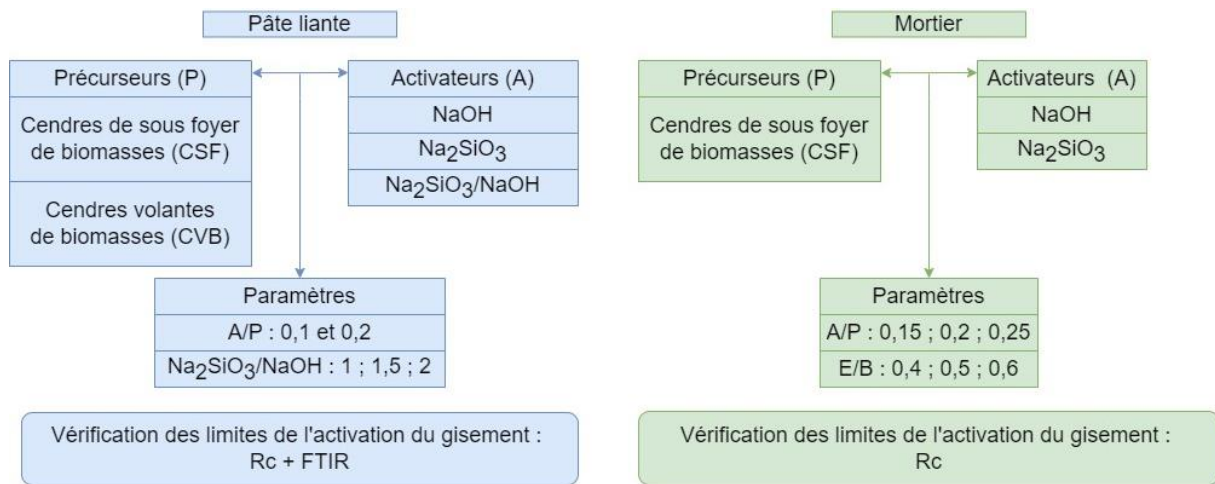


Figure 49 : Présentation de la série préliminaire (I) d'essais d'activation des cendres.

4.1.1.1 Cendres de sous foyer de biomasse (CSF)

Le gisement de cendres de sous foyer (CSF) a d'abord été étudié en pâtes pures. Les essais d'activation sont réalisés selon deux modes. Dans un premier temps, l'activation est effective avec un seul activateur, puis nous avons procédé à la combinaison de deux activateurs précédemment utilisés unitairement.

4.1.1.1.1 Simple activation

Les activateurs utilisés pour définir l'activation alcaline sont l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le silicate de sodium (Na₂SiO₃). Le Tableau 40 rassemble les caractéristiques des mélanges : les ratios A/P et E/B, le pH des mélanges lors de leur confection et les résistances en compression Rc à 7 et 28 jours. Ces ratios sont précisés au chapitre 2. Les valeurs d'incertitudes liées à l'écart type des mesures sont annotées σ pour les différentes échéances. Les mélanges présentent des ratios E/B différents pour tendre à une texture normalisée proche de celles obtenues avec des mélanges cimentaires. Le choix des ratios E/B et A/P désignant l'activation de cendres de biomasse ne sont pas largement décrits dans la bibliographie. C'est pourquoi il a été fixé des ratios pour établir une donnée de base, il est possible de retrouver des ratios similaires dans les travaux de Naqi et al., (2023) ou de Teo et al., (2022).

Tableau 40 : Caractéristiques des mélanges de cendres de sous foyer (CSF) avec un seul activateur

Références	A/P	E/B	Rc 7 jours (MPa)	σ 7 jours (MPa)	Rc 28 jours (MPa)	σ 28 jours (MPa)	pH
CSF	0,00	0,3	0,40	0,04	0,28	0,06	10,13
CSFNaOH10%	0,10	0,3	0,17	0,02	0,45	0,06	11,20
CSFNa ₂ SiO ₃ 10%	0,10	0,3	1,94	0,23	2,24	0,94	10,33
CSFNaOH20%	0,20	0,2	1,02	0,39	1,72	0,25	12,12
CSFNa ₂ SiO ₃ 20%	0,20	0,2	2,67	0,75	9,41	3,35	10,53

L'utilisation de l'hydroxyde de sodium présente des résistances en compression inférieures à 2 MPa. En revanche, l'activation des cendres avec du Na₂SiO₃ semble être plus prometteuse avec des valeurs supérieures à 9 MPa à 28 jours pour le mélange traité avec un ratio A/P de 0,2. L'utilisation de NaOH en tant qu'activateur ne semble pas efficace pour ce type de cendres. Le pH initial des cendres est de l'ordre de 10. L'utilisation de silicate de sodium modifie peu le potentiel Hydrogène, avec des valeurs proches de 10, alors que l'hydroxyde de sodium augmente le pH des mélanges jusqu'à une valeur de 12 pour le mélange constitué de 20% d'activateur. Néanmoins, les écarts types (σ) importants constatés sur la résistance mécanique pour l'activation avec le silicate de sodium peuvent laisser penser que l'activation du précurseur est moins homogène que celle réalisée avec de l'hydroxyde de sodium. Afin d'observer l'effet de l'activateur sur le développement de la résistance mécanique, nous avons comparé les résultats obtenus avec le témoin sans activateur et les mélanges activés. La Figure 50 montre l'évolution comparée entre les mélanges de cendres de sous foyer activées et le mélange témoin de cendres et d'eau.

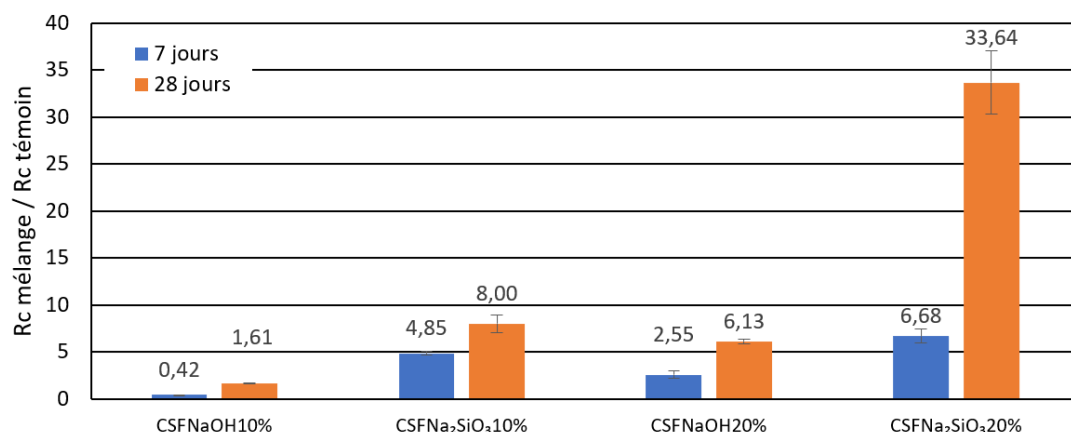


Figure 50 : Rapports de résistance en compression des mélanges de CSF avec un seul activateur sur la résistance de l'échantillon témoin.

Les résultats des essais préliminaires de l'activation des cendres mettent en évidence un potentiel d'activation des cendres de sous foyer par les activateurs étudiés. En effet, à l'exception du traitement à 10% de NaOH à 7 jours, tous les mélanges présentent des résistances plus élevées que celle du témoin. Cependant, l'utilisation de silicate de sodium semble être plus efficace que l'activation à base d'hydroxyde de sodium. Pour cet activateur les résultats en résistances obtenues à 7 et 28 jours présentent un meilleur potentiel d'activation pour les cendres de sous foyer pour les deux échéances. Cet activateur améliore les résistances en compression par un facteur de 8 et de 33 pour un ratio A/P respectivement de 0,1 et de 0,2 comparativement au témoin.

Une analyse infrarouge a été menée sur les pâtes liantes de cendres pures et celles ayant obtenu les résistances en compression les plus importantes afin de déterminer l'effet de l'activation des cendres de sous foyer par le silicate de sodium. Pour cela deux mélanges ont été étudiés : le mélange témoin CSF et le mélange référencé CSF 20%Na₂SiO₃. La Figure 51 présente le spectre d'absorbance de cette analyse. Les pics d'absorbance situés à 870, 768 et 594 cm⁻¹ sont dus aux étirements symétriques Si-O-Si et Al-O-Si. Ils peuvent être attribués à la formation de matériaux activés par des alcalins. D'après Ma et al., (2017) et Mathivet et al., (2019), la large bande entre 900 et 1100 cm⁻¹ peut être attribuée à la formation de gel NASH. Cette bande révèle une absorbance plus importante pour le mélange CSF 20%Na₂SiO₃ comparé au témoin. Le pic d'absorbance situé à 1435 cm⁻¹ est associé aux groupes des carbonates (CaCO₃ et Na₂CO₃). Les pics à 1640 et 3250 cm⁻¹ correspondent respectivement à la vibration de flexion O-H de l'eau et la vibration d'étirement de la molécule d'eau.

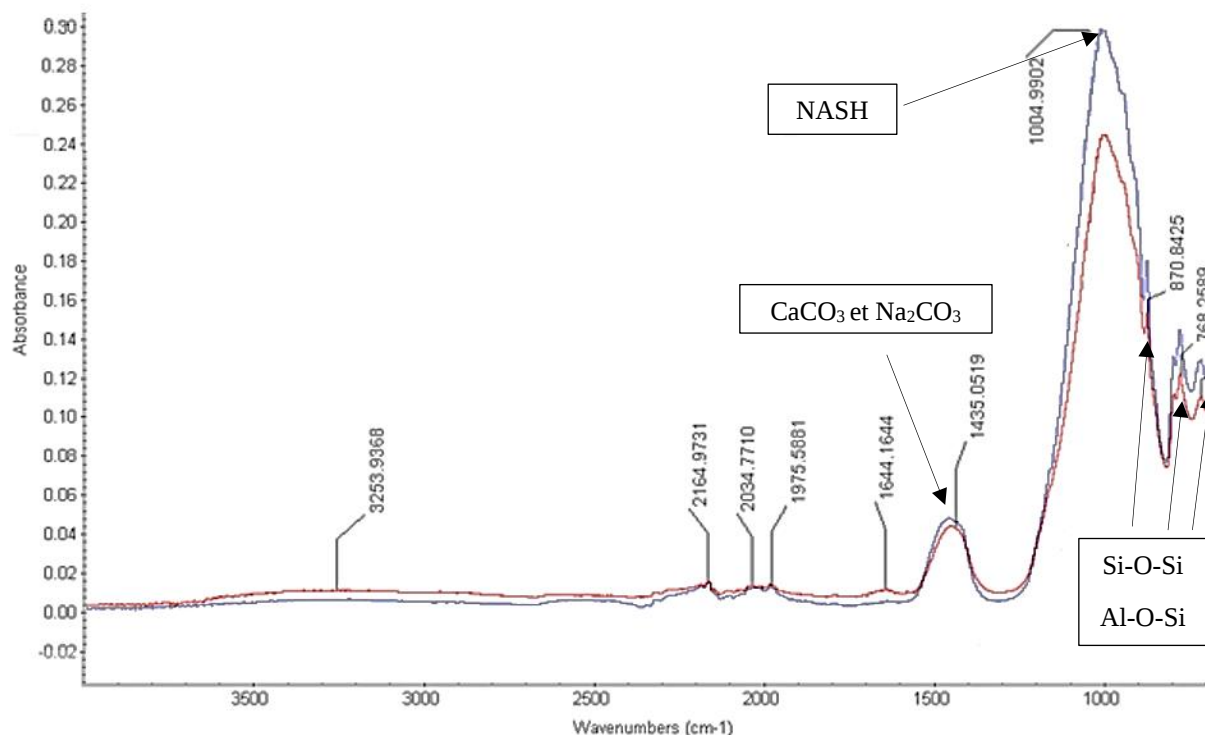


Figure 51 : Spectre infrarouge du témoin CSF en rouge et du mélange CSF 20% Na_2SiO_3 en bleu, déterminé à 28 jours.

L'analyse du spectre infrarouge du témoin pourrait permettre la mise en évidence de la formation de gel NASH dans la matrice de cendres activées avec le silicate de sodium. La formation de ces gels pourrait être à l'origine des résistances mécaniques obtenues.

4.1.1.1.2 Activation combinée

Des mélanges ont été réalisés avec une double activation. Pour ce faire les deux activateurs précédemment utilisés sont combinés. Cette série a pour objectif de déterminer si une synergie peut être obtenue en combinant ces deux activateurs et cela, dans le but d'optimiser l'activation. Le détail de la composition des mélanges est donné dans le Tableau 41, avec les ratios A/P et E/B, les résistances en compression à 7 et 28 jours et la valeur du potentiel hydrogène. Les valeurs d'incertitudes liées à l'écart type des mesures sont annotées σ pour les différentes échéances.

Tableau 41 : Caractéristiques des mélanges de cendres de sous foyer (CSF) avec une double activation

Références	A/P	E/B	Rc 7 jours (MPa)	σ 7 jours	Rc 28 jours (MPa)	σ 28 jours	pH
CSF (témoin)	0,00	0,3	0,40	0,04	0,28	0,06	10,13
CSF(Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1)10%	0,10	0,3	0,13	0,01	0,27	0,03	10,56
CSF(Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1,5)10%	0,10	0,3	0,17	0,03	0,27	0,07	10,52
CSF(Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2)10%	0,10	0,3	0,28	0,02	0,47	0,07	10,58
CSF(Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1)20%	0,20	0,2	0,60	0,05	2,04	0,23	11,13
CSF(Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1,5)20%	0,20	0,2	0,75	0,05	1,56	0,35	11,10
CSF(Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2)20%	0,20	0,2	0,72	0,02	1,77	0,09	11,00

Le choix des ratios d'activateurs a été fait afin de couvrir une large gamme de ce qui est retrouvé dans la bibliographie. Les résistances en compression obtenues à 28 jours sont inférieures à 2 MPa à l'exception du mélange activé avec 20% du mélange dont le ratio Na₂SiO₃/NaOH est égal à 1. L'évolution comparée des résistances en compression des mélanges témoins et des mélanges de cendres sous foyer pour cette activation combinée est présentée à la Figure 52. Une amélioration supérieure à 5 fois la résistance en compression du témoin est constatée pour les mélanges ayant les plus fortes teneurs en Na₂SiO₃.

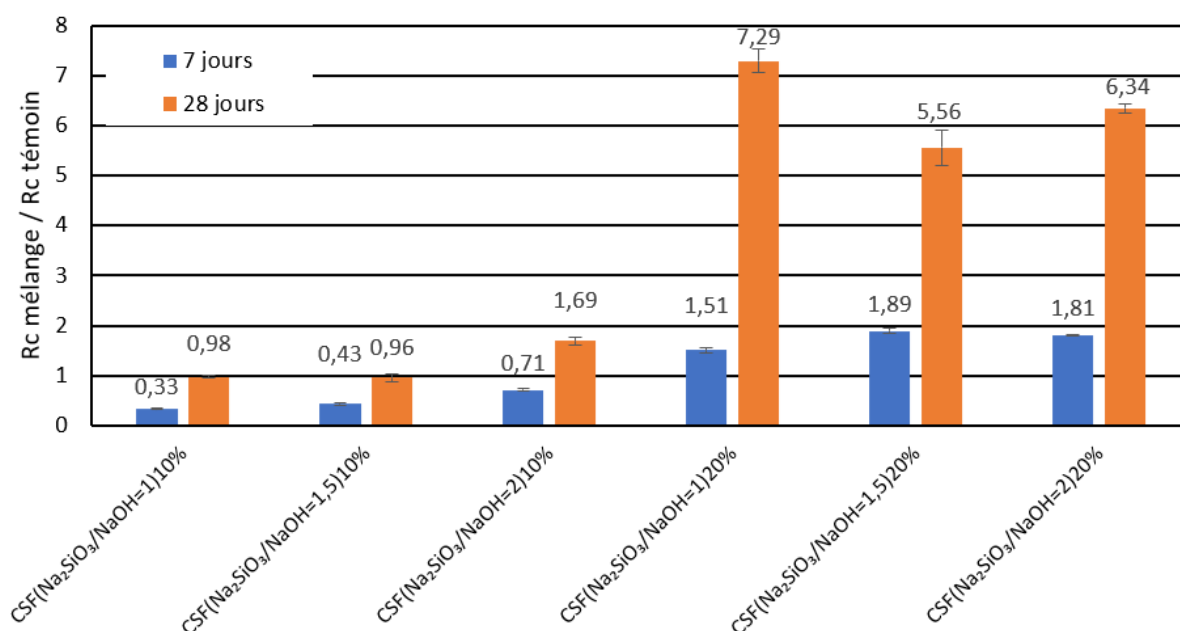


Figure 52 : Rapports de résistance en compression des mélanges avec une double activation sur la résistance de l'échantillon témoin CSF sans activateur.

Pour mettre en évidence l'effet de chaque activateur dans cette double activation, la Figure 53 et la Figure 54 présentent les résistances en compression à 7 et 28 jours en fonction de la concentration molaire de l'activateur. Malgré une variabilité des procédures de confection pour tendre à une texture normalisée, avec des E/B variables, il est possible d'établir une relation entre la quantité de silicate de sodium (Na_2SiO_3) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) et les résistances en compression. La relation entre la concentration molaire du silicate de sodium et les résistances en compression obtenues présente un coefficient de détermination linéaire de Pearson de l'ordre de 0,9. Ces relations se vérifient lorsque les activateurs sont combinés. Ces relations pourraient aider à formuler une activation avec un activateur combiné des CSF. Néanmoins, dans l'ensemble il s'avère que l'activation de cendres de sous foyer de biomasse, contribue au gain de résistance mécanique de ces mélanges dans le temps.

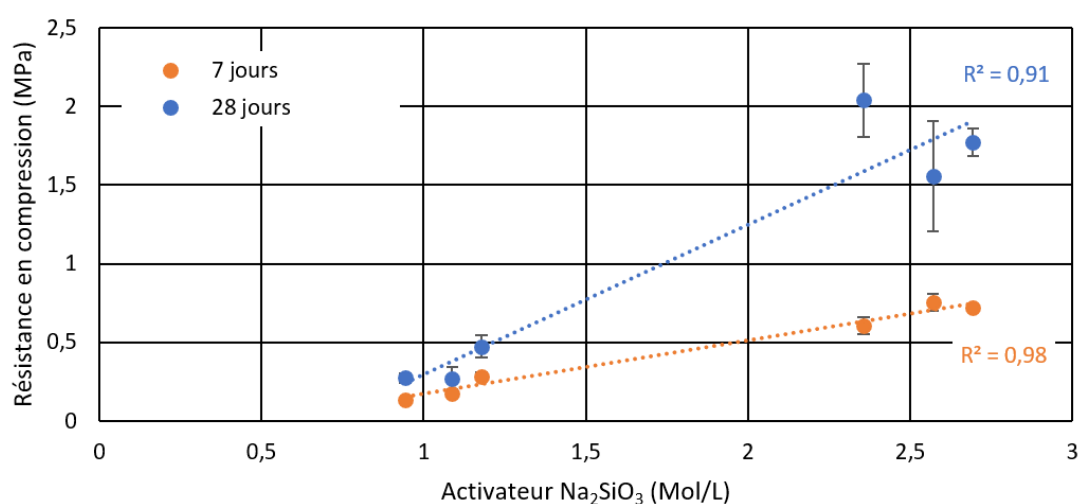


Figure 53 : Effet du silicate de sodium sur la résistance en compression des mélanges de CSF dans le cas d'une activation combinée $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

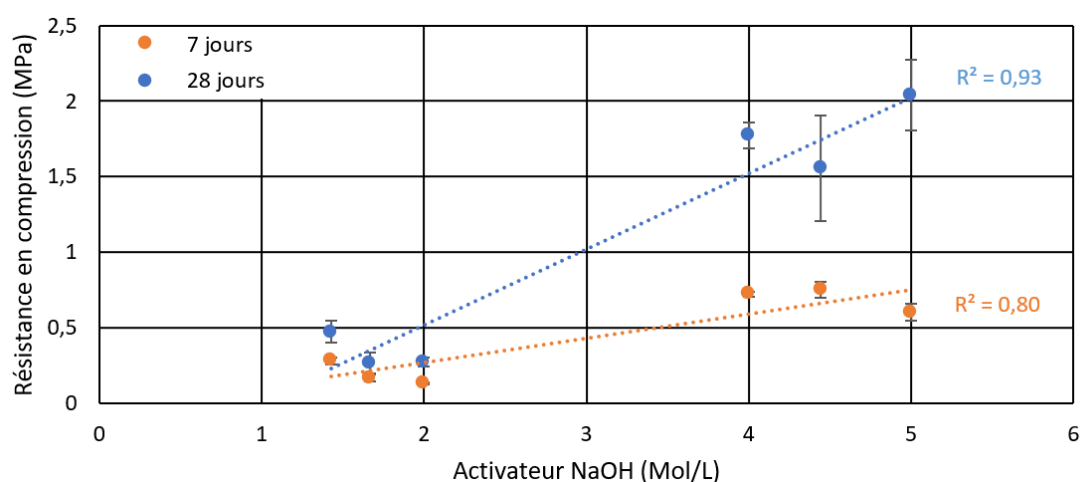


Figure 54 : Effet de l'hydroxyde de sodium sur la résistance en compression des mélanges de CSF dans le cas d'une activation combinée $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$

4.1.1.2 Cendres volantes de biomasse (CVB)

Comme pour les cendres de sous foyer, les cendres volantes de biomasse (CVB) ont servi de précurseur pour définir leur potentiel activation alcaline. Ces cendres ont, comme les cendres de sous foyer (CSF), fait l'objet de mélanges en pâtes pures, c'est-à-dire des mélanges constitués de cendres volantes, d'eau et d'activateur. La même démarche que pour les cendres de sous foyer a été adoptée. Les essais d'activation concernent d'abord une activation avec un seul activateur, soit NaOH ou Na₂SiO₃ puis ces deux activateurs sont combinés selon trois ratios Na₂SiO₃/NaOH de 1, 1,5 et 2. Comme pour le cas des cendres de sous foyer, les mélanges présentent des ratios E/B différents pour tendre à une texture normalisée proche de celle obtenue avec les mélanges cimentaires.

4.1.1.2.1 Simple activation

Les caractéristiques des essais d'activation des cendres volantes pour des pâtes sont précisées dans le Tableau 42. Les mélanges de cendres volantes de biomasse sont régis par les ratios activateurs sur précurseur (A/P), et liquide sur solide (E/B). Ce tableau réunit également le pH des mélanges lors de leur confection ainsi que les résistances en compression à 7 et 28 jours. Les valeurs d'incertitudes liées à l'écart type des mesures sont annotées σ pour les différentes échéances.

Tableau 42 : Caractéristiques des mélanges de cendres volantes (CVB) avec un seul activateur

Références	A/P	E/B	Rc 7 jours (MPa)	σ 7 jours (MPa)	Rc 28 jours (MPa)	σ 28 jours (MPa)	pH
CVB (témoin)	0	0,5	0,58	0,06	0,64	0,04	12,86
CVBNaOH10%	0,1	0,4	0,24	0,22	0,44	0,08	12,93
CVBNa ₂ SiO ₃ 10%	0,1	0,5	1,65	0,14	2,17	0,06	12,87
CVBNaOH20%	0,2	0,4	0,55	0,03	1,08	0,08	12,99
CVBNa ₂ SiO ₃ 20%	0,2	0,7	1,05	0,14	1,19	0,12	12,74

Les résistances en compression des mélanges de cendres volantes de biomasse avec un activateur simple, NaOH ou Na₂SiO₃, ne présentent pas de valeurs supérieures à 2 MPa, à l'exception du mélange CVB 10%Na₂SiO₃. On remarque aussi pour le silicate de sodium une meilleure activation pour un ratio A/P de 0,1 qu'un ratio A/P de 0,2. Ces résultats préliminaires dans le cas de cet activateur Na₂SiO₃ ne permettent pas d'entrevoir une possible optimisation car dans ces formulations les ratios E/B changent aussi. Cela permet d'établir une résistance en compression possible des pâtes de liants. La Figure 55 présente l'évolution comparée des

résistances du mélange et celle du témoin. Cette figure permet d'observer un facteur multiplicatif des résistances de 7 et 28 jours de l'ordre de 3 pour les mélanges constitués de 10% de silicate de sodium par rapport au témoin. L'utilisation d'un activateur d'hydroxyde de sodium à hauteur de 10% montre une diminution des résistances en compression en comparaison du témoin.

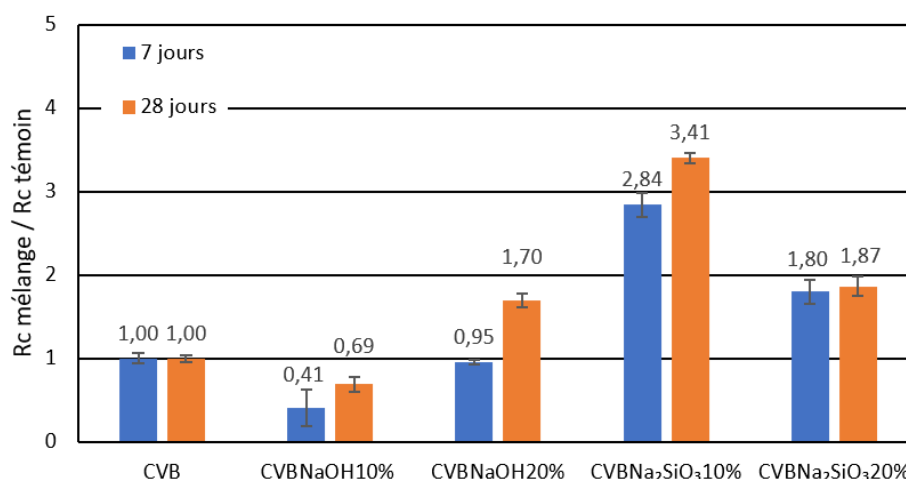


Figure 55 : Rapports de résistance en compression des mélanges CVB avec un seul activateur sur la résistance de l'échantillon témoin CVB

Une analyse infrarouge a été menée sur les pâtes de cendres pures et le mélange activé présentant les meilleures résistances en compression. Cette analyse a pour but de déterminer l'effet de l'activation des cendres volantes par le silicate de sodium. Pour cela deux mélanges ont été étudiés : le mélange témoin CVB et le mélange référencé CVB 10% Na₂SiO₃. Les spectres d'absorbance de ces échantillons sont présentés à la Figure 56. Dans l'ensemble, les deux spectres sont très similaires avec la majeure partie des pics identiques entre le témoin et le mélange activé. Les pics d'absorbance situés à 3332 cm⁻¹ et 1648 cm⁻¹ diffèrent entre les deux spectres, ils correspondent respectivement à la vibration de flexion O-H de l'eau et la vibration d'étirement de la molécule d'eau. Cela pourrait permettre d'établir que l'utilisation de l'activateur dans les cendres volantes induit une meilleure hydratation du précurseur. Deux autres pics d'absorbance diffèrent entre le témoin et le mélange activé, aux alentours de 940 et 970 cm⁻¹, ils pourraient être liés à l'ajout de l'activateur dans le mélange.

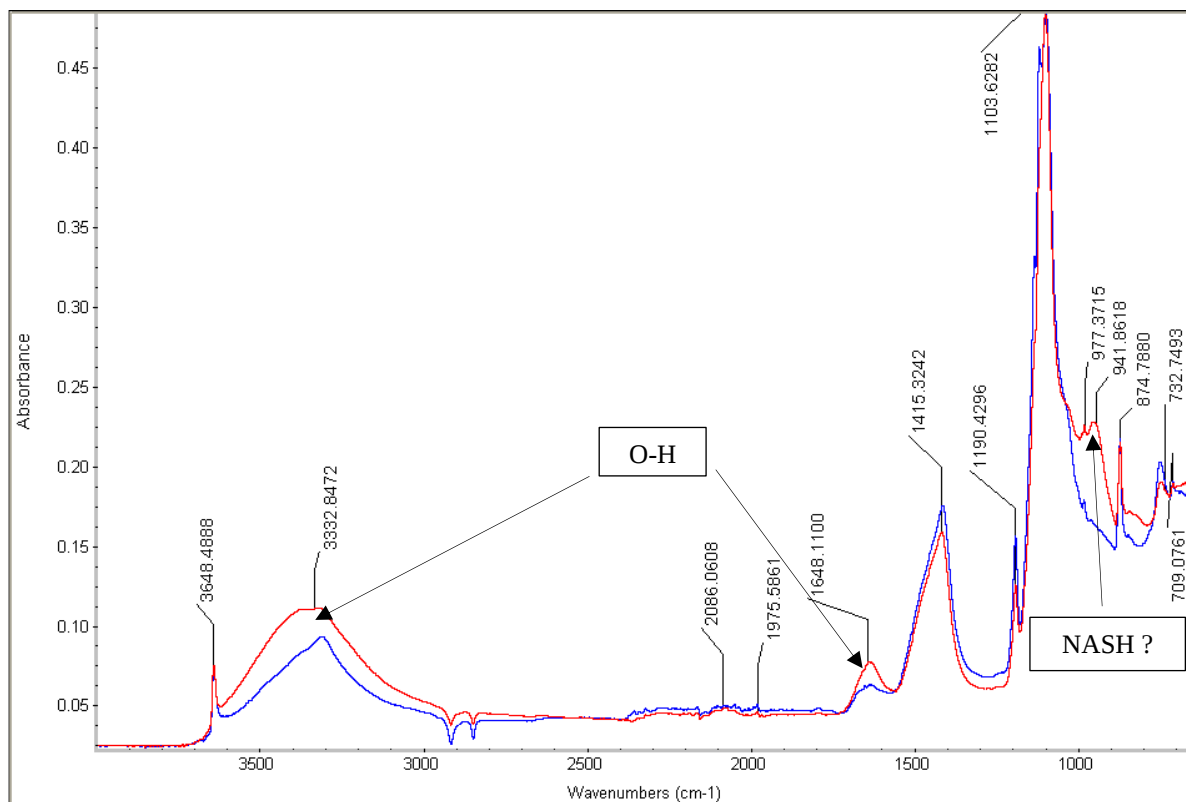


Figure 56 : Spectre infrarouge du témoin CVB en bleu, et du mélange CVB 10% Na₂SiO₃ en rouge, déterminé à 28 jours.

4.1.1.2.2 Activation combinée

Comme pour les essais réalisés sur les cendres de sous foyer (CSF), nous avons réalisé des mélanges de cendres volantes (CVB) avec une activation combinée avec les deux activateurs précédemment utilisés. Le détail de la composition des mélanges est donné dans le Tableau 43, avec les ratios A/P et E/B, les résistances à 7 et 28 jours et la valeur du potentiel hydrogène.

Tableau 43 : Caractéristiques des mélanges de CVB avec une double activation

Références	A/P	E/B	Rc 7 jours	σ 7 jours	Rc 28 jours	σ 28 jours	pH
CVB (témoin)	0	0,5	0,58	0,06	0,64	0,04	12,86
CVB 10% (Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1)	0,1	0,4	0,81	0,10	1,87	0,15	12,87
CVB 10% (Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1,5)	0,1	0,4	0,54	0,02	0,97	0,10	12,80
CVB 10% (Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2)	0,1	0,4	0,63	0,05	1,01	0,10	12,96
CVB 20% (Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1)	0,2	0,4	0,98	0,04	1,16	0,14	12,94
CVB 20% (Na ₂ SiO ₃ /NaOH=1,5)	0,2	0,4	1,19	0,15	1,82	0,15	12,91
CVB 20% (Na ₂ SiO ₃ /NaOH=2)	0,2	0,4	0,81	0,02	0,91	0,07	12,97

Les valeurs d'incertitudes liées à l'écart type des mesures sont annotées σ pour les différentes échéances. Les résistances mécaniques obtenues avec une activation combinée sont du même ordre que celles obtenues avec un simple activateur. En observant les résultats, il est difficile de conclure sur l'effet de la combinaison des activateurs. En effet les mélanges de cendres volantes avec un seul activateur présentent de meilleurs résultats que ceux obtenus avec la combinaison d'activateurs. La comparaison de l'évolution des résistances en compression entre les mélanges de cendres volantes et d'activateurs combinés, et le témoin, est présentée à la Figure 57.

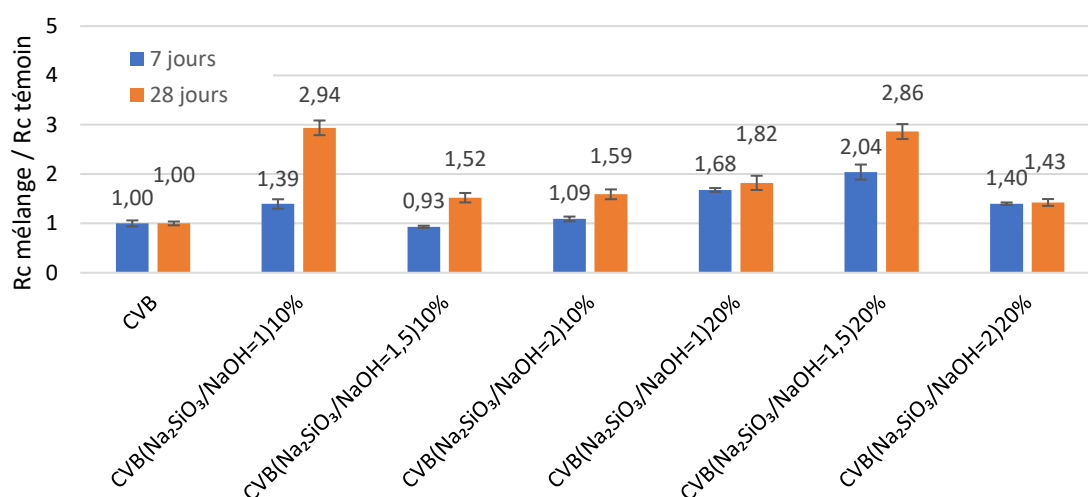


Figure 57 : Rapports de résistance en compression des mélanges avec une activation combinée sur la résistance de l'échantillon témoin CVB sans activateur

L'évolution comparée des résistances en compression des mélanges avec celle du témoin présente des facteurs d'amélioration inférieurs à ceux développés par l'utilisation d'un simple activateur. On remarque que les gains de résistance par rapport à celle du témoin sont maximaux lorsque le silicate de sodium est utilisé en plus faible quantité. Le traitement des données de l'activation de cendres volantes selon chaque activateur ne permet pas d'établir s'il y a un réel effet de l'activateur sur les gains de résistance.

Cependant, nous pouvons conclure de la campagne d'essais préliminaires sur pâtes les points suivants :

Pour les deux types de cendres, l'activation avec de l'hydroxyde de sodium présente des résistances plus faibles que celles obtenues avec le silicate de sodium. Les mélanges combinant les deux activateurs ne semblent pas générer de meilleures résistances que celles obtenues avec un seul activateur. Les essais d'activation de cendres de sous foyer présentent de meilleures résistances en compression à 7 et 28 jours en comparaison à l'activation de cendres

volantes. Ce fait, associé aux gisements disponibles nettement différents entre les cendres volantes et les cendres de sous foyer, a permis d'orienter la suite des travaux sur l'optimisation de l'activation alcaline des CSF. Enfin, travailler avec des ratios E/B variables permet de maintenir une consistance constante. Cela a cependant un effet important sur les cinétiques de réaction de l'activation. Pour pallier cela, la prochaine campagne expérimentale a imposé des ratios E/B constants afin de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois. Donc pour chaque teneur d'activateur, chaque ratio E/B a été testé, cela est détaillé dans la section suivante.

4.1.2 Optimisation de l'activation des cendres de sous foyer de biomasse

Les travaux sur l'optimisation de l'activation alcaline sont réalisés avec les mêmes activateurs que la campagne d'essais préliminaires. L'objectif est la vérification des tendances observées précédemment. Il est important de noter que les mélanges de l'optimisation de l'activation ne sont plus réalisés sur des pâtes mais sur des mélanges de mortiers, contenant donc du sable. Cette décision a été prise pour deux raisons. La première étant que nous disposons d'une quantité limitée de matière et les plans expérimentaux envisagés ne permettent pas de réaliser ces mélanges sur des pâtes. La seconde raison est que la matrice liante a pour finalité la liaison de déchets avec un ratio de l'ordre de 80% de déchet, comme réalisé actuellement dans le processus industriel de l'entreprise Néolith, de Chalonnes-sur-Loire. C'est pourquoi nous utilisons la norme 196-1 (2016) fixant la quantité de liant à 25% pour 75% de sable.

