UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

École doctorale Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique

Thèse

Docteur de l'Université de Lorraine

Mention : « sciences des matériaux »

Par : Hichem KROUR

Recyclage du ciment dans le ciment : incorporation des déchets de construction et de démolition dans le cru cimentier

Thèse soutenue publiquement le 12 janvier 2021 à Nancy devant le jury suivant :

Rapporteurs

Agnès SMITH	Professeur des universités – Université de Limoges **(présidente du jury)**
David BULTEEL	Professeur des universités – Institut Mines Télécom Lille Douai

Examinateurs

Cécile DILIBERTO	Maître de conférences (HDR) – Université de Lorraine
Sandrine GAUFFINET	Professeur des universités – Université de Bourgogne **(empêchée)**
Laurent IZORET	Docteur – ATILH
André LECOMTE	Professeur des universités – Université de Lorraine **(directeur de thèse)**
Romain TRAUCHESSEC	Maître de conférences – Université de Lorraine **(co-directeur de thèse)**

Invité

Yvan Pierre JACOB	Ingénieur R&D – VICAT

Institut Jean Lamour (IJL), équipe « Matériaux pour le Génie Civil »
IUT Nancy-Brabois Le Montet - rue du Doyen Urion 54601 Villers-lès-Nancy

Remerciements

Je tiens à entamer ce manuscrit par ces quelques mots de remerciements, surement insuffisants, envers mes directeurs de thèse, André Lecomte et Romain Trauchessec. Leur encadrement, leurs conseils et leur disponibilité en toutes circonstances, sont sans doute la raison principale de l'achèvement de ce travail. Merci à eux pour ces trois années que j'ai passées dans un cadre très agréable rempli de bonne humeur. Mes remerciements s'adressent aussi à Cécile Diliberto, maître de conférences à l'université de Lorraine, pour ses conseils et son aide apportés lors de ce parcours.

Je remercie madame Agnès Smith et monsieur David Bulteel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également madame Sandrine Gauffinet professeur à l'université de Bourgogne et monsieur Laurent Izoret, directeur délégué à L'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques, d'avoir accepté de faire partie du jury comme examinateurs. Madame Gauffinet a été empêchée d'assister à la soutenance de la thèse à cause des conditions climatiques défavorables ce jour-là. Enfin, je remercie monsieur Yvan Pierre Jacob du groupe cimentier VICAT d'avoir assisté à la soutenance en qualité de membre invité.

Je remercie également les personnels des centres de compétences de l'Institut Jean Lamour. Un grand merci à Sébastien Diliberto et Ghouti Medjahedi du CC X-Gamma pour la grande aide apportée en analyse des échantillons par diffraction/fluorescence des rayons-X. J'exprime aussi ma gratitude envers Hiba Kebbara ingénieure au service TTO, Jaafar Ghanbaja et Mélanie Émo du CC 3M de l'IJL pour la précieuse aide apportée afin de préparer et analyser les échantillons de lames minces aux microscopes électroniques à transmission. Enfin, je remercie Lionel Aranda de l'équipe 206 du même institut pour son aide sur les analyses thermogravimétriques effectuées.

Un grand merci à Laury Barnes-Davin, Breffni Bolze et Arnaud Delhay du groupe cimentier VICAT pour le partage de leurs connaissances sur l'univers industriel du ciment et des innombrables visites effectuées dans leurs locaux et installations. Merci à eux, également, pour les ciments, clinkers et crus industriels fournis lors de cette étude.

Merci aussi aux partenaires du projet SeRaMCo pour le partage de leurs connaissances et l'accueil réservé à chaque réunion et/ou visite dans le cadre du même projet.

Je remercie tous les enseignants-chercheurs, les doctorants et les personnels techniques et administratifs de l'équipe « matériaux pour le génie civil » ainsi que ceux du département « génie civil » de l'IUT de Nancy-Brabois, pour le cadre chaleureux et l'aide, quelle qu'elle soit, apportés lors de mon parcours doctoral.

Enfin, je finirai par exprimer mes plus sincères remerciements à mes parents. Depuis l'autre rive de la Méditerranée, ils m'ont toujours soutenu, aussi bien financièrement que moralement, afin d'arriver là où je me tiens aujourd'hui.

Table des matières

Remerciements **5**

Table des matières **7**

Introduction générale **11**

Chapitre I : État de l'art **17**

1 Le ciment Portland 19
1.1 Chiffres clés 19
1.2 Production du ciment Portland 22
1.2.1 Cru cimentier 24
1.2.2 La clinkérisation 29
1.2.3 Constituants du clinker 32
1.2.4 La production du ciment 37
1.3 Facteurs déterminants du processus de clinkérisation 39
1.3.1 Influence des éléments mineurs sur le processus de clinkérisation 39
1.3.2 La finesse du cru et l'aptitude à la cuisson 40
2 Granulats recyclés 46
2.1 Chiffres clés 46
2.1.1 Déchets de construction et de démolition 46
2.1.2 Revalorisation des déchets de construction et de démolition 47
2.2 Production et propriétés des granulats recyclés 50
2.2.1 Les installations de traitement et de recyclage des DCD inertes 51
2.2.2 Propriétés des granulats recyclés 53
2.3 Valorisation des granulats recyclés dans le béton 60
2.3.1 Propriétés des bétons à l'état frais 60
2.3.2 Propriétés des bétons à l'état durci 62
2.4 Valorisation des granulats recyclés dans le ciment 64
2.4.1 Valorisation des granulats recyclés en addition minérale au ciment 64
2.4.2 Valorisation des granulats recyclés dans le cru cimentier 66
3 Conclusion et objectifs de la thèse 73

Chapitre II : Matériaux et méthodes **75**

1 Provenance et propriétés génériques des matières premières 77
1.1 Granulats recyclés 77

1.1.1 La plateforme « Tradecowall » en Wallonie (Belgique) 78
1.1.2 La plateforme « granulats VICAT » à Villeurbanne (France) 79
1.1.3 La plateforme « Agrégats du centre » à Nevers (France) 82
1.1.4 Déchets céramiques issus de travaux de rénovation 83
1.2 Matières premières classiques en cimenterie 84
1.2.1 Matières premières issues de la carrière de la cimenterie 84
1.2.2 Les correcteurs 85
1.3 Échantillonnage 87
1.4 Propriétés génériques 88
1.4.1 Analyse granulométrique 88
1.4.2 Teneur en eau et autres caractéristiques 89
2 Méthodes de caractérisation 92
2.1 Analyse chimique 92
2.2 Analyse minéralogique 93
2.3 Analyses thermiques 96
2.4 Analyse calorimétrique 98
2.5 Analyses microscopiques 99
2.5.1 Microscopie optique 99
2.5.2 Microscopie électronique à balayage 101
2.5.3 Microscopie électronique en transmission 102
2.6 Dosages et dissolutions sélectives 104
2.6.1 Dosage de la chaux libre 105
2.6.2 Résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique 105
2.6.3 Dissolution des silicates 106
2.6.4 Dissolution des aluminates 107
2.6.5 Calcimétrie 107
2.7 Essais sur mortiers 108
2.7.1 La résistance mécanique 108
2.7.2 Chaleur d'hydratation 110
2.7.3 Stabilité dimensionnelle 110
3 Méthode d'optimisation et protocoles des synthèses 112
3.1 Méthode d'optimisation 112
3.2 Préparation et cuisson du cru 117
4 Conclusion 120

Chapitre III : Caractérisation des granulats recyclés et taux d'incorporation dans le cru cimentier 121

1 Caractérisation des granulats recyclés 123
1.1 Composition chimique 123
1.2 Propriétés minéralogiques 128
1.3 Analyses thermiques 133

1.4 Dissolutions sélectives 138
1.5 Bilan de la caractérisation des granulats recyclés 141
2 Taux d'incorporation des granulats recyclés dans un cru cimentier 144
2.1 Impact de la variabilité de la composition chimique des DCD 144
2.2 Impact du type de clinker (paramètres du cru) 150
2.3 Impact de la composition des matières premières naturelles 153
2.3.1 Variation du rapport Calcaire/Marne 154
2.3.2 Matières premières naturelles différentes 156
3 Caractérisation des crus 158
3.1 Finesse des crus 158
3.2 Étude microscopique du résidu insoluble 160
3.2.1 Échantillon GM1-N (granulat mixte) 161
3.2.2 Échantillon CT (carrelage) 162
4 Bilan et recommandations 165
5 Conclusion 167

Chapitre IV : Impact de l'incorporation des DCD sur la clinkérisation 169

1 Mécanismes réactionnels du quartz, du feldspath potassique et des aluminosilicates au cours de la cuisson 171
1.1 Évolution de la minéralogie 171
1.1.1 Analyse minéralogique 171
1.1.2 Évolution de la chaux libre 176
1.1.3 Phases aluminates 177
1.2 Étude microscopique des mécanismes réactionnels 181
1.2.1 Réactivité du quartz 181
1.2.2 Réactivité des feldspaths potassiques 186
1.2.3 Cas des aluminosilicates dans les céramiques de construction 197
2 Synthèses des clinkers 203
2.1 Aptitude à la cuisson 203
2.2 Évolution de la composition minéralogique 206
2.3 Réactivité hydraulique des clinkers 217
2.4 Effet du taux d'incorporation 221
3 Conclusion 225

Chapitre V : Expérimentation à échelle industrielle de l'incorporation des DCD dans le cru cimentier 227

1 Déroulement des essais à échelle industrielle 229
1.1 Cimenterie « VICAT – Créchy » 229
1.1.1 Préparation du cru 230

1.1.2 Cuisson du cru 232
1.1.3 Élaboration du ciment 234
1.2 Essais « SeRaMCo » 236
1.2.1 Composition du cru et évolution de sa chimie 237
1.2.2 Clinkérisation des crus préparés en cimenterie 241
1.2.3 Élaboration des ciments « recyclés » 242
2 Caractérisation des clinkers et ciments 244
2.1 Caractérisation des clinkers industriels 244
2.1.1 Analyse chimique et minéralogique 245
2.1.2 Observations microscopiques 252
2.2 Caractérisation des ciments industriels 257
2.2.1 Caractérisation des ciments anhydres 257
2.2.2 Caractérisation des pâtes de ciment 261
2.2.3 Caractérisation sur mortiers 263
3 Conclusion 271

Conclusion générale et perspectives 273

Références Bibliographiques 281

Annexes 293

Annexe 1 : Composition des ciments selon la norme EN 197-1 295
Annexe 2 : Références des fiches PDF et ICSD utilisées pour l'analyse Rietveld ... 296
Annexe 3 : Protocoles des dosages chimiques et des dissolutions sélectives 297
Dosage de la chaux libre 297
Résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique (dissolution des carbonates, micas et pâte de ciment durci) 298
Résidu insoluble dans l'acide salicylique (dissolution des silicates et de la pâte de ciment durci) 298
Résidu insoluble dans l'hydroxyde de potassium et le saccharose (dissolution des aluminates) 299
Annexe 4 : Caractéristiques des crus contenant les granulats recyclés dont la composition est indiquée dans la littérature 300

Liste des illustrations 309

Liste des tableaux 315

Introduction générale

Contexte

Le secteur du Bâtiment et des Travaux Publics (BTP) génère des quantités considérables de déchets inertes (blocs de maçonnerie, béton, corps de chaussées, enrobés, etc.) [1]. Leur valorisation permet de préserver des ressources naturelles et d'éviter leur mise en décharge. Les granulats extraits de ces déchets sont majoritairement utilisés pour les travaux de voiries et de remblaiement car leur incorporation dans le béton se heurte à de multiples barrières (absorption d'eau des granulats, pollutions, normalisation, etc.) [2].