4.1.2.1 Simple activation à base de NaOH

Comme pour la campagne d'essais préliminaires, l'activateur NaOH a été testé. Les concentrations en activateur sont variables avec des ratios A/P de 0,15 ; 0,2 et 0,25. Différents ratios liquide sur solide ont également été testés variant de 0,4 ; 0,5 et 0,6. Le Tableau 44 présente les caractéristiques des mélanges de CSF activés avec de l'hydroxyde de sodium. Ce tableau présente également les résistances en compression obtenues à 7 et 28 jours. Les valeurs d'incertitudes liées à l'écart type des mesures sont annotées σ pour les différentes échéances. Les résistances en compression obtenues à 7 et 28 jours ne présentent pas de valeurs supérieures à 2 MPa. On remarque que pour les ratios activateur sur précurseur les plus faibles les résistances mécaniques sont supérieures peu importe le ratio liquide sur solide. On note également que quel que soit le ratio activateur sur précurseur, le ratio liquide sur solide présentant la meilleure résistance est pratiquement celui égal à 0,4.

Tableau 44 : Caractéristiques des mélanges de CSF avec l'activateur (NaOH)

Références	CSF (%)	Activateur (%)	A/P	E/B	Rc 7 jours (MPa)	σ 7 jours	Rc 28 jours (MPa)	σ 28 jours
CSF0,4 (témoin)	25,0	0,0	0	0,4	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,5 (témoin)	25,0	0,0	0	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,6 (témoin)	25,0	0,0	0	0,6	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,4NaOH15%	21,7	3,3	0,15	0,4	0,56	0,05	0,94	0,03
CSF0,5NaOH15%	21,7	3,3	0,15	0,5	0,46	0,08	1,16	0,05
CSF0,6NaOH15%	21,7	3,3	0,15	0,6	0,43	0,03	0,70	0,02
CSF0,4NaOH20%	20,8	4,2	0,2	0,4	0,36	0,01	0,62	0,01
CSF0,5NaOH20%	20,8	4,2	0,2	0,5	0,30	0,00	0,44	0,00
CSF0,6NaOH20%	20,8	4,2	0,2	0,6	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,4NaOH25%	20,0	5,0	0,25	0,4	0,31	0,01	0,51	0,00
CSF0,5NaOH25%	20,0	5,0	0,25	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,6NaOH25%	20,0	5,0	0,25	0,6	0,00	0,00	0,00	0,00

La résistance en compression est donnée en fonction du pourcentage d'activateur avec différents ratios E/B à la Figure 58 et Figure 59.

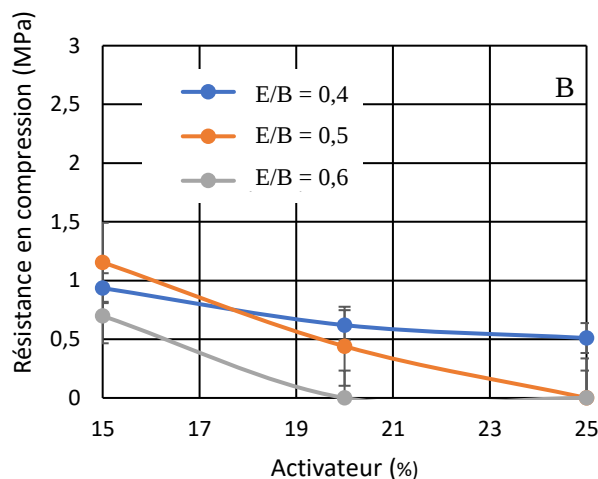
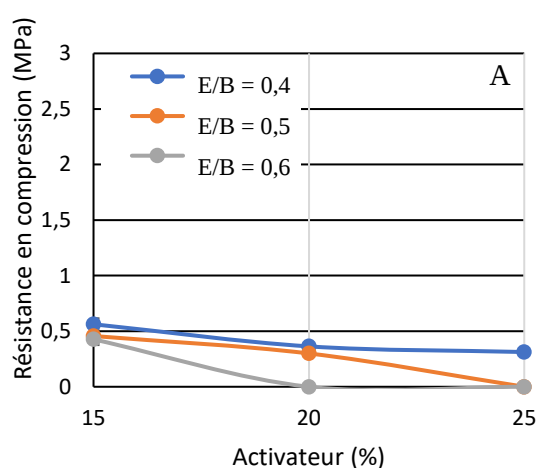


Figure 58 : Résistances en compression des mélanges de CSF activés avec du NaOH à 7 jours (A) et 28 jours (B)

Nous pouvons constater pour les résistances en compression obtenues à 7 jours qu'avec des ratios A/P variables les mélanges présentant les résistances en compression les plus importantes sont obtenus avec un ratio E/B égal à 0,4. Les résultats à 28 jours présentent la même tendance à l'exception du mélange CSF0,5NaOH15%. La résistance en compression maximale obtenue avec cette campagne d'essais est atteinte avec un ratio A/P égal à 0,15 pour un ratio E/B égal à 0,5.

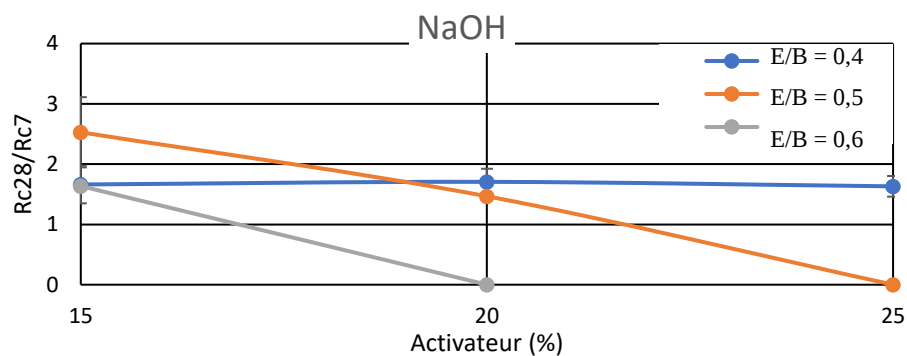


Figure 59 : Comparaison des résistances en compression des mélanges de CSF activés (NaOH) entre 7 et 28 jours.

Elle permet de constater l'évolution temporelle de l'activation par l'hydroxyde de sodium des cendres de sous foyer. Elle présente le rapport des résistances à 28 jours sur celles obtenues à 7 jours. Le rapport est noté R_{c28}/R_{c7} . Une stabilité des facteurs multiplicateurs dans le temps avec un ratio liquide sur solide égal à 0,4 est constatée. Pour les ratios E/B égaux à 0,5 et 0,6 une tendance est remarquée : plus le ratio A/P est faible plus le facteur multiplicatif des résistances entre 7 et 28 jours est important.

4.1.2.2 Simple activation à base de Na_2SiO_3

La campagne d'essais sur l'optimisation de l'activation concerne aussi le silicate de sodium. Les mélanges réalisés sont détaillés dans le Tableau 45. Les ratios liquide sur solide E/B et activateur sur précurseur A/P sont les mêmes que pour la campagne d'optimisation menée avec l'hydroxyde de sodium, à savoir un ratio A/P variant de 0,15 ; 0,2 et 0,25 et un ratio E/B variant de 0,4 ; 0,5 et 0,6. Les valeurs d'incertitudes liées à l'écart type des mesures sont annotées σ pour les différentes échéances.

Tableau 45 : Caractéristiques des mélanges de CSF avec l'activateur Na_2SiO_3 .

Références	CSF (%)	Activateur (%)	A/P	E/B	Rc 7 jours (MPa)	σ 7 jours	Rc 28 jours (MPa)	σ 28 jours
CSF0,4 (témoin)	25,0	0,0	0	0,4	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,5 (témoin)	25,0	0,0	0	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,6 (témoin)	25,0	0,0	0	0,6	0,00	0,00	0,00	0,00
CSF0,4 Na_2SiO_3 15%	21,7	3,3	0,15	0,4	0,00	0,00	1,02	0,31
CSF0,5 Na_2SiO_3 15%	21,7	3,3	0,15	0,5	0,00	0,00	0,77	0,58
CSF0,6 Na_2SiO_3 15%	21,7	3,3	0,15	0,6	0,00	0,00	0,34	0,02
CSF0,4 Na_2SiO_3 20%	20,8	4,2	0,2	0,4	0,65	0,26	2,07	0,22
CSF0,5 Na_2SiO_3 20%	20,8	4,2	0,2	0,5	0,31	0,02	0,66	0,05
CSF0,6 Na_2SiO_3 20%	20,8	4,2	0,2	0,6	0,00	0,00	0,38	0,03
CSF0,4 Na_2SiO_3 25%	20,0	5,0	0,25	0,4	0,90	0,11	2,34	0,17
CSF0,5 Na_2SiO_3 25%	20,0	5,0	0,25	0,5	0,48	0,01	1,11	0,04
CSF0,6 Na_2SiO_3 25%	20,0	5,0	0,25	0,6	0,34	0,03	0,54	0,06

Les résultats de l'activation avec du silicate de sodium présentent des valeurs de résistance en compression à 28 jours supérieures à 2 MPa. Les résistances en compression en fonction du pourcentage d'activateur avec différents E/B sont données à la Figure 60.

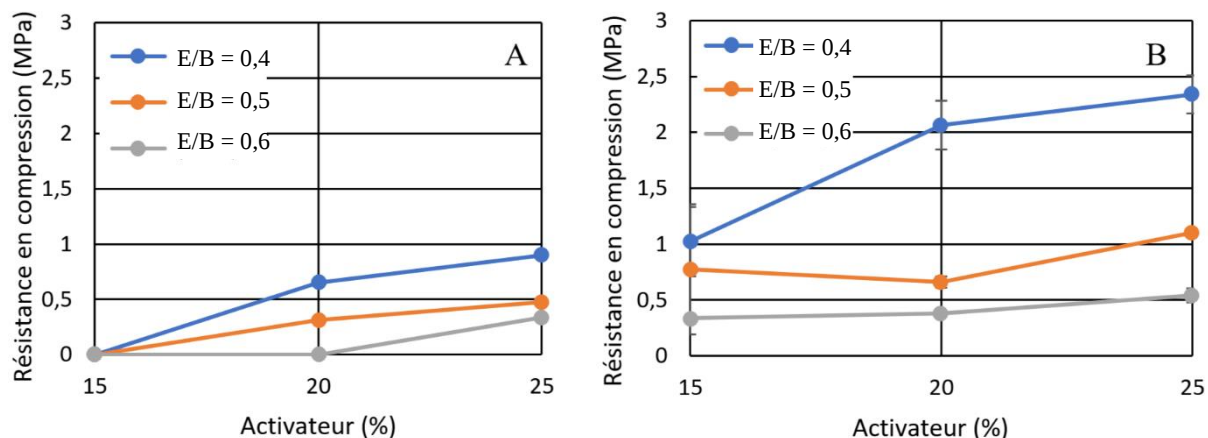


Figure 60 : Résistances en compression des mélanges de CSF activés avec du Na_2SiO_3 à 7 jours (A) et 28 jours (B).

Comme pour la campagne d'essais avec l'activateur hydroxyde de sodium, nous pouvons constater qu'avec des ratios A/P variables les mélanges présentant les résistances en compression les plus importantes sont obtenus avec un ratio E/B égal à 0,4. La résistance en compression maximale obtenue avec cette campagne d'essais est atteinte avec un ratio A/P égal à 0,25 pour un ratio E/B égal à 0,4. La Figure 61 met en évidence avec le facteur multiplicateur, l'évolution des résistances en compression entre 7 et 28 jours.

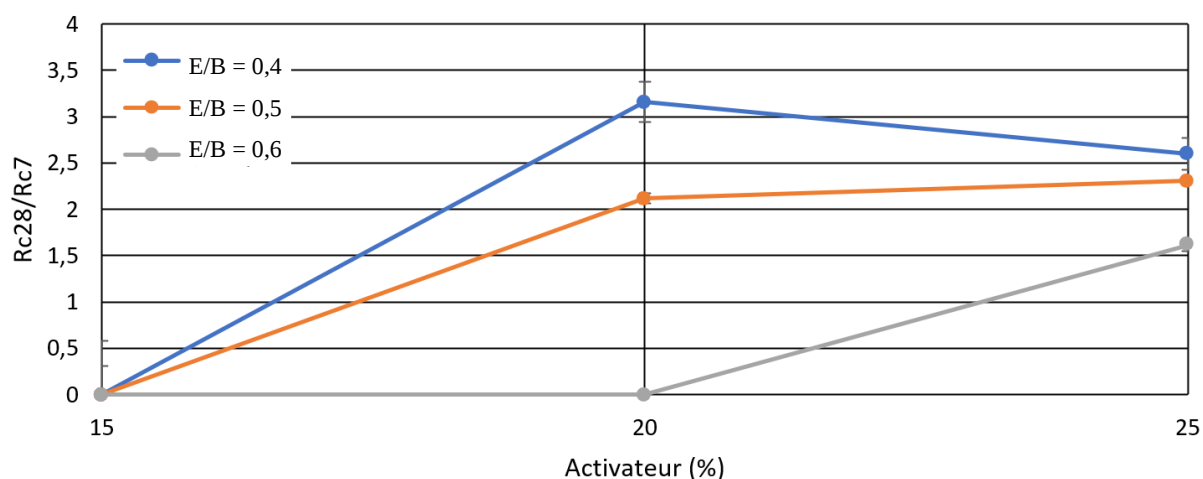


Figure 61 : Comparaison des résistances en compression des mélanges de CSF activés (Na_2SiO_3) entre 7 et 28 jours.

La Figure 61 permet également de constater que pour les ratios E/B de 0,4 et 0,5 les gains de résistance entre 7 et 28 jours tendent vers une même valeur pour un pourcentage d'activateur

égal à 25%. Le gain de résistance est plus important pour un mélange contenant 20% d'activateur et un ratio E/B égal à 0,4.

Nous pouvons retenir des campagnes d'essais préliminaires et d'optimisation de l'activation alcaline de cendres de biomasse les points suivants :

Les cendres à retenir pour la confection de matrice liante sont les cendres de sous foyer. Ce choix s'explique par de meilleures résistances en compression mais également par la disponibilité plus importante des CSF. Les CSF représentent environ 80% de la production de cendre contre 20% pour les CVB.

Pour ce type de cendres, l'activateur à favoriser est le silicate de sodium avec un ratio liquide sur solide égal à 0,4. Il est très probable qu'en diminuant davantage le ratio liquide sur solide nous obtenions de meilleures résistances mécaniques. Les mélanges présentant les meilleures résistances en compression sont ceux ayant une plus forte teneur en activateur. En vue d'une future application industrielle, il convient de prendre l'aspect économique en compte. C'est pourquoi il a été choisi de retenir la formulation utilisant le moins d'activateur pour des résultats équivalents. De plus, le gain de résistance dans le temps est un facteur important pour le processus industriel et les mélanges présentant un ratio A/P de 0,2 indiquent un gain de résistance plus important entre 7 et 28 jours que les autres formulations. C'est pourquoi nous préconisons d'opter pour un ratio activateur sur précurseur égal à 0,2 afin de diminuer le coût de la formulation.

4.2 Définition de matrices liantes

La définition de matrices liantes utilisées dans ces travaux de recyclage d'OMR, proposée dans cette partie de chapitre, fait suite aux essais préliminaires effectués sur les cendres de biomasse. Afin de maintenir un impact d'émission carbone faible, il a été envisagé de travailler avec des matériaux activés par des alcalins. Les cendres de biomasse ne sont pas connues pour développer d'importantes résistances mécaniques. Ce fait est vérifié par les résultats présentés précédemment. Or le procédé de fossilisation développé par Néolithé impose l'utilisation d'une matrice liante présentant au minimum 25 MPa de résistance en compression à 7 jours. Il est donc nécessaire d'améliorer les résistances mécaniques développées par les mélanges de cendres activées. Pour cela un second précurseur potentiellement utilisable a été déterminé. La littérature présente en grande majorité l'utilisation de métakaolin ou de laitier pour former des matrices activées par des alcalins très résistantes. Les campagnes menées sont réalisées dans un premier temps sous forme de pâtes de matériaux activés par des alcalins. Puis une campagne

d'essais sur des mortiers et l'optimisation des mélanges ont été réalisés. Pour clore la définition de matrices liantes, nous présentons les quatre liants retenus pour la solidification/stabilisation d'OMR selon le modèle retenu. La seconde série d'essais (II) a pour objectif d'établir un précurseur combiné constitué de cendres et de laitier ou de métakaolin. Dans un premier temps les essais ont concerné des mélanges sur pâte liante, puis sur des mortiers, comme décrit à la Figure 62.

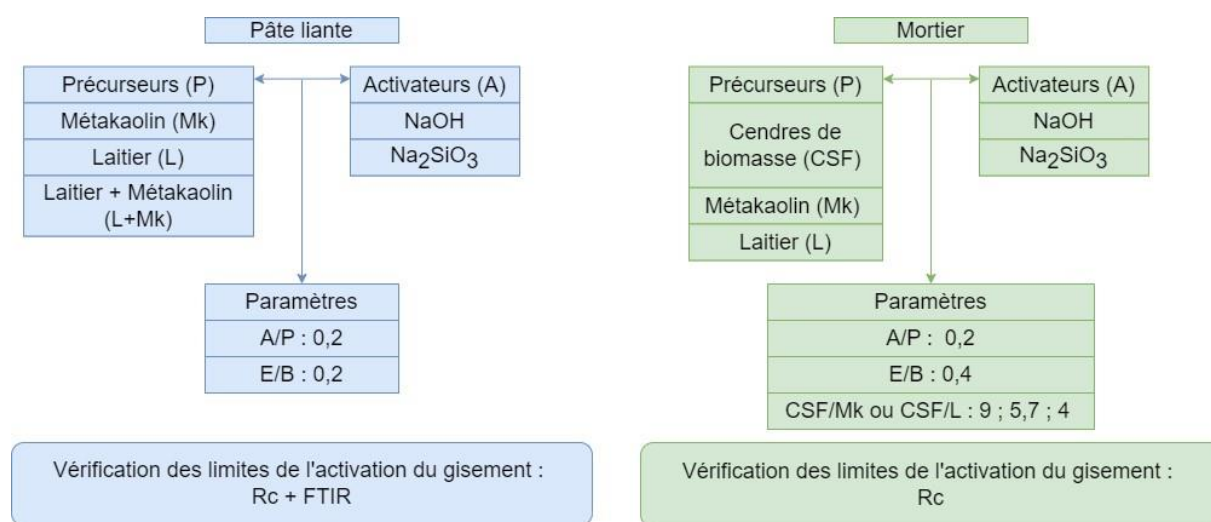


Figure 62 : Présentation de la série d'essais (II) d'essais d'activation des cendres et de laitier ou de métakaolin.

4.2.1 Activation de laitier et métakaolin sur des pâtes

L'activation de laitier et de métakaolin est largement décrite dans la littérature. L'obtention de résistances mécaniques élevées est liée à la qualité du précurseur et de l'activateur. Les rapports molaires Si/Al, Ca/Si, Na/Al des mélanges sont détaillés dans la revue bibliographique du chapitre 1. Ils sont les outils idéaux pour étudier l'évolution des résistances mécaniques prenant en compte la composition du mélange. Dans ces travaux, nous avons réalisé des mélanges à partir des essais d'optimisation des campagnes d'essais précédentes. C'est pourquoi nous utilisons les ratios A/P et E/B. Le rapport activateur sur précurseur choisi est celui qui correspond aux essais préliminaires pour l'activation des cendres de sous foyer. Le Tableau 46 présente les caractéristiques des mélanges de la campagne d'essais III, relative à la définition d'une matrice liante.

Tableau 46 : Caractéristiques des mélanges de laitier ou de métakaolin activés avec du silicate de sodium

Références	A/P	E/B
LN _a SiO ₃ 20%	0,2	0,2
MkN _a SiO ₃ 20%	0,2	0,2
Mk50%L50%N _a SiO ₃ 20%	0,2	0,2

Note : L étant le laitier ; Mk le métakaolin

La Figure 63 présente les résistances en compression obtenues sur les pâtes de laitier et métakaolin activées.

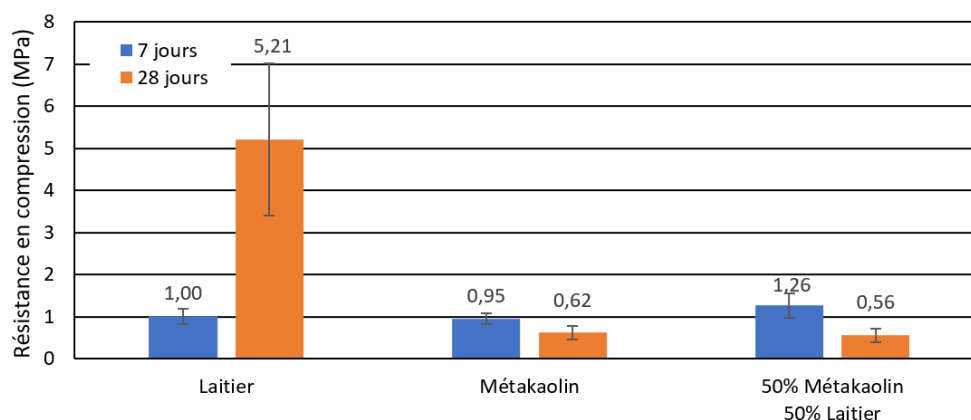


Figure 63 : Résistance en compression des essais d'activation de laitier et métakaolin

Le mélange LN_aSiO₃20% présente la résistance en compression la plus élevée avec 5,2 MPa à 28 jours. Le mélange de métakaolin présente quant à lui des résultats plus faibles, avec une chute des résistances entre 7 et 28 jours. Ce comportement est également observé pour le mélange constitué de 50% de métakaolin et de 50% de laitier. Néanmoins la chute de résistance est plus importante dans ce mélange combiné de deux précurseurs, elle est de 44%. Cette campagne d'essais III permet d'établir une tendance claire, les mélanges réalisés avec un précurseur de laitier sans métakaolin présentent un meilleur potentiel d'activation que les autres mélanges testés.

Pour mieux connaître les produits de réaction de ces matrices, une analyse de spectrométrie infrarouge a été menée sur le mélange de laitier activé avec 20% de Na_2SiO_3 pour un ratio E/B de 0,2. La Figure 64 présente le spectre d'absorbance infrarouge du mélange $\text{LNa}_2\text{SiO}_3 20\%$ à 7 et 28 jours.

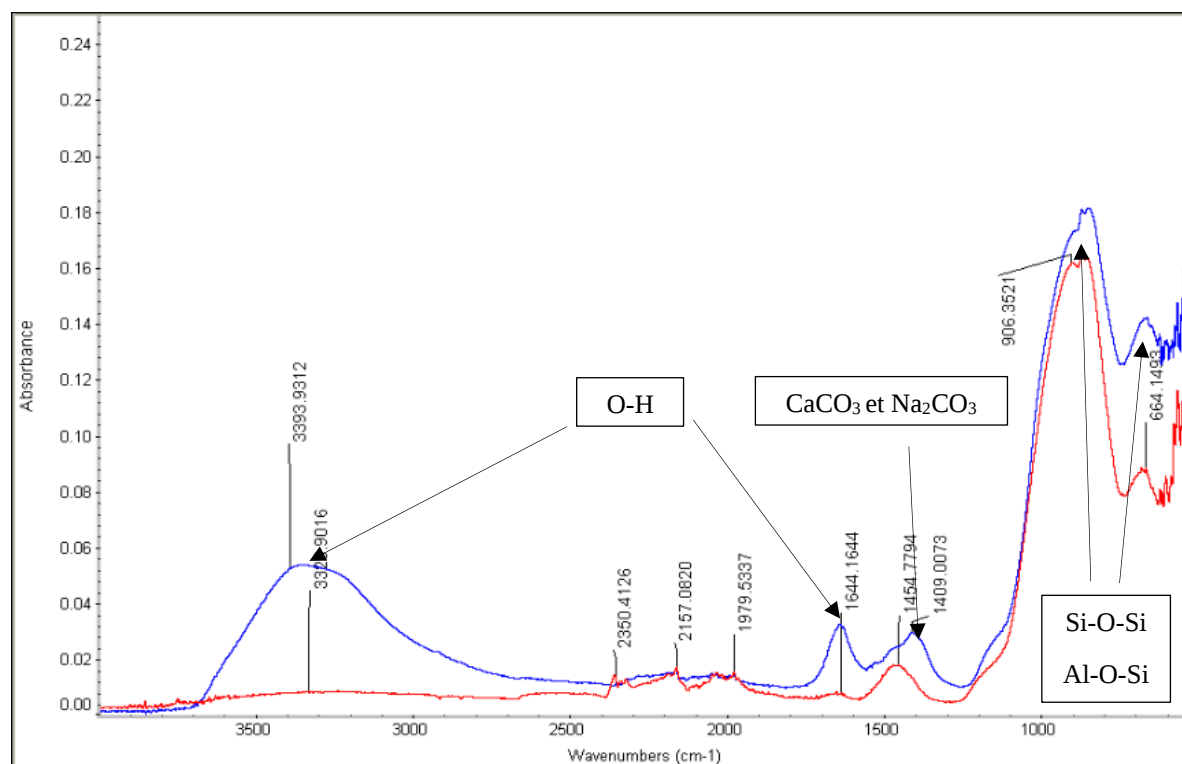


Figure 64 : Spectre d'absorbance infrarouge du mélange $\text{LNa}_2\text{SiO}_3 20\%$ à 7 jours (bleu) et 28 jours (rouge)

Ce spectre présente une bande d'absorption près de 1409 cm^{-1} pouvant être associée à la présence de composés carbonatés, probablement liés à la carbonatation atmosphérique (Bouaissi et al., 2019; Zawrah et al., 2018). Ce pic d'absorbance est plus intense à 7 jours qu'à 28 jours. La présence d'une zone d'absorption autour des bandes situées à 3393 cm^{-1} et 1644 cm^{-1} , correspond à l'étirement et à la flexion des groupes hydroxyles (-OH). Ces groupes induisent généralement la présence d'eau dans les matrices. La teneur en eau dans les matrices semble diminuer au cours de la cure. Les principales liaisons observées à 900 cm^{-1} et 660 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration d'étirement asymétrique de la liaison Si-O-T où T est un atome Si ou Al (Gao et al., 2014).

Le spectre d'absorbance infrarouge du mélange de métakaolin activé avec du silicate de sodium est illustré à la Figure 65.

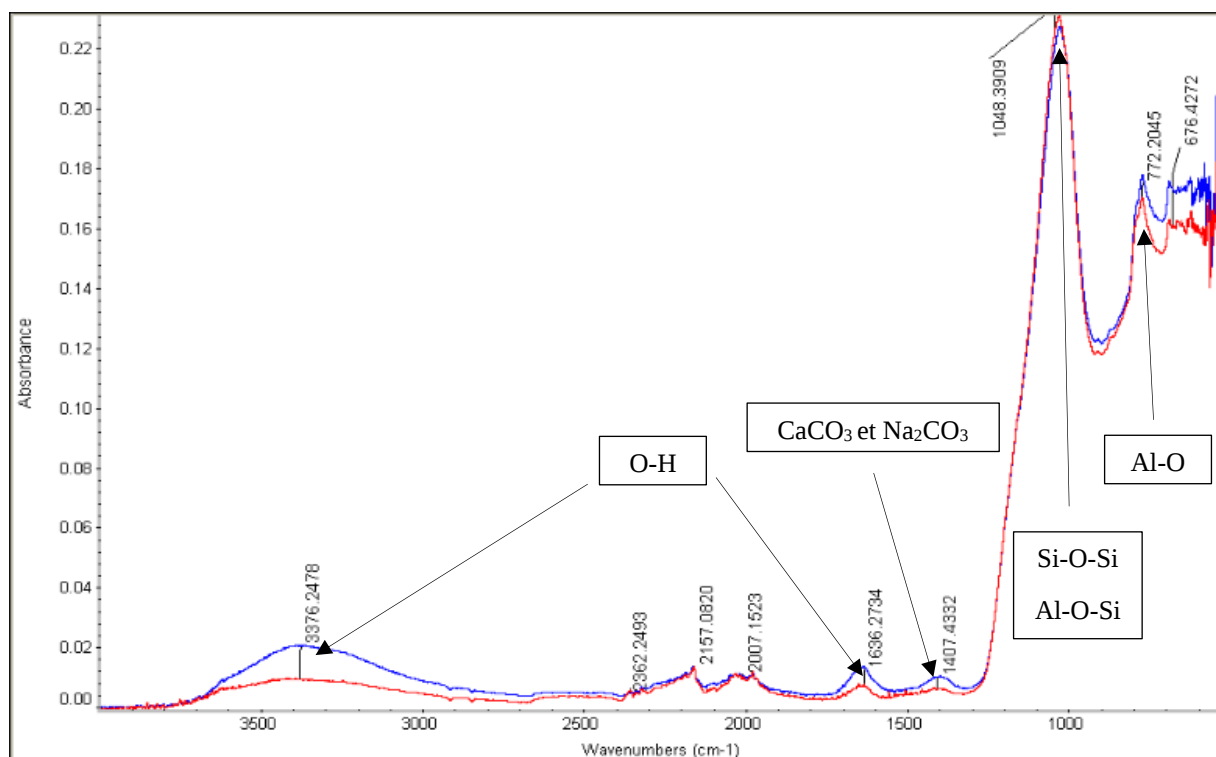


Figure 65 : Spectre d'absorbance infrarouge du mélange $MkNa_2SiO_3$ 20% à 7 jours (bleu) et 28 jours (rouge)

Les bandes d'absorption à 700 cm^{-1} sont associées à la flexion de la liaison $Al(IV)-O$ (Gao et al., 2014). Les bandes localisées à 1636 et 3376 cm^{-1} sont liées à la vibration d'étirement OH^- et aux liaisons $H-OH$, confirmant la présence de groupement d'hydroxyle (OH^-) témoignant de la présence d'eau dans la matrice. Néanmoins, on constate une diminution nette de ces bandes d'absorbance à 28 jours, témoin d'une mauvaise activation du précurseur. Le pic d'absorption à 1048 cm^{-1} a une forme large et raide, et une intensité d'absorption large et forte. Cela indique la présence de liaison $T-O-T$, où T peut être des tétraèdres de silice ou d'aluminium (Kamath et al., 2021).

Le spectre infrarouge du précurseur binaire métakaolin et laitier est présenté à la Figure 66.

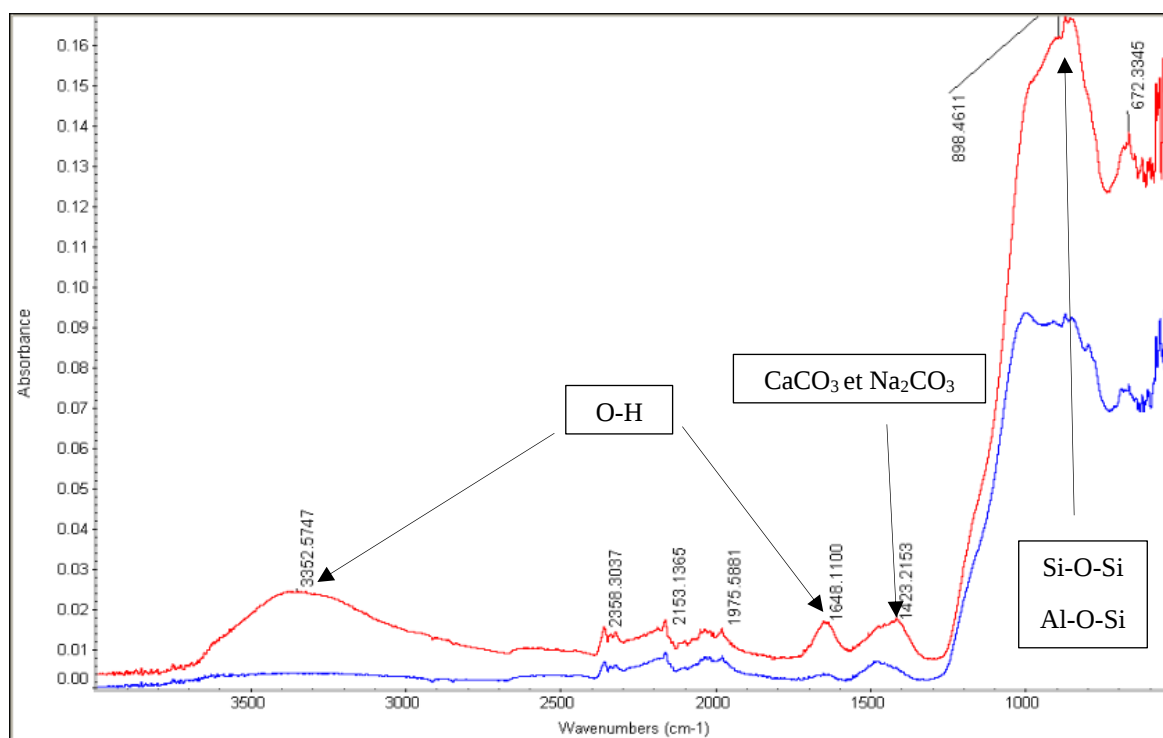


Figure 66 : Spectre d'absorbance infrarouge du mélange Mk50%L50%Na₂SiO₃20% à 7 jours (rouge) et 28 jours (bleu)

Il est possible de retrouver sur ce spectre les mêmes bandes présentes sur les deux précédents spectres. Néanmoins, la bande située à 898 cm⁻¹ s'amenuise de façon radicale entre le spectre à 7 et 28 jours. Cela indique la diminution des liaisons T-O-T, où T peut être des tétraèdres de silice ou d'aluminium (Kamath et al., 2021). Or ces liaisons sont essentielles au développement des gels participant à la résistance des liants activés par des alcalins (NASH, KASH, etc.).

A l'issue de cette campagne III, nous pouvons dire à propos des essais sur pâtes que seul le mélange LNa₂SiO₃20% présente une résistance au-dessus de 2MPa à 28 jours. L'activation du métakaolin ne semble pas fonctionner car les résistances en compression sont inférieures à 1MPa à 7 jours et chutent à 28 jours. De plus, la combinaison de ces deux précurseurs semble néfaste pour les résistances en compression. Pour la suite de cette campagne d'essais III nous préconisons de ne pas mélanger ces deux précurseurs qui sont le métakaolin et le laitier.

4.2.2 Mélanges de mortier à base de cendres combinées à du laitier ou métakaolin

Les résultats de la campagne d'essais de l'activation de laitier et métakaolin (campagne III) ont été complétés par des essais sur des matrices de mortier. Nous avons utilisé les mêmes activateurs que pour les campagnes d'essais précédentes, à savoir NaOH ou Na₂SiO₃.

4.2.3 Précurseur combiné : cendres de sous foyer et métakaolin

Afin de déterminer l'effet de l'ajout de métakaolin sur les cendres de sous foyer, une campagne d'essais sur mortiers a été menée. Le précurseur de cette campagne est donc constitué d'un mélange de cendres de sous foyer (CSF) et de métakaolin (Mk). On distinguera le précurseur P1 (CSF) du précurseur P2 (Mk). Pour cette série d'essais les rapports activateur par précurseur et liquide sur solide sont maintenus à 0,2 et 0,4 respectivement. Les résultats de résistance en compression des mélanges du Tableau 47 sont présentés à la Figure 67.

Tableau 47 : Caractéristiques des mélanges de mortiers à base de CSF (P1) et de métakaolin (P2) activés avec soit du NaOH ou Na_2SiO_3

Références	P1 (%)	P2 (%)	A (%)	Activateur	Sable (%)	A/P	P1/P2	E/B
CSF90Mk10	22,5	2,5	-	-	75	-	9	0,4
CSF85Mk15	21,25	3,75	-	-	75	-	5,7	0,4
CSF80Mk20	20	5	-	-	75	-	4	0,4
CSF90%Mk10%NaOH20%	18,75	2,08	4,17	NaOH	75	0,2	9	0,4
CSF85%Mk15%NaOH20%	17,71	3,13	4,17	NaOH	75	0,2	5,7	0,4
CSF80%Mk20%NaOH20%	16,67	4,17	4,17	NaOH	75	0,2	4	0,4
CSF90%Mk10% Na_2SiO_3 20%	18,75	2,08	4,17	Na_2SiO_3	75	0,2	9	0,4
CSF85%Mk15% Na_2SiO_3 20%	17,71	3,13	4,17	Na_2SiO_3	75	0,2	5,7	0,4
CSF80%Mk20% Na_2SiO_3 20%	16,67	4,17	4,17	Na_2SiO_3	75	0,2	4	0,4

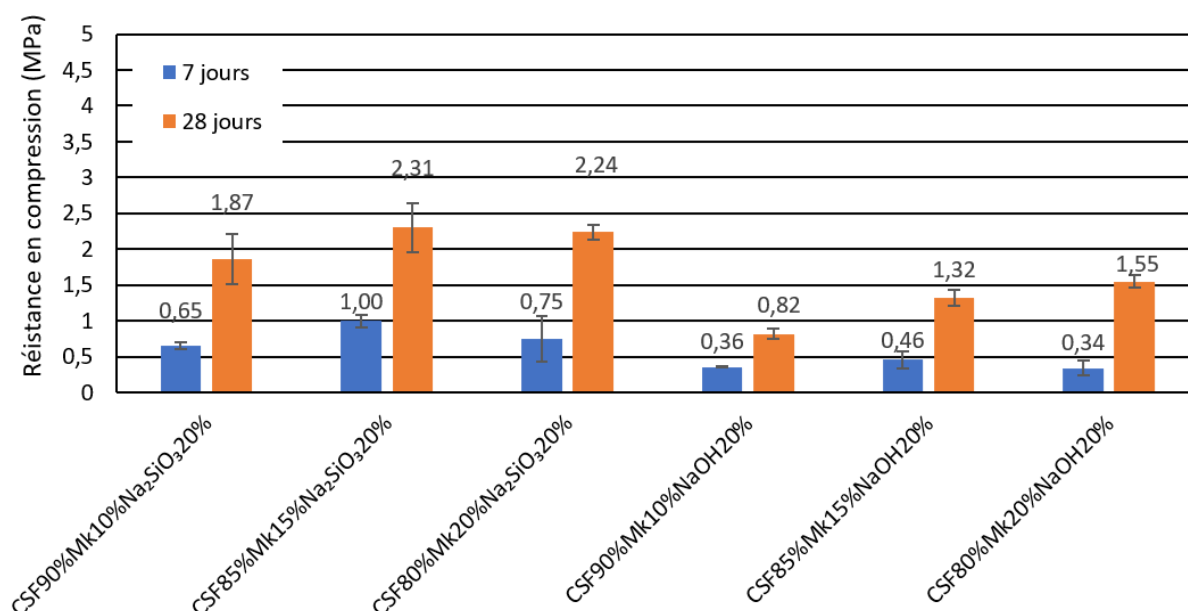


Figure 67 : Résistances en compression des essais sur mortiers des mélanges de CSF et de métakaolin activés par du NaOH ou du Na_2SiO_3 .

Le mélange témoin sans activateur ne développe pas de résistance en compression après 7 ou 28 jours. Les mélanges activés présentent des résistances en compression à 7 et 28 jours inférieures à 3MPa. Les meilleures résistances obtenues à 28 jours sont de 2,31 et 2,24 MPa pour des précurseurs constitués respectivement de 15 et 20% de métakaolin. Ces résistances en compression sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour des cendres de sous foyer activées avec 25% de Na_2SiO_3 , présentées au Tableau 45. Les résultats des essais sur des pâtes ou sur des mortiers tendent aux mêmes conclusions, l'activation des cendres seules permet d'avoir de meilleures résistances que celles obtenues avec les mélanges contenant du métakaolin. L'utilisation de métakaolin dans un processus industriel induit un coût économique. L'inclusion de ce matériau ne permettant pas une amélioration des résistances mécaniques, il a donc été décidé de ne pas le retenir dans la suite des travaux. Il est important de noter que la bibliographie rapporte largement une activation alcaline avec des résistances en compression pouvant être supérieures à 50MPa avec ce type de matériau. C'est pourquoi nous pouvons émettre l'hypothèse que le métakaolin utilisé n'est pas représentatif de cette famille de matériaux.

4.2.4 Précurseur combiné à base de cendres de sous foyer et de laitier

Un second précurseur connu de l'activation alcaline a été étudié en mélange combiné avec les CSF, il s'agit de laitier (L). Nous avons réalisé une campagne d'essais similaire à celle effectuée pour les métakaolins. Tout comme les campagnes précédentes, les deux mêmes activateurs ont été utilisés avec des ratios activateur sur précurseur et liquide sur solide stables égaux à 0,2 et 0,4 respectivement. Le Tableau 48 présente les caractéristiques des mélanges de cendres de sous foyer et de laitier.

Tableau 48 : Caractéristiques des mélanges de mortiers de CSF (P1) et de laitier (P3) activés avec soit du NaOH ou du Na_2SiO_3

Références	P1 (%)	P3 (%)	A (%)	Activateur	Sable (%)	A/P	P1/P3	E/B
CSF90L10	22,5	2,5	-	-	75	-	9	0,4
CSF85L15	21,25	3,75	-	-	75	-	5,7	0,4
CSF80L20	20	5	-	-	75	-	4	0,4
CSF90%L10%NaOH20%	18,75	2,08	4,17	NaOH	75	0,2	9	0,4
CSF85%L15%NaOH20%	17,71	3,13	4,17	NaOH	75	0,2	5,7	0,4
CSF80%L20%NaOH20%	16,67	4,17	4,17	NaOH	75	0,2	4	0,4
CSF90%L10%Na ₂ SiO ₃ 20%	18,75	2,08	4,17	Na ₂ SiO ₃	75	0,2	9	0,4
Csf85%L15%Na ₂ SiO ₃ 20%	17,71	3,13	4,17	Na ₂ SiO ₃	75	0,2	5,7	0,4
Csf80%L20%Na ₂ SiO ₃ 20%	16,67	4,17	4,17	Na ₂ SiO ₃	75	0,2	4	0,4

La Figure 68 présente les résistances en compression à 7 et 28 jours des mélanges détaillés au Tableau 48.

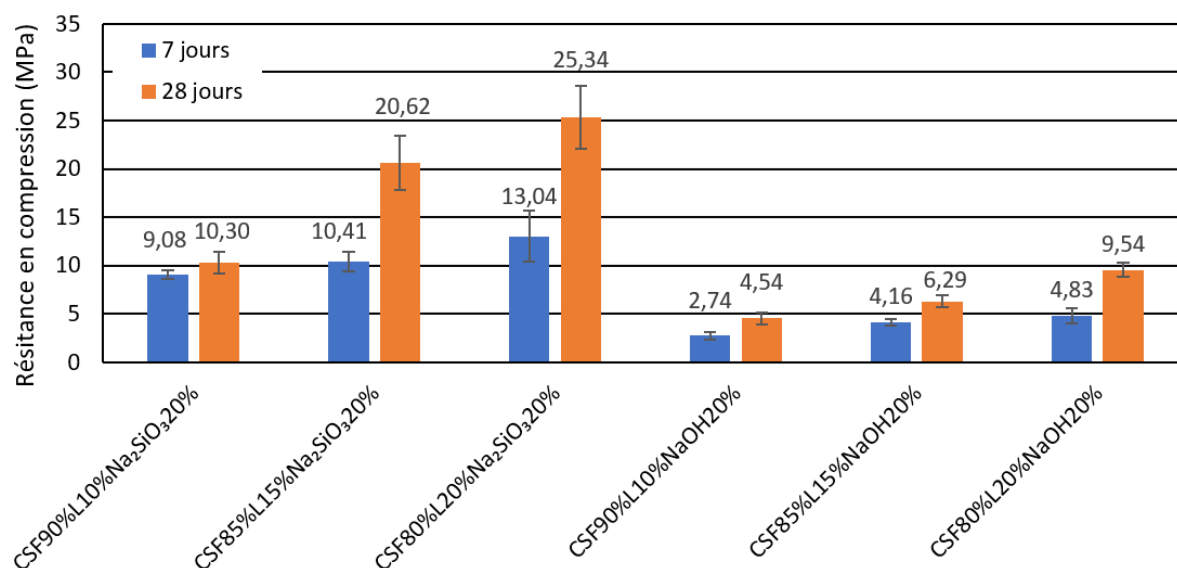


Figure 68 : Résistances en compression des essais sur mortiers des mélanges de CSF et de laitier activé par du NaOH ou du Na₂SiO₃.

Tout comme pour les essais réalisés sur les métakaolins, les mortiers témoins n'ont aucune résistance mécanique mesurable aux deux échéances. Nous pouvons constater une nette différence de résistance entre les mélanges réalisés avec du silicate de sodium et ceux avec de l'hydroxyde de sodium. En effet que ce soit à 7 ou 28 jours, l'activation au silicate de sodium présente les résistances les plus importantes. L'utilisation de Na₂SiO₃ permet d'obtenir des résistances de 9 à 13 MPa pour les résultats à 7 jours et de 10 à 25 MPa pour les résultats à 28 jours. Les essais de mélanges sur mortiers avec des cendres de sous foyer et de laitier permettent d'affirmer que l'utilisation de laitier activé améliore d'une façon notable les résistances obtenues en comparaison de l'utilisation de cendres comme précurseur. Considérant cette nette différence de résistances obtenues avec l'utilisation de Na₂SiO₃ comparée à l'hydroxyde de sodium, l'utilisation de silicate de sodium est retenue dans la suite des travaux.

Rappelons que le process industriel impose une résistance du liant à 7 jours de 25 MPa minimum, en mortier. Comme l'augmentation des résistances mécaniques avec l'augmentation du pourcentage de laitier dans les matrices est croissante, il a été envisagé de tester des teneurs en laitier plus importantes dans le précurseur pour atteindre une résistance satisfaisante du liant à 7 jours, sous forme de mortier.

4.3 Optimisation des mélanges combinés de cendres de sous foyer et laitier

La campagne expérimentale précédente semble indiquer que l'essentiel de la résistance mécanique pourrait être attribuée au laitier. Afin de vérifier cette hypothèse, nous procédons à une campagne d'essais permettant la mise en évidence de l'effet du laitier sur la prise de résistance. Pour ce faire, plusieurs mélanges avec une part de substitution du précurseur P3 de plus en plus importante a été effectuée. Le détail des mélanges est donné dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Caractéristiques des mélanges de mortiers de CSF (P1) et de laitier (P3) activés par du Na_2SiO_3

Références	P1 (%)	P3 (%)	Activateur (%)	Sable (%)	A/P	P1/P3	E/B
Csf100L0 Na_2SiO_3 20%	20,83	0	4,17	75	0,2	-	0,4
Csf90L10 Na_2SiO_3 20%	18,75	2,08	4,17	75	0,2	9,01	0,4
Csf85L15 Na_2SiO_3 20%	17,71	3,13	4,17	75	0,2	5,66	0,4
Csf80L20 Na_2SiO_3 20%	16,67	4,17	4,17	75	0,2	4,00	0,4
Csf75L25 Na_2SiO_3 20%	15,63	5,21	4,17	75	0,2	3,00	0,4
Csf70L30 Na_2SiO_3 20%	14,58	6,25	4,17	75	0,2	2,33	0,4
Csf60L40 Na_2SiO_3 20%	12,5	8,33	4,17	75	0,2	1,50	0,4
Csf40L60 Na_2SiO_3 20%	8,33	12,5	4,17	75	0,2	0,67	0,4
Csf20L80 Na_2SiO_3 20%	4,17	16,67	4,17	75	0,2	0,25	0,4
Csf0L100 Na_2SiO_3 20%	0	20,83	4,17	75	0,2	0,00	0,4

Les ratios liquide sur solide et activateur sur précurseur sont conservés constants. La part de laitier dans le précurseur varie de 0 (témoin), 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80 et 100%. L'échantillon témoin utilisé sans précurseur P3 est celui des cendres de sous foyer activées avec les mêmes ratios E/B et A/P qu'utilisés dans cette campagne d'essais. La campagne d'essais (III) ayant pour objectif de définir les deux matrices liantes retenues pour l'activation alcaline est illustrée à la Figure 69.

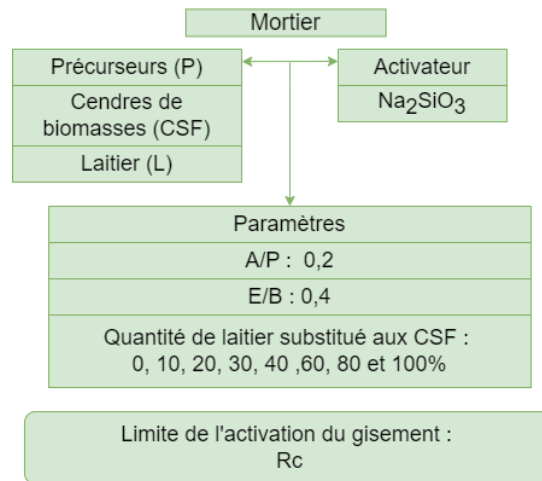


Figure 69 : Présentation de la série d'essais (III) optimisation de l'activation des cendres et de laitier

La Figure 70 présente l'évolution des résistances en compression en fonction du taux de substitution de laitier par rapport aux cendres.

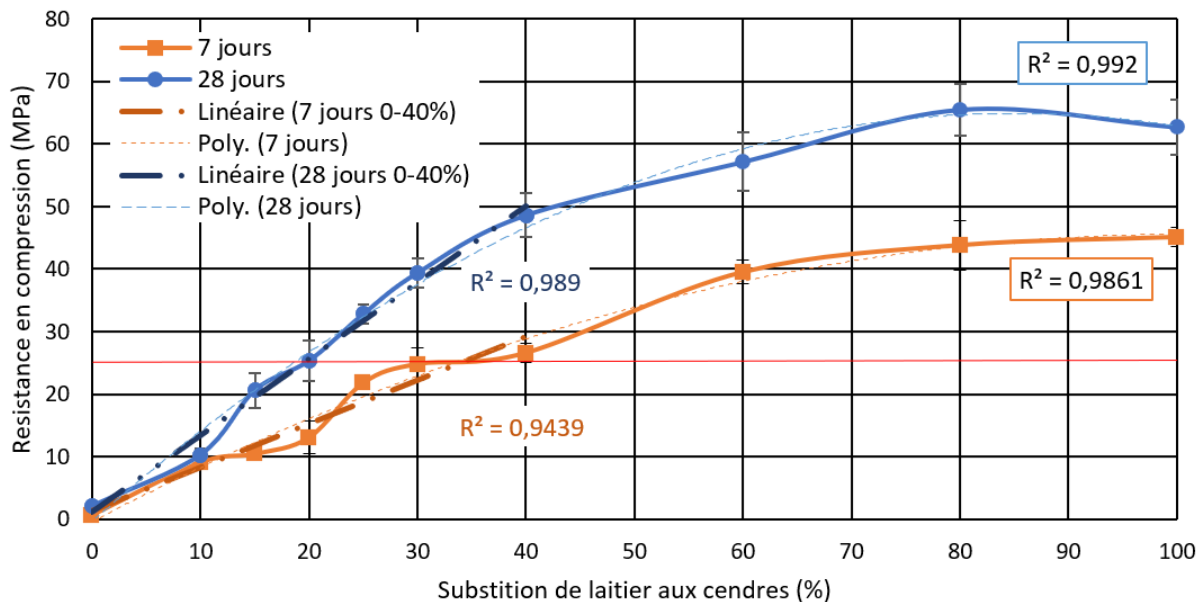


Figure 70 : Résistances en compression des essais de mortiers des mélanges de CSF et de laitier activé par du Na_2SiO_3 à 7 jours (orange) et 28 jours (bleu). La limite de 25MPa est indiquée en rouge.

Les résultats à 7 jours semblent exposer une corrélation linéaire entre la proportion de laitier présente dans le mélange et la résistance obtenue, avec un R^2 proche de 0,95 sur l'intervalle de 0 à 40% de substitution de laitier à la cendre. Les résultats à 28 jours présentent la même tendance que celle observée à 7 jours. Afin de mettre en évidence l'apport du laitier sur les résistances mécaniques à 7 ou 28 jours, nous avons tracé le coefficient de détermination linéaire de Pearson sur les mélanges combinés présentant des pourcentages de substitution de laitier aux cendres de 0 à 40%. Les coefficients de détermination obtenus sont proches de 0,95 pour les

deux échéances. De plus, il semble qu'il existe une relation polynomiale de degré 2 entre la résistance développée en compression et la substitution de laitier à la cendre de 0 à 100%, présentant un R^2 proche de 0,99 pour les deux échéances. Ces essais mettent en évidence l'effet du laitier sur la prise de résistance en compression. Aussi, les meilleures résistances mécaniques sont atteintes avec des concentrations en laitier les plus importantes dans les mélanges.

Il a été imposé par la quantité de déchets mise à notre disposition de ne choisir que deux liants à l'issue de cette campagne expérimentale. Le critère décisionnel pour la sélection d'un liant issu d'un mélange est d'atteindre 25 MPa à 7 jours. Dans l'optique d'une application industrielle, il convient de limiter l'utilisation de coproduit comme le laitier présentant un coût économique non négligeable. C'est pourquoi nous avons opté pour le mélange combinant deux précurseurs (60% cendre et 40% laitier) avec un E/B de 0,4 activé avec 20% de la masse du précurseur présentant les résistances nécessaires à 7 jours.

La relation entre la résistance en flexion et en compression a été établie, et est présentée à la Figure 71. Le coefficient de corrélation établi entre ces deux paramètres est de l'ordre de 0,91.

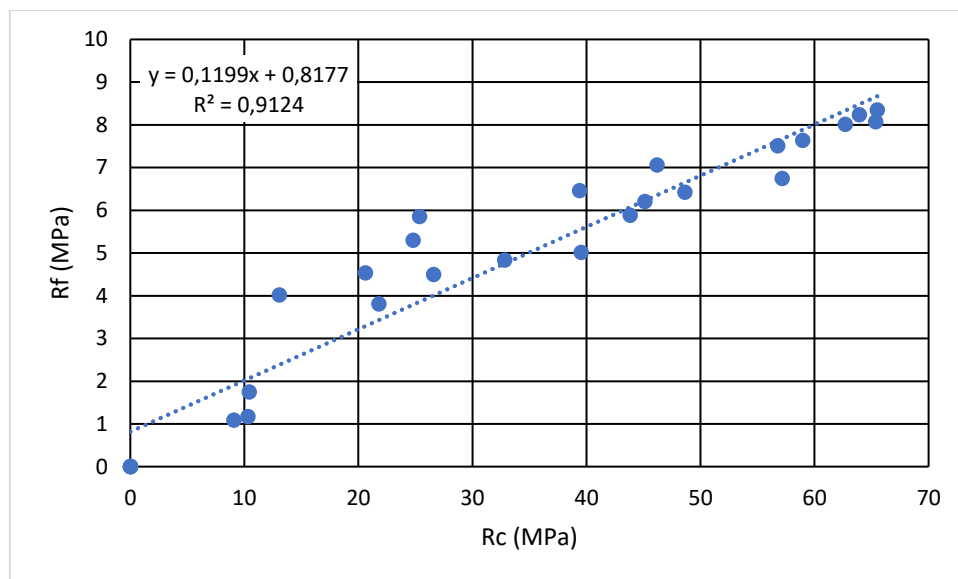


Figure 71 : Relation entre les résistances en flexions (R_f) et en compression (R_c) des mélanges constitués de cendres de sous foyer et de laitier.

4.3.1 Liants retenus pour la solidification/stabilisation du modèle des OMR

La stabilisation d'un modèle représentatif d'OMR n'ayant pas trouvé d'équivalent dans la bibliographie, il a été nécessaire d'opter pour des liants de référence et des liants innovants. Les liants retenus dans ces travaux pour étudier la solidification d'un modèle représentatif d'OMR associent deux familles de liants : des liants hydrauliques et des liants activés par des alcalins. Les campagnes précédentes proposent une démarche pour définir les optima des liants activés

par des alcalins. Les deux liants choisis pour ces campagnes d'essais de stabilisation, sont présentés dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Présentation des 4 liants retenus pour l'étude de l'interaction liant-déchet

Liant activé (G)		Liant hydraulique (C)	
Laitier activé (G1)	Laitier + CSF activé (G2)	CEM I (C1)	Ligam (C2)

Le premier liant retenu pour les liants activés est le mélange ayant présenté l'une des meilleures résistances en compression : il s'agit du laitier activé à 100%. Il sera nommé G1. Ce liant a servi de référence pour l'activation alcaline dans nos travaux. Le second liant sera lui constitué de cendres de sous foyer et de laitier à hauteur de 60% et 40% respectivement dans la composition du précurseur. Il sera nommé G2. Enfin, les liants hydrauliques utilisés sont choisis pour leur référence. Le premier liant hydraulique utilisé est le ciment Portland, CEM I ; ce liant sera nommé C1. Le second liant hydraulique utilisé est un liant développé par Néolithe, dont la composition est confidentielle. Il s'agit d'un composé aluminosilicaté régi par les mêmes réactions chimiques opérant dans un CEM V. Il sera nommé C2.

4.4 Conclusion

L'utilisation de coproduits comme les déchets de combustion de cendres de biomasse en tant que liant est un processus dépendant de la composition chimique des gisements de cendres envisagés. La composition de ces déchets est fonction des intrants de la combustion mais aussi de la technologie utilisée par le fournisseur de ces cendres. L'activation des cendres de sous foyer présente, dans nos travaux, de meilleurs résultats que ceux obtenus avec les cendres volantes. Il convient de noter que cette conclusion n'est vérifiable que dans nos conditions expérimentales et n'établit en rien une réalité sur l'ensemble des gisements de cendres. Nous pouvons tout de même noter que les campagnes réalisées sur pâtes avec des ratios E/B variables présentent les mêmes tendances que celles observées sur les mélanges de mortiers. L'analyse infrarouge confirme également la réactivité de ces cendres. L'utilisation de cendres activées en tant que liant pourrait très probablement trouver des applications nécessitant des résistances moins importantes, ce qui pourrait apporter une nouvelle voie de valorisation à ces déchets. Dans notre cas il a été nécessaire d'améliorer les résistances mécaniques à moyen terme. Selon les résultats obtenus avec l'utilisation de laitier dans le précurseur, il semble évident que l'incorporation de plus de 10% de cendres dans une matrice de laitier activé a un impact néfaste

sur les résistances obtenues. L'utilisation de métakaolin ne s'est par ailleurs pas révélée efficace. Il conviendrait de poursuivre ces travaux avec d'autres métakaolins plus récents et probablement plus réactifs à l'activation alcaline. Les résultats obtenus ne permettent en rien d'éliminer l'utilisation de métakaolins comme précurseur secondaire pour l'activation de cendres de biomasse. Enfin, en raison du manque d'informations sur le type de liant à préconiser pour la solidification d'OMR dans la bibliographie, il est nécessaire de proposer plusieurs liants. Nous avons choisi deux liants hydrauliques et deux liants activés par des alcalins afin d'établir une base de recherche pour stabiliser les OMR. Le prochain chapitre porte sur la perturbation de la solidification générée par le modèle représentatif des OMR sur les différents liants.

Chapitre 5 : Interactions liant - OMR

L'objet du présent chapitre est d'évaluer l'interaction liant-déchet. L'étude a premièrement porté sur les papiers, les cartons, les déchets putrescibles et les textiles sanitaires, c'est-à-dire une partie des composants du modèle des OMR. Ces matières peuvent à elles seules influencer grandement la chimie réactionnelle des liants. Une première campagne d'essais a permis d'établir une base de données sur les résistances en compression des différents liants lors de l'inclusion de fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR), ainsi que l'étude des effets sur les protocoles de mélange et de l'influence du rinçage des FOR sur les résistances en compression obtenues selon les liants utilisés. Ensuite les FOR ont été inclus dans les matrices liantes, en fonction du type de liant. Les liants hydrauliques et les liants activés par des alcalins présentent effectivement deux chimies différentes. Ainsi, il a été décidé d'optimiser dans un premier temps les mélanges réalisés avec les liants hydrauliques, et les paramètres d'étude suivants : le dosage en eau des mélanges, le traitement des FOR, la variabilité des déchets. La solidification du modèle représentatif des OMR a finalement été considérée. Quant à la solidification des FOR avec les liants activés, les paramètres d'étude ont porté sur l'optimisation en eau, la variabilité du déchet et la solidification du modèle représentatif des OMR.

5.1 Premières campagnes d'essais préliminaires

La démarche de recherche sur la solidification des déchets d'ordures ménagères résiduelles (OMR) s'appuie sur les résultats de la proposition d'un modèle représentatif des OMR. Ce modèle comprend différents types de déchets comme les plastiques, les déchets putrescibles, les textiles sanitaires et les papiers/cartons. Afin de mieux comprendre les mécanismes perturbateurs de la solidification, un travail sur un gisement dénommé les fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR) a été réalisé. Ce gisement réunit l'essentiel des composants du modèle représentatif des OMR, à savoir les déchets putrescibles, les textiles sanitaires et les papiers/cartons, laissant de côté les matières plastiques. La campagne préliminaire a porté sur les FOR trommel (FT), dont le lieu de prélèvement est précisé au chapitre 3. Pour rappel les FOR sont issus du processus de tri mécano-biologique. La campagne visant à définir les résistances en compression obtenues avec la substitution volumique de FOR en lieu et place du sable, avec comme objectif l'obtention de résistances en compression supérieures à 20 MPa à 28 jours. Cette contrainte est fixée par le procédé de Néolith pour assurer une solidification des déchets suffisante pour l'inclusion de granulats d'Anthropocite® dans des ouvrages en béton. Les échéances pour les essais de compression non confinée des éprouvettes sont de 7, 28 et 56 jours, ces échéances dépendent des normes en vigueur pour les matériaux cimentaires. Il convient de suivre l'évolution des résistances en compression dans le temps afin d'évaluer

l'effet de l'inclusion des FOR dans les matrices liantes. Cette campagne d'essais a permis de proposer un protocole de mélange. Une étude de l'effet du lixiviat des FOR sur la prise des liants a été également menée.

5.1.1 Résistance en compression des matrices liantes incluant les FOR

Les résistances en compression dites de référence, obtenues avec les liants hydrauliques ont été établies avec différents taux de substitution de FOR en lieu et place du sable. Elles serviront de référence pour les déchets broyés n'ayant subi aucun traitement préalable. Les taux de substitution volumique réalisés sont de 10, 20 et 30%. Le détail des mélanges est présenté dans le Tableau 51, avec deux nouveaux rapports : le ratio eau sur liant (E_{liant}/B), s'apparentant au ratio (E/C), et le ratio eau sur FOR (E_{FOR}/F) définissant l'eau nécessaire en considérant l'absorption en eau des FOR. L'eau destinée au liant est nommée E_{liant} et celle considérée pour les FOR est nommée E_{FOR} . Le ratio E/B choisi pour le liant hydraulique CEMI (C1) est de 0,5 et de 0,6 pour le deuxième liant hydraulique Ligam (C2). Les références sont structurées de la façon suivante : le code liant (C1), le type de FOR utilisé (FT), et la substitution volumique de FOR en lieu et place du sable (10, 20 ou 30%). Pour rappel le calcul de substitution volumique est développé à la section 2.4.3.2.

Tableau 51 : Mélanges réalisés à différents taux de substitution de FOR, avec les deux liants C1 et C2.

Références	C1FT0	C1FT10	C1FT20	C1FT30	C2FT0	C2FT10	C2FT20	C2FT30
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6
Sable (%m)	75	72,3	69,2	65,5	75	72,3	69,2	65,5
FOR (%m)	0	2,7	5,8	9,5	0	2,7	5,8	9,5
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0	0	0	0	0	0	0

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Il est important de noter que l'eau ajoutée au mélange est exclusivement calculée pour le liant, aucune eau supplémentaire n'a été ajoutée pour les FOR qui sont sous forme de poudres sèches. Les résultats des résistances en compression sont illustrés à la Figure 72. Une chute de résistance est constatée entre les témoins sans FOR et les mélanges présentant une inclusion de FOR. Il peut être noté à 7 jours que seules les inclusions de 10% de FOR présentent des résistances en compression, ce fait est également constaté à 28 jours pour le liant C2. Le liant C1 présente quant à lui des résistances inférieures à 5 MPa à 28 jours et 2 MPa à 56 jours pour les mélanges présentant respectivement un taux d'inclusion de 20 et 30% de FOR. A 56 jours, le mélange constitué de liant C2 avec 20% de substitution de FOR présente une résistance

inférieure à 2 MPa. Enfin, aucune résistance en compression n'a pu être mesurée pour les mélanges présentant un taux d'inclusion de 30% pour le liant C2.

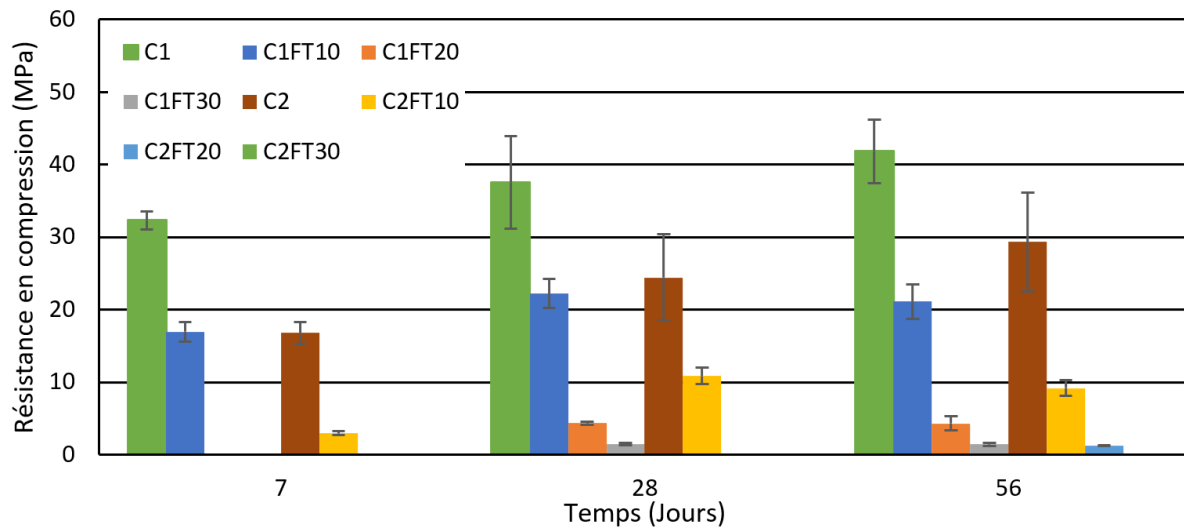


Figure 72 : Résistances en compression des témoins et mélanges contenant 10, 20 et 30% de FOR pour les liants hydrauliques C1 et C2.

L'évolution temporelle des résistances des mélanges contenant les FOR présente une croissance entre 7 et 28 jours pour les deux liants hydrauliques. Néanmoins cette évolution semble stable entre 28 et 56 jours. Ces résultats indiquent qu'il semble indispensable de retenir un taux de substitution n'excédant pas 10% afin d'être en mesure de comparer les résultats des différents essais réalisés dans les campagnes expérimentales suivantes. De plus, l'absorption en eau des FOR dans le mélange (E_{FOR}) a été prise en compte par la suite.

5.1.2 Protocole de mélange

Le protocole de mélange est un paramètre important dans la confection de mortiers. Ce protocole est encadré par la norme Afnor NF EN 196-1 (2016). Cette norme ne prévoit pas l'incorporation d'un déchet lors du mélange. Or les déchets incorporés aux mélanges sont secs et absorbent naturellement de l'eau. L'absorption d'eau a été décrite au chapitre 3. C'est pourquoi il a été nécessaire de considérer l'eau totale du mélange en deux catégories, l'eau nécessaire au liant dénommée eau liant (E_{Liant}/B) et l'eau absorbée par les FOR nommée eau FOR (E_{FOR}/F). L'eau relative aux FOR est ajoutée pour pallier à l'absorption en eau des FOR. Pour réaliser ces mélanges avec deux apports d'eau pour deux poudres différentes (liant et FOR), il a été nécessaire de tester différents protocoles de mélange. Les paramètres varient entre ces protocoles. Ce sont l'ordre d'incorporation des FOR et la répartition de l'eau dédiée aux FOR. Ces différents protocoles de mélange testés sont présentés à la Figure 73. Cette

campagne a pour objectif de déterminer le protocole le plus adapté pour obtenir les résistances en compression les plus élevées.

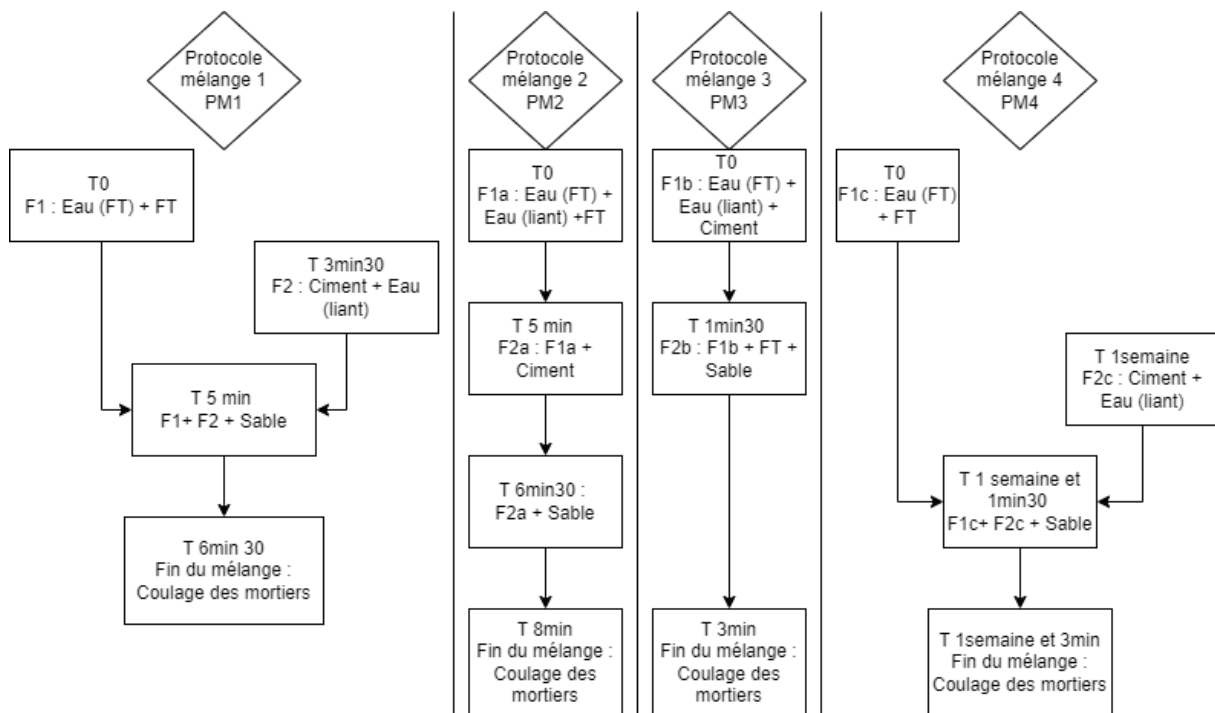


Figure 73 : Protocoles de mélange réalisés pour l'inclusion des FOR Trommel (FT).

L'inclusion d'eau se fait de différentes façons, pour le protocole de mélange 1. L'eau nécessaire au liant est séparée de l'eau relative aux FOR. Chacune de ces quantités d'eau est incorporée à la poudre correspondante, eau (liant) aux poudres de liant et eau (FOR) aux FOR secs, puis ces deux combinaisons sont mélangées au sable. Dans le cas du mélange 2, l'eau dédiée aux FOR et au liant sont combinées puis mélangées aux FOR secs avant le mélange avec le liant, puis avec le sable. Le protocole de mélange 3 propose d'ajouter l'eau (FOR) et l'eau (liant) pour les mélanger en totalité au liant, cette combinaison sera par la suite mélangée aux FOR et au sable. Enfin le protocole de mélange 4 est le même que le protocole du mélange 1, à la différence que les FOR et l'eau (FOR) ont été mélangés une semaine avant le mélange avec le liant. Ce dernier mélange pourrait permettre également de mettre en évidence l'effet de la dégradation de la matière organique sur la solidification avec le liant.