Ces dernières années, de nombreux travaux de recherche se sont intéressés à la réutilisation des déchets de construction et de démolition inertes (DCD) dans le béton. À titre d'exemple, le projet national français « Recybéton[1] » a engagé de vastes recherches sur le sujet [3]. Elles ont permis de mieux connaitre les propriétés des granulats et des bétons recyclés, de réaliser des ouvrages pilotes, de formuler des recommandations et, donc, de promouvoir la voie du réemploi des granulats de béton recyclé dans de nouveaux bétons. Ces travaux ont aussi pointé les obstacles, notamment celui d'incorporer les sables recyclés à des taux élevés dans un nouveau composite. La difficulté provient principalement de la teneur élevée en fines et de la forte absorption d'eau de ces matériaux, induite par la présence de la pâte de ciment durci. Le projet a toutefois montré qu'il était possible de valoriser cette fraction dans un autre matériau de construction, celui des crus cimentiers. Mais les travaux se sont limités aux essais en laboratoire et à un premier essai industriel.

La présente étude s'inscrit dans la continuité de ces recherches. Elle fait partie du projet européen Interreg-VB « SeRaMCo : Secondary Raw Materials for Concrete Precast Products (*Matières premières secondaires pour la production du béton préfabriqué*) »[2] dont le but est de produire des granulats recyclés et des ciments « recyclés » destinés à être utilisés pour la fabrication de divers bétons préfabriqués. Il regroupe onze partenaires (universités, industriels du BTP, etc.) venant de cinq pays européens (Allemagne, Belgique, France, Luxembourg et Pays-Bas). À la différence du projet « Recybéton », le projet SeRaMCo vise également la valorisation de déchets de construction et de démolition mixtes, pouvant contenir des proportions importantes de briques, de céramiques, etc.

Ce projet est structuré en trois parties (« *workpackages (WP)* ») (Figure 1). La première (WP T1) concerne le développement de procédés pour le traitement des déchets de construction et de démolition de toutes catégories (allant des bétons recyclés aux déchets mixtes) en vue d'améliorer la qualité des produits finaux (gravillons et sables recyclés). Dans la deuxième partie (WP T2), ces produits sont utilisés pour la formulation de béton ou de crus cimentiers (sujet du présent travail de recherche). Des ciments et des granulats recyclés ont alors été produits à échelle industrielle (WP T3), et utilisés pour

[1] https://www.pnrecybeton.fr/
[2] https://www.nweurope.eu/projects/project-search/seramco-secondary-raw-materials-for-concrete-precast-products/

trois projets pilotes (murs de soutènement, pavés, mobilier urbain) implantés dans trois régions différentes.

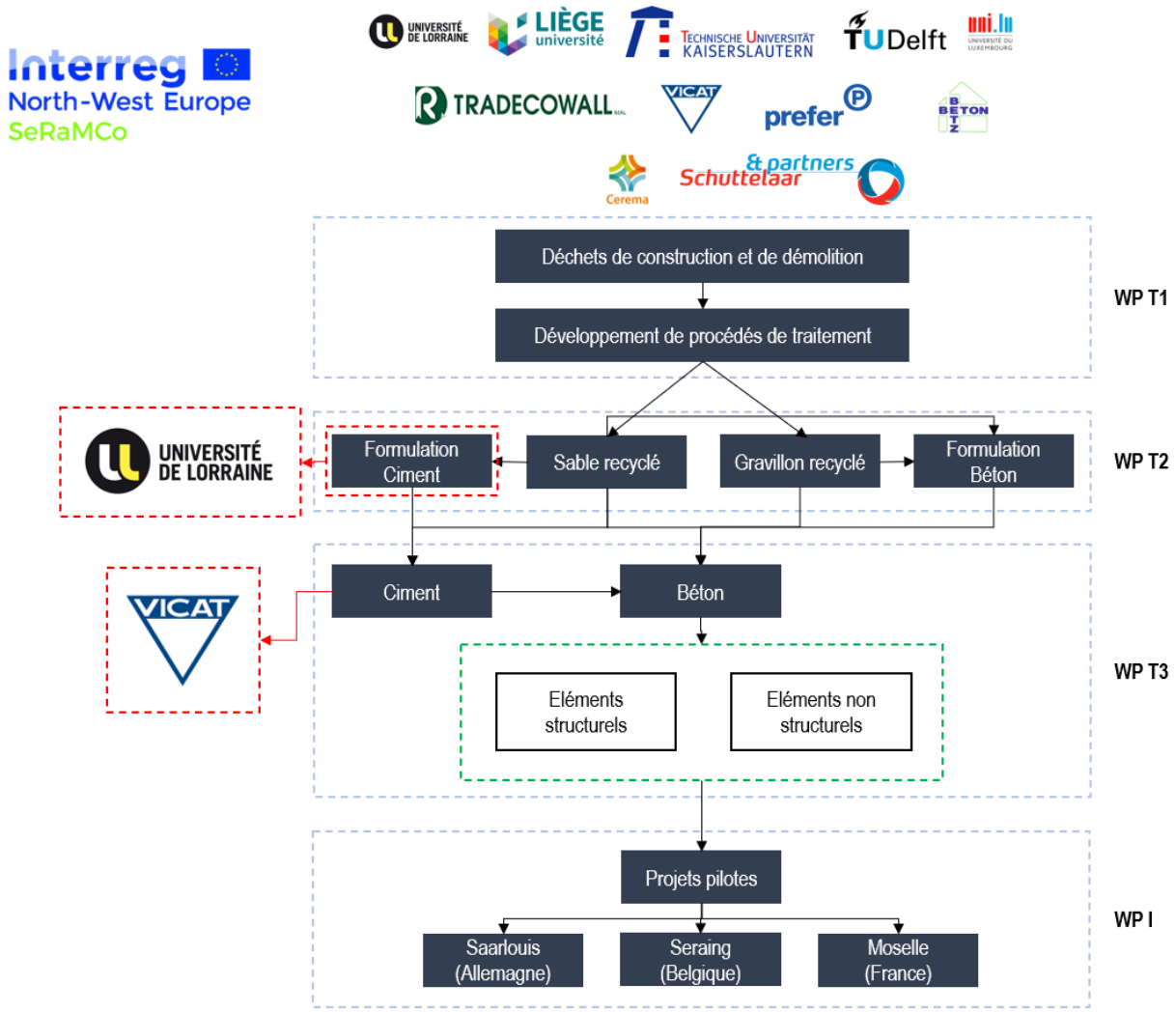


Figure 1. Organisation du projet européen SeRaMCo

Problématiques

Il a été montré que la valorisation des déchets de construction et de démolition dans le cru cimentier était une voie réalisable [3], mais que sa mise en œuvre n'était pas simple. La variabilité des granulats recyclés, inhérente à leur origine (déchets mixtes, contexte géologique des plateformes de recyclage, etc.), se traduit par des compositions chimiques et minéralogiques souvent très différentes. Toutefois, la connaissance de la chimie n'est pas une information suffisante pour définir, *a priori*, un taux d'incorporation idoine dans le cru cimentier. Plusieurs autres paramètres interviennent aussi, dont la nature des matières naturelles ou des additions d'origine, la minéralogie du ciment à

produire, etc. Par ailleurs, des études ont montré que les DCD contiennent souvent des taux importants de quartz et autres tectosilicates [4]–[6], minéraux qui peuvent altérer l'aptitude à la cuisson, et donc la qualité du clinker. Enfin, la qualité et la durabilité des ciments produits n'ont encore été que peu étudiées.

Objectifs de la recherche

Le projet SeRaMCo a permis d'aborder ces questions et de traiter trois problématiques dans le cadre de cette thèse de doctorat :

- La prise en compte de la variabilité des déchets de construction et de démolition et des matières premières dans la détermination de leur taux d'incorporation dans le cru cimentier ;
- L'étude de la réactivité des éléments (céramiques et granulats siliceux) présents dans les DCD lors de la cuisson ;
- L'évaluation de la qualité des clinkers et des ciments produits à échelle industrielle et incorporant des déchets de construction et de démolition.

Contenu du mémoire

Une étude bibliographique (chapitre I) a permis tout d'abord de rappeler et de détailler les spécificités du ciment Portland (processus de fabrication, composition, etc.) et celles des DCD (mode d'élaboration, propriétés physico-chimiques, etc.). Une expertise des études ayant déjà abordé l'utilisation des déchets de construction et de démolition dans le cru cimentier est également proposée.

La provenance et les caractéristiques générales des divers granulats recyclés et autres matériaux utilisés dans cette étude sont ensuite présentées (chapitre II). Les méthodes de caractérisation, de cuisson et d'optimisation des crus sont également définies.

La caractérisation chimique et minéralogique des DCD de l'étude, complétée par celle d'autres DCD décrits dans la littérature, a permis de calculer le taux maximum d'incorporation de ces matériaux dans un cru cimentier (chapitre III). Ces données ont aussi servi à analyser l'incidence de la variabilité des granulats recyclés, et de divers autres paramètres (type du ciment produit, minéralogie de la carrière, etc.) sur le taux d'incorporation. Plusieurs crus ont alors été préparés au laboratoire et leur finesse et minéralogie ont été caractérisées.

Le chapitre IV présente une étude rationnelle et détaillée de la réactivité de différents minéraux et composés pouvant être présents dans un cru incorporant des DCD, après clinkérisation en laboratoire. Ces investigations ont été menées à plusieurs températures et à l'aide de différentes méthodes de caractérisations (microscopie électronique, diffraction, etc.).

Le dernier chapitre (chapitre V) concerne la caractérisation des crus, clinkers et ciments préparés à échelle industrielle par le groupe cimentier français VICAT lors de deux essais en vraie grandeur réalisés en son usine de Créchy. Ces deux essais se distinguent par le taux d'incorporation et la nature des DCD utilisés. Ils ont permis une comparaison entre clinkers obtenus au laboratoire et en cimenterie. Les propriétés des ciments fabriqués avec ces clinkers et utilisés pour la confection d'éléments en béton pour le projet SeRaMCo ont aussi été évaluées.

Chapitre I : État de l’art

Ce chapitre présente une étude bibliographique permettant d’expliquer le contexte de cette étude et les problématiques traitées durant cette thèse. La première section concerne le ciment Portland, sa fabrication ainsi que le processus de clinkérisation. La deuxième section, quant à elle, présente la production des déchets de construction et de démolition en France et en Europe. Elle détaille aussi la variabilité de la composition de ces déchets ainsi que celle de leurs propriétés physiques et chimiques. Enfin, les voies de valorisations les plus usuelles de ces matériaux sont présentées.

Sommaire du chapitre

1 Le ciment Portland 19
1.1 Chiffres clés 19
1.2 Production du ciment Portland 22
1.2.1 Cru cimentier 24
1.2.2 La clinkérisation 29
1.2.3 Constituants du clinker 32
1.2.4 La production du ciment 37
1.3 Facteurs déterminants du processus de clinkérisation 39
1.3.1 Influence des éléments mineurs sur le processus de clinkérisation 39
1.3.2 La finesse du cru et l'aptitude à la cuisson 40

2 Granulats recyclés 46
2.1 Chiffres clés 46
2.1.1 Déchets de construction et de démolition 46
2.1.2 Revalorisation des déchets de construction et de démolition 47
2.2 Production et propriétés des granulats recyclés 50
2.2.1 Les installations de traitement et de recyclage des DCD inertes 51
2.2.2 Propriétés des granulats recyclés 53
2.3 Valorisation des granulats recyclés dans le béton 60
2.3.1 Propriétés des bétons à l'état frais 60
2.3.2 Propriétés des bétons à l'état durci 62
2.4 Valorisation des granulats recyclés dans le ciment 64
2.4.1 Valorisation des granulats recyclés en addition minérale au ciment 64
2.4.2 Valorisation des granulats recyclés dans le cru cimentier 66

3 Conclusion et objectifs de la thèse 73

1 Le ciment Portland

Cette première partie sur le ciment Portland présente tout d’abord quelques chiffres clés. Ensuite, les caractéristiques des matières premières utilisées, les paramètres industriels et le processus de fabrication du ciment Portland sont expliqués. Enfin, l’effet de la composition chimique et minéralogique du cru cimentier sur la qualité du clinker est discuté.

1.1 Chiffres clés

Le ciment Portland est une poudre qui, au contact de l’eau, a la capacité de lier des fragments solides pour former un corps intègre et rigide. Le nom « Portland » lui a été attribué par Joseph Aspdin en 1824 à travers un brevet déposé dans le bureau de brevets britanniques [7]. Mais la découverte du ciment artificiel est issue d’études faites quelques années auparavant par le français Louis Joseph Vicat sur les propriétés de liants obtenus par la cuisson de mélanges de calcaires et d’argiles [8].

Les premières cimenteries se limitaient à des fours « bouteilles » (compte tenu de leurs formes) avec des productions assez limitées. Au fil des années et avec les avancées technologiques, ces fours ont laissé place aux fours rotatifs [9]. De nos jours, les cimenteries peuvent avoir une envergure plus ou moins importante notamment en fonction des marchés locaux [10]. En Europe, des rendements de 3 000 à 5 000 t de clinker par jour et par cimenterie sont réalisés. Des rendements encore plus élevés, atteignant jusqu’à 10 000 t de clinker par jour, sont observés dans certaines cimenteries en Asie.

La demande en ciment pour le domaine de la construction (i. e. le béton) suit fortement l’évolution démographique (Tableau 1).

Tableau 1. Production annuelle de ciment en millions de tonnes dans les pays membres du G20 [11]

Pays	**2001**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
Chine	661	1388	1644	1882	2063	2137	2420	2480	2350	2410	2316
Inde	103	185	205	220	240	270	280	260	270	290	280
Union européenne	226	251	209	192	192	173	167	167	167	169	175
États-Unis	89	86	64	65	69	75	77	83	83	86	89
Brésil	39	52	52	59	63	69	70	72	72	60	54
Turquie	30	51	54	63	63	64	73	71	71	75	81
Russie	29	54	44	50	56	53	72	68	69	56	58
Indonésie	31	39	37	40	45	32	56	65	65	63	69

Corée du Sud	52	52	50	47	48	48	47	63	63	55	63
Japon	80	68	60	57	56	51	57	54	55	56	55
Arabie saoudite	20	37	38	43	48	50	57	55	55	61	63
Mexique	33	37	35	35	35	35	35	35	40	41	46
Allemagne	32	34	30	30	34	32	32	32	31	33	34
Italie	40	43	36	34	33	62	23	21	21	19	19
France	19	21	18	18	19	18	18	16	16	16	17
Afrique du Sud	8	13	12	11	11	14	15	14	14	14	14
Canada	12	14	11	12	12	13	12	13	13	12	13
Argentine	6	10	9	10	12	11	12	12	12	11	12
Royaume-Uni	12	11	8	8	9	8	9	9	10	9	9
Australie	7	9	9	8	9	9	9	9	9	9	10
Total	1528	2454	2625	2884	3117	3223	3539	3601	3486	3545	3476

Il peut être observé que la production de ciment a fortement augmenté de 2001 à 2008 (Figure 2). Cette évolution se poursuit jusqu'en 2014 dans certains pays (Arabie Saoudite, Brésil, Mexique et Turquie), alors qu'elle est en baisse depuis 2008 pour l'Union européenne.

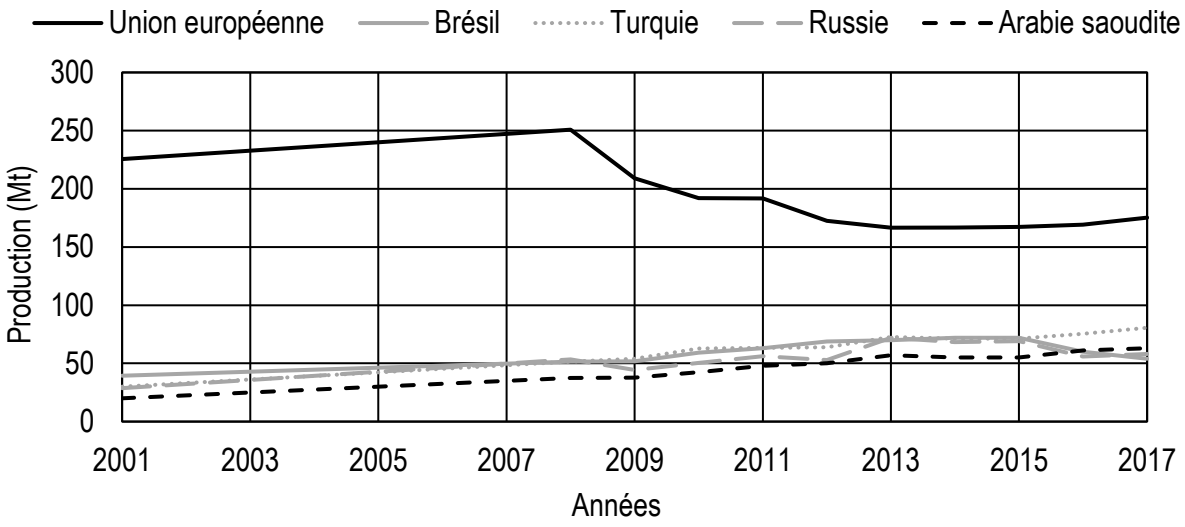


Figure 2. Comparaison de l'évolution de la production de ciments dans certains pays membres du G20 entre 2001 et 2017 (Cembureau)

À l'horizon 2050, la production mondiale annuelle pourrait atteindre 4 000 à 5 000 Mt (Figure 3) [12]. La production dépendra notamment de la demande dans les pays émergents et les pays en voie de développement.

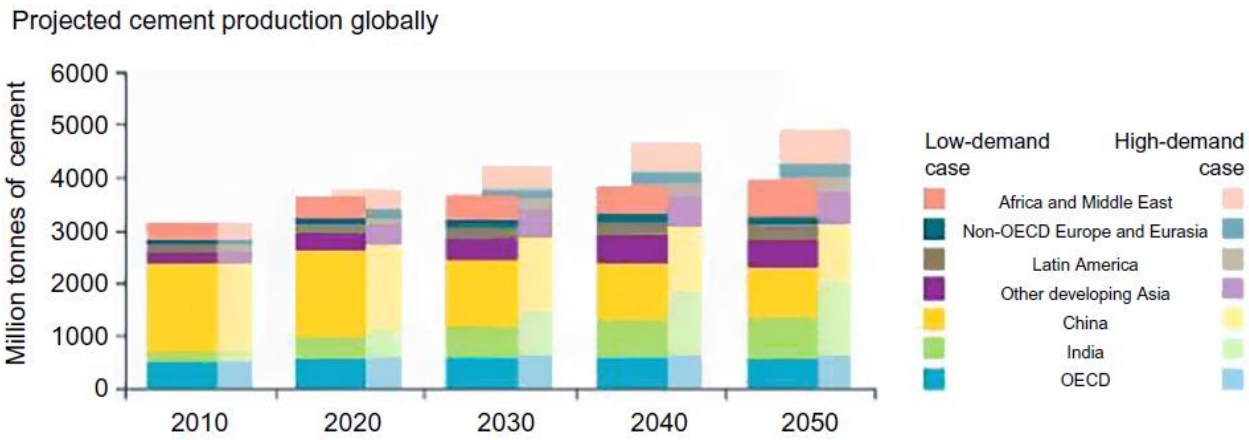


Figure 3. Estimation de la production mondiale de ciment dans la période allant de 2010 à 2050

Cette production très élevée conduit parallèlement à une consommation importante en ressources minérales naturelles (notamment argiles et calcaire) ainsi qu'en combustibles. Elle est aussi responsable d'une grande partie des émissions de gaz à effet de serre (environ 8% du total de CO_2 dégagé dans l'atmosphère) [13]. Le niveau de ces émissions suit, logiquement, le niveau de production du ciment Portland, mettant ainsi la Chine en tête des pays émetteurs de gaz à effet de serre pour la production de ciment, avec plus de 50% des émissions au niveau mondial (Figure 4).

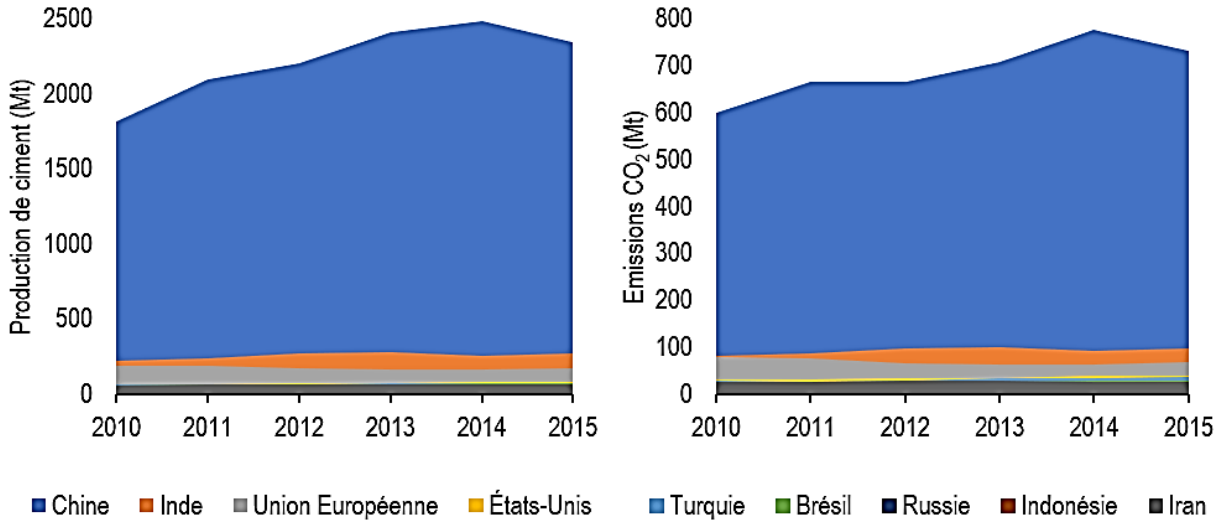


Figure 4. Évolution de la production et des d'émissions en CO_2 de l'industrie cimentaire de 2010 à 2015 [13]

Ces émissions sont dues à la fabrication, au transport et à l'exploitation de carrières pour la production du ciment. La fabrication est l'étape la plus « polluante » lors de la

fabrication du ciment avec environ 90% des émissions, dont 85% dues à la cuisson à elle seule. Cette étape est la plus polluante à cause, d'une part, de la décarbonatation de la calcite et, d'autre part, des émissions dues à la combustion (Figure 5).