Les résultats de résistance en compression des différents protocoles de mélange testés sont présentés à la Figure 74. Il est constaté à toutes les échéances des résultats semblables entre les quatre protocoles de mélange. Cela peut être lié à une forte incertitude sur les mesures. Dans ces conditions, le protocole de mélange ne semble pas avoir d'effet significatif sur les

résistances en compression à 7, 14 et 28 jours. Cela permet de choisir le protocole le plus facile à mettre en œuvre et le plus adapté aux manipulations à effectuer.

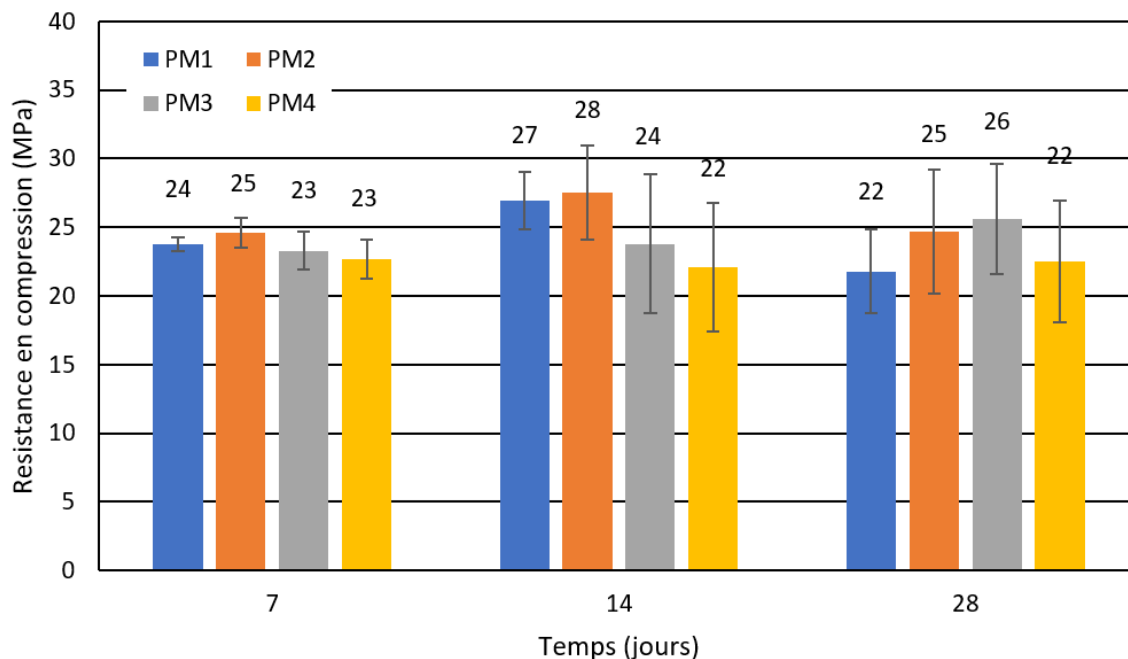


Figure 74 : Résistances en compression en fonction de différents protocoles de mélange avec des compositions identiques.

A l'issue de ces essais, nous retenons le protocole PM1. Ce choix de protocole a été fait pour s'assurer de l'hydratation complète des FOR. Néanmoins, il est tout à fait possible d'opter pour un protocole de mélange plus simple (PM3), en particulier pour une application industrielle. Les écarts type présentés à la Figure 74 ne permettent pas d'établir de différences entre les protocoles de mélange. Néanmoins les différences de résistance en compression enregistrées pour les PM1 PM2 et PM 4, pourraient être liées à la solubilisation des extractibles de la poudre de déchet. Ces extractibles contiennent des sucres et des métaux lourds pouvant retarder la prise du liant. Il est possible de constater d'importantes chutes de résistances pour les mélanges PM1 et PM2 entre 14 et 28 jours. Ce phénomène peut être associé à l'absorption en eau du déchet, qui pourrait consommer une partie de l'eau utile au liant. Le déchet hydraté pourrait donc présenter un encombrement autour des grains de ciment, empêchant le bon développement des résistances en compression.

5.1.3 Influence de l'eau de rinçage

Pour déterminer l'influence de la composition des FOR sur les différents liants nous avons mené des essais avec l'eau lixiviée issue des FOR. Pour cela un protocole d'obtention de différentes eaux de rinçage a été mis en place, il est précisé à la Figure 75. A l'issue de ce

protocole nous obtenons trois eaux de rinçage R1, R2 et R3 ainsi que trois FOR rincés : FOR R1, FOR R2, FOR R3.

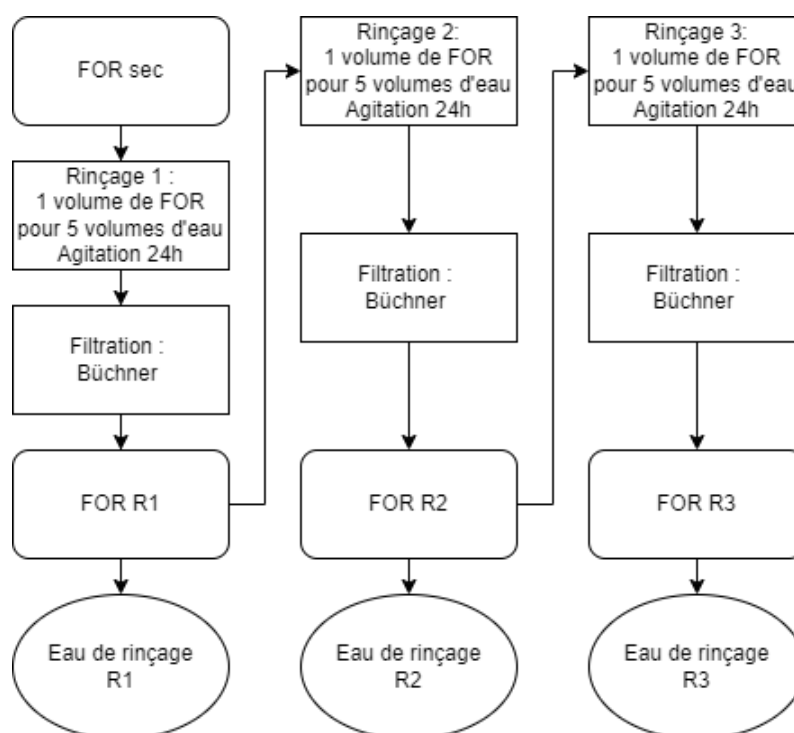


Figure 75 : Protocole d'obtention des différentes eaux de rinçage issues des FOR.

Les trois eaux de rinçage R1, R2 et R3 sont ensuite gâchées dans des mortiers selon les mélanges précisés dans le Tableau 52, les FOR ne figurent pas dans ces compositions. Ces mélanges sont donc réalisés selon le même protocole que les témoins à la différence que l'eau utilisée est issue des différents rinçages des FOR. Le liant C2 n'est pas présent pour des raisons d'indisponibilité du liant C2 au moment des essais.

Tableau 52 : Mélanges réalisés avec les eaux de rinçage R1, R2, R3 et les liants C1, G1 et G2.

Références	C1	C1R1	C1R2	C1R3	G1	G1R1	G1R2	G1R3	G2	G2R1	G2R2	G2R3
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{Liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
Sable	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
FOR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Type de liant	C1	C1	C1	C1	G1	G1	G1	G1	G2	G2	G2	G2
Type d'eau de gâchage	Eau courante	R1	R2	R3	Eau courante	R1	R2	R3	Eau courante	R1	R2	R3

Note : %m correspond au pourcentage massique, E/B étant le ratio eau sur liant.

La Figure 76 rend compte des résultats obtenus pour le liant C1. Un fait important est établi à la suite de ces essais. Les mélanges réalisés avec l'eau de gâchage R1 semblent présenter des

résultats légèrement supérieurs à ceux du témoin. Etant donné les incertitudes observées sur les résultats, cette interprétation peut être nuancée. En effet, il est connu que l'utilisation de retardateurs de prise sur le ciment Portland peut augmenter légèrement les résistances en compression, et les composants organiques ont un impact retardateur sur les liants hydrauliques. En outre, l'eau de rinçage R3 semble avoir un impact négatif sur le liant C1, cela peut être lié à une cinétique de solubilisation différée de certains composants entre les différents rinçages.

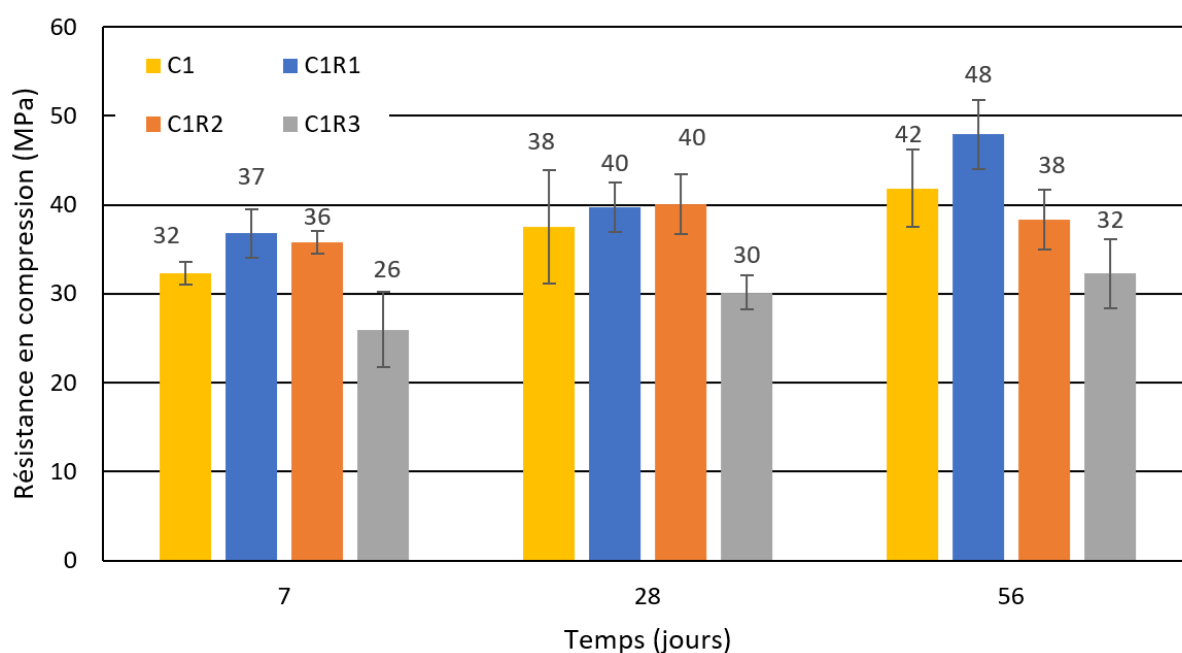


Figure 76 : Influence de l'eau de rinçage des FOR sur la résistance du liant C1

Pour le liant G1 les résultats des essais sont présentés à la Figure 77. Ce type de liant présente un comportement différent de celui du liant C1. En effet, pour le liant C1, les extractibles issus du premier rinçage semblent être à l'origine de la majeure partie de la perturbation du développement des résistances en compression. Pour toutes les échéances, seul le mélange gâché avec la première eau de rinçage (R1) présente des résistances en compression inférieures à celles du témoin. Ce comportement est davantage marqué à 7 jours, et il semble qu'à 28 et 56 jours la résistance du mélange G1R1 semble atteindre des résistances similaires au témoin. Le mélange G1R2 présente des résistances semblables à celles obtenues avec le témoin. Le mélange G1R3 a un comportement similaire à celui du témoin à 7 et 28 jours. Mais il développe une résistance en compression supérieure à celle du témoin à 56 jours. Pour le liant G1 une tendance se dessine à 56 jours avec une augmentation des résistances en compression des mélanges avec l'augmentation du nombre de rinçages.

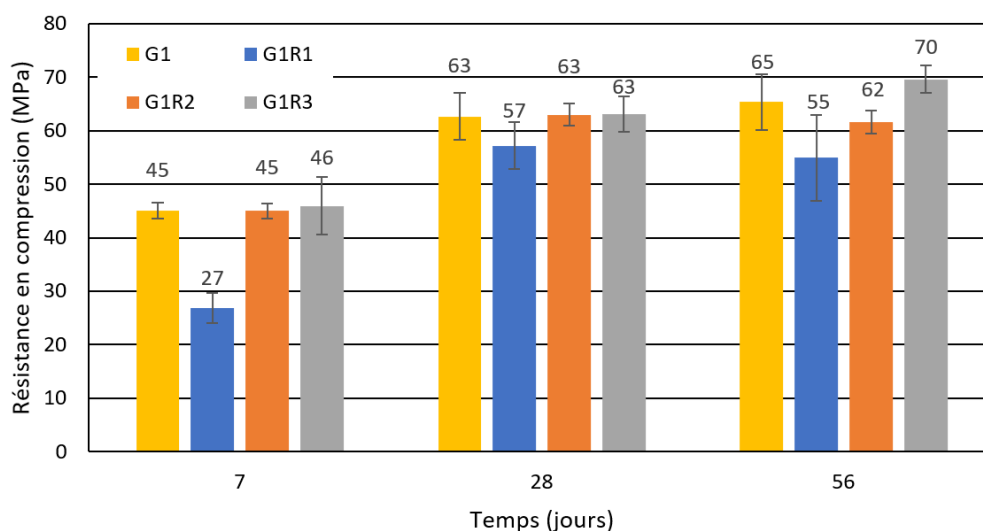


Figure 77 : Influence de l'eau de rinçage des FOR sur la résistance du liant G1

L'influence de l'eau de gâchage sur la prise en résistance en compression du liant G2 est présentée à la Figure 78.

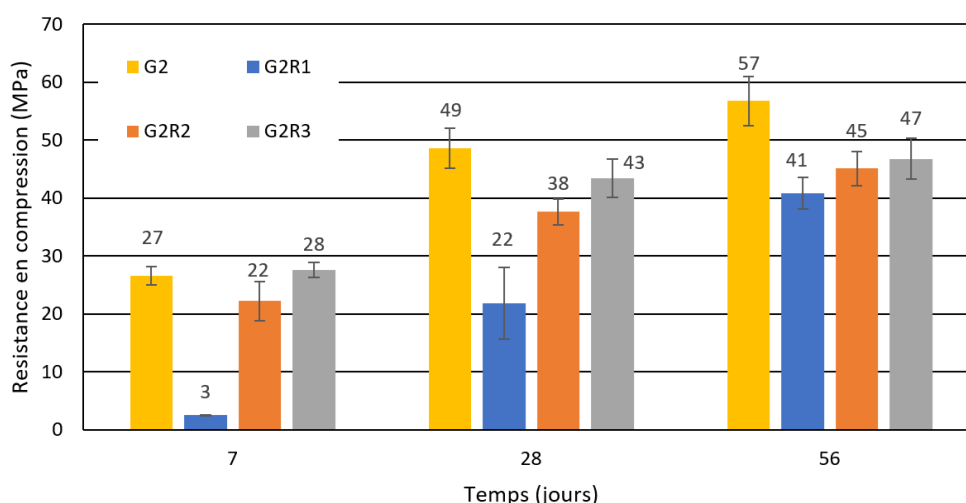


Figure 78 : Influence de l'eau de rinçage des FOR sur la résistance du liant G2

Il a été établi au chapitre 4 que la résistance en compression développée par le liant G2 était exclusivement liée à l'activation du laitier. Il n'est pas surprenant de retrouver la même tendance que pour le liant G1 face aux extractibles contenus dans l'eau de rinçage des FOR. Par conséquent, l'eau de rinçage R1 présente l'effet le plus important sur ce liant, avec une diminution des résistances de plus de 20 MPa à 7 jours. Cependant, les résistances à 28 et 56 jours semblent aussi être impactées par l'eau de rinçage R1, avec respectivement un affaiblissement des résistances de plus de 25 MPa et 15 MPa. L'utilisation de l'eau de rinçage R2 génère également une chute des résistances des mélanges comparées au témoin, avec une chute de 5, 10 et 10 MPa pour les échéances de 7, 28 et 56 jours respectivement. On remarque

pour l'inclusion de l'eau de rinçage R3 une résistance similaire à celle du témoin à 7 jours et une baisse des résistances à 28 et 56 jours comparées au témoin. La diminution des résistances constatée à 7 jours est de 6 MPa et à 56 jours de 10MPa. Tout comme pour le G1, on remarque une tendance à l'augmentation des résistances en compression des mélanges avec l'augmentation du nombre de rinçages.

En somme, nous pouvons poser l'hypothèse que les liants activés par des alcalins sont les plus sensibles aux extractibles contenus dans les eaux lixiviées des FOR. De plus, l'eau de rinçage R1 semble la plus néfaste au développement de résistances des liants activés. Les résultats obtenus avec le liant C1 semblent indiquer que les premiers extractibles du rinçage R1 et R2 sont ceux qui améliorent le plus la prise hydraulique. *A contrario*, l'eau de rinçage R3 semble plus néfaste pour ce liant. Le plan expérimental initial envisageait de réaliser une analyse des lixiviats retrouvés dans ces différentes eaux de rinçage, cela n'a pas pu être réalisé. Néanmoins les résultats des essais menés laissent penser qu'une analyse des extractibles relargués en fonction du nombre de rinçage présenterait des teneurs en métaux lourds, et en sucres différents. La différence de solubilisation des extractibles peut être liée à plusieurs facteurs : le temps nécessaire à la solubilisation, le pH de la solution, et enfin les seuils de saturation de l'eau lixiviée. Chaque élément lixivié a une solubilisation accrue en fonction d'un pH bien défini. Au cours des différents rinçages le pH de l'eau lixiviée évolue. Enfin, la lixiviation de certains éléments aurait pu atteindre les seuils de saturation limitant leur solubilisation lors des premiers rinçages, cela peut également expliquer, ou du moins en partie, les résultats observés précédemment.

5.1.4 Rinçage des FOR

A l'issue des essais effectués avec les lixiviats des FOR, des essais sur les FOR rincés utilisés en substitution du sable ont été menés. Il s'agit d'étudier l'effet du rinçage des FOR sur les résistances en compression obtenues avec le liant. Le protocole d'obtention des FOR R1, R2 et R3 est précisé à la Figure 75. Les mélanges réalisés sont présentés dans le Tableau 53. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C1 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, R1 correspond au nombre de rinçage des FOR réalisé, et H25 au pourcentage massique d'eau ajouté aux FOR.

Tableau 53 : Mélanges réalisés avec différents FOR rincés avec le liant C1

Références	C1	C1FT10H25	C1FT10R1H25	C1FT10R2H25	C1FT10R3H25
Liant (%m)	25	25	25,0	25,0	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sable (%m)	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0,25	0,25	0,25	0,25

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Les résultats de résistance à la compression des éprouvettes obtenues avec ces mélanges sont présentés à la Figure 79. Ils montrent, pour les échéances à 7 et 28 jours, des valeurs supérieures pour les mélanges où les FOR n'ont pas été rincés C1FT10H25. Pour ces mêmes échéances le mélange C1FT10R1H25, où les FOR ont été rincés 1 fois, présente une résistance supérieure à celle développée par les mélanges où les FOR ont été rincés à deux et trois reprises. A 56 jours l'ensemble des mélanges présentent des résistances semblables, étant donné les incertitudes de mesures.

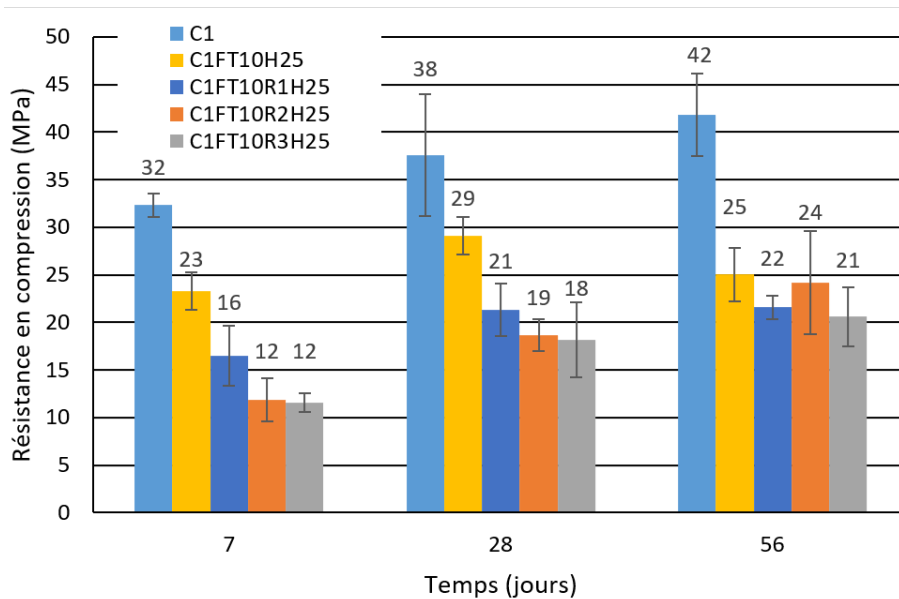


Figure 79 : Résistances en compression des mélanges avec des FOR incorporés pour différents rinçages

Les résultats montrent à 7 et 28 jours mais aussi à 56 jours que les résistances, tendent à décroître au fur et à mesure que les rinçages des FOR augmentent. Cette interprétation peut être corrélée aux résultats obtenus sur l'influence de l'eau de rinçage pour le liant C1. Ces deux plans expérimentaux semblent présenter une similitude pour le liant C1. D'un côté plus une eau de rinçage est concentrée en extractibles de FOR, plus les résistances sont importantes (C1R1), et de l'autre moins un mélange est lessivé, meilleures sont ses résistances (C1F10H25). Ainsi il pourrait être posé une hypothèse selon laquelle les extractibles contenus dans les FOR sont

bénéfiques pour la résistance à 28 et 56 jours, selon une certaine concentration. Les données de lixiviation sont dans la section 3.4.1.3. La présence combinée de différents éléments comme le zinc, les composés organiques ou encore le nickel rend complexe l'identification des mécanismes perturbateurs entrant en jeu lors de l'interaction entre les différents éléments avec la matrice liante.

5.2 Liants hydrauliques

Cette section concerne l'optimisation des matrices liantes hydrauliques pour les mélanges incorporant des FOR. L'optimisation de l'ajout d'eau en tenant compte de l'absorption des FOR est d'abord étudiée. Ensuite, des essais de traitement physico-chimiques des FOR ont été réalisés. Puis, la dernière étape porte sur la détermination de l'optimum en eau en considérant la variabilité du déchet. Cette variabilité repose sur l'utilisation de trois gisements de FOR. Les liants ont été testés sur le modèle représentatif des OMR, à savoir : les FOR associés à l'un ou l'autre des gisements de plastiques envisagés.

5.2.1 Optimisation de la teneur en eau

Les essais de mélange préliminaires incluant les FOR sans ajout d'eau supplémentaire, ont montré que l'eau exerce une influence sur la prise en résistance en compression des liants. C'est pourquoi des essais d'hydratation des FOR ont été menés avec des ajouts d'eau de l'ordre de 25%, 50%, 100% et 150% de la masse des FOR. Les détails de ces mélanges sont rassemblés dans le Tableau 54. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C1 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, et H25 revient au pourcentage massique d'eau ajouté aux FOR.

Tableau 54 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant C1

Références	C1	C1FT10	C1FT10H25	C1FT10H50	C1FT10H100	C1FT10H150
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sable (%m)	75	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0	0,25	0,5	1	1,5

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Les résultats en compression issus des mélanges détaillés dans le Tableau 54 sont présentés à la Figure 80. Dans l'ensemble, tous les mélanges contenant des FOR ont une résistance en compression moindre que celle du témoin C1. On note qu'à 56 jours la différence de résistance

entre le témoin et le mélange contenant des FOR le plus résistant est de l'ordre de 10 MPa. Si l'on compare les résistances en compression obtenues à 7 jours en fonction de l'eau ajoutée aux FOR, deux groupes de résistances se distinguent. Les mélanges dans lesquels les FOR sont hydratés de 25% à 100% de leur masse présentent des résistances semblables aux alentours de 23 MPa. Les mélanges présentant une hydratation des FOR de 0% et 150% ne développent qu'une résistance voisine de 17 MPa. A 28 jours, les résultats évoluent peu avec le mélange à 150% qui tend à rejoindre le premier groupe. Néanmoins à 56 jours, une tendance semble apparaître avec un optimum en eau ajouté aux FOR de l'ordre de 100%.

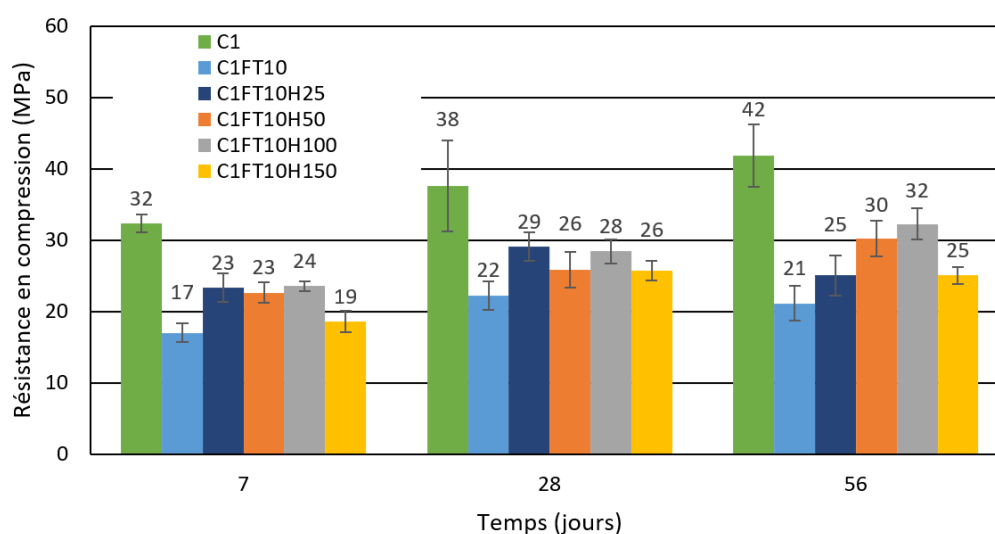


Figure 80 : Résistances en compression en fonction de l'eau ajoutée aux FOR pour le liant C1.

Les différences observées entre ces deux groupes sont directement liées à l'eau du mélange. Il est très probable que pour le mélange C1FT10, le déchet ait absorbé une partie de l'eau utile au liant. Le déchet hydraté a donc très probablement adsorbé à sa surface les particules de liant, et la présence des extractibles nuisibles à l'hydratation du liant présents dans cette eau a donc perturbé l'hydratation du liant C1. Dans le cas du mélange C1FT10H150 il semblerait que toute l'eau proposée au déchet n'ait pas pu être absorbée par celui-ci et donc a eu pour résultat de venir s'ajouter à l'eau nécessaire au liant. L'augmentation du ratio E/B pourrait être à l'origine de la diminution des résistances en compression développées. Il est également probable que l'eau non absorbée par le déchet se soit chargée d'extractibles nuisibles à l'hydratation, pouvant également expliquer les différences de résistances mécaniques développées par le mélange CF10H150.

La même démarche de recherche d'un optimum en eau a été menée pour le liant C2. Le Tableau 55 présente la composition des mélanges préparés afin de déterminer l'optimum en eau des

FOR pour le liant C2. Le ratio E/B de 0,6 est adapté pour le liant C2. Les FOR ont été hydratés à de 0, 50%, 100% et 150% de leur masse. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C2 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, et H25 revient au pourcentage massique d'eau ajouté aux FOR.

Tableau 55 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant C2.

Références	C2	C2FT10	C2FT10H50	C2FT10H100	C2FT10H150
Liant (%m)	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Sable (%m)	75	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	0	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0	0,5	1	1,5

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Les résistances en compression obtenues avec les mélanges du Tableau 55 sont illustrées à la Figure 81. Il semble évident de noter l'effet négatif de l'inclusion des FOR sur les résistances en compression développées par le liant C2. Comparativement aux résultats obtenus pour le liant C1, nous retrouvons une tendance similaire à toutes les échéances : moins les FOR sont hydratés, meilleures sont les résistances en compression. Ce fait est plus marqué à 7 jours où les résistances du mélange des FOR secs (C2FT10) sont nettement supérieures aux FOR hydratés, avec 5 MPa de résistance en compression contre à peine 2 MPa pour les autres mélanges. Puis à 28 et 56, jours une tendance sensiblement linéaire est observée entre la résistance en compression développée et l'eau ajoutée aux FOR. Les mélanges dont les FOR ont subi une hydratation plus importante, présentent les résistances les plus faibles. Ces résultats démontrent que pour la solidification des FOR avec ce liant, l'hydratation des FOR n'est pas préconisée. Enfin il est important de noter que la baisse des résistances en compression à 56 jours entre le témoin et les FOR est minime avec une chute de 4 MPa pour le liant C2, contre 10MPa avec le liant C1.

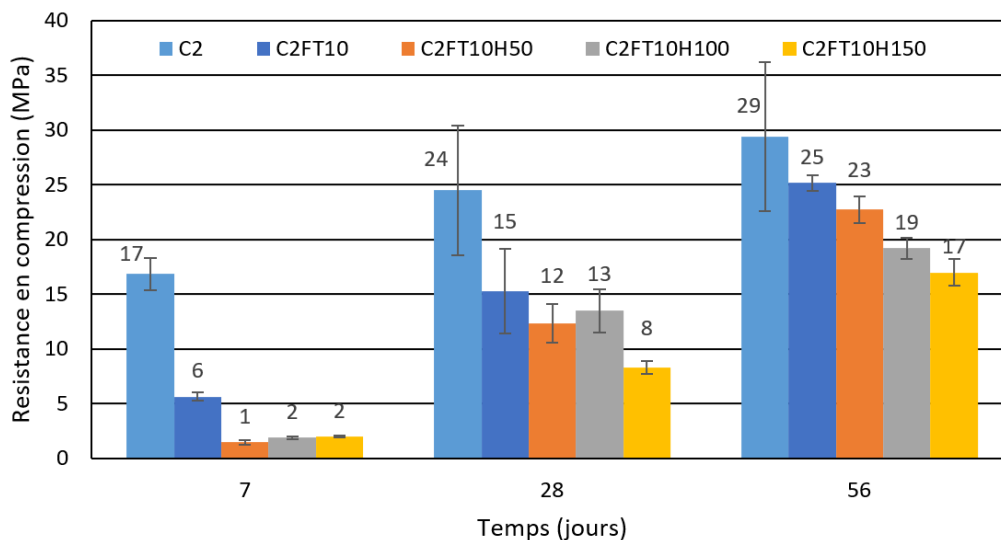


Figure 81 : Résistances en compression observées en fonction des ajouts d'eau liés aux FOR pour le liant C2.

Il est nécessaire de préciser que le liant C2 est un liant développé par Néolithe. Le ratio E/B de 0,6 est recommandé pour l'utilisation de ce liant pour la solidification de déchets. Il semble donc que ce ratio soit déjà optimum pour ce liant. Ainsi l'hydratation des FT ne fait qu'augmenter le ratio E/B diminuant les résistances développées par le liant. De plus tout comme pour le liant C1, il est probable que l'eau supplémentaire disponible au liant soit chargée d'extractibles des déchets nuisibles à l'hydratation du liant C2.

5.2.2 Traitement des FOR

L'inclusion des FOR dans des matrices cimentaires génère une diminution de la résistance en compression de celles-ci comparativement à celles sans inclusion de déchets. Pour minimiser cet effet, un traitement des FOR peut être envisagé. Dans les ouvrages de stabilisation des sols, des traitements à la chaux sont utilisés pour neutraliser la présence de la matière organique. C'est pourquoi les FOR ont été traités à la chaux et à l'hydroxyde de sodium, afin de déterminer si ce prétraitement des FOR est bénéfique pour les résistances en compression développées par les liants hydrauliques. Le protocole de traitement est présenté à la Figure 82. Deux périodes de traitement sont proposées (3 et 7 jours) afin de définir s'il y a un réel intérêt à traiter les FOR sur un temps plus long.

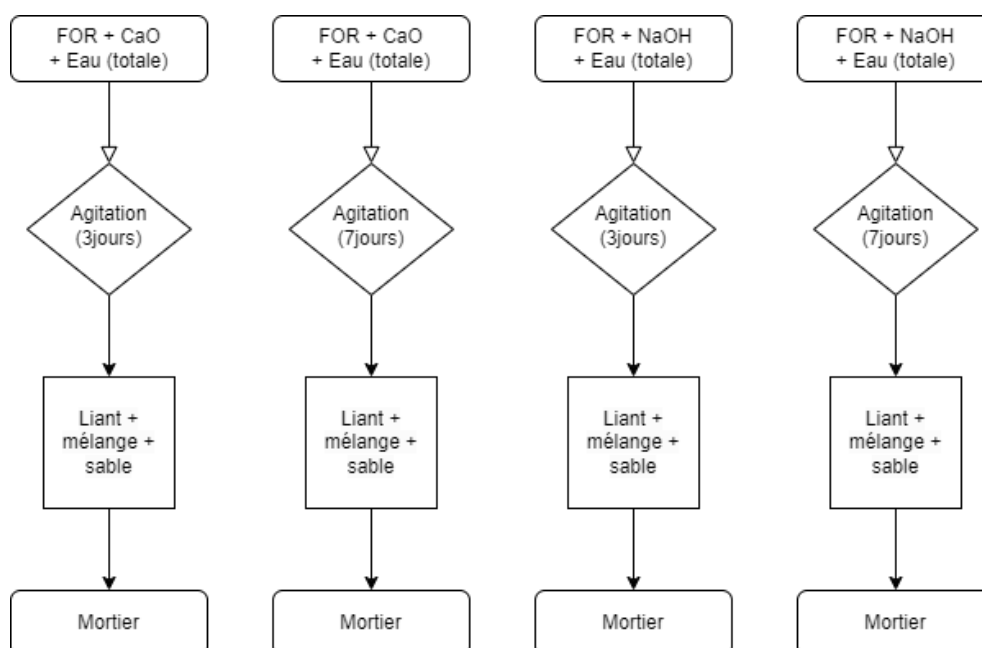


Figure 82 : Protocoles de traitement des FOR avec de la chaux ou de l'hydroxyde de sodium pendant une période de 3 ou 7 jours.

5.2.2.1 Hydroxyde de sodium (NaOH)

L'utilisation de l'hydroxyde de sodium sur les fractions organiques vise à accélérer la prise du liant hydraulique, mais ce composé peut aussi altérer les composés organiques. La composition des mélanges incluant les FOR traités avec le liant C1 est présentée dans Tableau 56.

Tableau 56 : Composition des mélanges incluant les FOR traités à l'hydroxyde sodium avec le liant C1.

Références	C1FT10H100	C1FT10N1-3j	C1FT10N2,5-3j	C1FT10N5-3j	C1FT10N1-7j	C1FT10N2,5-7j	C1FT10N5-7j
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sable (%m)	72,26	72,26	72,22	72,15	72,26	72,22	72,15
FOR (%m)	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	1	1	1	1	1	1	1
Traitement (T)	-	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Temps de traitement (jours)	-	3	3	3	7	7	7
T/F	-	0,01	0,025	0,053	0,010	0,025	0,053

Note : %m correspond au pourcentage massique.

La quantité d'hydroxyde de sodium est calculée par rapport au ratio massique du NaOH sur les FOR, à différentes teneurs : 1%, 2,5% et 5%. Le témoin utilisé pour cette campagne d'essais est le C1FT10%H100 issu de la campagne relative à l'optimisation de la teneur en eau. Ce

mélange présente la même composition que ceux de cette campagne, sans aucun traitement appliqué aux FOR. Les résultats des résistances à la compression obtenus à partir de ces mélanges sont illustrés à la Figure 83. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C1 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, N1 est la quantité de traitement utilisée par rapport à la masse des FOR, et 3j le temps de traitement des FOR.