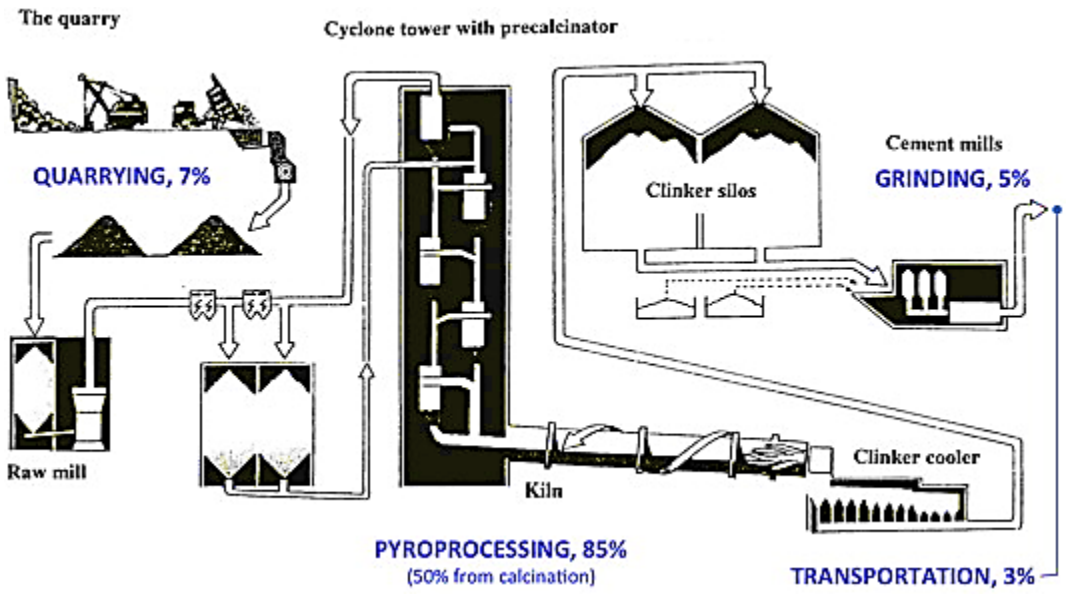


Figure 5. Représentation schématique de la répartition des émissions de CO_2 (taux en bleu) lors de la production de ciment [14]

Afin de préserver les ressources naturelles, éviter l'enfouissement de déchets et réduire leurs émissions de dioxyde de carbone, les cimenteries participent à l'économie circulaire et permettent la valorisation de matériaux alternatifs comme constituants dans le cru, dans le ciment ou comme combustibles de substitution. Cette thèse est réalisée dans ce contexte et vise à étudier l'incorporation des déchets de démolition et de construction dans le cru cimentier.

1.2 Production du ciment Portland

Le ciment Portland est composé principalement de clinker obtenu après cuisson d'un mélange d'environ 80% de calcaire et 20% d'argiles à une température proche de 1450 °C.

Schématiquement, de la carrière jusqu'au départ pour livraison, le processus de fabrication du ciment peut être divisé en trois étapes (Figure 6) :

- La préparation du cru : extraction des matières premières, séchage, broyage et homogénéisation ;

- La cuisson : clinkérisation du cru, c'est-à-dire l'ensemble des réactions complexes qui surviennent aux hautes températures (jusqu'à 1450 °C) entre les constituants du cru pour former les phases minéralogiques caractéristiques du clinker Portland ;
- Le conditionnement : co-broyage du clinker, du régulateur de prise (gypse, etc.) et d'additions éventuelles afin de former plusieurs types de ciment. Les ciments sont, ensuite, soit stockés dans des silos et livrés en vrac, soit conditionnés dans des sacs.

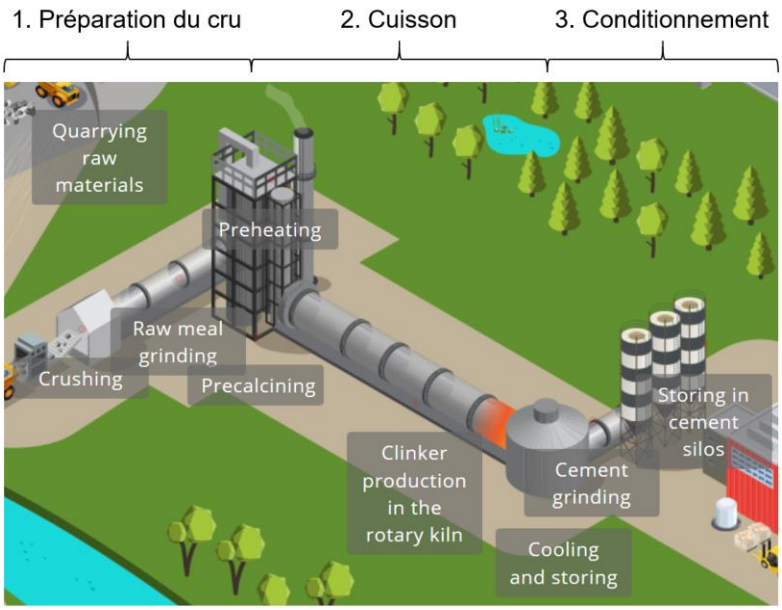
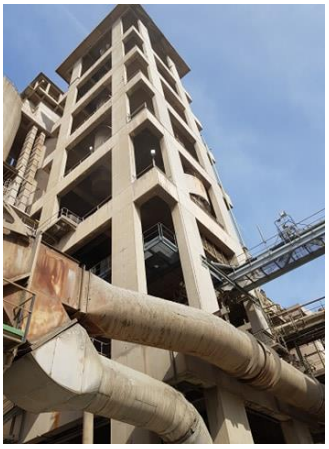


Figure 6. Schéma simplifié du processus de fabrication du ciment [11]

Pour chaque étape, le processus dépend fortement de la cimenterie et de ses équipements (type de four, broyeur, etc.) (Figure 7) ainsi que des ressources naturelles disponibles.

I) Tunnel de préchauffage



II) Tour de préchauffage en cyclones

Figure 7. Préchauffage de la farine crue dans des cimenteries opérant I) par voie semi-sèche et II) par voie sèche (photographies personnelles)

1.2.1 Cru cimentier

1.2.1.1 Constituants du cru cimentier

Le cru cimentier, comme son nom l'indique, correspond au mélange qui sera cuit pour former le clinker. Sa composition varie selon les cimenteries, le type de clinker et la composition des carrières [15]–[17]. Le cru est principalement composé d'oxyde de calcium et d'oxyde de silicium (Tableau 2) [10]. Le calcaire, la marne calcaire, la craie, etc. sont des matériaux qui sont riches en calcium (calcite, $CaCO_3$) et composent généralement la plus grande partie du cru. Les argiles, les marnes argileuses, ou encore du tuffeau sont des aluminosilicates qui apportent les oxydes de silicium et d'aluminium.

Le mélange de ces matériaux n'a pas toujours la composition idoine pour obtenir un clinker Portland optimisé. Des correcteurs sont alors utilisés (minerai de fer, bauxite, sables siliceux, etc.) pour ajuster les proportions en fer, soufre, silicium ou aluminium.

Tableau 2. Composition chimique des matériaux typiquement utilisés en cimenterie [10]

	Composition chimique (% en masse)				
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	PAF*
Calcaire, marne calcaire, craie	20–55	0,5–50	0,1–20	0,2–5,9	2–44
Argiles	0,2–25	33–78	7–30	4–15	1–20
Sables	0,1–3	80–99	0,5–7	0–4	<5
Cendres volantes	2–10	40–60	20–30	5–15	≈6
Oxyde de fer	0,1–34	0,5–30	0,2–4	50–93	0,1–30
Cru cimentier	40–45	12–16	2–5	1,5–2,5	32–36

*Perte au feu (à 950 °C)

La plupart du temps, les matériaux calcaires et argileux sont extraits dans des carrières situées à proximité des usines. Ils sont acheminés vers la chaine de production avec des bandes transporteuses. Les matières secondaires telles que les correcteurs chimiques sont quant à elles généralement importées et stockées près des installations.

1.2.1.2 Optimisation des constituants du cru cimentier

La proportion de chaque constituant dans le cru est obtenue selon des critères permettant de produire un clinker ayant une composition chimique spécifique. Ces critères sont déterminés par des équations liant la composition chimique d'un cru à la composition minéralogique de son clinker[3]. Les trois principaux critères utilisés pour l'optimisation [15], [18] sont les suivants :

- Facteur de saturation en chaux (LSF « Lime Saturation Factor ») :

Le facteur de saturation en chaux (LSF) est un rapport massique dépendant de la quantité de chaux (CaO) et des trois autres oxydes majoritaires (Équation 1).

$$\mathrm{LSF} = \frac{\mathrm{CaO}}{2{,}80 \times \mathrm{SiO_2} + 1{,}18 \times \mathrm{Al_2O_3} + 0{,}65 \times \mathrm{Fe_2O_3}} \qquad \text{Équation 1}$$

Pour des quantités d'aluminium et de fer constantes, plus LSF est élevé, plus la teneur en alite augmente et plus la proportion de bélite diminue. Pour un LSF de 1 (ou 100% si exprimé en pourcentage), le taux de bélite dans le clinker est alors proche de 0% et le clinker ne contient en théorie que de l'alite, de l'aluminate tricalcique et de la ferrite. Cependant, si la teneur en oxyde de calcium est très élevée, la température nécessaire pour sa combinaison ou le temps de séjour dans le four seront supérieurs (Figure 8-I) car le taux de chaux libre final doit être inférieur à 2-3% dans le clinker.

- Module silicique (SR « Silica Ratio »)

Le module silicique est un ratio qui exprime le rapport entre la teneur en oxyde de silicium et les oxydes d'aluminium et de fer (Équation 2).

$$\mathrm{SR} = \frac{\mathrm{SiO_2}}{\mathrm{Al_2O_3} + \mathrm{Fe_2O_3}} \qquad \text{Équation 2}$$

En termes de composition minéralogique, ce module détermine le ratio des silicates (alite et bélite) sur les aluminates (aluminate tricalcique et alumino-ferrite tétracalcique). Plus sa valeur est élevée, plus la teneur en silicates est élevée. De plus, ce module impacte la quantité de la phase liquide formée, sa quantité étant plus élevée pour un module

[3] Les phases majoritaires d'un clinker Portland : Alite (Ca_3SiO_5 : C_3S) ; Bélite (Ca_2SiO_4 : C_2S) ; Aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$: C_3A) ; Alumino-ferrite tétracalcique ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$: C_4AF)
En notations cimentaires : C = CaO, S = SiO_2, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3

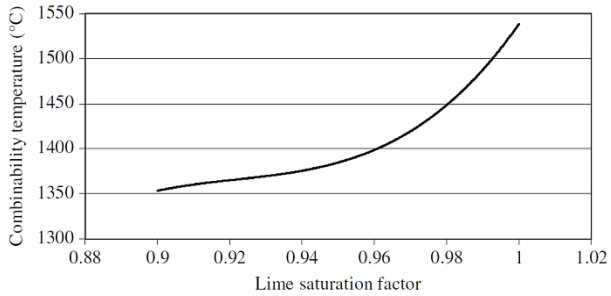
silicique faible. Comme le facteur de saturation en chaux, un module silicique plus élevé implique une température de clinkérisation plus élevée (Figure 8-II).

- Module alumino-ferrique (AF Ratio)

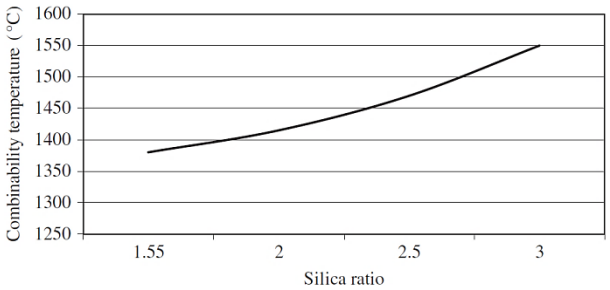
Le module alumino-ferrique est un ratio entre la teneur en oxyde d'aluminium et celle en oxyde de fer (Équation 3).

$$\mathrm{AF} = \frac{\mathrm{Al_2O_3}}{\mathrm{Fe_2O_3}} \qquad \text{Équation 3}$$

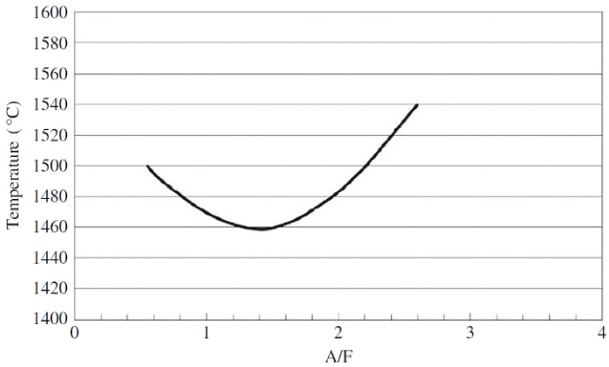
Le module alumino-ferrique contrôle la composition de la phase liquide dans le clinker (i.e. les teneurs en aluminate et en ferrite). Contrairement aux deux paramètres précédents, le module alumino-ferrique présente une valeur optimale lorsque la température de clinkérisation est la plus faible. En dessous de cette valeur, des teneurs en ferrite très élevées vont être présentes dans le clinker. Au-dessus de cette valeur, la viscosité de la phase liquide va être plus importante et va engendrer des températures de clinkérisation plus élevées (Figure 8-III).



I) Facteur de saturation en chaux



II) Module silicique



III) Module alumino-ferrique

Figure 8. Influence du facteur de saturation en chaux, du module silicique et du module alumino-ferrique sur la température de clinkérisation [18]

Les valeurs typiques de ces modules pour un clinker Portland sont présentées dans le Tableau 3. Ces plages de valeurs peuvent varier en fonction du type de clinker produit.

D'autres critères et limitations sont utilisés pour contrôler la formation du clinker et la quantité de phases mineures (alcalins, soufre, etc.) pouvant impacter fortement le processus de fabrication et les propriétés des liants produits. Une section ultérieure de ce chapitre les présentera.

Tableau 3. Valeurs typiques des paramètres des crus pour un clinker Portland [18], [19]

Module	Plage de valeur
LSF	0,93–0,98
SR	2,2–3,3
AF	1,4–2,2

1.2.1.3 Optimisation de la composition du cru

L'optimisation de la composition du cru permet la détermination de la quantité de chaque matière incorporée dans le cru. Cette optimisation se fait de sorte que la composition chimique du cru respecte, à minima, les paramètres listés en section (1.2.1.2). Les compositions chimiques de toutes les matières doivent être alors connues. L'optimisation de la composition du cru peut se faire par trois méthodes différentes [20] :

- *Méthode par essai-erreur (tâtonnement)*

Comme son nom l'indique, cette méthode repose des essais progressifs des quantités des matières premières jusqu'à l'obtention d'une composition chimique du cru proche d'une composition type. La composition chimique du cru (teneur en oxyde de calcium par exemple « CaO_{cru} ») est simplement calculée par l'addition du taux de chaque constituant (calcaire, argile, etc.) « %(constituant) » dans le mélange, pondéré par sa teneur en l'oxyde considéré « $CaO_{constituant}$ » (Équation 4). Les valeurs « %(constituant) » sont choisies jusqu'à l'obtention d'un taux « CaO_{cru} » (et « Al_2O_{3cru} », etc.) proche de celui du cru souhaité.

$$\mathrm{CaO_{cru}} = \%(\mathrm{constituant_1}) \times \mathrm{CaO_{constituant_1}} + \cdots + \%(\mathrm{constituant_n}) \times \mathrm{CaO_{constituant_n}} \quad \text{Équation 4}$$

- *Méthode de résolution matricielle en pas-à-pas*

Cette méthode s'avère plus complexe que la précédente mais permet d'ajuster plusieurs paramètres. Pour un cru contenant quatre constituants, il sera possible d'en ajuster trois (pourcentage de C_3S, de C_3A et de phase liquide à 1450°C par exemple). La méthode consiste en l'optimisation du cru à partir de la composition de chaque constituant (composition minéralogique calculée avec les équations de Bogue ou phase liquide). Un calcul matriciel est ensuite effectué pour des combinaisons binaires de constituants (calcaire et marne, calcaire et sable, etc.) devant respecter un premier critère (quantité de C_3S par exemple). La détermination de la teneur des divers constituants du cru

cimentier se fait alors étape par étape, en considérant progressivement les autres critères à respecter.

-Optimisation à l'aide d'outils informatiques

L'optimisation des crus se fait de nos jours à l'aide d'outils informatiques. Ces derniers permettent de s'affranchir de calculs fastidieux et apportent un gain de temps et un suivi en temps réel de l'impact de la chimie du cru pendant le processus de fabrication. Cette optimisation peut, par exemple être réalisée à l'aide de l'outil d'optimisation numérique « Solver » implémenté dans MS Office Excel® [21], [22].

Une itération est appliquée sur le taux des constituants jusqu'à l'obtention d'un cru et/ou d'un clinker dont la composition chimique respecte les paramètres listés précédemment (LSF, SR, AF) ainsi que d'autres contraintes (taux d'alcalins, etc.). Ce type d'outil permet aussi de surveiller l'influence de l'apport des cendres générées par la combustion lors du processus de clinkérisation (Figure 9).

A typical spreadsheet of a raw mix design calculation, using a computer software

Parameter	Raw materials: Mat-1 Limestone	Mat-2 Low-grade	Mat-3 Sweetener	Mat-4 Iron ore	Mat-5 Bauxite	Expected: Raw mix	Clinker	Ash analysis
SiO_2	13.30	21.12	6.05	9.95	18.59	13.17	20.50	43.00
Al_2O_3	2.00	3.42	1.74	6.47	43.26	2.76	4.58	25.80
Fe_2O_3	0.80	2.89	1.20	78.47	8.56	1.99	3.07	4.25
CaO	43.54	39.05	50.09	0.57	2.91	42.42	64.06	23.09
MgO	1.10	1.04	0.47	1.01	0.48	1.07	1.63	1.36
P_2O_5	0.11	0.12	0.08	0.01	0.03	0.11	0.17	0.20
K_2O	0.17	0.23	0.18	0.16	0.13	0.17	0.26	0.44
Na_2O	0.07	0.00	0.09	0.00	0.00	0.07	0.10	0.12
Cl–	0.005	0.006	0.005	0.00	0.005	0.005	0.007	0.00
SO_3	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.22	2.00
TiO_2	0.25	0.340	0.130	0.01	4.200	0.31	0.50	1.80
LOI	35.42	31.83	39.88	3.18	21.60	34.51	0.30	0.00
Sum	96.77	100.04	99.92	99.83	99.77	96.59	95.41	100.06
Addition %	94.52	0.00	2.41	1.35	1.71			1.71
LSF	108.52	60.03	253.32	0.66	2.68	102.39	98.61	685.0
S/R	4.75	3.35	2.06	0.12	0.36	2.77	2.68	62.36
A/F	2.50	1.18	1.45	0.08	5.05	1.38	1.50	15.57

Material	83.00	83.00	320.00	1565.00	421.00		
Raw mix	78.46	0.00	7.71	21.20	7.20	114.57	---
Clinker	119.17	0.00	11.72	32.20	10.94	---	174.03

Clinker cost with fuel
525.89

Bogues	
F-Cao	1.50
C3S	58.61
C2S	14.57
C3A	8.72
C4AF	9.32
Liq %	24.57
C3S WoF	64.71
2C3A+C4AF	26.76

Burnability factor	
Raw mix	126.33
Clinker	119.68
Heat of reaction	412.55

Ash abs.	Diff RM to clinker
KCal	3.78
CV	0.09
Ash	–0.11

Details of fuel input

Source	Head input: % Addition	Ash (%)	SO_3 (%)	NCV (KCL/kg)	Moist (%)	Landed cost (Rs/MT)
Coal-1	0.00	16.00	1.00	5830	14.59	2760
Coal-2	100.00	15.57	2.00	6236	7.00	2979
Coal-3	0.00	8.66	2.00	6236	11.00	2979
Petcoke	0.00	1.00	10.00	8170	7.00	3690
Lignite	0.00	14.00	15.00	4000	37.00	1255
Calc...	100.00	15.57	2.00	6236	7.00	2979

Coal cons. %	
Dry basis	10.98
As recd. basis	11.81
Fuel cost	
Rs/ton of clinker	351.86

Figure 9. Exemple de l'interface d'un programme d'optimisation d'un cru cimentier [20]

Une fois l'optimisation des quantités des constituants du cru effectuée, ces derniers sont dosés puis homogénéisés selon le processus des cimenteries (voie sèche, voie semi-sèche, etc.). Après homogénéisation, le cru constitué est acheminé vers un four rotatif où le processus de clinkérisation va avoir lieu.

1.2.2 La clinkérisation

Le clinker Portland est obtenu après cuisson du cru à très haute température (environ 1450 °C) (Figure 10) [23].

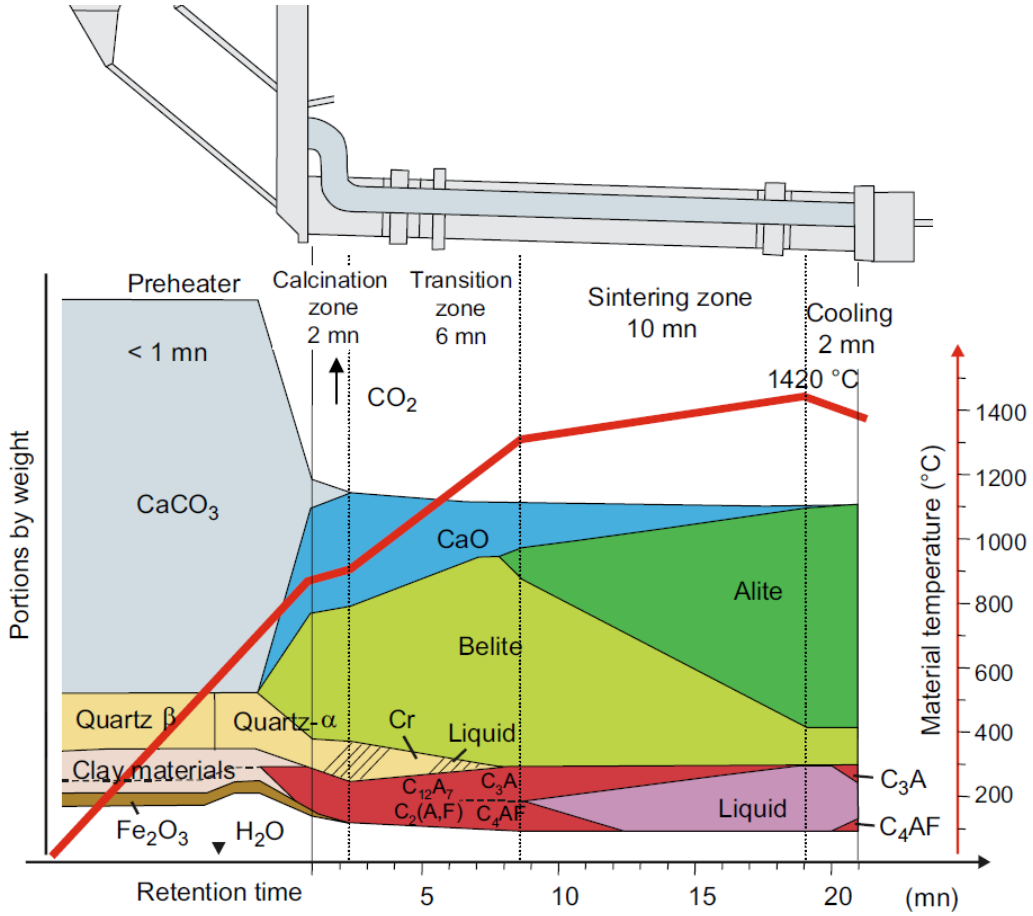


Figure 10. Évolution du processus de clinkérisation dans un fou rotatif [23]