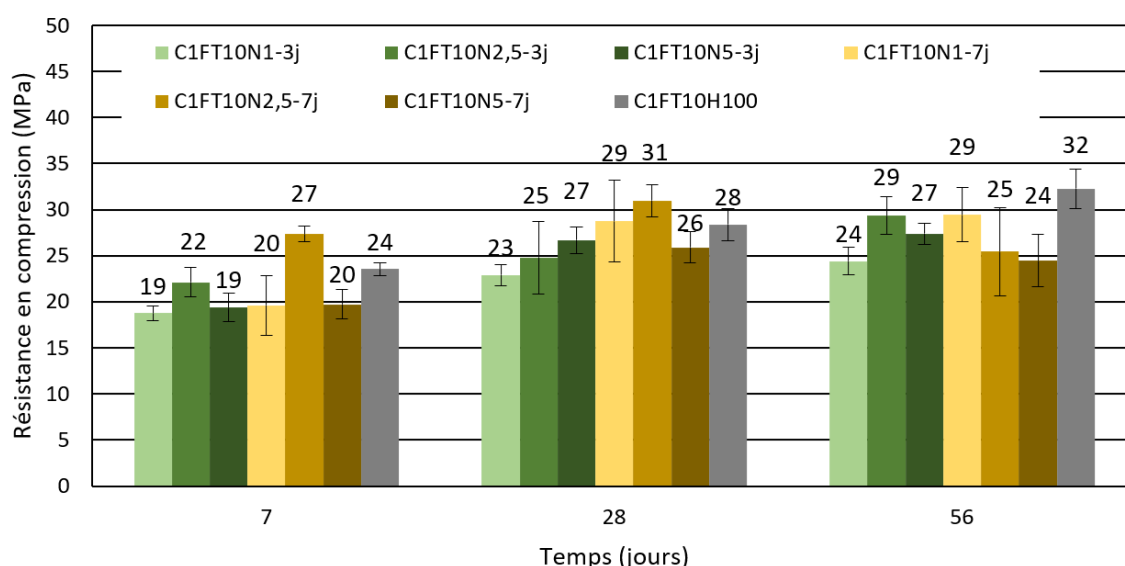


Figure 83 : Résistance en compression obtenues en fonction du traitement des FOR à l'hydroxyde de sodium pour le liant C1.

A 7 jours, un seul mélange présente une résistance plus importante que celle du témoin, il s'agit du mélange contenant les FOR traités avec 2,5% de NaOH pendant 7 jours. Une légère amélioration est également visible pour le mélange traité avec 2,5% de NaOH pendant 3 jours comparativement aux mélanges traités sur la même période avec 1 et 5% de NaOH. Pour les autres mélanges à 7 jours, les résistances sont proches voire inférieures à celle du témoin d'environ 3 MPa. A 28 jours, les résistances présentent toujours un optimum pour le mélange C1FT10N2,5-7j. Cependant à 56 jours, aucun mélange ne présente une résistance supérieure à celle du témoin. Même le mélange traité à 2,5% de NaOH pendant 7 jours présente une résistance en compression diminuée par rapport à celle de 28 jours.

En résumé, le traitement à l'hydroxyde de sodium présente un effet d'accélération des résistances en compression à 7 et 28 jours pour un traitement de l'ordre de 2,5% de la masse des FOR pendant 7 jours. L'effet du traitement s'estompe cependant au-delà de 28 jours, entraînant une diminution des résistances à plus long terme. Il est possible que le traitement des déchets avec de la soude ait engendré la dégradation de la matière organique en attaquant des

tissus comme la cellulose. Cela aurait pour conséquence potentielle d'augmenter les extractibles présents dans l'eau et donc engendrer une plus grande perturbation de la prise en résistance du liant. De plus, le protocole de mélange utilisé dans ces essais de traitement est proche du PM2 présenté à la section 5.1.2. Cette méthode de mélange a dû être privilégiée pour assurer une dissolution totale de NaOH dans la solution, sans atteindre les niveaux de saturation de l'eau.

Le même traitement des FOR avec de l'hydroxyde de sodium a été appliqué pour le liant C2. La composition des mélanges est présentée dans le Tableau 57. Comme précédemment, le mélange de référence contient les FOR hydratés à 100% de leur masse. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C2 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, N1 la quantité de traitement utilisée par rapport à la masse des FOR et 3j le temps de traitement des FOR.

Tableau 57 : Composition des mélanges incluant les FOR traités à l'hydroxyde de sodium avec le liant C2

Références	C2FT10H100	C2FT10N1-3j	C2FT10N2,5-3j	C2FT10N5-3j	C2FT10N1-7j	C2FT10N2,5-7j	C2FT10N5-7j
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Sable (%m)	72,26	72,26	72,22	72,15	72,26	72,22	72,15
FOR (%m)	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	1	1	1	1	1	1	1
Traitement (T)	-	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Temps de traitement (jours)	-	3	3	3	7	7	7
T/F	0	0,01	0,025	0,05	0,01	0,025	0,05

Note : %m correspond au pourcentage massique

Les résistances à la compression obtenues à partir de ces mélanges sont présentés à la Figure 84.

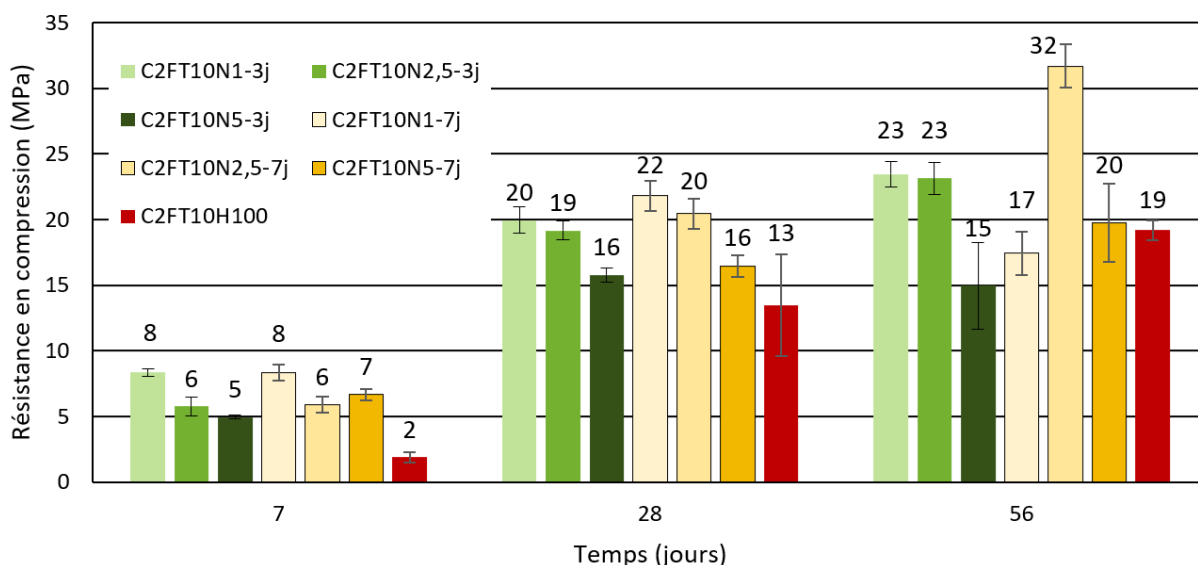


Figure 84 : Résistances en compression obtenues en fonction du traitement des FOR à l'hydroxyde de sodium pour le liant C2.

A 7 comme à 28 jours, l'ensemble des mélanges présente des résistances supérieures à celles du témoin sans traitement. A ces deux échéances, une tendance se dégage avec de meilleures résistances en compression pour les mélanges présentant les teneurs de traitement les plus faibles, à savoir 1% et 2,5% de NaOH par rapport à la masse de FOR. Les mélanges à 5% de traitement par rapport à la masse des FOR, ne présentent quant à eux pas d'amélioration notable en comparaison au témoin. Enfin, à 56 jours le mélange contenant les FOR traités pendant 7 jours avec 2,5% de NaOH se distingue en présentant une résistance à la compression supérieure à celle du témoin de l'ordre de 13 MPa.

En résumé, le traitement des FOR avec de l'hydroxyde de sodium semble être un accélérateur de la solidification pour les mélanges traités à hauteur de 1% et 2,5%. Le traitement des FOR avec 5% de NaOH pendant 3 jours ne semble pas améliorer les résistances en compression, et ce à 28 et 56 jours. Enfin, un mélange préparé avec le liant C2 présente une résistance en compression améliorée à toutes les échéances, il s'agit du mélange de C2FT10%N2,5-7j. Ainsi le traitement à 7 jours présente un effet plus important que celui réalisé pendant 3 jours. La différence des résistances en compression développées par les mélanges traités pendant 3 et 7 jours, peut s'expliquer par une interaction plus profonde entre le NaOH et les FT lorsque le temps de traitement est plus long. L'augmentation drastique des résistances développées est liée à la composition du liant C2. La présence de NaOH, a favorisé l'apparition d'un certain type de gel dans la structure du liant solidifié. Le détail de ce mécanisme ne peut pas être présenté dans ces travaux pour des raisons de confidentialité concernant le liant C2.

5.2.2.2 Chaux vive (CaO)

Des traitements à la chaux ont également été réalisés pour les deux liants C1 et C2. La composition des mélanges avec le liant C1 et un traitement des FOR à la chaux est détaillée dans le Tableau 58. Comme précédemment les teneurs en chaux utilisées sont calculées par rapport à la masse de FOR. Elles sont de 1% 2,5% et 5%. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C1 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, L1 est la quantité de traitement utilisé par rapport à la masse des FOR et 3j correspond au temps de traitement des FOR. La composition des mélanges réalisés est donnée dans le Tableau 58.

Tableau 58 : Composition des mélanges de FOR traités à la chaux pour le liant C1

Références	C1FT10H1-00	C1FT10L1-3j	C1FT10L2,5-3j	C1FT10L5-3j	C1FT10L1-7j	C1FT10L2,5-7j	C1FT10L5-7j
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sable (%m)	72,26	72,26	72,22	72,15	72,26	72,22	72,15
FOR (%m)	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	1	1	1	1	1	1	1
Traitement (T)	-	CaO	CaO	CaO	CaO	CaO	CaO
Temps de traitement (jours)	-	3	3	3	7	7	7
T/F	-	0,01	0,025	0,05	0,01	0,25	0,05

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Les résultats des essais en compression des mélanges sont donnés à la Figure 85. Les mélanges contenant les FOR traités pendant trois jours présentent, pour toutes les teneurs en chaux et toutes les échéances, des résultats similaires au témoin. Mais les mélanges contenant des FOR traités pendant 7 jours montrent des variations par rapport au témoin. En particulier, le mélange C1FT10L2,5-7j développe des résistances à la compression supérieures à celles du témoin de 8, 10 et 9 MPa à 7, 28 et 56 jours respectivement.

Les mélanges de FOR traités à 1% et 5% de chaux durant 7 jours présentent également des valeurs supérieures au témoin de l'ordre de 4 et 3 MPa à 28 et 56 jours respectivement. La chaux est un accélérateur de prise connu du CEM I, l'ajout de calcium augmentant les sites de nucléation des gels CSH, il n'est pas surprenant de constater ces comportements. Néanmoins, le temps de traitement des FOR a un effet plus notable pour une période de traitement de 7 jours.

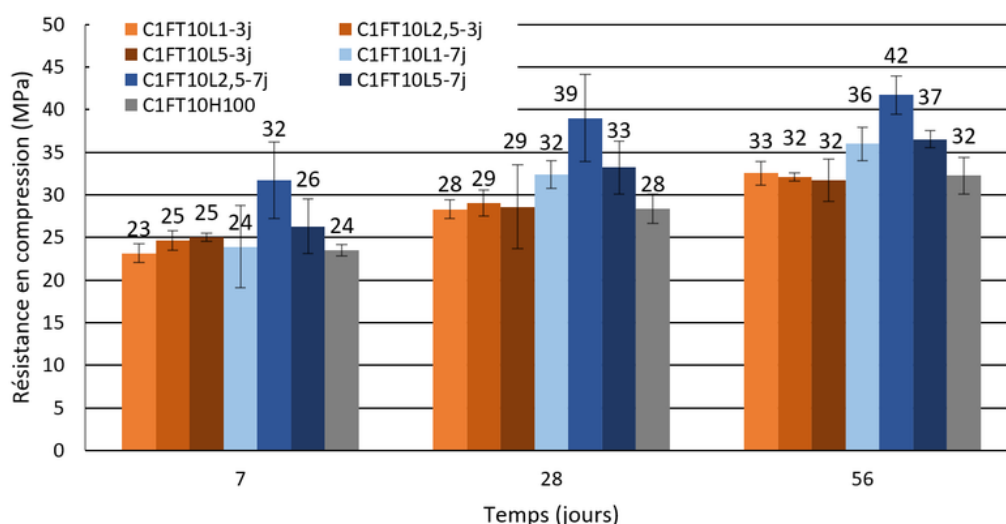


Figure 85 : Résistances en compression obtenues en fonction du traitement des FOR à la chaux pour le liant C1.

Le paramètre à retenir de ces essais relatifs au liant C1 est le temps de traitement. Il doit être de 7 jours pour assurer une amélioration notable des résistances en compression. Quant à la teneur en chaux, le mélange ayant la meilleure résistance a subi un traitement de 2,5% de la masse des FOR pendant 7 jours. La différence de résistance en compression développée entre le traitement de 3 et celui de 7 jours peut être liée au temps nécessaire à la complexation entre la chaux et les composés organiques. Cette complexation, permet une augmentation des sites de nucléation des gels CSH, directement sur la matière organique, et donc une diminution de la perturbation liée à la présence de déchets.

Le liant C2 a également été retenu pour un traitement des FOR à la chaux. Le détail des mélanges composés de C2 est précisé dans le Tableau 59.

Tableau 59 : Composition des mélanges de FOR traités à la chaux pour le liant C2.

Références	C2FT10H100	C2FT10L1-3j	C2FT10L2,5-3j	C2FT10L5-3j	C2FT10L1-7j	C2FT10L2,5-7j	C2FT10L5F-7j
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Sable (%m)	72,26	72,26	72,22	72,15	72,26	72,22	72,15
FOR (%m)	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	1	1	1	1	1	1	1
Traitement (T)	-	CaOH	CaOH	CaOH	CaOH	CaOH	CaOH
Temps de traitement (jours)	-	3	3	3	7	7	7
T/F	-	0,01	0,025	0,05	0,01	0,025	0,05

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Comme pour les autres campagnes d'essais de traitement des FOR, le traitement allant de 1, 2,5 à 5% est calculé par rapport à la masse des FOR. La notation des mélanges est structurée de la

façon suivante : C2 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, L1 est la quantité de traitement utilisée par rapport à la masse des FOR et 3j le temps de traitement des FOR.

La Figure 86 présente les résistances en compression des mélanges du Tableau 59.

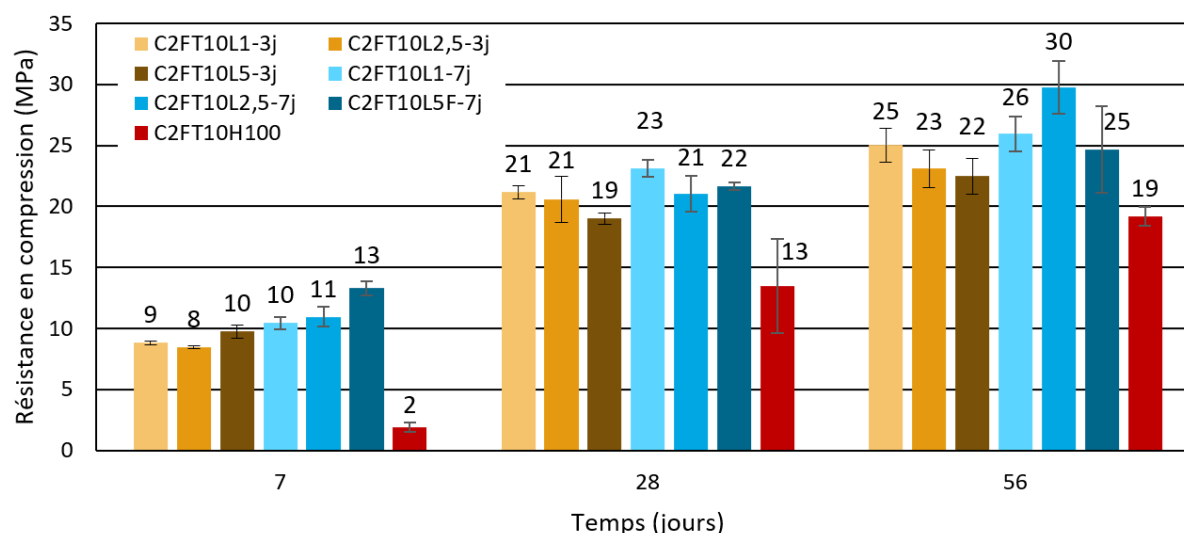


Figure 86 : Résistance en compression en fonction du traitement des FOR à la chaux pour le liant C2.

L'ensemble des mélanges présente de meilleures résistances en compression à 7, 28 et 56 jours, comparées à celle du témoin. A 7 jours une tendance se dessine, la résistance en compression augmente avec l'augmentation de la teneur en chaux dans le mélange, et pour un traitement appliqué pendant 7 jours. A 28 jours, cette tendance s'estompe même si l'amélioration des résistances est de 8 à 10 MPa, pour un traitement de 7 jours par rapport au témoin. Enfin à 56 jours, un optimum se distingue pour le mélange C2FT10L2,5-7j, qui présente une amélioration de résistance de 11MPa par rapport à celle du témoin. La différence de développement des résistances en compression à 7 et 56 jours entre les deux périodes de traitement est liée au temps nécessaire à la chaux pour se complexer à la matière organique. L'amélioration des résistances constatée avec l'ajout de chaux permet de supposer que le développement des résistances du liant C2 est lié à la chaux contenue dans le déchet.

Pour l'ensemble des essais relatifs au traitement des FOR, un traitement sur une durée de 7 jours est préférable à celui réalisé sur 3 jours. Pour le liant C1, le taux recommandé de NaOH est de 2,5% de la masse des FOR pour favoriser un temps de prise plus rapide. Toujours pour ce même liant, un traitement de 2,5% de la masse des FOR avec de la chaux améliore les résistances des mélanges. Pour le liant C2, pour améliorer le temps de prise il peut être

recommandé de traiter les FOR avec 2,5% de NaOH. Le traitement à la chaux pourrait présenter une meilleure amélioration des résistances à toutes les échéances avec un traitement avec 2,5% de la masse des FOR. Afin de valider les interprétations proposées dans cette section il conviendrait de mener des essais sur liants purs, sans inclusion de déchet, avec ajout de NaOH ou CaO dans les mêmes proportions que les mélanges précédents. Dans l'objectif d'une meilleure compréhension des mécanismes opérant lors de ces traitements il serait bon de réaliser sur les mélanges déchet-eau-traitement des analyses d'extractibles pour déterminer comment l'ajout de NaOH ou CaO influe sur la lixiviation de ces différents éléments.

5.2.3 Variabilité du déchet

Travailler avec un seul gisement de déchets est une première étape pour la compréhension de l'influence des FOR sur le mécanisme de l'hydratation de liants hydrauliques. Dans l'optique d'une application industrielle de la solidification/stabilisation des OMR dans des matrices liantes, il convient de prendre en compte la variabilité inhérente aux déchets. Pour cela, nous avons mené des essais sur trois gisements de FOR, présentés au chapitre 3, présentant une variabilité de maturation de la matière. Puis le modèle proposé, représentatif des OMR avec deux types de plastiques est utilisé et des mélanges appliqués à ce modèle sont réalisés dans les conditions optimales définies lors des essais relatifs à l'optimisation en eau.

5.2.3.1 Différents fermentescibles d'ordures résiduelles

La campagne d'essais portant sur la recherche et définition de l'optimum pour l'hydratation des FOR a mis en évidence l'importance de ce paramètre. Dans la continuité des résultats obtenus, la variabilité de cet optimum a été étudiée, en fonction de différents gisements. Pour cela, des mélanges ont été confectionnés autour de l'optimum prédéterminé de 100% d'ajout d'eau aux FOR pour le liant C1. En ce qui concerne le liant C2, l'optimum était aucun ajout d'eau pour les FOR. Pour ce liant C2, une réduction du rapport E/B est proposée afin de déterminer si l'optimum ne se situe pas en deçà d'un rapport E/B de 0,6. Les mélanges retenus pour les deux liants C1 et C2, sont donnés dans le Tableau 60. Six mélanges ont été confectionnés avec 3 types de FOR différents. Chacun de ces mélanges est associé à un témoin présentant les mêmes compositions sans FOR. Ces témoins permettent d'observer les variations liées à l'absorption d'eau des FOR et non à l'hydratation des liants. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : C1 définit le liant utilisé, F10 est la substitution volumique de FOR au sable, et H est la quantité d'eau ajoutée aux FOR, ou dans le cas du C2 il s'agit du rapport E/B.

Tableau 60 : Mélanges réalisés avec les trois gisements de FOR pour les liants C1 et C2.

Nom	C1F10H75	C1F10H100	C1F10H125	C2F10H0,4	C2F10H0,5	C2F10H0,6
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6
Sable (%m)	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0,75	1	1,25	0	0	0
Nom	C1F0H75	C1F0H100	C1F0H125	C2F0H0,4	C2F0H0,5	C2F0H0,6
Liant (%m)	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6
Sable (%m)	75	75	75	75	75	75
FOR (%m)	0	0	0	0	0	0
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0,75	1	1,25	0	0	0

Note : %m correspond au pourcentage massique.

La Figure 87 montre les résistances en compression obtenues par les mélanges du Tableau 60 pour le liant C1. Ainsi à chaque échéance, et pour chaque variation d'eau dans le mélange nous disposons des résistances relatives à trois gisements de FOR : trommel (FT), compostés (FC) et fermentés (FF), ainsi que celle du témoin. Les témoins en rouge sur la Figure 87 sont quant à eux, les mortiers de référence sans FOR avec la même hydratation supplémentaire. En suivant la codification établie, ils sont dénommés C1F0H75, C1F0H100 et C1F0H125.

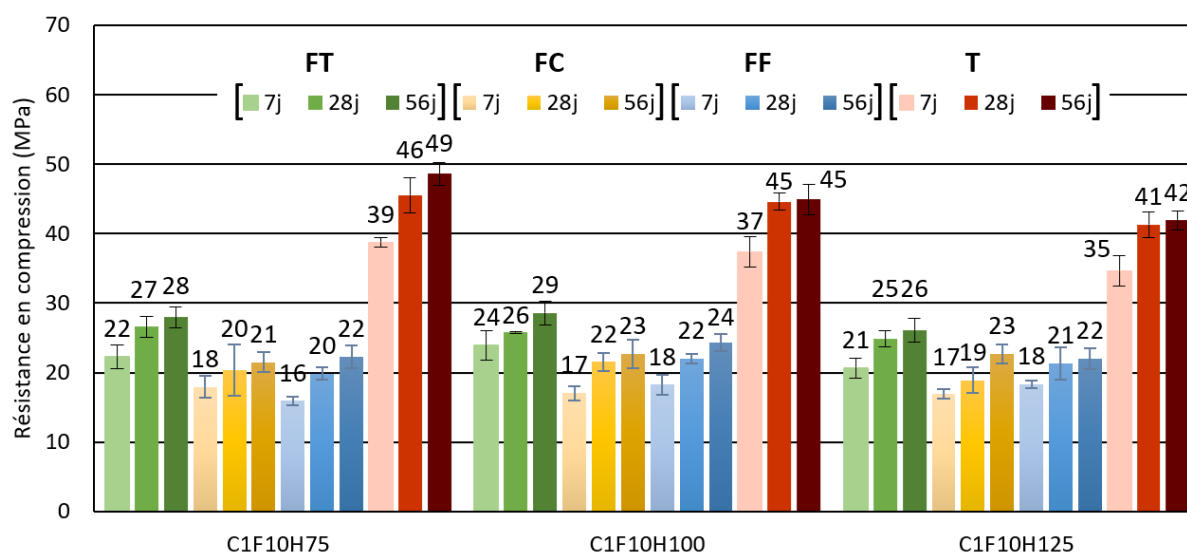


Figure 87 : Comparaison des différents gisements de FOR, pour différents ajouts d'eau, mélangés au liant C1.

Pour toutes les échéances les résultats mettent en évidence une stabilité vis-à-vis des teneurs en eau ajoutées aux FOR. Les résistances développées entre les mélanges contenant différents gisements de FOR varient, l'optimum à 100% semble se confirmer, mais les incertitudes ne permettent pas de l'affirmer. Le liant C1 est robuste quant aux différents FOR et aux teneurs en

eau ajoutées pour l'humidification des déchets. En effet ce dernier développe des résistances voisines de 25 MPa pour les trois FOR : FF, FC et FT. La teneur en eau des FOR de 100% semble être l'optimum pour ce liant, avec une incertitude plus restreinte mais difficile à préciser. En ce qui concerne l'évolution des résistances avec le témoin sans FOR, on observe une augmentation à même échéance pour une diminution de l'eau ajoutée. Ce comportement est normal et largement décrit dans la littérature. Cette tendance confirme bien l'influence de l'inclusion de FOR sur l'optimum en eau du mélange. En effet, on remarque une amélioration des résistances en compression avec une diminution du ratio liquide sur solide (E/B) pour les témoins sans FOR. Or, lorsque les FOR sont hydratés, on ne constate pas cette tendance d'amélioration des résistances en compression. L'absorption en eau des FOR influe sur l'optimum en eau recommandé pour un mélange du liant C1 et des FOR.

Pour le liant C2, la Figure 88 illustre les résultats de résistances en compression obtenues pour différents rapports E/B avec et sans l'inclusion de FOR.

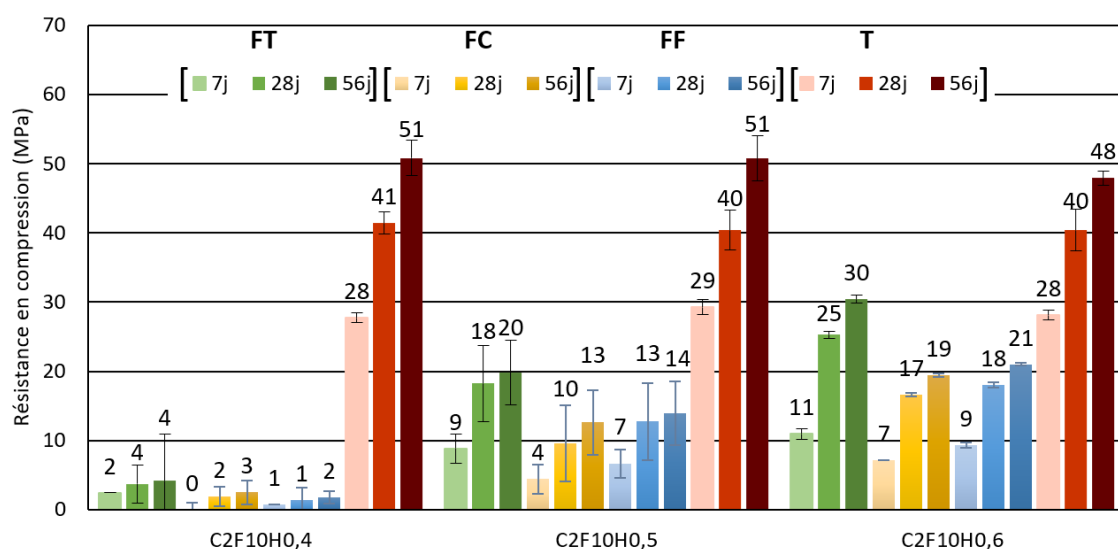


Figure 88 : Comparaison des différents gisements de FOR, pour différents rapports E/B, mélangé au liant C2.

Pour le liant C2, un rapport E/B optimal de 0,6 se démarque nettement. Les mélanges de FOR trommel (FT) présentent des résistances en compression supérieures à celles développées par les mélanges contenant les FOR fermentés (FF) et FOR compostés (FC). Quant aux interactions du liant avec les FC, les résultats sont très similaires à ceux obtenus avec les FF. L'optimum du rapport E/B à 0,6 pour ce liant est bien confirmé.

Pour ces deux liants, le FOR trommel est clairement le déchet présentant la perturbation la plus faible, avec des résistances en compression supérieures à celles développées avec les FC et FF à toutes les échéances. Cette différence peut être associée à la distribution granulométrique des moutures de FT, celles-ci étant inférieures à celles des FC et FF. Ces essais mettent en évidence le caractère stable des liants C1 et C2 ainsi que de meilleures performances au contact de matières organiques.

5.2.3.2 Modèle représentatif de la composition des OMR

Le modèle représentatif de la composition des OMR a été reconstitué sous deux formes :

- l'une où les plastiques sont issus d'un gisement de matières usagées donc de déchets
- l'autre dont l'origine des plastiques est contrôlée, ces derniers étant issus de gras d'extrusion.

Pour réaliser les mélanges, les teneurs en eau optimales définies précédemment sont retenues. L'absorption d'eau par les plastiques est considérée comme négligeable, les pourcentages par rapport au mélange total sont très faibles. L'inclusion des plastiques aux mélanges est évaluée par rapport à la masse de FOR ajoutée qui reste inchangée. La masse de plastiques ajoutée est simplement substituée au sable du mélange. La composition des mélanges est donnée par le Tableau 61 avec T le témoin FOR sans plastiques, GC le modèle représentatif OMR reconstitué avec le gisement contrôlé de plastiques et GD le modèle représentatif OMR reconstitué avec le gisement déchets plastiques.

Tableau 61 : Modèle OMR représentatif recomposé.

Nom	GC	GD	T
Liant (%m)	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5
Sable (%m)	71,67	71,67	72,3
FOR (%m)	2,7	2,7	2,7
Plastiques (%m)	0,63	0,63	0
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	1	1	1

La Figure 89 donne un aperçu des résistances en compression obtenues avec le liant C1. On remarque dans l'ensemble une homogénéité dans les résultats obtenus pour les deux modèles considérés. De plus les valeurs obtenues par les modèles OMR, sont similaires aux valeurs obtenues avec le témoin constitué uniquement de FOR, à l'exception d'un résultat obtenu à 28jours.

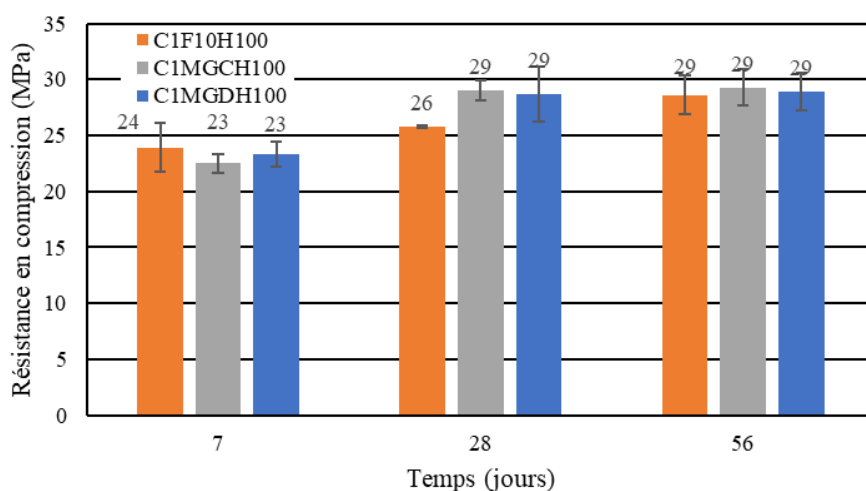


Figure 89 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant C1.

Afin d'établir la robustesse des essais présentés précédemment entre le liant C1 et les FOR, pour chaque éprouvette la relation entre leur résistance en flexion et leur résistance en compression est présentée à la Figure 90. Les mélanges retenus pour cette comparaison sont ceux présentés au Tableau 60 concernant le liant C1 et au Tableau 61.

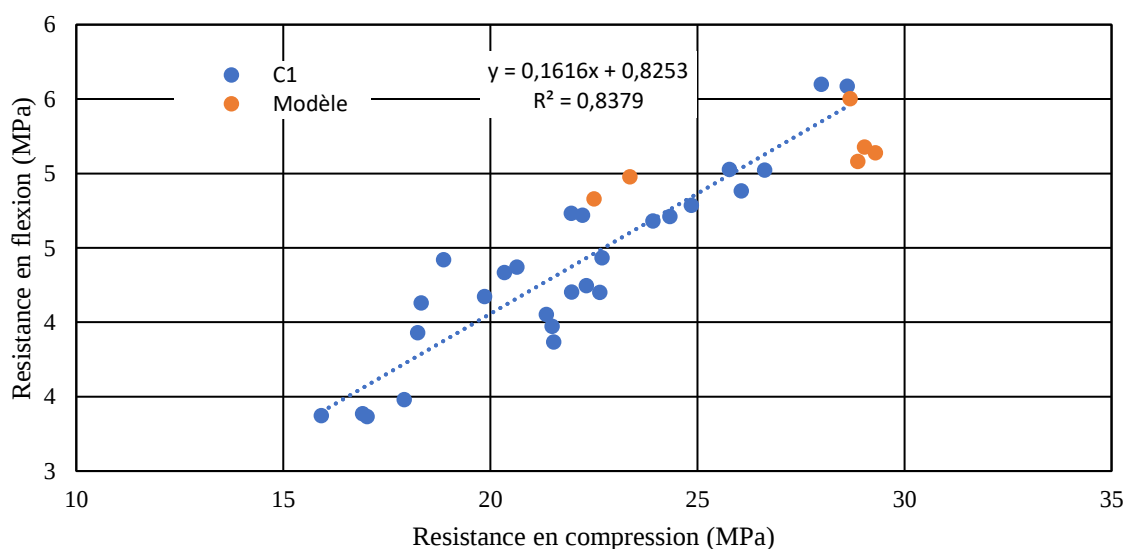


Figure 90 : Relation entre la résistance en flexion et en compression pour les mélanges FOR - C1 en bleu et C1-modèle représentatif des OMR en orange.

Le coefficient de détermination linéaire constaté pour ces mélanges est inférieur à 0,95 mais ces paramètres restent fortement corrélés avec un coefficient de l'ordre 0,84. Etant donné que les mélanges pris en compte dans cette relation présentent différents types de FOR ainsi que le modèle représentatif des OMR, cette corrélation est donc affectée par la variabilité inerrante au déchet.

La Figure 91 présente les résistances en compression obtenues avec les mélanges du modèle représentatif des OMR pour le liant C2. Les résultats sont similaires pour les deux types de plastiques et le témoin.

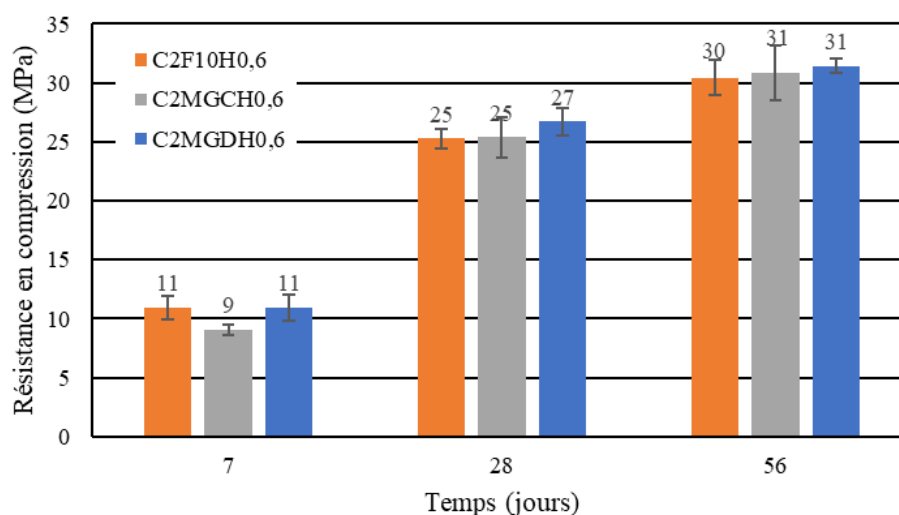


Figure 91 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant C2.

Les essais réalisés sur les liants hydrauliques tendent à la même conclusion : l'ajout de plastiques aux FOR ne changent pas les résistances mécaniques développées à chaque échéance considérée. Ceci s'explique d'abord par la quantité de plastiques contenue dans le modèle. En effet, les essais réalisés présentent une teneur en FOR de 10% en volume ce qui revient à 2,7% massique. Or la part des plastiques dans le modèle représentatif des OMR est de 19%. Ainsi les plastiques représentent seulement 0,63% de la masse du mélange. Ces conclusions ne concernent que ces faibles dosages. Elles pourraient évoluer dans le cas d'une inclusion importante.

Afin d'établir la robustesse des essais présentés précédemment entre les FOR et le liant C2 la relation entre les résistances en flexion et leur résistance en compression est présentée à la Figure 92. Les mélanges retenus pour cette comparaison sont ceux présentés au Tableau 60 concernant le liant C2 et au Tableau 61. Les couples de résistances en flexion et en compression sont faits par éprouvette.

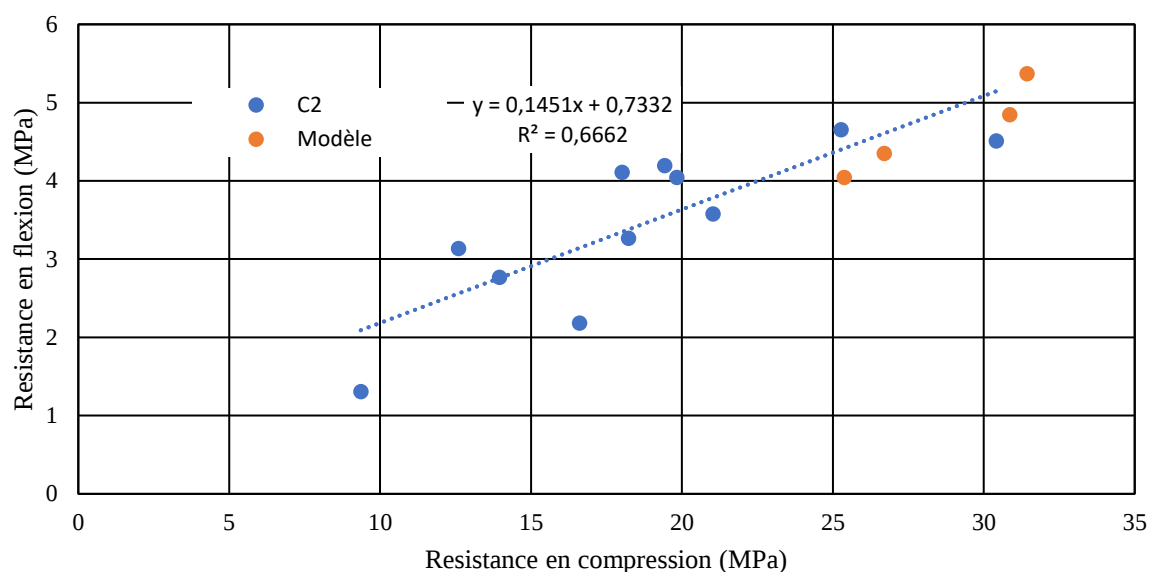


Figure 92 : Relation entre la résistance en flexion et en compression pour les mélanges FOR – C2 en bleu et C2-modèle représentatif des OMR en orange.

Tout comme pour le liant C1, le coefficient de détermination linéaire constaté pour les mélanges concernant le liant C2 est inférieur à 0,95. A la différence des essais menés sur le liant C1 ces paramètres sont moyennement corrélés avec un coefficient de l'ordre 0,67 pour le liant C2. Etant donné que les mélanges pris en compte dans cette relation présentent différents types de FOR ainsi que le modèle représentatif des OMR, cette corrélation est donc affectée par la variabilité inerrante au déchet. Un autre paramètre influant sur cette corrélation est le jeu de données utilisé. Dans le cas du liant C2, une grande partie des mélanges présentant une résistance en compression inférieure à 10MPa, n'ont pas permis l'enregistrement de valeur de résistance en flexion, impactant donc la corrélation entre la résistance en compression et en flexion. Il semble logique de privilégier l'utilisation du liant C1 pour une solidification plus stable dans le temps.

5.2.4 Cinétique de prise des mélanges optimisés

Pour la suite des travaux, le retard de prise a été établi avec un test à l'aiguille de Vicat, puis par calorimétrie. Les mélanges étudiés sont réalisés sous forme de pâtes cimentaires auxquelles sont ajoutés les FOR, donc sans sable. Ces mélanges présentés dans le Tableau 62, sont confectionnés en respectant les ratios E/F, E/B et F/B réalisés dans les mélanges de mortiers des campagnes précédentes.

Tableau 62 : Mélanges de pâtes liantes hydrauliques avec inclusion de FOR.

Nom	C1	C1F10	C1F10H75	C1F10H100	C1F10H125	C2	C2F10H0,4	C2F10H0,5	C2F10H0,6
Liant (%m)	100	90,26	90,26	90,26	90,26	100	90,26	90,26	90,26
FOR (%m)	0	9,75	9,75	9,75	9,75	0	9,75	9,75	9,75
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,6
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0	0,75	1	1,25	0	0	0	0
Liant/FOR (B/F)	0	9,26	9,26	9,26	9,26	0	9,26	9,26	9,26

5.2.4.1 Etude de la prise de pâtes à l'aiguille de Vicat

Le suivi de la prise hydraulique des liants est régi par la norme Afnor 196-3 (2017). Le temps de prise porte sur les mélanges optimisés du Tableau 62, déterminés lors des campagnes précédentes. Les mélanges étudiés ne présentent pas une consistance normalisée. Le début de prise est établi lorsque l'aiguille présente une pénétration de 6 mm (± 3 mm). La fin de prise est définie lorsque l'aiguille présente un enfoncement inférieur à 0,5 mm dans le mélange. Les résultats de début et fin de prise sont présentés dans le Tableau 63.

Tableau 63 : Début et fin de prise des témoins C1 et C2, et des mélanges optimisés contenant des FT

Références	Début de prise (h et min)	Fin de prise (h et min)
C1	4h50	5h48
C1F10H100	39h40	63h00
C2	2h10	4h51
C2F10H0,6	37h00	71h37

Le début de prise des mélanges présentant des FOR accuse un retard de presque 35 heures pour le liant C1 comparativement au témoin. Pour la fin de prise, les FOR semblent retarder la fin de prise de 57 heures environ. En ce qui concerne le liant C2, l'inclusion de FOR engendre un retard identique de début de prise près de 35 heures, et de l'ordre de 66 heures pour la fin de prise. Ces données sont illustrées à la Figure 93 montrant la cinétique de prise des deux liants dans le temps.

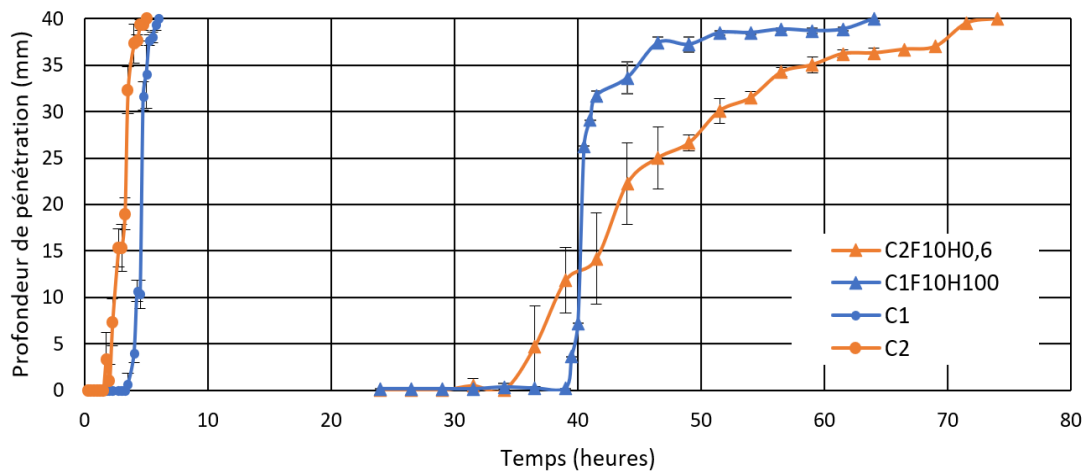


Figure 93 : Evolution de la prise entre les liants C1 et C2 et les mélanges incluant les FOR.

Pour le liant C1, le mélange comportant des FOR présente une prise rapide entre T0 + 39h et T0+41h avec un ralentissement jusqu'à la prise finale. En revanche le liant C2 mélangé au FOR présente une prise plus étendue dans le temps, avec comme le liant C1 un ralentissement de la prise sur les 15 dernières heures. Ces essais témoignent d'un retard de prise très important lors de l'inclusion des FOR dans les matrices liantes.

5.2.4.2 Etude de la cinétique de prise à l'aide de la calorimétrie

Pour mieux comprendre quels sont les effets de l'ajout d'eau aux FOR sur la cinétique réactionnelle du liant C1, un essai de calorimétrie isotherme a été mené sur des mélanges proches des mélanges optimisés issus de la campagne d'optimisation de l'ajout d'eau aux FOR. Nous avons choisi de ne pas intégrer de sable aux mélanges pour favoriser l'effet de l'inclusion de FOR avec le liant. Ces mélanges sont constitués de pâte cimentaire et de FOR hydratés à différentes teneurs : 0%, 75%, 100% et 125% de la masse des FOR. La Figure 94 illustre les résultats. Le liant C1 présente une période d'induction très faible suivie d'une période d'accélération s'étendant de T0+2h à T0+16h pour une intensité de 2 mW/g de liant. Les mélanges contenant des FOR présentent eux, une longue période de dormance pouvant s'étendre de T0+7h à T0+20-25h. Il semble que l'ajout d'eau aux FOR influence la durée de la période de dormance du liant C1, avec une augmentation de cette période pour les mélanges où les FOR sont hydratés.

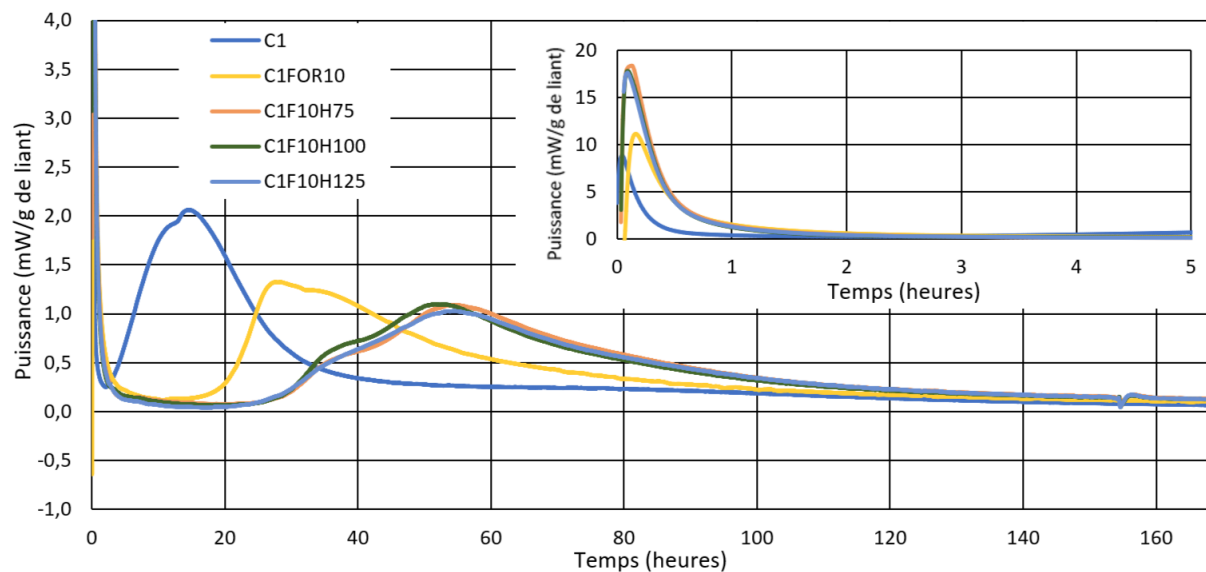


Figure 94 : Chaleur d'hydratation du liant C1 et des mélanges incluant les FOR hydratés.

On remarque, pour tous les mélanges présentant une inclusion de FOR, une plus faible libération de chaleur comparé au témoin. Concernant la période d'accélération, elle semble présenter une pente peu différente entre le mélange témoin et le mélange C1FOR10. Pour ce mélange, la période de ralentissement est cependant nettement plus diffuse dans le temps que le témoin sans FOR. En ce qui concerne les mélanges présentant un ajout d'eau pour les FOR, la période d'accélération est largement plus étalée dans le temps, s'étalant sur plus de 30 heures contre 7 heures pour le mélange C1FOR10. La cinétique semble différente avec une période d'accélération qui présente deux phases. De plus, les pics de libération de chaleur n'atteignent pas les mêmes maxima, de l'ordre de 1,2 mW/g de liant pour le mélange C1FOR10 contre 1,02mW/g de liant pour les mélanges où les FOR sont hydratés. Les différences constatées entre les mélanges aux différentes teneurs en eau ajoutées aux FOR, ne présentent pas de différence significative. Le mélange où les FOR sont hydratés de l'ordre de 100% de leur masse présente un retard de 37 heures pour le pic d'hydratation. Ce délai est proche de celui constaté avec l'essai à l'aiguille de Vicat.

Ces résultats sur la prise et sur la chaleur d'hydratation permettent de dire que les FOR hydratés retardent la prise hydraulique du liant C1. Il est cependant important de noter que dans le cas de l'inclusion de FOR dans les mélanges, l'intensité du pic d'hydratation n'est pas un réel indicateur des résistances obtenues en compression. Les différences de résistance en compression entre les mélanges de FOR hydratés et FOR secs peuvent s'expliquer par une multiplication des sites de nucléation, et/ou par un meilleur enchevêtrement des gels CSH.

Ces essais de calorimétrie ont également été réalisés sur le liant C2 et sur les mélanges contenant des FOR avec différents E/B. La Figure 95 présente les résultats de calorimétrie pour les mélanges de C2 avec inclusion de FOR.

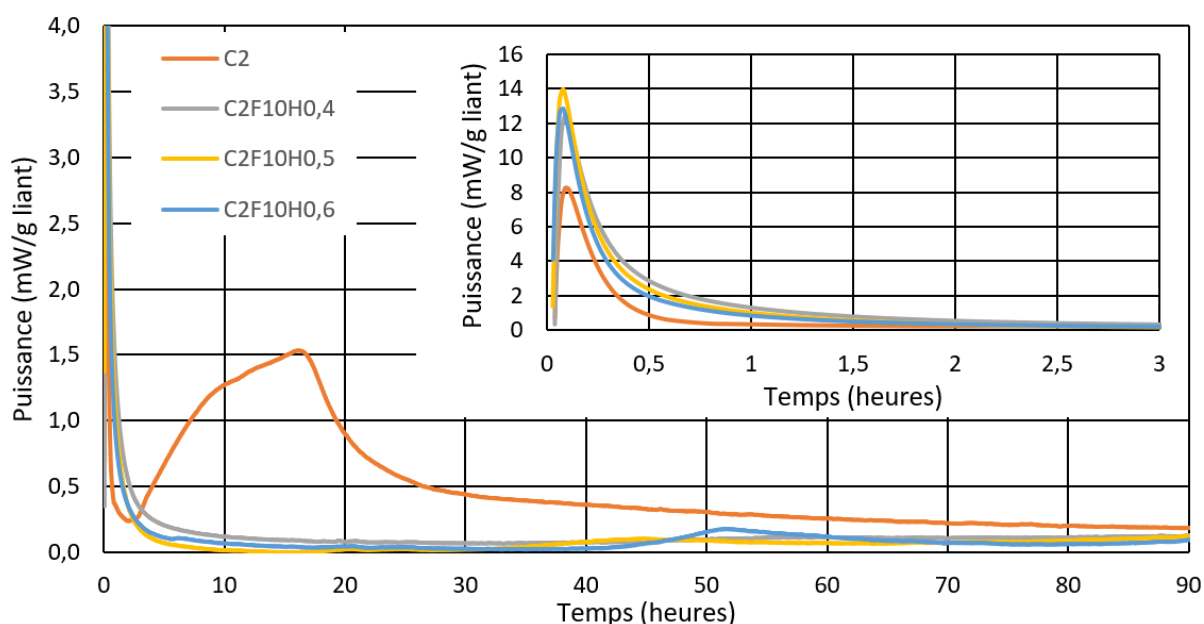


Figure 95 : Chaleur d'hydratation du liant C2 et les mélanges avec inclusion de FOR pour des rapport E/B variables.

Le témoin présente une période d'induction très faible suivie d'une période d'accélération s'étendant T0+2h à T0+16h pour un maximum de 1,53 mW/g de liant. Cette période d'accélération est similaire à celle constatée pour le liant C1. La période de décélération de la réaction semble se distinguer en deux étapes avec une décélération plus prononcée de T0+16h à T0+24h puis une phase de décélération plus progressive de T0+24h à T0+90h. L'ensemble des mélanges contenant les FOR a subi une anomalie lors de la mesure à T0+97h. Ainsi les données de ces mélanges au-delà de 90 heures ne sont pas interprétables suite à un problème technique d'instrumentation. On observe que ces mélanges présentent une longue période d'induction de T0+33h et T0+40h pour les mélanges C2F10H0,5 et C2F10H0,6 respectivement. Une période d'accélération de faible amplitude est constatée pour ces deux mélanges. Le mélange C2F10H0,5 présente une période d'accélération de T0+33h à T0+44h, avec une puissance de 0,1 mW/g de liant. Le mélange avec un rapport E/B de 0,6 a une période d'accélération entre T0+44h et T0+51h. Le maximum observé pour les mélanges contenant des FOR est de 0,18mW/g de liant. Par rapport au témoin on constate une différence de libération de chaleur avec une diminution de 1,35mW/g de liant, lors de l'inclusion de FOR pour le même E/B. De plus, le pic d'hydratation de ces mélanges est retardé de 35 heures par rapport au témoin. Cette valeur est en parfaite corrélation avec les résultats obtenus à l'aide de l'aiguille

de Vicat. A la différence du liant C1, le liant C2 présente de nettes différences pour les différents E/B testés, avec une intensité du pic d'hydratation plus importante pour le mélange présentant les meilleures résistances mécaniques.

Les essais de calorimétrie isotherme pour les deux liants C1 et C2 montrent des résultats similaires, ils présentent un retard de début de prise d'une trentaine d'heures. Pour la prise finale, il existe une nette différence entre le liant C1 et C2, où le liant C2 présente un retard plus prononcé d'une dizaine d'heures.

5.3 Liants activés

Cette section porte sur la perturbation générée par l'inclusion de FOR dans les matrices liantes G1 et G2. Comme pour les liants hydrauliques, nous procédons à une première campagne d'essais relative à l'optimisation en eau des FOR. Une étude de la variabilité du déchet couplée à une optimisation plus fine de l'ajout d'eau des FOR est menée avec le liant retenu. Puis le liant activé retenu est appliqué au modèle représentatif des OMR.

5.3.1.1 Optimisation de la teneur en eau

La campagne d'essais relative à l'optimisation de l'ajout d'eau aux FOR, s'appuie sur les résultats de campagnes préliminaires. En effet, les mêmes ajouts d'eau aux FOR que ceux testés pour les liants hydrauliques (de 0 à 150%), sont repris avec deux ajouts supplémentaires à hauteur de 200 et 250%. Pour rappel, ces pourcentages s'expriment par rapport à la masse des FOR. Le détail des mélanges réalisés pour l'optimisation sont présentés dans le Tableau 64.

Tableau 64 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant G1

Note : %m correspond au pourcentage massique.

Références	G1	G1FT10	G1FT10H25	G1FT10H50	G1FT10H100	G1FT10H150	G1FT10H200	G1FT10H250
Précurseur (%m)	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8
Activateur (%m)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
A/P	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E_{liant}/B	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Liant A+P (%m)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Sable (%m)	75	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5

La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : G1 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, et H25 revient au pourcentage massique d'eau ajouté aux FOR. Dans ce tableau, A/P est le rapport massique de l'activateur sur le précurseur, E/B est le ratio eau sur liant, et E_{FOR}/F est le ratio eau sur FOR

Les résultats de résistance en compression des mélanges du Tableau 64 sont montrés à la Figure 96. Un fait marquant à propos de ces résultats, est une absence totale de résistance en compression à 7 jours pour tous les mélanges contenant des FOR alors que le témoin accuse une résistance de 45MPa. A 28 jours, les mélanges commencent à développer des résistances en compression. Il est possible de distinguer deux groupes : le premier est constitué des mélanges où les FOR sont hydratés à hauteur de 50 et 100% de leur masse et, le second groupe ceux dont l'ajout d'eau est supérieur à 100%. En effet le premier groupe présente des résistances inférieures à 10 MPa, à 28 comme à 56 jours. Pour le second groupe les résistances sont supérieures à 20 MPa à 28 et 56 jours. Un maximum est atteint à 28 jours, pour le mélange G1FT10%H150 avec une résistance en compression de 32 MPa. Mais cette performance semble diminuer avec le temps, le même mélange présente alors une résistance de 29 MPa à 56 jours. Cette tendance n'est pas celle observée avec les mélanges hydratés de 200 et 250% qui présentent une amélioration dans le temps.

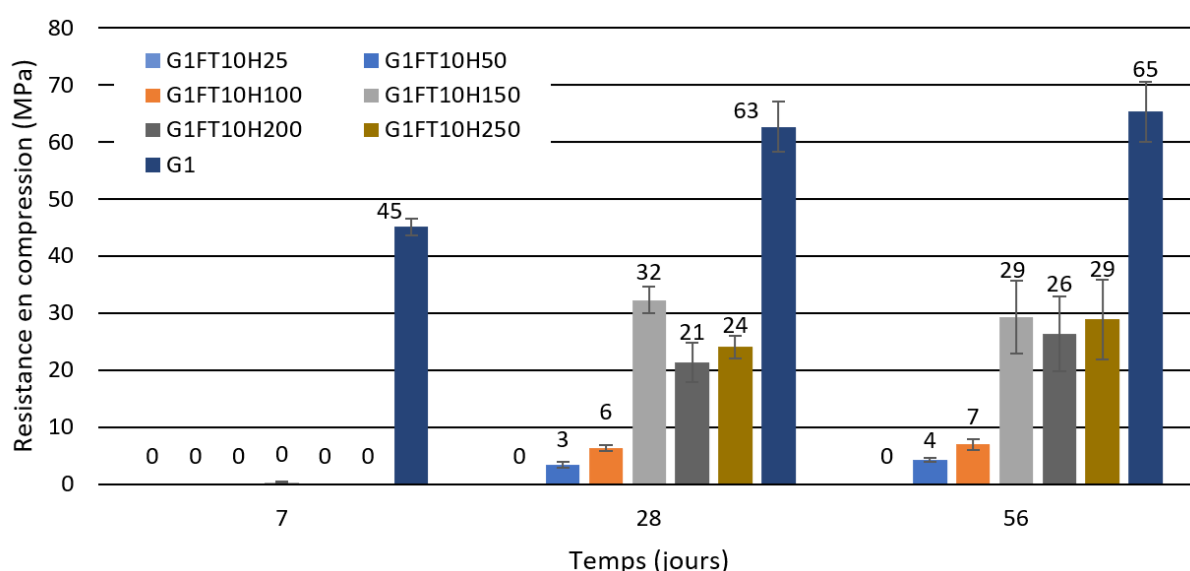


Figure 96 : Résistances en compression en fonction des différents ajouts d'eau liés aux FOR pour le liant G1

L'hydratation des FOR semble influencer le durcissement des mélanges réalisés avec le liant G1. La même campagne a été menée avec le liant G2 pour vérifier cette influence. Le Tableau 65 présente la composition des mélanges réalisés avec le liant G2 et les FOR pour définir le taux optimal en eau pour l'hydratation des FOR. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : G2 définit le liant utilisé, FT le type de FOR, 10 est la substitution volumique de FOR au sable, et H25 le pourcentage massique d'eau ajouté aux FOR. Pour rappel, le liant

G2 est un liant dont le précurseur (P) est composé de CSF (P1) et de laitier (P3) dont le ratio P1/P3 est de 1,50.

Tableau 65 : Mélanges relatifs à l'optimisation de la teneur en eau des FOR pour le liant G2.

Références	G2FT10	G2FT10H25	G2FT10H50	G2FT10H100	G2FT10H150	G2FT10H200	G2FT10H250
Précurseur 1 (%m)	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Précurseur 2 (%m)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Activateur (%m)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
A/P	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E_{liant}/B	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Liant A+P (%m)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Sable (%m)	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5

Note : %m correspond au pourcentage massique, A/P est le rapport massique de l'activateur sur le précurseur.

La Figure 97 présente les résultats de résistances en compression à 7, 28 et 56 jours des mélanges réalisés avec des FOR et le liant G2.

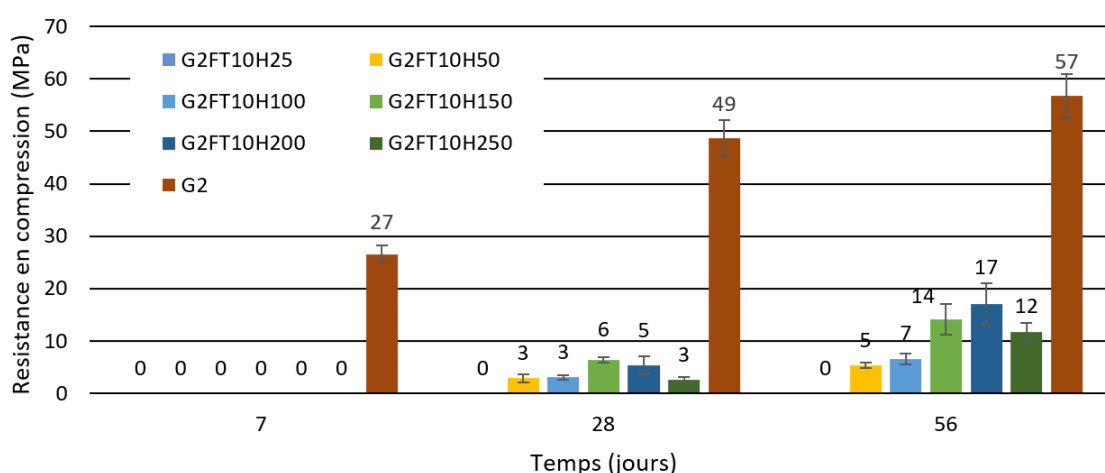


Figure 97 : Résistances en compression en fonction des différents ajouts d'eau liés aux FOR pour le liant G2

Il est important de faire le même constat que pour le liant G1, aucune résistance en compression n'est acquise pour les mélanges contenant les FOR à 7 jours. Le même comportement peut être relevé pour l'apparition des résistances mécaniques à 28 et 56 jours. Comme précédemment un optimum de la teneur en eau ajoutée aux FOR de 200% est constaté pour la résistance en compression. Les mélanges dont l'ajout d'eau aux FOR est inférieur à 150% présentent des valeurs de résistance en compression nettement inférieures à celles obtenues avec les mélanges où les FOR sont humidifiées de 150 à 250%.

Le constat d'une similitude réactionnelle entre les liants G1 et G2 n'est pas surprenante. En effet, le développement de la résistance en compression du liant G2 est lié à la présence de laitier.

5.3.2 Variabilité du déchet

L'étude de la variabilité du déchet a été réalisée uniquement avec le liant G1 pour deux raisons. Tout d'abord, les essais précédents ont montré des comportements très similaires entre les deux liants mais le liant G2 présentait systématiquement une résistance plus faible. De plus, les résistances développées par le liant G2 ne répondent pas aux critères de solidification nécessaires au processus industriel. Le liant G1 a donc été testé avec différents gisements de FOR puis avec le modèle représentatif OMR.

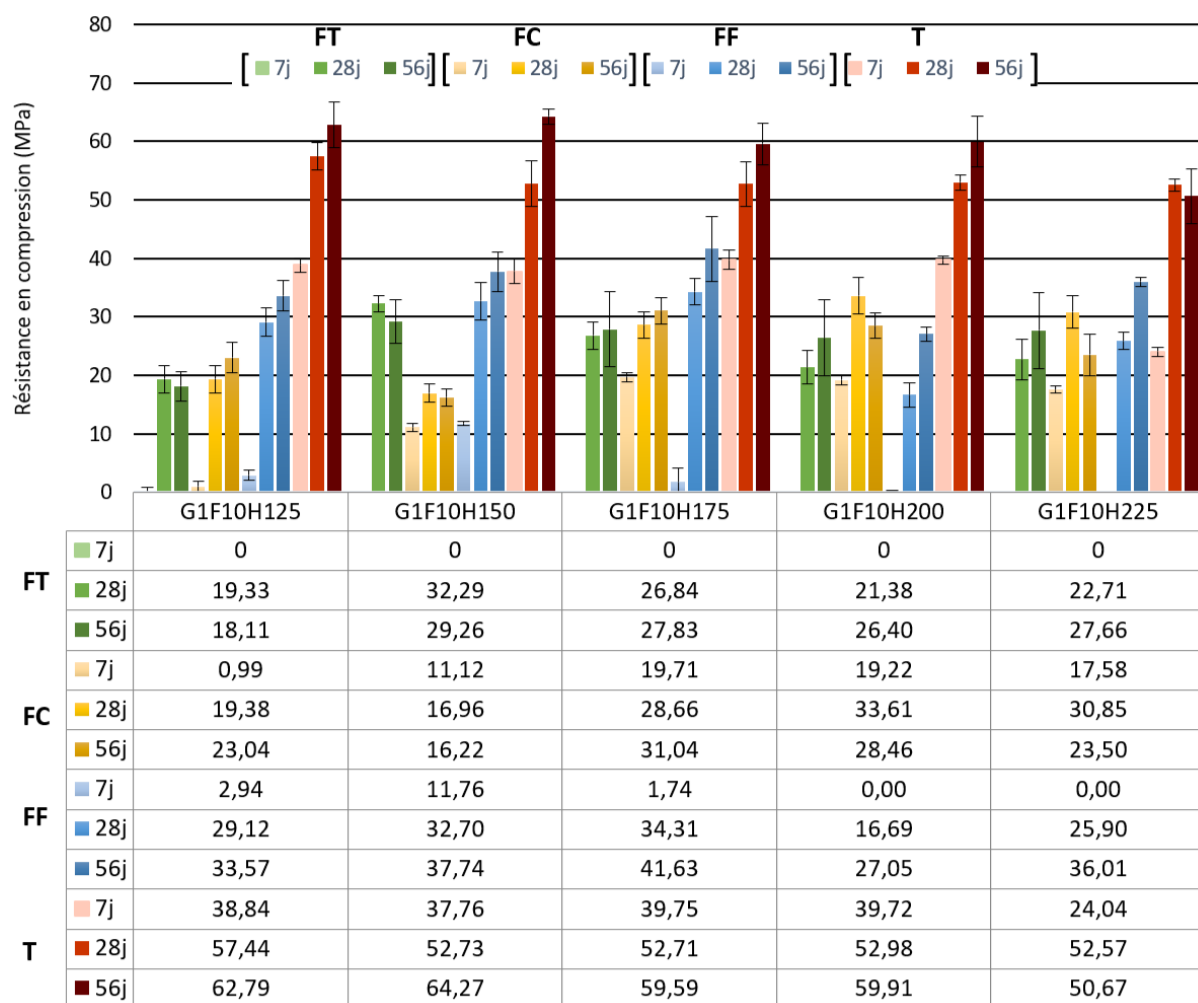
5.3.2.1 Différents fermentescibles d'ordures résiduelles

Dans la continuité des essais réalisés sur l'optimisation de l'ajout d'eau aux FOR, un incrément plus faible entre les différentes teneurs en eau des FOR ont été considérés. Pour chaque type de FOR, les pourcentages retenus sont de 125, 150, 175, 200 et 225 %. Les détails de la composition des mélanges sont donnés dans le Tableau 66.

Tableau 66 : Mélanges réalisés avec les trois gisements de FOR pour le liant G1

Référence	G1F10H125	G1F10H150	G1F10H175	G1F10H200	G1F10H225
Précurseur (%m)	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8
Activateur (%m)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
A/P	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E_{liant} / B	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Liant (A+P)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Sable (%m)	72,3	72,3	72,3	72,3	72,3
FOR (%m)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Eau FOR (E_{FOR}/F)	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25
Référence	G1F0H125	G1F0H150	G1F0H175	G1F0H200	G1F0H225
Précurseur (%m)	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8
Activateur (%m)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
A/P	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
E_{liant} / B	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Liant (A+P)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Sable (%m)	75	75	75	75	75
FOR (%m)	0	0	0	0	0
Eau FOR (E_{FOR}/F)	1,25	1,5	1,75	2,0	2,25

La Figure 98 présente les résultats des résistances en compression développées par les mélanges réalisés avec les trois gisements de FOR (FT, FC et FF) et le liant G1.



Note : les valeurs de résistance en compression sont données en MPa dans le tableau.

Figure 98 : Comparaison des différents gisements de FOR, pour différents rapports d'ajouts d'eau, mélangés au liant G1.

Pour les témoins (T), on remarque une légère augmentation des résistances lorsque que l'eau ajoutée diminue. On note aussi que plusieurs mélanges répondent à l'exigence d'obtenir une résistance supérieure ou égale à 20 MPa à 28 jours. Pour les FOR trommel (FT), il s'agit des mélanges présentant un ajout d'eau de 150% et 175% de la masse des FOR. Les FOR compostés (FC) présentent des résistances suffisantes pour des mélanges avec l'hydratation de 175, 200 et 225 % de la masse des FOR. Enfin les résultats des mélanges où les FOR fermentés sont hydratés de 125, 150, 175 et 225% de leur masse, répondent aux attentes au niveau des résistances mécaniques recommandées. Le gisement de FT présente le même comportement que lors des essais d'optimisation des teneurs en eau, aucune résistance n'est constatée à 7 jours.

Cette tendance est également relevée avec les FOR fermentés (FF) mais seul le mélange hydraté de 150% de la masse des FOR développe une résistance supérieure à 10 MPa à 7 jours. Ceci n'est pas vérifié pour les FOR compostés (FC). Hormis le mélange hydraté à 125% de la masse des FC, l'ensemble des mélanges présente des résistances supérieures ou égales à 10 MPa à 7 jours. La différence de prise à 7 jours semble être liée au type de FOR. On remarque que les FT ne présentant pas de résistance à 7 jours sont les FOR ayant passé le moins de temps dans le procédé de TMB. Alors que les FF et FC restés plus longtemps dans le procédé de TMB, présentent une augmentation des résistances en compression plus importante. On peut établir l'hypothèse que l'état de dégradation de la matière peut être un paramètre qui influe sur la vitesse de solidification des mélanges.

En règle générale, tous les mélanges présentent des gains de résistance entre 28 et 56 jours. Néanmoins, les mélanges réalisés avec les FC présentent une diminution significative de résistance entre 28 et 56 jours pour les mélanges d'hydratation des FOR de 200 et 225%.

Le liant G1 semble très sensible aux composants, comme la matière organique ou certains métaux lourds, contenus dans les FOR. Il est donc difficile d'établir un optimum précis étant donné qu'il varie en fonction des gisements de FOR utilisés. On remarque cependant que les résistances maximales sont obtenues pour une hydratation de 175% de la masse des FOR pour les gisements FC et FF. Quant aux FT, une stabilité des valeurs peut être constatée pour les mélanges avec 150 à 225% d'hydratation des FOR, avec des résistances maximales obtenues à 150% d'hydratation.

Le développement de la résistance à 7 jours n'est pas homogène en fonction des gisements. Les résistances en compression des mélanges incluant des FF sont toutes égales à 0. Ce comportement peut être lié à la différence de granulométrie existant entre les FF et les deux autres gisements. De plus aucune tendance similaire n'est observée pour tous les mélanges. Le liant G1 semble très sensible aux variations générées par les déchets.

5.3.2.2 Le modèle représentatif des OMR

Le modèle représentatif des OMR a également été testé avec le liant G1. Comme pour les liants hydrauliques C1 et C2, les FOR présents dans ces mélanges sont les FOR trommel (FT). Etant donné de la stabilité des résistances en compression développée par les mélanges de FT et G1, les mélanges du modèle OMR pour deux taux d'hydratation ont été testés. Ils sont présentés dans le Tableau 67. La notation des mélanges est structurée de la façon suivante : G1 définit le

liant utilisé, MGC le modèle OMR avec le gisement contrôlé, MGD le modèle avec les gisements issus de déchets. Le type de FOR utilisé est les FT, la substitution volumique de FOR au sable est de 10%, et H150 le pourcentage massique d'eau ajouté aux FOR. Pour rappel, le liant G1 est un liant dont le précurseur (P) est composé de laitier (P3).

Tableau 67 : Mélange du modèle représentatif des OMR recomposé en fonction du type de plastiques avec le liant G1.