Avec environ 65%, l'oxyde de calcium est l'oxyde majoritaire dans le clinker. La calcite ($CaCO_3$) est le minéral majoritaire dans le cru et représente la principale source de chaux (CaO). La chaux apparaît suite à la décarbonatation de la calcite qui survient à partir de 600 °C avec une cinétique faible au début mais qui s'accélère vers 800 °C [9], [20], [24]. Cette réaction est source très importante de CO_2 (Équation 5), 1 tonne de calcaire libérant 440kg de CO_2. Sur le schéma (Figure 10), on constate que l'utilisation d'un cyclone et d'un pré calcinateur permet de décarbonater la calcite en seulement quelques minutes.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$$ Équation 5

Les aluminosilicates (argiles principalement) sont source d'aluminium et de silicium. La déshydroxylation puis la décomposition des minéraux argileux commencent entre 450 et 700 °C en fonction du minéral (Figure 11) [25]–[27]. Par exemple, en l'absence d'oxyde de calcium, la kaolinite forme du métakaolin à 500 °C puis à une température proche de 1000 °C divers minéraux sont formés (mullite, silice amorphe, etc.) [25].

Dans le cru cimentier, en présence de chaux, les argiles commencent à réagir dès la formation de chaux vive dans le four [18], [20]. Ces réactions se produisent à l'état solide avant la formation de la phase liquide vers 1200-1300°C [15], [28], [29]. Cette dernière facilite la diffusion des composés et accélère ainsi le processus de clinkérisation.

Les réactions peuvent être aussi catalysées par une calcination flash (décarbonatation rapide de la calcite) permettant la formation rapide de chaux libre et améliorant ainsi la réactivité des matières premières [30], [31].

I) II)

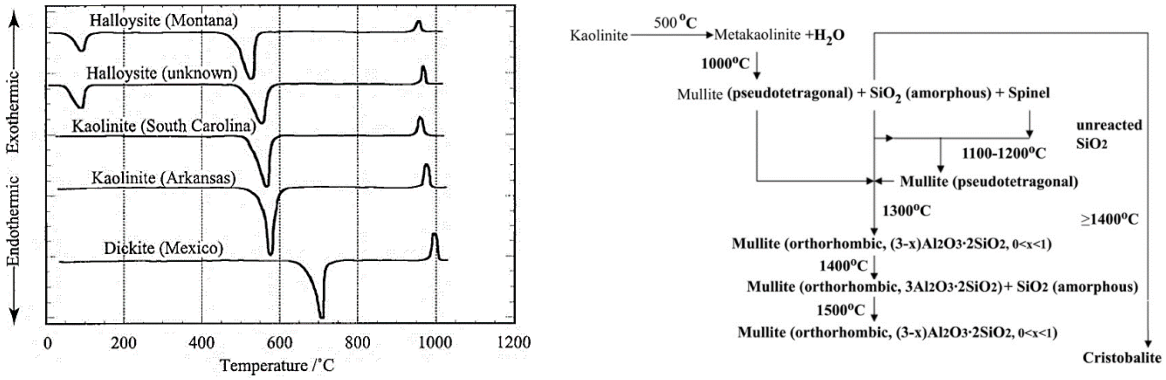


Figure 11. I) Courbes ATD de plusieurs types de minéraux argileux. La déshydroxylation est caractérisée par un pic endothermique aux environs de 600 ± 100 °C [26]. II) schéma de l'évolution de la composition d'une kaolinite en fonction de la température [22]

Comme illustré Figure 10, l'objectif de la clinkérisation est de faire réagir et de combiner la chaux disponible dans le four avec les autres oxydes pour former les phases minéralogiques du clinker, à savoir, l'alite (C_3S), la bélite (C_2S) l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF) [9], [15], [32]. Comme il peut être observé Figure 10, la formation des phases minéralogiques du clinker Portland commence aux alentours de 950–1000°C avec l'apparition de la bélite, l'alumino-ferrite tétracalcique, l'aluminate puis l'alite aux alentours de 1200 °C. Ces températures varient largement d'un cru à l'autre en fonction de la minéralogie, finesse, présence d'impuretés, etc. Un cru peut s'avérer énergivore suite à la difficulté de former ces phases minéralogiques.

Il est possible, en laboratoire ou en usine, d'évaluer l'aptitude à la cuisson des crus par différentes méthodes. La plus utilisée consiste à doser la chaux libre non combinée, généralement dans la plage de températures allant de 1200 à 1450 °C [30], [31], [33]–[35]. Une teneur en chaux libre élevée témoigne de la difficulté à cuire un cru, traduisant son caractère énergivore. Une autre méthode consiste à mesurer les variations dimensionnelles d'une pastille de cru entre 1000 et 1450 °C par pas de 100 °C. Les variations dimensionnelles donnent des informations sur la température d'apparition de la phase liquide [20].

De multiples phases peuvent être formées dans le système CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 à haute température (Figure 12).

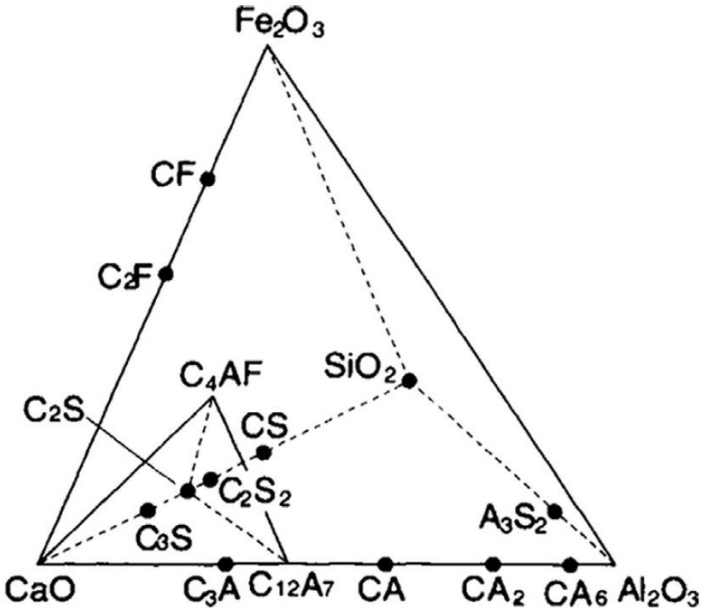


Figure 12. Diagramme d'équilibre de phases quaternaire dans un système CaO–SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3

Durant la clinkérisation, un ensemble de réactions va se produire dans le four entrainant la formation de phases intermédiaires (Figure 13). Ainsi, de la mayenite ($C_{12}A_7$) [33], gehlénite (C_2AS) [34], et wollastonite (CS) [36] peuvent être formées. La mayenite, par exemple, apparaît par une réaction à l'état solide entre l'oxyde de calcium et l'oxyde d'aluminium dans une plage de températures allant de 800 à 1000 °C [24]. Cette dernière est transformée ensuite en aluminate tricalcique (C_3A) en se combinant avec l'oxyde de calcium entre 1000 et 1200 °C. La gehlénite, quant à elle, peut apparaître vers 900 et jusqu'à 1200 °C. Au-delà de ces températures, les quantités de phases intermédiaires commencent à devenir de plus en plus faibles pour laisser place aux quatre principaux minéraux présents dans le clinker Portland.

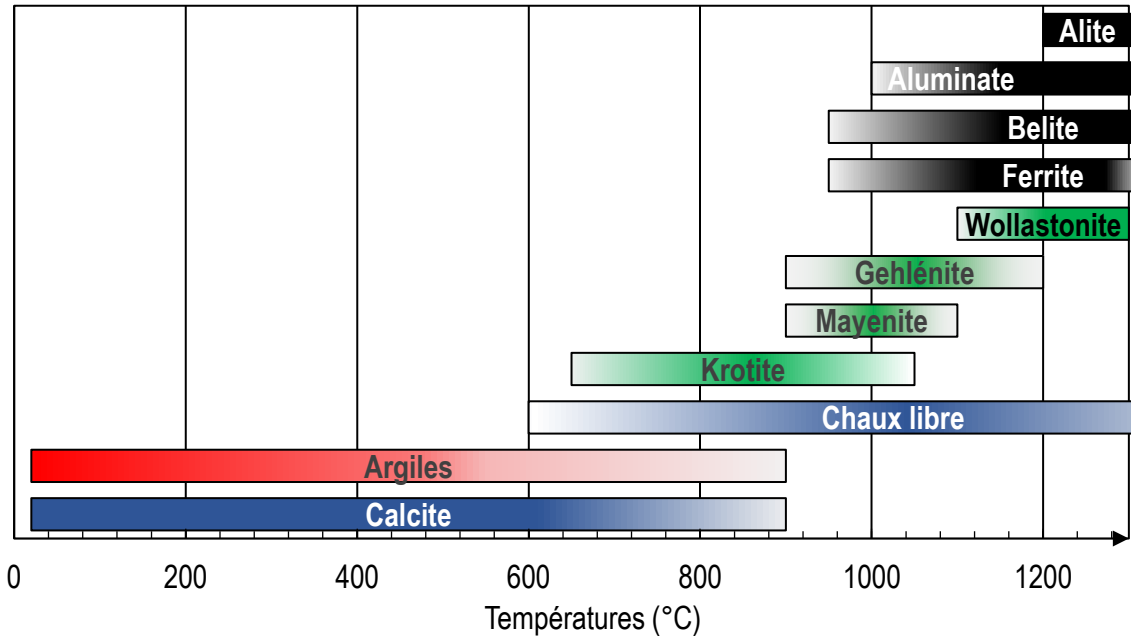


Figure 13. Récapitulatif des températures de formation et/ou de décomposition des matières premières puis des phases intermédiaires et finales du clinker Portland

1.2.3 Constituants du clinker

Comme mentionné plusieurs fois dans les sections précédentes, les phases majoritaires du clinker sont l'alite, la bélite, l'aluminate tricalcique et l'alumino-ferrite tétracalcique dont les concentrations usuelles sont indiquées Tableau 4 [10].

Tableau 4. Composition minéralogique typique d'un clinker Portland [10]

Phase	Formule chimique	Notations cimentaires	Teneurs typiques (%)	Plage de concentrations (%)
Alite	Ca_3SiO_5	C_3S	65	40–80
Bélite	Ca_2SiO_4	C_2S	15	10–50
Aluminate tricalcique	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A	10	0–15
Ferrite	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	C_4AF	10	0–20

La présence « d'impuretés » dans le cru ou apportées pas certains combustibles, en éléments mineurs ou en traces, peuvent modifier les structures des différentes phases minéralogiques du ciment ou bien impacter le processus de fabrication.