Nom	G1MGCH150	G1MGCH225	G1MGDH150	G1MGDH225	G1F10H150	G1F10H225
Liant A+P (%m)	25	25	25	25	25	25
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Sable (%m)	71,67	71,67	71,67	71,67	72,3	72,3
FOR (%m)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Plastiques (%m)	0,63	0,63	0,63	0,63	0	0
Activateur/Précurseur (A/P)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	1,50	2,25	1,50	2,25	1,50	2,25

Le témoin est un mélange où la part des plastiques est remplacée par le sable. Le premier mélange est réalisé avec une hydratation des FOR à 150% de leur masse. La Figure 99 montre qu'il présente les meilleures résistances à 28 jours.

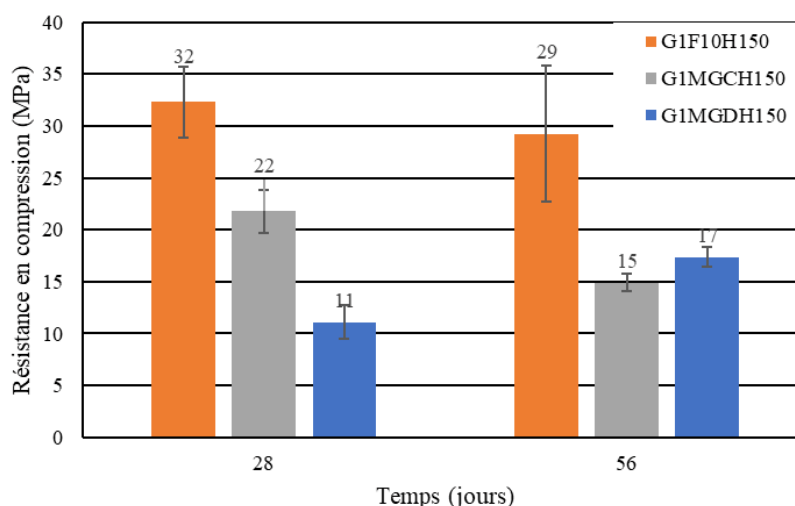


Figure 99 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant G1 et un ajout d'eau de 150 % de la masse des FOR.

Ces deux mélanges ont été retenus pour établir les maximum et minimum des campagnes d'essais (VI) précédente. Pour ces deux mélanges aucune résistance n'est établie à 7 jours. Cela concorde avec les résultats de la campagne d'essais sur les différents gisements de FOR utilisés. Par ailleurs, les résultats sont différents de ceux obtenus avec les liants hydrauliques, les différents plastiques montrent des réponses différentes à la solidification avec le liant G1.

La Figure 99 présente les résistances en compression des deux modèles avec une résistance de 21MPa pour le gisement contrôlé (GC) contre 11MPa pour le gisement de matières usagées (GD) pour l'échéance à 28 jours. Cette différence de 10 MPa peut être liée à une pollution du gisement de matières usagées qui viendrait perturber le développement de la matrice liante avec le liant G1. Les résistances développées à 56 jours présentent une résistance de 15MPa et de 17MPa pour les mélanges du gisement contrôlé et du gisement de déchets respectivement. Les deux types de plastiques génèrent deux comportements différents, lors de la solidification avec le liant G1. En effet, le gisement contrôlé accuse une diminution de 7 MPa, alors que le gisement issu de déchets plastiques développe 5 MPa entre 28 et 56 jours. Notons que le témoin de cette campagne semble également accuser une diminution.

Le second mélange est confectionné avec un ajout d'eau aux FOR de 225%. La Figure 100 présente l'influence des types de plastiques sur le développement de résistance en compression avec le liant G1 et des FOR hydratés de 225%.

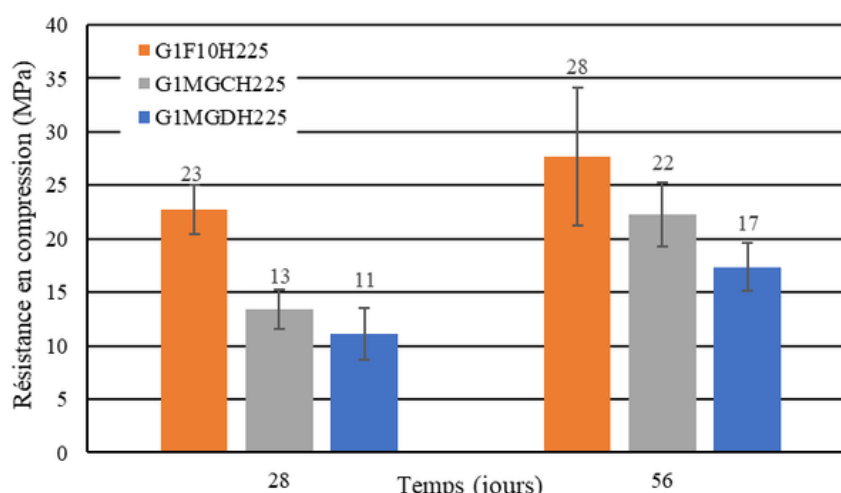


Figure 100 : Influence du type de plastiques ajouté avec le liant G1 et un ajout d'eau de 225 % de la masse des FOR.

Les résultats à 7 jours donnent une résistance nulle en compression. Les résistances à 28 et 56 jours des mélanges appliqués au modèle OMR, sont moindres que celle obtenue avec le témoin. En effet, les mélanges réalisés avec le gisement contrôlé (GC) présentent une diminution de 9 et 5 MPa à respectivement 28 et 56 jours comparativement au témoin. De même les mélanges réalisés avec le gisement de déchets (GD) montrent une diminution de résistance de 11 et 10 MPa, à 28 et 56 jours par rapport à celle du témoin.

Comme observé sur les mélanges avec le modèle représentatif des OMR, il est clair que l'inclusion de plastiques aux mélanges de FOR et G1 entraîne une diminution de résistance. Ce phénomène peut avoir diverses origines. La pollution potentielle des plastiques est l'origine la

plus probable. Par exemple, il est courant de retrouver dans les déchets plastiques, des circuits imprimés pouvant être à l'origine d'une pollution aux métaux lourds. Cette pollution pourrait être l'une des causes révélant une cinétique réactionnelle différente constatée à la Figure 99 entre les deux gisements de plastiques.

Afin d'établir la robustesse des essais présentés précédemment entre les FOR et le liant G1 la relation entre les résistances en flexion et leur résistance en compression est présentée à la Figure 101. Les mélanges retenus pour cette comparaison sont ceux présentés au Tableau 66 et au Tableau 67. Chaque éprouvette forme donc un couple de résistances en flexion et compression.

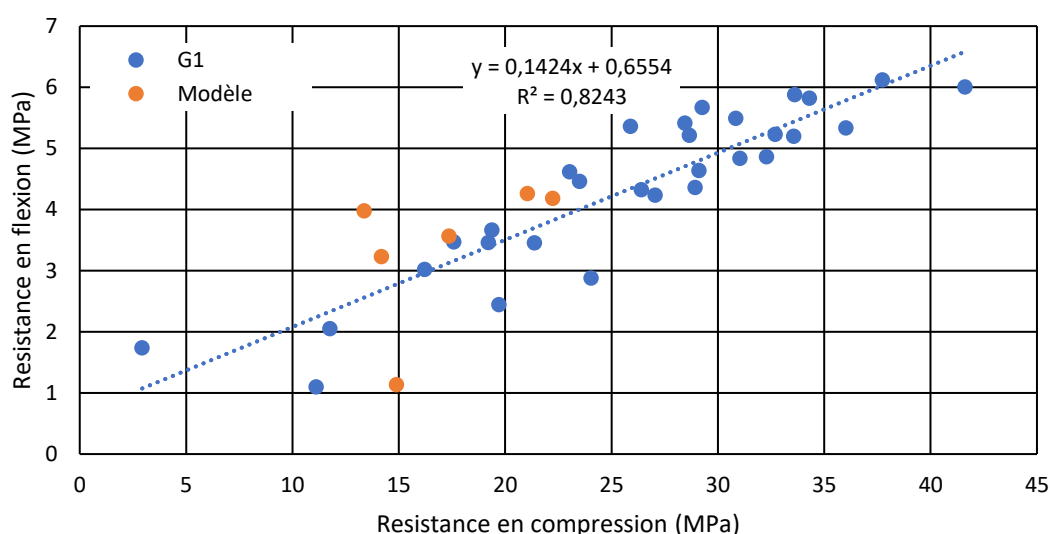


Figure 101 : Relation entre la résistance en flexion et en compression pour les mélanges FOR - G1 en bleu et G1-modèle représentatif des OMR en orange.

Tout comme pour les liants hydrauliques le coefficient de détermination linéaire constaté pour ces mélanges est inférieur à 0,95 mais ces paramètres restent fortement corrélés avec un coefficient de l'ordre 0,82. Etant donné que les mélanges pris en compte dans cette relation présentent différents types de FOR ainsi que le modèle représentatif des OMR, cette corrélation est donc affectée par la variabilité inerrante au déchet. Il est important de noter que seuls deux liants ont présenté un coefficient de corrélation supérieur à 0,8 le liant G1 et le liant C1.

5.3.3 Cinétique de prise des mélanges optimisés

Comme pour les liants hydrauliques, les temps de prise et le suivi calorimétrique ont été réalisés pour les mélanges optimisés avec le liant G1. Ces essais peuvent apporter des arguments pour expliquer les différences observées au niveau réactionnel et comportemental des mélanges. La composition des mélanges étudiés est présentée dans Tableau 68.

Tableau 68 : Mélanges de pâtes liantes activées avec inclusion de FOR

Nom	G1	G1F10	G11F10H125	G1F10H150	G1F10H175	G1F10H200	G1F10H225
Liant A+P (%m)	100	90,26	90,26	90,26	90,26	90,26	90,26
FOR (%m)	0	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75	9,75
Eau/liant (E_{liant}/B)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Eau/FOR (E_{FOR}/F)	0	0	1,25	1,5	1,75	2	2,25
Activateur/Précurseur (A/P)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Liant/FOR (B/F)	0	9,26	9,26	9,26	9,26	9,26	9,26

5.3.3.1 Etude de la prise de pâtes à l'aiguille de Vicat

Les essais de prise ont été réalisés à l'aide de l'aiguille de Vicat pour le liant G1 pour deux conditions d'hydratation : 150% et 175% de la masse des FOR. Les mélanges sont préparés selon les mêmes ratios E/F, E/B et F/B que ceux des campagnes d'essais précédentes sur les mortiers. Il s'agit de pâtes cimentaires, sans sable avec une incorporation de FT, pour maximiser l'interaction des FOR avec le liant. Etant donné que pour le liant activé par des alcalins les essais sur la variabilité du déchet étaient très différents d'un déchet à l'autre, l'étude a porté sur les deux valeurs extrêmes du taux d'hydratation à savoir, 150% et 250% de la masse des FOR. Les résultats de début et fin de prise sont présentés dans le Tableau 69.

Tableau 69 : Début et fin de prise du témoin G1, et des mélanges optimisés contenant des FT.

Références	Début de prise	Fin de prise
G1	3h55m	4h48m
G1F10H150	35h35m	61h51m
G1F10H225	<168h	<168h

Les résultats de début et fin de prise montrent un important retard de début prise de plus de 31 heures et de 57 heures pour la fin de prise. La Figure 102 illustre la prise du liant G1 et du mélange G1F10H150 dans le temps. Comme attendu, le liant G1 présente une prise très rapide, en moins de 3 heures. En revanche pour le mélange contenant des FOR, l'essai montre un retard de prise très important. On constate une accélération de la prise T0+35 heures à 40 heures puis un ralentissement de la prise pendant plus de 20 heures avant d'atteindre la prise finale. Les essais concernant le mélange G1F10H225 n'ont pas abouti, la prise n'ayant pas eu lieu après une semaine.

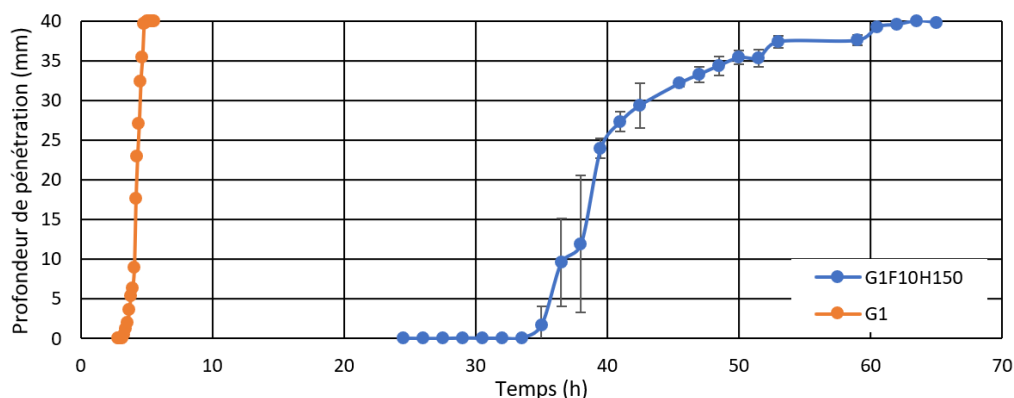


Figure 102 : Evolution de la prise entre le liant G1 et le mélange G1F10H150.

5.3.3.2 Etude de la cinétique de prise à l'aide de la calorimétrie

Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel du retard de prise généré par l'inclusion de FOR dans une matrice liante avec G1, des essais de calorimétrie isotherme ont été menés. Les données sont présentées à la Figure 103.

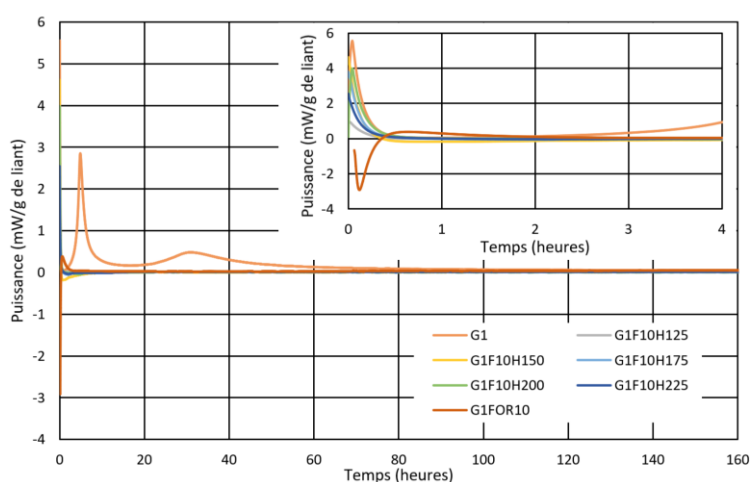


Figure 103 : Comparaison de la chaleur d'hydratation du liant G1, et des mélanges contenant les FT.

Pour le liant G1, deux pics sont constatés, le premier étant associé à la phase de gélification, et le second correspondant à l'hydratation de la matrice. En ce qui concerne l'inclusion de FOR sec (G1FOR10) dans cette matrice le comportement est similaire, on constate une réaction endothermique. Cette réaction pourrait être liée à l'interaction entre l'activateur et la matière organique. Il est important de noter que ce mélange ne présente de résistance mécanique à aucune échéance. Les mélanges de FOR hydratés ne présentent pas de pic endothermique initial lors du mélange, mais avant d'atteindre une période où aucune libération de chaleur n'est mesurée, certains mélanges présentent une légère phase endothermique. Ce phénomène pourrait

être associé à une complexation des éléments en solution aux FOR. Enfin, au-delà de 2 heures après le début de l'hydratation du mélange, toutes les formulations contenant des FOR ne présente aucune libération de chaleur et ce jusqu'à la fin de la mesure.

En définitive, la calorimétrie ne semble pas présenter d'éléments nouveaux pour l'analyse de la prise du liant activé avec l'inclusion des FOR. Il pourrait être envisagé de réaliser ces essais avec une plus faible quantité de FOR incluse, ou encore un lixiviat dilué.

5.4 Conclusion

Les résultats des essais entrepris dans ce chapitre ont permis de collecter une série de données relative à l'étude de l'interaction entre les liants et les déchets d'OMR. Rappelons qu'une substitution volumique de 10% a été appliquée, soit 2,7% massique de substitution des FOR au sable des mortiers analysés. Un ensemble de protocoles de mélange a été testé et semble ne pas induire une grande variation sur les résistances en compression. L'influence du rinçage des FOR sur les résistances développées par les liants étudiés a montré la complexité des réactions mises en jeu lors de la solidification. En effet, l'inclusion de FOR n'agit pas comme une simple pollution qui diminue les résultats en compression, mais bien comme un perturbateur dans la chimie réactionnelle des liants. Notons que tout polluant à un effet sur les liants, qu'ils soient hydrauliques ou activés par des alcalins. L'humidification des FOR semble également jouer un rôle primordial sur les capacités de solidification des liants. En effet, pour l'utilisation du liant C1 avec un ratio E/B de 0,5, le taux d'hydratation optimal des FOR est de 100% de leur masse. Mais pour le liant C2 gâché avec un ratio E/B de 0,6, aucune hydratation ne semble nécessaire pour obtenir des résistances en compression optimales. Ces deux liants hydrauliques présentent une plus grande stabilité face aux variations d'eau ajoutée aux FOR. La même conclusion peut être établie avec les résultats obtenus avec le modèle représentatif des OMR. L'inclusion de FOR dans les liants hydrauliques est un puissant retardateur de prise, voire inhibiteur lorsque les résistances en compression sont nulles. Quant aux traitements des FOR, il semble qu'un traitement avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) peut accélérer la prise des liants avec les FOR. Mais ce traitement fait chuter les résistances dans le temps. De même pour améliorer les résistances en compression il peut être envisagé de traiter les FOR avec de la chaux.

En ce qui concerne l'effet des FOR sur les liants activés, des constats sont similaires aux résultats obtenus avec les liants hydrauliques. En effet, l'hydratation des FOR est un facteur qui conditionne la prise et les gains en résistance en compression. L'inclusion de FOR dans ces matrices entraine un important retard dans le développement de la prise et de la résistance. En conclusion il paraît plus judicieux d'orienter la suite des travaux vers l'utilisation d'un liant

hydraulique pour considérer la variabilité de composition mais aussi l'humidité inhérente aux déchets.

A ce stade, une application industrielle de la solidification et stabilisation d'ordures ménagères résiduelles n'est pas envisageable. Des obstacles et non des moindres restent à lever. L'augmentation du taux d'incorporation de FOR dans les matrices liantes, la compréhension des mécanismes prenant place lors de l'hydratation des liants font partie de ces points à étudier en priorité. D'autres études sont à associer comme celle de la microstructure avec l'analyse de la porosité, des hydrates formés, de la quantification des polluants immobilisés dans les matrices formées.

Conclusion générale

Les cendres de centrales thermiques fonctionnant avec de la biomasse sont des déchets dont la composition chimique est très variable. D'un point de vue industriel, elles sont disponibles et la quantité de ces déchets est importante à l'échelle du territoire. De plus ces cendres ont à l'heure actuelle, un cout économique très bas.

Les ordures ménagères résiduelles, sont des déchets récurrents dont la fin de vie se résume soit à l'incinération, soit à l'enfouissement. Leur composition évolue au cours du temps sans variation notable à l'échéance de 2023. Pour une valorisation matière, ces déchets nécessitent une préparation particulière. Rappelons que l'objectif majeur des travaux portait « *sur la recherche de voies de valorisation matière de cendres de biomasse et d'ordures ménagères résiduelles et ce, dans un contexte d'éco-responsabilité et industriel* »,

A l'issue de ces travaux, les principaux résultats à souligner concernent la proposition d'un modèle d'OMR et sa mise en mouture, l'élaboration d'une matrice liante et l'interaction liant-déchet.

1- La proposition d'un modèle d'OMR a été suggérée pour qu'il soit représentatif de la composition des OMR recensées actuellement. C'est sur cette composition que la mise en mouture a été élaborée selon des protocoles bien définis. Ces moutures ont concerné 3 gisements de fermentescibles (FOR) et 2 gisements de plastiques. Pour ces gisements, FOR et plastiques, des protocoles ont été établis et utilisés pour les études des mortiers et pâtes.

2- L'élaboration d'une matrice liante a porté sur l'étude comportementale (cinétique de prise, mécanique, ...) de mortiers à partir de cendres de biomasse. Les cendres de sous foyer ont été retenues pour leur meilleure résistance en compression. La réactivité de ces cendres semble optimale avec un ratio activateur (Na_2SiO_3) sur précurseur de 0,2 et un ratio eau sur liant de 0,4. Des mortiers activés à l'aide d'un précurseur combiné ont contribué au choix d'un laitier. Le ratio cendre sur laitier retenu est de 1,5. L'étude des matrices liantes a finalement permis d'établir une liste de liants à retenir, à savoir un liant hydraulique de référence C1, un liant hydraulique de l'entreprise Néolithe C2, un laitier activé G1 et un liant G2 à base de cendres et de laitiers activés.

3- L'étude de l'interaction liant-déchet, précisément l'interaction entre les FOR et les liants hydrauliques ou activés a été menée et de celle-ci quelques points sont à mettre en avant. L'ordre d'inclusion de l'eau dans les mélanges n'a pas d'influence sur les résistances en

compression obtenues. Une substitution volumique de 10% de FOR au sable a été retenue pour la poursuite de l'étude. Il a été démontré que le lixiviat des FOR a un effet différent selon le liant étudié.

Des essais d'optimisation de la teneur en eau de mélanges avec des liants hydrauliques ont abouti à définir un optimum pour le liant C1 avec un ajout d'eau de 100% de la masse des FOR pour un E/B de 0,5 et pour le liant C2 dont l'optimum est atteint sans ajout d'eau supplémentaire aux FOR, avec un E/B de 0,6. Ces deux liants ont montré une amélioration des résistances en compression lorsque les FOR sont traités avec 2,5% de leur masse avec de la chaux. Les liants hydrauliques ont révélé une certaine robustesse face à la variabilité des déchets et du modèle représentatif des OMR.

Les mêmes essais menés pour définir l'optimum en eau des mélanges à base de liants activés ont mis en lumière les points suivants. L'ajout d'eau nécessaire aux FOR est de l'ordre de 150-175%. Le liant G1 a été retenu. Ce liant G1 est plus sensible que les liants hydrauliques à l'effet de la variabilité des déchets notamment aux variations de composition des FOR et des plastiques.

Perspectives

L'application de ces travaux à une échelle industrielle n'est pas envisageable en l'état, le volume des ordures ménagères résiduelles dans les matrices liantes est bien trop faible. Des travaux futurs sont impérativement nécessaires :

- recherche de nouveaux précurseurs et activateurs : étude de ratios, de la cinétique des réactions, de conditions de cure permettant l'obtention de résistances au niveau souhaité pour telle ou telle application ;
- étude approfondie des gisements de cendres de biomasse ou autre co-produit de type cendres ;
- étude de l'influence de l'incorporation des fermentescibles dans une matrice activée ou non ;
- étude de la finesse et de la composition granulaire des mélanges ;
- étude la microstructure des mélanges durcis : porosité, taille des pores, produits formant la matrice résultante.

Références

- Abdulkareem, O.A., Ramli, M., Matthews, J.C., 2019. Production of geopolymer mortar system containing high calcium biomass wood ash as a partial substitution to fly ash: An early age evaluation. *Composites Part B: Engineering* 174, 106941.
- Ademe, 2017. MODECOM. Campagne nationale de caractérisation des déchets ménagers et assimilés.
- Ademe, 2015. Le compostage. Fiche technique. 20p.
- Ademe, 2007. MODECOM. Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères.
- Ademe, 1993. MODECOMTM. Méthode de Caractérisation des Ordures Ménagères. Connaître pour agir-Manuel de base.
- Afnor, 2021a. NF EN 206-1, Béton - Spécification, performances, production et conformité.
- Afnor, 2021b. NF EN 15935, Sols, déchets, biodéchets traités et boues - Détermination de la perte au feu.
- Afnor, 2021c. NF P18-545, Granulats - Elément de définition, conformité et codification.
- Afnor, 2019. NF ISO 3310-1, Tamis de contrôle - Exigences techniques et vérifications - Partie 1 : tamis de contrôle en tissus métalliques.
- Afnor, 2018. NF EN 196-11, Méthodes d'essais des ciments - Partie 11 : chaleur d'hydratation - Méthode par calorimétrie à conduction isotherme.
- Afnor, 2017a. NF EN 451-2, Méthode d'essai des cendres volantes - Partie 2 : détermination de la finesse par tamisage humide.
- Afnor, 2017b. NF EN 196-3, Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité.
- Afnor, 2016. NF EN 196-1, Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances.
- Afnor, 2013a. NF EN 196-5, Méthodes d'essais des ciments - Partie 5 : essai de pouzzolanité des ciments pouzzolaniques.
- Afnor, 2013b. NF EN 14227-3, Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 3 : mélanges granulaires traités à la cendre volante.
- Afnor, 2012a. NF EN 450-1, Cendres volantes pour béton - Partie 1 : définition, spécifications et critères de conformité.
- Afnor, 2012b. NF EN 197-1, Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.
- Afnor, 2012c. NF P18-513, Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité.
- Afnor, 2011. NF EN ISO 12677, Analyse chimique des matériaux réfractaires par fluorescence de rayons X - Méthode de la perle fondue.
- Afnor, 2002. NF EN 12457-2, Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).
- Afnor, 1997. NF EN 1484.
- Afnor, 1995. NF ISO 10694.
- Agrela, F., Cabrera, M., Morales, M.M., Zamorano, M., Alshaaer, M., 2019. 2 - Biomass fly ash and biomass bottom ash, in: de Brito, J., Agrela, F. (Eds.), *New Trends in Eco-Efficient and Recycled Concrete*, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing, pp. 23–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102480-5.00002-6>

- Alexander, K.M., 1955. Activation of pozzolanic material by alkali.
- American Concrete Institute, 2013. ACI CT-13, ACI Concrete Terminology.
- André, V., 1984. Sable-cendre volante: Influence de la nature du granulat. Bulletin of the International Association of Engineering Geology 30, 147–152. <https://doi.org/10.1007/BF02594297>
- Aprianti, E., Shafigh, P., Bahri, S., Farahani, J.N., 2015. Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes – A review. Construction and Building Materials 74, 176–187. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010>
- Arliguie, G., Ollivier, J.P., Grandet, J., 1982. Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pate de ciment Portland. Cement and Concrete Research 12, 79–86. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90101-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90101-6)
- Article L541-1 - Code de l'environnement - Légifrance [WWW Document], n.d. URL https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000043974936/ (accessed 9.22.22).
- ASTM-American Society for Testing and Materials, 2022. ASTM C618-22 Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. <https://doi.org/10.1520/C0618-22>
- Atiş, C.D., Bilim, C., Çelik, Ö., Karahan, O., 2009. Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. Construction and building materials 23, 548–555.
- Awoyera, P., Adesina, A., 2019. A critical review on application of alkali activated slag as a sustainable composite binder. Case Studies in Construction Materials 11, e00268. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00268>
- Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B., 1999. Alkali activation of Australian slag cements. Cement and Concrete Research 29, 113–120. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00170-7)
- Banja, M., Jégard, M., Motola, V., Sikkema, R., 2019. Support for biogas in the EU electricity sector – A comparative analysis. Biomass and Bioenergy 128, 105313. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105313>
- Bartl, A., 2014. Moving from recycling to waste prevention: A review of barriers and enables. Waste Manag Res 32, 3–18. <https://doi.org/10.1177/0734242X14541986>
- Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., Bahadori, A., 2013. Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry. Journal of Cleaner Production 51, 142–161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>
- Bernal, S.A., de Gutierrez, R.M., Provis, J.L., Rose, V., 2010. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. Cement and Concrete Research 40, 898–907. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.003>
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Rose, V., Mejía de Gutierrez, R., 2011. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. Cement and Concrete Composites 33, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>
- Bernal, S.A., Provis, J.L., Walkley, B., San Nicolas, R., Gehman, J.D., Brice, D.G., Kilcullen, A.R., Duxson, P., Van Deventer, J.S., 2013. Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. Cement and Concrete Research 53, 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>
- Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., de Gutiérrez, R.M., Provis, J.L., Delvasto, S., 2012. Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. Waste and Biomass Valorization 3, 99–108. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9093-3>

- Berra, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E., 2015. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Construction and Building Materials* 76, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>
- Beylot, A., Muller, S., Descat, M., Ménard, Y., Michel, P., Villeneuve, J., 2017. WILCI: a LCA tool dedicated to MSW incineration in France, in: 16th Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia Symposium 2017.
- Bliefert, C., Perraud, R., 2007. *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Supérieur.
- Bouaissi, A., Li, L., Al Bakri Abdullah, M.M., Bui, Q.-B., 2019. Mechanical properties and microstructure analysis of FA-GGBS-HMNS based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials* 210, 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.202>
- Boulday, D., Marcovecchio, F., 2016. Management methods ash from combustion of biomass. Review of productions and associated methods. Extended abstract.
- Boutouil, M., 1998. *Traitement des vases de dragage par solidification/stabilisation à base de ciment et additifs* (These de doctorat). Le Havre.
- Brough, A.R., Atkinson, A., 2002. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure. *Cement and concrete research* 32, 865–879. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00717-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00717-2)
- Brown, P.W., 1990. The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the American Ceramic Society* 73, 3457–3461.
- Brunaud, C., 2016. Analyse de la taille des particules par granulométrie laser.
- Calabrò, P.S., 2009. Greenhouse gases emission from municipal waste management: The role of separate collection. *Waste Management* 29, 2178–2187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.02.011>
- Candamano, S., De Luca, P., Frontera, P., Crea, F., 2017. Production of geopolymeric mortars containing forest biomass ash as partial replacement of metakaolin. *Environments* 4, 74. <https://doi.org/10.3390/environments4040074>
- Caprai, V., Gauvin, F., Schollbach, K., Brouwers, H.J.H., 2019. MSWI bottom ash as binder replacement in wood cement composites. *Construction and Building Materials* 196, 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.153>
- Castaldi, M.J., Chi, Y., Ciuta, S., Dong, J., He, P., Lyczko, N., Nzihou, A., Wang, F., 2020. Municipal Solid Waste, in: Nzihou, A. (Ed.), *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste and Related By-Products*. Springer International Publishing, Cham, pp. 731–840. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35020-8_6
- Cheah, C.B., Ramli, M., 2011. The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. *Resources, Conservation and Recycling* 55, 669–685. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>
- Cheah, C.B., Samsudin, M.H., Ramli, M., Part, W.K., Tan, L.E., 2017. The use of high calcium wood ash in the preparation of Ground Granulated Blast Furnace Slag and Pulverized Fly Ash geopolymers: A complete microstructural and mechanical characterization. *Journal of Cleaner Production* 156, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.026>
- Chen, S., Meng, A., Long, Y., Zhou, H., Li, Q., Zhang, Y., 2015. TGA pyrolysis and gasification of combustible municipal solid waste. *Journal of the Energy Institute* 88, 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.07.007>
- Chen, W., Brouwers, H.J.H., 2007. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of materials science* 42, 428–443.

- Choate, A., Pederson, L., Scharfenberg, J., Ferland, H., 2005. Waste management and energy savings: benefits by the numbers. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- Chowdhury, S., Mishra, M., Suganya, O., 2015. The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview. *Ain Shams Engineering Journal* 6, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2014.11.005>
- Circulaire du 21 octobre 1981 RELATIVE AU SERVICE D'ELIMINATION DES DECHETS DES MENAGES ET AU MODELE DE CONTRAT POUR LA COLLECTE ET L'EVACUATION DES ORDURES MENAGERES, n.d.
- Collins, F., Sanjayan, J.G., 2001. Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. *Cement and Concrete Composites* 23, 345–352. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00003-8)
- Collins, F., Sanjayan, J.G., 1998. Early age strength and workability of slag pastes activated by NaOH and Na₂CO₃. *Cement and Concrete Research* 28, 655–664.
- Collins, F.G., Sanjayan, J.G., 1999. Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete. *Cement and concrete research* 29, 455–458. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00236-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00236-1)
- Conseil de l'union européenne, n.d. Directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., De La Torre, A.G., Aranda, M.A.G., Palomo, A., 2007a. An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and concrete research* 37, 671–679. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.013>
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2007b. Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio: Part I: FTIR study. *Microporous and mesoporous materials* 106, 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>
- Criado, M., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2005. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel* 84, 2048–2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>
- Cruz, N.C., Silva, F.C., Tarelho, L.A.C., Rodrigues, S.M., 2019. Critical review of key variables affecting potential recycling applications of ash produced at large-scale biomass combustion plants. *Resources, Conservation and Recycling* 150, 104427. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104427>
- Cyr, M., Tagnit-Hamou, A., 2001. Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials. *Mat. Struct.* 34, 342–350. <https://doi.org/10.1007/BF02486485>
- Davidovits, J., 2005. Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, in: *Proceedings of the World Congress Geopolymer*. Saint Quentin, France, pp. 9–15.
- Davidovits, J., 1978. Property of geopolymer cements. Geopolymer institute 2100.
- Décret n° 2014-1577 du 23 décembre 2014 relatif à la signalétique commune des produits recyclables qui relèvent d'une consigne de tri, 2014. , 2014-1577.
- Décret n° 2016-288 du 10 mars 2016 portant diverses dispositions d'adaptation et de simplification dans le domaine de la prévention et de la gestion des déchets, 2016. , 2016-288.
- Décret n° 2016-379 du 30 mars 2016 relatif aux modalités de mise en œuvre de la limitation des sacs en matières plastiques à usage unique, 2016. , 2016-379.
- Décret n° 2016-811 du 17 juin 2016 relatif au plan régional de prévention et de gestion des déchets, 2016. , 2016-811.

- Décret n° 2021-950 du 16 juillet 2021 relatif au tri des déchets de papier, de métal, de plastique, de verre, de textiles, de bois, de fraction minérale et de plâtre, 2021. , 2021-950.
- Décret n°92-377 du 1 avril 1992 portant application pour les déchets résultant de l'abandon des emballages de la loi n° 75-633 du 15 juillet 1975 modifiée relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux - Légifrance, n.d.
- Décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets., 2002. , 2002-540.
- Décret no 96-1008 du 18 novembre 1996 relatif aux plans d'élimination des déchets ménagers et assimilés, 1996. , 96-1008.
- Defáveri, K., dos Santos, L.F., Franco de Carvalho, J.M., Peixoto, R.A.F., Brigolini, G.J., 2019. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. *Construction and Building Materials* 220, 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.181>
- Déportes, I., Benoit-Guyod, J.-L., Zmirou, D., 1995. Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *Science of The Total Environment* 172, 197–222. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04808-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04808-1)
- Díaz, E.I., Allouche, E.N., 2010. Recycling of fly ash into geopolymer concrete: creation of a database, in: 2010 IEEE Green Technologies Conference. IEEE, pp. 1–7.
- Díaz, E.I., Allouche, E.N., Eklund, S., 2010. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* 89, 992–996. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.012>
- Díaz-Loya, E.I., Allouche, E.N., Vaidya, S., 2011. Mechanical properties of fly-ash-based geopolymer concrete. *ACI materials journal* 108, 300.
- Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., 2010. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites* 32, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., Van Deventer, J.S., 2007a. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science* 42, 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Duxson, P., Provis, J.L., 2008. Designing precursors for geopolymer cements. *Journal of the american ceramic society* 91, 3864–3869. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S., 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., 2007b. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete.' *Cement and Concrete Research* 37, 1590–1597. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>
- Escalante-García, J.I., Fuentes, A.F., Gorokhovskiy, A., Fraire-Luna, P.E., Mendoza-Suarez, G., 2003. Hydration products and reactivity of blast-furnace slag activated by various alkalis. *Journal of the American Ceramic Society* 86, 2148–2153. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03623.x>
- Esteves, T.C., Rajamma, R., Soares, D., Silva, A.S., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A., 2012. Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. *Construction and Building Materials* 26, 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.075>
- Eurostat, 2024. Waste generated by households by year and waste category.
- Faris, M.A., Abdullah, M.M.A., Sandu, A.V., Ismail, K.N., Moga, L.M., Neculai, O., Muniandy, R., 2017. Assessment of alkali activated geopolymer binders as an alternative of portland cement. *Mater. Plast* 54, 145–154.