Ces impuretés peuvent aussi présenter quelques avantages dans le processus de clinkérisation. Par exemple, dans un système C_2S–C_3A–C_4AF pur, la phase liquide est

présente à 1338 °C. En présence de MgO cette température baisse à 1301 °C et en présence de MgO et d’alcalins cette température peut être ramenée à 1260 °C [9], [18], [29].

Les paragraphes suivants détaillent la composition et la minéralogie des principaux constituants du clinker.

1.2.3.1 Silicate tricalcique (Alite)

Avec une teneur moyenne de 65% en masse, l’alite est la phase majoritaire du clinker Portland. Elle est formée à 1200 – 1300 °C par des réactions à l’état solide, liquide-solide et liquide-liquide. Elle présente sept structures cristallines différentes ou polymorphes selon la température à laquelle elle est soumise (Schéma 1) : trois structures tricliniques (T), trois structures monocliniques (M) et une structure rhomboédrique (R). Comme la structure de l’alite évolue durant le refroidissement, cette phase peut se décomposer en bélite et chaux libre vers 1250 °C si la vitesse du refroidissement est lente.

Schéma 1

$$\mathrm{T_1} \xleftrightarrow{620\,°\mathrm{C}} \mathrm{T_2} \xleftrightarrow{920\,°\mathrm{C}} \mathrm{T_3} \xleftrightarrow{980\,°\mathrm{C}} \mathrm{M_1} \xleftrightarrow{990\,°\mathrm{C}} \mathrm{M_2} \xleftrightarrow{1060\,°\mathrm{C}} \mathrm{M_3} \xleftrightarrow{1070\,°\mathrm{C}} \mathrm{R}$$

À la température de clinkérisation, l’alite peut incorporer notamment du magnésium, de l’aluminium et du fer. Néanmoins, la présence de ces impuretés dans la structure peut stabiliser le C_3S comme elles favorisent aussi la formation des polymorphes monocliniques et tricliniques. Dans les clinkers industriels, on retrouve généralement le polymorphe M3 de l’alite et très occasionnellement le polymorphe M1 [37], [38]. La présence de ces polymorphes dans un clinker est dépendante de sa teneur en SO_3 et en MgO, tel que démontré par *Maki et Goto* (Figure 14) [39].

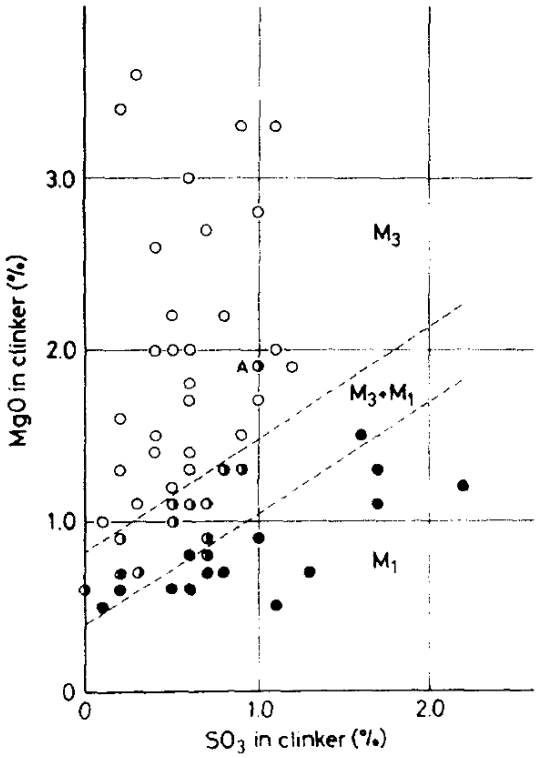


Figure 14. Polymorphisme de l'alite dans un clinker Portland en fonction des teneurs de SO_3 et MgO [39]

1.2.3.2 Silicate dicalcique (Bélite)

La bélite se forme à partir de 950 °C par une réaction à l'état solide entre CaO et SiO_2. Après l'alite, elle est la deuxième phase présente dans un clinker Portland, avec une teneur moyenne de 15%. Elle cristallise sous cinq différents polymorphes (Schéma 2) : α-bélite, α'_H-bélite, α'_L-bélite, β-bélite et γ-bélite. Les différences entre ces polymorphes ne résident pas seulement dans leurs structures cristallines mais aussi en termes de propriétés hydrauliques. En effet, les polymorphes α' sont les plus réactifs tandis que le polymorphe γ ne présente pas d'activité hydraulique. Tout comme l'alite, la bélite présente des incorporations d'éléments mineurs à hauteur de 4 à 6% [15]. Elle peut contenir du Mg, Al, Fe mais aussi des alcalins (K, Na) du soufre (S) et du phosphore (P). Dans un clinker Portland industriel, la bélite est présente généralement en variété β avec la possibilité d'une présence très occasionnelle de la variété α'_H [15], [38]. L'hydratation du C_2S est plus lente que celle de l'alite.

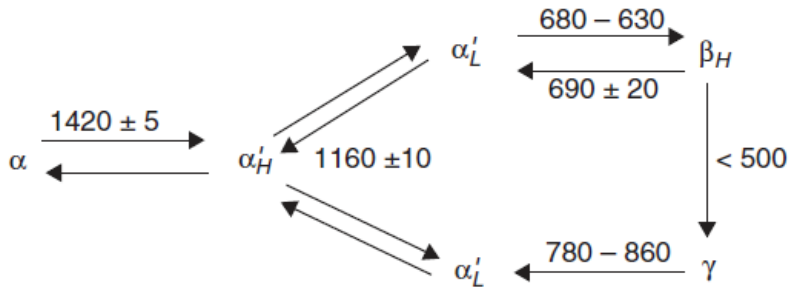


Schéma 2

1.2.3.3 Aluminate tricalcique

L'aluminate tricalcique est généralement la troisième phase du clinker Portland avec une teneur moyenne de 10%. L'aluminate tricalcique est présent dans la phase interstitielle du clinker. Elle est composée majoritairement d'oxyde de calcium et d'oxyde d'aluminium. Tout comme les silicates, l'aluminate tricalcique peut présenter des inclusions d'ions dans sa structure (le calcium est substitué par le magnésium, les alcalins, etc.). Il existe cinq différentes structures cristallines du C_3A selon trois familles : cubique, monoclinique et orthorhombique. Cependant, à la différence des silicates, l'aluminate tricalcique ne change pas de structure en fonction de la température mais à cause de sodium (Na) en inclusion dans sa structure (Figure 15). Seules les variétés cubique et orthorhombique de l'aluminate tricalcique ont été détectées dans un clinker Portland industriel [15], [38]. Elle présente une cinétique de réaction très élevée au contact de l'eau (lors de l'hydratation du ciment). Cette réactivité est contrôlée par l'ajout de sulfate de calcium.

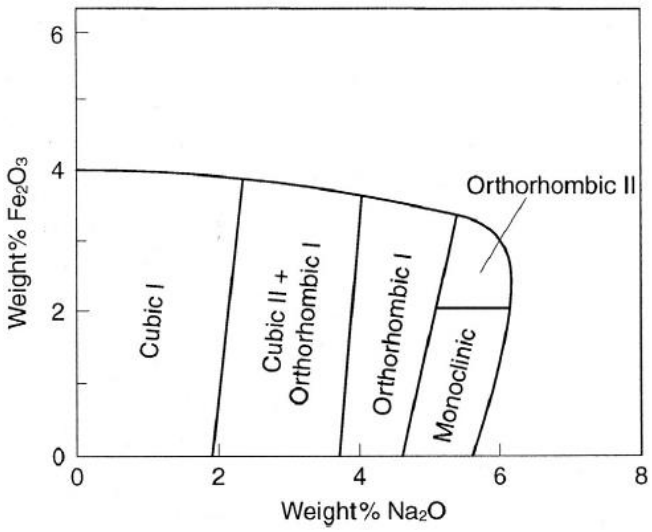


Figure 15. Polymorphisme du C_3A en fonction de la teneur en Na_2O et Fe_2O_3 dans le clinker [16]

1.2.3.4 L'alumino-ferrite tétracalcique (Ferrite)

L'alumino-ferrite tétracalcique (Ferrite) est la quatrième phase minéralogique du clinker Portland avec une teneur de 0 à 15%. Il s'agit d'une solution solide de formule chimique : $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ avec x compris entre 0 et 0,7. Contrairement aux phases précédentes, la ferrite ne montre pas de polymorphisme mais un changement de symétrie. Dans un système orthorhombique, elle passe du groupe d'espace Pcmn au groupe Ibm2 pour x=0,33.

1.2.3.5 Phases mineures

En plus des phases majeures, des phases mineures (<3%) peuvent être présentes dans un clinker. Du quartz n'ayant pas réagi, de la chaux libre (CaO) ou du périclase (MgO) peuvent être détectés. Les alcalis-sulfates sont aussi présents en lien avec des cycles évaporation-condensation des éléments volatils (K_2O, Na_2O et SO_3) dans le four.

1.2.3.6 Bilan

Dans les conditions industrielles, ces différentes phases formées sont observables en microscopie optique (Figure 16).

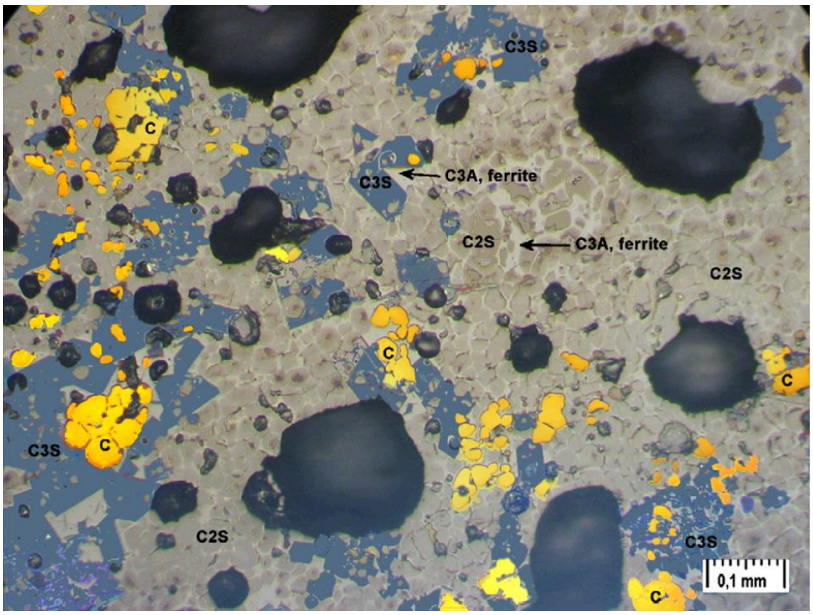


Figure 16. Micrographie d'un clinker avec l'observation de grains d'alite (C_3S), de bélite (C_2S) et de chaux (C). L'aluminate tricalcique (C_3A) et la ferrite sont présents en solution interstitielle [40]

Par microscopie électronique à balayage avec microsonde, il est possible d'étudier la composition de ces phases. On notera qu'elles incorporent des « impuretés » dans leur structure en fonction de la composition chimique du clinker final (Tableau 5).