- Ferdan, T., Pavlas, M., Nevrlý, V., Šomplák, R., Stehlík, P., 2018. Greenhouse gas emissions from thermal treatment of non-recyclable municipal waste. *Front. Chem. Sci. Eng.* 12, 815–831. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1761-4>
- Ferdous, M.W., Kayali, O., Khennane, A., 2013. A detailed procedure of mix design for fly ash based geopolymer concrete, in: *Proceedings of the Fourth Asia-Pacific Conference on FRP in Structures (APFIS 2013)*, Melbourne, Australia. pp. 11–13.
- Feret, R., 1939. Slags for the manufacture of cement. *Rev Mater. Constr. Tr publications*, 1–145.
- Fernández Jiménez, A.M., 2000. Cementos de escorias activadas alcalinamente: influencia de las variables y modelización del proceso. Universidad Autónoma de Madrid.
- Fernández-Jimenez, A., De La Torre, A.G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A.G., 2006. Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel* 85, 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014>
- Fernández-Jiménez, A., De La Torre, A.G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M.A.G., 2006a. Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction. *Fuel* 85, 1960–1969. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.006>
- Fernández-Jiménez, A., Monzó, M., Vicent, M., Barba, A., Palomo, A., 2008. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* 108, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.024>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2005a. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and mesoporous materials* 86, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.057>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2005b. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. *Cement and concrete research* 35, 1984–1992. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.003>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M., 2005. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and concrete research* 35, 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz, J., 2006b. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials* 91, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015>
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2001. Setting of alkali-activated slag cement. Influence of activator nature. *Advances in Cement Research* 13, 115–121. <https://doi.org/10.1680/adcr.2001.13.3.115>
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 1997. Alkali-activated slag cements: kinetic studies. *Cement and concrete research* 27, 359–368. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00040-9)
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Arteaga, A., 1998. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 52, 945–955. <https://doi.org/10.1023/A:1010172204297>
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sobrados, I., Sanz, J., 2003. Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: influence of the type of alkaline activator. *Journal of the American Ceramic Society* 86, 1389–1394. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x>
- Ferraz, E., Andrejkovičová, S., Hajjaji, W., Velosa, A.L., Silva, A.S., Rocha, F., 2015. Pozzolanic activity of metakaolins by the French Standard of the modified Chapelle

- Test: A direct methodology. *Acta Geodyn. Geomater* 12, 289–298. <https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0026>
- Firdous, R., Stephan, D., 2019. Effect of silica modulus on the geopolymerization activity of natural pozzolans. *Construction and Building Materials* 219, 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.161>
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. Chapter 2. *Climate Change 2007. The Physical Science Basis*.
- Gao, N., Li, A., Quan, C., Du, L., Duan, Y., 2013. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 100, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.009>
- Gao, X., Yu, Q., Yu, R., Brouwers, H.J.H., Shui, Z.H., 2014. Investigation on the effect of slag and limestone powder addition in alkali activated metakaolin. *NTCC2014 Proceedings of the International Conference of Non-Traditional Cement and Concrete*, 21–26.
- Garcia, M. d. L., Sousa-Coutinho, J., 2013. Strength and durability of cement with forest waste bottom ash. *Construction and Building Materials* 41, 897–910. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.081>
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., 2015. 2 - An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P. (Eds.), *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 19–47. <https://doi.org/10.1533/9781782422884.1.19>
- García-Gil, J.C., Ceppi, S.B., Velasco, M.I., Polo, A., Senesi, N., 2004. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma* 121, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.11.004>
- Gartner, E.M., 2004. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue 34, 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>
- Glukhovskiy, V.D., 1994. Ancient, modern and future concretes, in: *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*. Kiev, Ukraine, pp. 1–9.
- Gómez-Barea, A., Vilches, L.F., Leiva, C., Campoy, M., Fernández-Pereira, C., 2009. Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification. *Chemical Engineering Journal* 146, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.039>
- Gotti, E., Oleson, J.P., Bottalico, L., Brandon, C., Cucitore, R., Hohlfelder, R.L., 2008. A Comparison of the Chemical and Engineering Characteristics of Ancient Roman Hydraulic Concrete with a Modern Reproduction of Vitruvian Hydraulic Concrete*. *Archaeometry* 50, 576–590. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00371.x>
- Grammelis, P., Basinas, P., Malliopoulou, A., Sakellariopoulos, G., 2009. Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels. *Fuel* 88, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.002>
- Granizo Fernández, M.L., 1998. Activación alcalina de metacaolín: desarrollo de nuevos materiales cementantes.
- Grau, F., Choo, H., Hu, J.W., Jung, J., 2015. Engineering Behavior and Characteristics of Wood Ash and Sugarcane Bagasse Ash. *Materials* 8, 6962–6977. <https://doi.org/10.3390/ma8105353>
- Guetteche, M.N., Houari, H., 2001. caracterisation et activation des laitiers de haut fourneau d’el hadjar par le clinker. *Sciences & Technology. A, exactes sciences* 131–135.

- Gundupalli, S.P., Hait, S., Thakur, A., 2017. A review on automated sorting of source-separated municipal solid waste for recycling. *Waste Management, Special Thematic Issue: Urban Mining and Circular Economy* 60, 56–74. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.015>
- Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N., 2011. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production* 19, 1229–1238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>
- Haha, M.B., Le Saout, G., Winnefeld, F., Lothenbach, B., 2011. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and Concrete Research* 41, 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.016>
- Hargreaves, J.C., Adl, M.S., Warman, P.R., 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.004>
- He, X.-T., Logan, T.J., Traina, S.J., 1995. Physical and Chemical Characteristics of Selected U.S. Municipal Solid Waste Composts. *Journal of Environmental Quality* 24, 543–552. <https://doi.org/10.2134/jeq1995.00472425002400030022x>
- He, Z., Zhu, X., Wang, J., Mu, M., Wang, Y., 2019. Comparison of CO₂ emissions from OPC and recycled cement production. *Construction and Building Materials* 211, 965–973. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.289>
- Hernando, S., Lobo, M.C., Polo, A., 1989. Effect of the application of a municipal refuse compost on the physical and chemical properties of a soil. *Science of The Total Environment, Advances in Humic Substances Research* 81–82, 589–596. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90167-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90167-8)
- Hoornweg, D., Bhada-Tata, P., 2012. What a waste: a global review of solid waste management.
- Hu, S., Ma, X., Lin, Y., Yu, Z., Fang, S., 2015. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste. *Energy Conversion and Management* 99, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.026>
- Huanhai, Z., Xuequan, W., Zhongzi, X., Mingshu, T., 1993. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* 23, 1253–1258. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90062-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90062-E)
- IPCC-Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014. *Climate Change – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>
- Iqbal, A., Liu, X., Chen, G.-H., 2020. Municipal solid waste: Review of best practices in application of life cycle assessment and sustainable management techniques. *Science of The Total Environment* 729, 138622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138622>
- Islam, A., Alengaram, U.J., Jumaat, M.Z., Bashar, I.I., Kabir, S.M.A., 2015. Engineering properties and carbon footprint of ground granulated blast-furnace slag-palm oil fuel ash-based structural geopolymer concrete. *Construction and Building Materials* 101, 503–521. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.026>
- Ismail, I., Bernal, S.A., Provis, J.L., San Nicolas, R., Hamdan, S., Van Deventer, J.S.J., 2014. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites* 45, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>
- Izquierdo, M., Querol, X., Davidovits, J., Antenucci, D., Nugteren, H., Fernández-Pereira, C., 2009. Coal fly ash-slag-based geopolymers: Microstructure and metal leaching. *Journal of Hazardous Materials* 166, 561–566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.063>

- Jacquemot, F., 2014. Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton (These de doctorat). Lille 1.
- Jimenez, E.I., Garcia, V.P., Espino, M., Moreno, J.H., 1993. City refuse compost as a phosphorus source to overcome the P-fixation capacity of sesquioxide-rich soils. *Plant and Soil* 148, 115–127.
- Joseph, A.M., Alderete, N.M., Villagran Zaccardi, Y., De Belie, N., 2018. Comparison of reactivity tests on Pozzolanic materials, in: *International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2018 (ISIEM-2018)*.
- Jouhara, H., Czajczyńska, D., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Anguilano, L., Reynolds, A.J., Spencer, N., 2017. Municipal waste management systems for domestic use. *Energy* 139, 485–506. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.162>
- Kabir, S.M.A., Alengaram, U.J., Jumaat, M.Z., Yusoff, S., Sharmin, A., Bashar, I.I., 2017. Performance evaluation and some durability characteristics of environmental friendly palm oil clinker based geopolymer concrete. *Journal of Cleaner Production* 161, 477–492. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.002>
- Kamath, M., Prashant, S., Kumar, M., 2021. Micro-characterisation of alkali activated paste with fly ash-GGBS-metakaolin binder system with ambient setting characteristics. *Construction and Building Materials* 277, 122323. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122323>
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., Woerden, F.V., 2018. *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. World Bank Publications.
- Keyte, L., 2008. What's wrong with Tarong?: the importance of coal fly ash glass chemistry in inorganic polymer synthesis.
- Keyte, L.M., 2009. Fly ash glass chemistry and inorganic polymer cements, in: *Geopolymers*. Elsevier, pp. 15–36.
- Khelfa, A., 2009. Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique (phdthesis). Université Paul Verlaine - Metz.
- Kirchner, J., Schubert, G., 1997. Comminution of scrap and metals by shredders, in: *Preprints XX Int. Mineral Processing Congress. Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- Und Umwelttechnik, Aachen, Germany*. pp. 37–47.
- Koloušek, D., Brus, J., Urbanova, M., Andertova, J., Hulinsky, V., Vorel, J., 2007. Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, 9267–9275. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1910-5>
- Krausova Rambure, K., 2013. Vers de nouvelles matrices minérales pour l'immobilisation et la valorisation des déchets ultimes de l'incinération des déchets ménagers (Thèse de doctorat, Université). Paris Est.
- Krizan, D., Zivanovic, B., 2002. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. *Cement and concrete research* 32, 1181–1188.
- Kuehl, H., 1908. Slag cement and process of making the same. Google Patents.
- Kumar, A., Samadder, S.R., 2017. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. *Waste Management* 69, 407–422. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.046>
- Lai, Z., Ma, X., Tang, Y., Lin, H., 2011. A study on municipal solid waste (MSW) combustion in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmosphere from the perspective of TGA. *Energy* 36, 819–824. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.033>
- Lee, W.K.W., Van Deventer, J.S.J., 2002. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research* 32, 577–584. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00724-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00724-4)
- Legifrance, 2020. Article R541-8 - Code de l'environnement - Légifrance, NOR.

- Légifrance, 2014. Arrêté du 12 décembre 2014 relatif aux conditions d'admission des déchets inertes dans les installations relevant des rubriques 2515, 2516, 2517 et dans les installations de stockage de déchets inertes relevant de la rubrique 2760 de la nomenclature des installations classées.
- Leonard, B., 2003. Solid Waste Management and Greenhouse Gases: A Life-Cycle Assessment of Emissions and Sinks. DIANE Publishing.
- Lim, J.L.G., Raman, S.N., Lai, F.-C., Zain, M.F.Mohd., Hamid, R., 2018. Synthesis of nano cementitious additives from agricultural wastes for the production of sustainable concrete. *Journal of Cleaner Production* 171, 1150–1160. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.143>
- Lin, K.L., Lin, D.F., 2006. Hydration characteristics of municipal solid waste incinerator bottom ash slag as a pozzolanic material for use in cement. *Cement and Concrete Composites* 28, 817–823. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.03.003>
- Lloyd, R.R., Provis, J.L., Smeaton, K.J., Van Deventer, J.S., 2009. Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion. *Microporous and Mesoporous Materials* 126, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.016>
- Lloyd, R.R., Provis, J.L., Van Deventer, J.S., 2010. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. *Cement and Concrete Research* 40, 1386–1392. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.008>
- LOI n° 75-633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux, n.d.
- LOI n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement (1), 2009. , 2009-967.
- LOI n° 2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement (1), 2010. , 2010-788.
- LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (1) - Légifrance, n.d.
- LOI n° 2016-138 du 11 février 2016 relative à la lutte contre le gaspillage alimentaire (1), 2016. , 2016-138.
- LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire - Dossiers législatifs - Légifrance, n.d.
- LOI n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire (1), 2020. , 2020-105.
- LOI no 92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement (1), 1992. , 92-646.
- Lothenbach, B., Gruskovnjak, A., 2007. Hydration of alkali-activated slag: thermodynamic modelling. *Advances in cement research* 19, 81–92. <https://doi.org/10.1680/adcr.2007.19.2.81>
- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., Illikainen, M., 2018. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research* 103, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>
- Ma, Y., Ye, G., Hu, J., 2017. Micro-mechanical properties of alkali-activated fly ash evaluated by nanoindentation. *Construction and Building Materials* 147, 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.176>
- Maddalena, R., Roberts, J.J., Hamilton, A., 2018. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production* 186, 933–942. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>

- Malolepszy, J., 1986. Activation of synthetic melitite slags by alkalis. *VIH Intem. Congr. Chem. Cem.*(Rio de Janeiro) 4, 104–107.
- Mandal, A.K., Sinha, O.P., 2014. Review on Current Research Status on Bottom Ash: An Indian Prospective. *J. Inst. Eng. India Ser. A* 95, 277–297. <https://doi.org/10.1007/s40030-014-0100-0>
- Mark, J.E. (Ed.), 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>
- Mathivet, V., Jouin, J., Gharzouni, A., Sobrados, I., Celerier, H., Rossignol, S., Parlier, M., 2019. Acid-based geopolymers: Understanding of the structural evolutions during consolidation and after thermal treatments. *Journal of Non-Crystalline Solids* 512, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.025>
- Mechling, J.-M., Lecomte, A., Merriaux, K., 2003. Mesure de l'absorption d'eau des additions minérales des bétons par évaporométrie. *Mat. Struct.* 36, 32–39. <https://doi.org/10.1007/BF02481568>
- Mędala, M., 2005. Etudes des interactions entre les phases minérales constituant le ciment portland et des solutions salines concentrées (These de doctorat). Dijon.
- Méhu, J., 2000. Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques 204 p, n°99-0325/1A.
- Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Paliychuk, N., Heviuk, I., Horpynko, A., Yarema, O., Mykytyn, I., 2019. Effect of surface-modified fly ash on compressive strength of cement mortar. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.016>
- Mkhabela, M.S., Warman, P.R., 2005. The influence of municipal solid waste compost on yield, soil phosphorus availability and uptake by two vegetable crops grown in a Pugwash sandy loam soil in Nova Scotia. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 106, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2004.07.014>
- Modolo, R.C.E., Ferreira, V.M., Tarelho, L.A., Labrincha, J.A., Senff, L., Silva, L., 2013. Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion. *Construction and Building Materials* 45, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.093>
- Monnin, C., Dubois, M., 2005. Thermodynamics of the LiOH + H₂O System. *J. Chem. Eng. Data* 50, 1109–1113. <https://doi.org/10.1021/je0495482>
- Myers, R.J., Bernal, S.A., San Nicolas, R., Provis, J.L., 2013. Generalized structural description of calcium–sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. *Langmuir* 29, 5294–5306. <https://doi.org/10.1021/la4000473>
- Naqi, A., Delsaute, B., Königsberger, M., Staquet, S., 2023. Effect of Solution-to-Binder Ratio and Alkalinity on Setting and Early-Age Properties of Alkali-Activated Slag-Fly Ash Binders. *Materials* 16, 373. <https://doi.org/10.3390/ma16010373>
- Ndahirwa, D., 2023. Valorization of different biomass ashes and sunflower particles in bio-based building materials : relation composition-structure-properties (These de doctorat). Université de Rouen.
- Nevrlý, V., Šomplák, R., Putna, O., Pavlas, M., 2019. Location of mixed municipal waste treatment facilities: Cost of reducing greenhouse gas emissions. *Journal of Cleaner Production* 239, 118003. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118003>
- NF EN ISO 13137 [WWW Document], n.d. . Afnor EDITIONS. URL <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-13137/air-des-lieux-de-travail-pompes-pour-lechantillonnage-individuel-des-agents/fa166490/42540> (accessed 6.15.22).
- Nigri, G., 2018. Nouvelle élaboration d'un liant hydraulique. Université 8 mai 1945 de Guelma.
- Nzihou, A., Themelis, N.J., Kemiha, M., Benhamou, Y., 2012. Dioxin emissions from municipal solid waste incinerators (MSWIs) in France. *Waste Management* 32, 2273–2277. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.06.016>

- Obana, M., Levacher, D., Dhervilly, P., 2012. Durability properties of marine sediments stabilised by pozzolan and alkali-activated binders. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 16, 919–926. <https://doi.org/10.1080/19648189.2012.676414>
- Oh, J.E., Monteiro, P.J., Jun, S.S., Choi, S., Clark, S.M., 2010. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. *Cement and Concrete Research* 40, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.010>
- Ordonnance n° 2010-1579 du 17 décembre 2010 portant diverses dispositions d'adaptation au droit de l'Union européenne dans le domaine des déchets, n.d.
- Ozores-Hampton, M., Hanlon, E., Bryan, H., Schaffer, B., 1997. Cadmium, Copper, Lead, Nickel and Zinc Concentrations In Tomato and Squash Grown In MSW Compost-amended Calcareous Soil. *Compost Science & Utilization* 5, 40–45. <https://doi.org/10.1080/1065657X.1997.10701896>
- Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S., 2008. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials* 22, 1305–1314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015>
- Palacios, M., Puertas, F., 2006. Effect of carbonation on alkali-activated slag paste. *Journal of the American Ceramic Society* 89, 3211–3221. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01214.x>
- Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T., 1999. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. *Cement and concrete research* 29, 1323–1329. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00243-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00243-9)
- Pardal, X., Brunet, F., Charpentier, T., Pochard, I., Nonat, A., 2012. ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. *Inorganic chemistry* 51, 1827–1836. <https://doi.org/10.1021/ic202124x>
- Patfoort, G., Wastiels, J., Bruggeman, P., Stuyck, L., 1989. Mineral polymer matrix composites, in: *Brittle Matrix Composites*. Elsevier, pp. 587–592.
- Pickering, S.U., 1893. LXI.—The hydrates of sodium, potassium, and lithium hydroxides. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 63, 890–909.
- Pinamonti, F., Nicolini, G., Dalpiaz, A., Stringari, G., Zorzi, G., 1999. Compost use in viticulture: Effect on heavy metal levels in soil and plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30, 1531–1549. <https://doi.org/10.1080/00103629909370305>
- Pour, N., Webley, P.A., Cook, P.J., 2018. Potential for using municipal solid waste as a resource for bioenergy with carbon capture and storage (BECCS). *International Journal of Greenhouse Gas Control* 68, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.11.007>
- Provis, J.L., 2009. Activating solution chemistry for geopolymers, in: *Geopolymers*. Elsevier, pp. 50–71.
- Provis, J.L., Jannie, S.J., 2014. Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM; Provis, Van Deventer, J., Eds. Springer: Dordrecht, The Netherlands.
- Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., 2005. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. *Chem. Mater.* 17, 3075–3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>
- Provis, J.L., Van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling. *Chemical Engineering Science* 62, 2318–2329. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.028>
- Puertas, F., Martínez-Ramírez, S., Alonso, S., Vázquez, T., 2000. Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behaviour and hydration products. *Cement and Concrete Research* 30, 1625–1632. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00298-2)

- Puertas, F., Palacios, M., Manzano, H., Dolado, J.S., Rico, A., Rodríguez, J., 2011. A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2043–2056. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>
- Puligilla, S., Mondal, P., 2013. Role of slag in microstructural development and hardening of fly ash-slag geopolymer. *Cement and concrete Research* 43, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.004>
- Purdon, A.O., 1940. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry* 59, 191–202.
- Quarcioni, V.A., Chotoli, F.F., Coelho, A.C.V., Cincotto, M.A., 2015. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. *Rev. IBRACON Estrut. Mater.* 8, 1–7. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000100002>
- Quass, U., Fermann, M., Bröker, G., 2004. The European Dioxin Air Emission Inventory Project—Final Results. *Chemosphere, Dioxins in the Air* 54, 1319–1327. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00251-0)
- Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A., 2007. Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta: an international earth science journal* 5, 49–58. <https://doi.org/10.1344/105.000000309>
- Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A., Allen, G.C., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., 2009. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of hazardous materials* 172, 1049–1060.
- Rajamma, R., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., 2012. Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends. *Fuel* 98, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.006>
- Rajaokarivony-Andriambololona, Z., Thomassin, J.H., Baillif, P., Touray, J.C., 1990. Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0.1 N) at 40 C: structure, composition and origin of the hydrated layer. *Journal of materials science* 25, 2399–2410. <https://doi.org/10.1007/BF00638034>
- Ramos, T., Matos, A.M., Sousa-Coutinho, J., 2013. Mortar with wood waste ash: Mechanical strength carbonation resistance and ASR expansion. *Construction and Building Materials* 49, 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.026>
- Rashad, A.M., 2013. Properties of alkali-activated fly ash concrete blended with slag. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* 10, 57–64.
- Rees, C.A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S., 2007. Attenuated total reflectance fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging. *Langmuir* 23, 8170–8179. <https://doi.org/10.1021/la700713g>
- Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C., Frizon, F., 2009. Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid state chemistry* 182, 3320–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.024>
- Richard, T.L., Woodbury, P.B., 1992. The impact of separation on heavy metal contaminants in municipal solid waste composts. *Biomass and Bioenergy, Aerobic Composting and Compost Utilization* 3, 195–211. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(92\)90026-M](https://doi.org/10.1016/0961-9534(92)90026-M)
- Richardson, I.G., 2004. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue 34, 1733–1777. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.034>

- Richardson, I.G., 1999. The nature of CSH in hardened cements. *cement and concrete research* 29, 1131–1147. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00168-4)
- Richardson, I.G., Brough, A.R., Groves, G.W., Dobson, C.M., 1994. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cement and Concrete Research* 24, 813–829. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90002-7)
- Richardson, I.G., Groves, G.W., 1992. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of materials science* 27, 6204–6212. <https://doi.org/10.1007/BF01133772>
- Richaud, R., Herod, A.A., Kandiyoti, R., 2004. Comparison of trace element contents in low-temperature and high-temperature ash from coals and biomass. *Fuel, East Meets West on Heavy Oil Technology Symposium* 83, 2001–2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.009>
- Rocher, P., 1992. *Mémento roches et minéraux industriels: Ponces et pouzzolanes*. Bureau de recherches géologiques et minières (France).
- Rodríguez, E.D., Bernal, S.A., Provis, J.L., Paya, J., Monzo, J.M., Borrachero, M.V., 2013. Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash binder. *Cement and Concrete Composites* 35, 1–11.
- Rouseková, I., Bajza, A., Živica, V., 1997. Silica fume-basic blast furnace slag systems activated by an alkali silica fume activator. *Cement and concrete research* 27, 1825–1828. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00191-9)
- Rowles, M., O’connor, B., 2003. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of materials chemistry* 13, 1161–1165. <https://doi.org/DOIhttps://doi.org/10.1039/B212629J>
- Roy, A., Schilling, P.J., Eaton, H.C., Malone, P.G., Brabston, W.N., Wakeley, L.D., 1992. Activation of ground blast-furnace slag by alkali-metal and alkaline-Earth hydroxides. *Journal of the American Ceramic Society* 75, 3233–3240. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04416.x>
- Roy, D.M., 1999. Alkali-activated cements Opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research* 29, 249–254. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00093-3)
- Roy, D.M., Langton, C.A., 1989. Studies of ancient concrete as analogs of cementitious sealing materials for a repository in tuff (No. LA-11527-MS). Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States). <https://doi.org/10.2172/60684>
- Sakulich, A.R., Miller, S., Barsoum, M.W., 2010. Chemical and microstructural characterization of 20-month-old alkali-activated slag cements. *Journal of the American Ceramic Society* 93, 1741–1748.
- Saladi, N., Ashraf, W., 2020. Ground and Sieved Bio Ash versus Coal Fly Ash: Comparative Analysis of Pozzolanic Reactivity. *Journal of Materials in Civil Engineering* 32, 04020377. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003443](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003443)
- Saussaye, L., 2012. *Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification (Thèse de doctorat)*. Université de Caen.
- Schilling, P.J., Butler, L.G., Roy, A., Eaton, H.C., 1994. ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR of NaOH-activated blast-furnace slag. *Journal of the American Ceramic Society* 77, 2363–2368. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04606.x>
- Schneider, J., Cincotto, M.A., Panepucci, H., 2001. ²⁹Si and ²⁷Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. *Cement and Concrete Research* 31, 993–1001. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00530-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00530-0)

- Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2006. Long-term study of environmental levels of dioxins and furans in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Environment International* 32, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.09.002>
- Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., 2018. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press.
- SEDDR-Syndicat des entreprises de déconstruction, dépollution et recyclage, 2018. *Valorisation des matériaux par traitement à la chaux sur les installations de recyclage*.
- SETRA, 2011. *Guide méthodologique acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière*. Setra Edition Paris.
- Shafigh, P., Mahmud, H.B., Jumaat, M.Z., Zargar, M., 2014. Agricultural wastes as aggregate in concrete mixtures – A review. *Construction and Building Materials* 53, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.074>
- Shi, C., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., 2011. New Cements for the 21st Century: The Pursuit of an Alternative to Portland Cement. *Cement and Concrete Research - CEM CONCR RES* 41, 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>
- Shi, C., Roy, D., Krivenko, P., 2003. *Alkali-activated cements and concretes*. CRC press.
- Sigvardsen, N.M., Geiker, M.R., Ottosen, L.M., 2021. Reaction mechanisms of wood ash for use as a partial cement replacement. *Construction and Building Materials* 286, 122889. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122889>
- Silva, G.J.B., Santana, V.P., Wójcik, M., 2021. Investigation on mechanical and microstructural properties of alkali-activated materials made of wood biomass ash and glass powder. *Powder Technology* 377, 900–912. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.09.048>
- Skovgaard, M., Heddal, N., Villanueva, A., Andersen, F.M., Larsen, H., 2008. Municipal waste management and greenhouse gases. European Topic Centre (ETC)/Resource Waste Management (RWM) Working Paper 1.
- Song, S., Sohn, D., Jennings, H.M., Mason, T.O., 2000. Hydration of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. *Journal of materials science* 35, 249–257. <https://doi.org/10.1023/A:1004742027117>
- Soumaré, M., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2003. Characterisation of Malian and Belgian solid waste composts with respect to fertility and suitability for land application. *Waste Management* 23, 517–522. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00067-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00067-9)
- Steinhauser, G., 2008. Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production* 16, 833–841. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.04.005>
- Stengel, T., Heinz, D., Reger, J., 2009. Life cycle assessment of geopolymers concrete—what is the environmental benefit, in: *Proceeding of the 24th Biennial Conference of the Concrete Institute of Australia*,.
- Stevenson, M., Sagoe-Crentsil, K., 2005. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. *Journal of materials science* 40, 2023–2036. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1226-2>
- Teixeira, E.R., Camões, A., Branco, F.G., 2019. Valorisation of wood fly ash on concrete. *Resources, Conservation and Recycling* 145, 292–310. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.028>
- Tempest, B., Sanusi, O., Gergely, J., Ogunro, V., Weggel, D., 2009. Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete, in: *World of Coal Ash (WOCA) Conference*. pp. 1–17.
- Teo, W., Shirai, K., Lim, J.H., Jack, L.B., Nikbakht, E., 2022. Experimental Investigation on Ambient-Cured One-Part Alkali-Activated Binders Using Combined High-Calcium Fly Ash (HCFA) and Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS). *Materials (Basel)* 15, 1612. <https://doi.org/10.3390/ma15041612>

- Udoeyo, F.F., Inyang, H., Young, D.T., Oparadu, E.E., 2006. Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering* 18, 605–611. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2006\)18:4\(605\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:4(605))
- Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., Lukey, G.C., 2007. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. *Journal of hazardous materials* 139, 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044>
- Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S., Lukey, G.C., 2002. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89, 63–73. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00025-6)
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* 105, 19–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Verma, N., Kaur, M., Tripathi, A.K., 2020. Greenhouse Gas Emissions from Municipal Solid Waste Management Practice, in: Shukla, V., Kumar, N. (Eds.), *Environmental Concerns and Sustainable Development: Volume 2: Biodiversity, Soil and Waste Management*. Springer, Singapore, pp. 399–408. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6358-0_17
- Vitruvius, M.P., 1960. *The ten books on architecture*, translated by Morris Hicky Morgan.
- Wang, K.-S., Lin, K.-L., Huang, Z.-Q., 2001. Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement. *Cement and Concrete Research* 31, 97–103. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00423-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00423-3)
- Wang, S., 2008. Application of Solid Ash Based Catalysts in Heterogeneous Catalysis. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7055–7063. <https://doi.org/10.1021/es801312m>
- Wang, S.-D., Scrivener, K.L., 2003. ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* 33, 769–774. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01044-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01044-X)
- Wang, S.-D., Scrivener, K.L., 1995. Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research* 25, 561–571. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00045-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E)
- Wang, S.-D., Scrivener, K.L., Pratt, P.L., 1994. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Research* 24, 1033–1043. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90026-4)
- Wastiels, J., Wu, X., Faignet, S., Patfoort, G., 1994. Mineral polymer based on fly ash. *J Resour Manage Technol* 22, 135–141.
- Weizsacker, E.U. von, Hargroves, C., Smith, M.H., Desha, C., Stasinopoulos, P., 2009. *Factor Five: Transforming the Global Economy through 80% Improvements in Resource Productivity*. Routledge.
- Wilson, D.C., Rodic, L., Modak, P., Soos, R., Carpintero, A., Velis, K., Iyer, M., Simonett, O., 2015. *Global Waste Management Outlook [WWW Document]*. URL <http://web.unep.org/ourplanet/september-2015/unep-publications/global-waste-management-outlook> (accessed 6.29.21).
- Winnefeld, F., Leemann, A., Lucuk, M., Svoboda, P., Neuroth, M., 2010. Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials. *Construction and building materials* 24, 1086–1093. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.11.007>
- Wypych, G., 2022. *Handbook of Polymers*. Elsevier.
- Xu, G., Shi, X., 2018. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation and Recycling* 136, 95–109. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.010>

- Xu, H., Provis, J.L., Van Deventer, J.S., Krivenko, P.V., 2008. Characterization of aged slag concretes. *ACI Materials Journal* 105, 131.
- Xu, H., Van Deventer, J.S., 2003. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 216, 27–44. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00499-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00499-5)
- Yang, K.-H., Song, J.-K., 2009. Workability loss and compressive strength development of cementless mortars activated by combination of sodium silicate and sodium hydroxide. *Journal of materials in Civil Engineering* 21, 119–127. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:3\(119\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:3(119))
- Yang, K.-H., Song, J.-K., Ashour, A.F., Lee, E.-T., 2008. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate. *Construction and Building Materials* 22, 1981–1989.
- Yang, K.-H., Song, J.-K., Lee, K.-S., Ashour, A.F., 2009. Flow and Compressive Strength of Alkali-Activated Mortars.
- Zawrah, M.F., Farag, R.S., Kohail, M.H., 2018. Improvement of physical and mechanical properties of geopolymer through addition of zircon. *Materials Chemistry and Physics* 217, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.024>
- Zhang, B., MacKenzie, K.J., Brown, I.W., 2009. Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate. *Journal of materials science* 44, 4668–4676. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3715-1>
- Zhang, Y.J., Zhao, Y.L., Li, H.H., Xu, D.L., 2008. Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag. *Journal of materials science* 43, 7141–7147.
- Zheng, X., Ying, Z., Wang, B., Chen, C., 2018. Hydrogen and syngas production from municipal solid waste (MSW) gasification via reusing CO₂. *Applied Thermal Engineering* 144, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.08.058>
- Živica, V., 2006. Effectiveness of new silica fume alkali activator. *Cement and Concrete Composites* 28, 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.07.004>
- Živica, V., 2004. High effective silica fume alkali activator. *Bulletin of Materials Science* 27, 179–182. <https://doi.org/10.1007/BF02708502>

Ordures ménagères résiduelles (OMR) : modèle, mise en mouture et stabilisation/solidification

Résumé :

Des millions de tonnes de déchets sont traitées chaque année dans le monde entier. Il existe de grandes disparités dans les techniques de traitement des déchets en fonction du niveau de développement des pays. En France, une start-up angevine nommée Néolithe propose une nouvelle voie de traitement des déchets non dangereux non inertes, la fossilisation. Ce procédé est le suivant : broyage des déchets, mélange avec un liant hydraulique puis extrusion pour en faire des granulats appelés l'Anthropocite®. Les travaux de cette thèse concernent 3 axes : la préparation d'un modèle représentatif des ordures ménagères résiduelles (OMR), la valorisation de cendres en matrices liantes, et enfin la solidification du modèle OMR avec différents liants. La préparation du modèle représentatif des OMR, nécessite pour les fractions organiques un séchage et un broyage pouvant être adapté à la finesse de mouture souhaitée. Pour les plastiques il convient d'utiliser des broyeurs spécifiques. Des essais sur les cendres de biomasse ont été menés, ainsi que sur les cendres de sous foyer et les cendres volantes. Ces essais ont concerné l'utilisation de deux activateurs (NaOH et Na₂SiO₃) sur les deux types de cendres en variant le ratio eau sur liant (E/B) et le ratio activateur sur précurseur (A/P). Puis la conception d'un précurseur binaire avec un laitier a été entreprise. Les conditions idéales obtenues pour favoriser de bonnes résistances en compression sont un E/B de 0,4 et un A/P de 0,2 et un ratio P1/P3 de 1,50. Ces essais ont permis d'établir les liants activés retenus, le premier un laitier activé, et le deuxième un mélange binaire de cendres et de laitier. Les liants hydrauliques testés sont du ciment Portland, et le liant Ligam®. Les premiers essais ont permis d'établir les protocoles d'inclusion de déchets aux mortiers. Tous les liants accusent des retards de prise et de solidification lors d'inclusion de fermentescibles d'ordures résiduelles (FOR). Il est essentiel d'hydrater les déchets lors du mélange aux liants, chaque liant présentant un optimum d'ajout d'eau aux FOR différent. Il est retenu de ces essais qu'il est possible de solidifier le modèle représentatif des OMR avec des liants hydrauliques, mais aussi avec des liants activés par des alcalins. Les liants hydrauliques semblent les plus robustes face à la pollution que représente l'inclusion du modèle OMR aux mortiers. Ces travaux permettent d'établir une base de données, nécessaire à la poursuite des travaux de solidification / stabilisation des OMR.

Mots clefs: Ordures ménagères résiduelles, Solidification de déchets, activation alcalines, laitiers, cendres de biomasse volante et sous foyer

Abstract :

The waste treatment sector processes millions of tonnes of waste around the world every year. Waste treatment techniques vary greatly depending on the level of development of individual countries. In France, Néolithe, a start-up based in Angers, offers a new way of treating non-hazardous and non-inert waste: fossilisation. The process involves crushing the waste, mixing it with a hydraulic binder and then extruding it in the form of Anthropocite® aggregates. The work in this thesis focuses on 3 areas: the preparation of a representative model of household waste, the use of ash as a binder matrix, and finally the solidification of the household waste model with different binders. Preparing a model representative of household waste involves drying the organic fractions, and shredding can be adapted to the desired fineness of shredding. Specific shredders must be used for plastics. Tests on biomass ash were carried out on bottom ash and fly ash. These trials involved using two activators (NaOH and Na₂SiO₃) on the two types of ash, varying the W/B ratio and the A/P ratio. The design of a binary precursor with a slag was then undertaken. The ideal conditions obtained to promote good mechanical strength were a W/B of 0.4, an A/P of 0.2 and a P1/P3 ratio of 1.50. These tests established the activated binders selected, the first being activated slag and the second a binary mixture of ash and slag. The hydraulic binders tested were Portland cement and Ligam® binder. The initial trials established protocols to incorporate waste materials into the mortars. All the binders experienced delays in setting and solidification when organic fractions of FOR were included. It is essential to hydrate the waste when mixing with the binders, as each binder has a different optimum to add water to the FOR. The results of these tests show that it is possible to solidify the representative RDF model with hydraulic binders as well as alkali-activated binders. Hydraulic binders appear to be the most robust against the pollution represented by the inclusion of the OMR model in mortars. This work has made it possible to establish a database, which is necessary for further work on the solidification/stabilisation of OMR.

Key words: Municipal solid waste, waste solidification, alkaline activation, slag, biomass fly ash and bottom ash.