Tableau 5. Composition chimique typique des phases minéralogiques d'un clinker Portland [15]

	Note	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3
Alite	1	0.1	1.1	1.0	25.2	0.2	0.0	0.1	71.6	0.0	0.0	0.7
Belite	2	0.1	0.5	2.1	31.5	0.2	0.1	0.9	63.5	0.2	0.0	0.9
Aluminate (cubic)	3	1.0	1.4	31.3	3.7	0.0	0.0	0.7	56.6	0.2	0.0	5.1
(orthorhombic)	4	0.6	1.2	28.9	4.3	0.0	0.0	4.0	53.9	0.5	0.0	6.6
(low Fe)	5	0.4	1.0	33.8	4.6	0.0	0.0	0.5	58.1	0.6	0.0	1.0
Ferrite	6	0.1	3.0	21.9	3.6	0.0	0.0	0.2	47.5	1.6	0.7	21.4
Ferrite (low Al)	7	0.1	2.8	15.2	3.5	0.0	0.0	0.2	46.0	1.7	0.7	29.8

Notes
1. For a clinker with 1.65% MgO and 2.6% Fe_2O_3. More generally, % MgO = 0.667 × % MgO in clinker, but not > 2.0%; % Fe_2O_3 = 0.25 × % Fe_2O_3 in clinker, but not > 1.1%; % CaO = 71.6 − 1.4 × (% MgO in alite − 1.1). The composition should be normalized to a total of 100%.
2. SO_3 higher in clinkers of high $SO_3/(Na_2O + K_2O)$ ratio.
3. Normal form in clinkers low in alkali and with Al_2O_3/Fe_2O_3 in the approximate range 1.0–3.0.
4. Orthorhombic or pseudotetragonal forms, found in clinkers high in alkalis. Na/K ratio varies with that of the clinker.
5. Tentative composition for aluminate phase in white cement clinkers.
6. Normal composition for clinkers with Al_2O_3/Fe_2O_3 in the approximate range 1.0–3.0.
7. Tentative composition for ferrite phase in sulphate-resisting clinkers.

Remarque : *Les propriétés hydrauliques principales de toutes les phases d'un clinker Portland sont résumées en Tableau 6.*

Tableau 6. Récapitulatif des propriétés des phases minéralogiques présentes dans un clinker Portland [18]

Phase	Propriété hydraulique
Alite	Participe à la résistance mécanique majeure
Bélite	Participe à la résistance mécanique mais avec une faible cinétique de réaction
Aluminate tricalcique	Réaction rapide mais contrôlée par l'ajout de gypse
Ferrite	Cinétique rapide au début puis ralentie soudainement
Alcali-sulfates	Participent à la résistance mécanique initiale
Périclase	Peuvent causer des problèmes d'hydratation (mécanismes réactionnels, stabilité dimensionnelle, etc.) si leur teneur est >5%
Chaux libre	

1.2.4 La production du ciment

Après cuisson, le clinker est broyé avec un régulateur de prise (sulfate de calcium) et éventuellement une ou des additions (calcaire, laitier, etc.). Le sulfate de calcium agit comme régulateur de prise dans le ciment. Il sert notamment à contrôler la chaleur d'hydratation et incidemment les résistances mécaniques. La composition chimique finale de ciments Portland type CEM I est indiquée dans le Tableau 7.

Tableau 7. Composition chimique de ciments Portland type CEM I (composé à 95% minimum de clinker)

		Composition chimique (%)											
Références	PAF*	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	SrO
[41]	2,5	19,8	4,2	2,2	63,1	3,7	0,03	2,8	0,7	0,14	0,2	0,16	0,02
	1,7	19,9	4,4	2,1	63,2	3,8	0,03	3,3	0,7	0,13	0,2	0,38	0,02
[42]	1,2	20,1	5,0	3,0	64,1	1,0	-	3,2	0,7	0,20	-	-	-
	1,1	20,5	5,0	2,0	64,8	1,5	-	3,4	0,8	0,10	-	-	-
[43]	-	19,8	5,4	4,0	66,6	2,5	0,02	1,3	0,2	0,11	0,09	0,04	0,04
[44]	-	18,9	5,8	4,3	63,4	0,9	-	-	0,73	0,47	-	-	-
[45]	2,6	21,0	5,5	2,6	62,0	2,5	-	3,6	0,7	0,22	-	-	-
Moyenne	1,8	20,0	5,0	2,9	63,9	2,3	0,03	2,9	0,6	0,20	0,16	0,19	0,03
Écart-type	0,6	0,6	0,5	0,9	1,4	1,1	-	0,8	0,2	0,12	0,05	0,14	0,01

*Perte au feu (à 900—1000°C).

En Europe, le clinker Portland est utilisé pour produire les cinq différentes nuances de ciment de la norme EN 197-1 [46], qui dépendent du taux de clinker et du type et de la quantité d'addition(s) minérale(s) ajoutée(s) (CEM I à CEM V) (Annexe 1 :). En termes d'application, l'utilisation d'une nuance ou d'une autre dépend de plusieurs facteurs (type de bâtiments, exposition du béton, résistance souhaitée, etc.). Le ciment CEM II est le plus utilisé en Europe (environ 60% contre 25% pour le CEM I) (Figure 17). Il peut être observé que les teneurs en clinker varient entre 5% (pour un CEM III-C) et 100% (pour un CEM I).

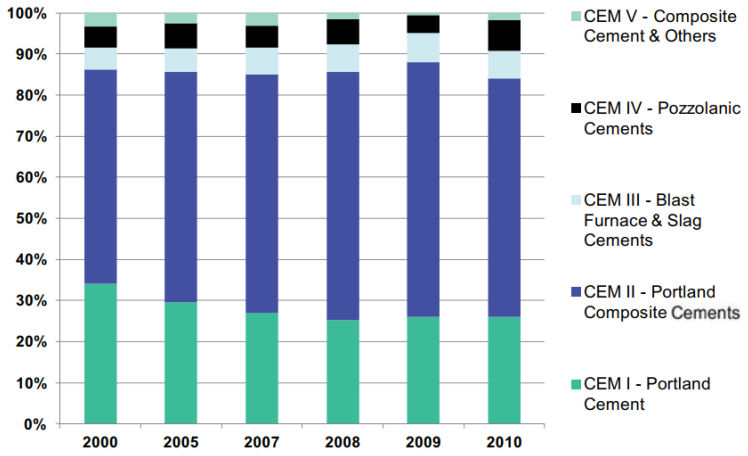


Figure 17. Taux de livraisons de ciments par nuance entre 2000 et 2010 [47]

1.3 Facteurs déterminants du processus de clinkérisation

Ce paragraphe a pour objectif de préciser l'importance de quelques facteurs sur la clinkérisation. Ces points sont essentiels dans le contexte de la thèse car ils peuvent directement influer sur le taux d'incorporation et la réactivité des granulats recyclés dans le cru cimentier.

1.3.1 Influence des éléments mineurs sur le processus de clinkérisation

Les éléments mineurs dans le cru cimentier peuvent impacter le processus de clinkérisation ou les propriétés du clinker Portland. La présence de MgO, par exemple, favorise la formation de la phase liquide à des températures plus basses (section 1.2.3) ou peut aussi stabiliser un polymorphe de l'alite. Cependant, à des taux supérieurs à 5%, le MgO non combiné se cristallise en périclase dans le clinker. La norme européenne (EN 197-1) limite le taux de MgO à 3% dans le clinker. Au-delà de ce taux, cet élément peut conduire à un gonflement lors de l'hydratation du ciment.

Les éléments mineurs peuvent être apportés par les matières premières et/ou par les combustibles utilisés. Ils peuvent être volatils ou non volatils. Le Tableau 8 donne un récapitulatif de l'impact de ces éléments sur les propriétés des clinkers, des ciments et/ou du processus de clinkérisation. Les plages de valeurs limites sont aussi données, dans lesquelles l'impact est sans conséquence.

Tableau 8. Récapitulatif de l'impact des éléments mineurs présents dans le cru, d'après [19]

Composé	Limitation	Impact	Réf.
Éléments non volatils			
Titane (TiO_2)	<1,5%	- Améliore l'aptitude à la cuisson du cru ; - Augmente la formation de la ferrite ; - Diminue le temps de prise et les résistances mécaniques au jeune âge ; - Affecte la polymérisation des gels C-S-H.	[48]
Manganèse (Mn_2O_3)	<2,0%	- Réduit la viscosité de la phase liquide et conduit à la formation de larges cristaux d'alite; - Donne une couleur brunâtre au clinker; - Affecte les résistances mécaniques au jeune âge.	[16], [19]
Strontium (SrO)	<2,5%	- Stabilise la formation de la bélite et augmente le taux de chaux libre dans le clinker.	[16]
Chrome (Cr_2O_3)	<0,5%	- Participe à une augmentation de la résistance à la compression s'il est présent à hauteur de 0,4% dans le clinker mais favorise la décomposition de l'alite en bélite et chaux libre si présent dans le cru.	[16]
Cuivre (CuO)	<1,0%	- Agit comme un fondant dans le cru et donc augmente la quantité de la phase liquide ;	[34], [49]

		- Améliore la résistance à la compression si sa teneur est d'environ 0,5% mais inversement affecte les résistances si sa concentration est supérieure à 1%.	
Éléments volatils			
Alcalins (K_2O+Na_2O)	<1,2%*	- En présence de soufre, ils facilitent le processus de clinkérisation en augmentant la quantité de phase liquide et en réduisant la température de sa formation ; - Stabilisent la formation de la bélite et augmentent la viscosité de la phase liquide ; - Peuvent causer des bourrages au sein du four à cause de leurs condensations ; - Si présents dans le clinker en teneurs élevées, peuvent causer des endommagements du béton (réaction alcali-silice).	[16], [21], [50]–[53]
Soufre (SO_3)	<1,4%	- Tout comme les alcalins, réduit la température de la formation de la phase liquide ; - Stabilise le polymorphe M1 de l'alite si >2,5%.	[21], [39], [53]–[55]
Phosphore (P_2O_5)	<1,0%	- Stabilise la bélite et bloque sa conversion en alite.	[16], [56]
Fluor (CaF_2)	<0,25%	- Facilite les réactions à l'état solide et réduit la température de la formation de la phase liquide.	[57]
Chlore (Cl^-)	<0,02%	- Réduit la température de la formation de la phase liquide ; - Provoque des endommagements du matériel en usine par la corrosion des cyclones de préchauffage et la formation d'anneaux dans le four.	[15], [16]

* alcalins équivalents = %Na_2O + 0,658 x %K_2O

1.3.2 La finesse du cru et l'aptitude à la cuisson

Le broyage des matières premières du cru est l'une des étapes cruciales lors de la fabrication du clinker. Elle consiste à réduire les matières premières en une poudre homogène afin d'augmenter la réactivité entre les différents minéraux. La finesse de la farine crue est, *de facto*, un paramètre qui fait l'objet d'un contrôle accru lors de la fabrication du clinker Portland. Le refus au tamis de 90 µm est souvent pris comme critère de contrôle de la finesse du cru lors du broyage [31], [34].

Dans le clinker Portland, une différence entre la taille des grains de calcite (i.e. CaO) et du quartz (i.e. SiO_2) peut induire une hétérogénéité chimique locale et une réactivité faible induisant la stabilisation de phases intermédiaires [58]–[62]. De même, la présence de grains de quartz de plus de 100µm au sein du cru va modifier les équilibres et les cinétiques de réactions et conduire à une composition minéralogique locale un peu différente du reste. L'impact de la taille des grains du cru a été décrit dans un diagramme ternaire à 1500 °C par Johanson *et al*. [63] (Figure 18-I) et dans des schémas établis par Telschow *et al*. [9] (Figure 18-II).

Une réactivité totale entre les différents oxydes permettant de former un clinker Portland correspond à un système dont la composition se situe dans la zone A4 du diagramme. Cette composition ne peut être atteinte que si les particules de calcite et de quartz sont finement broyées et bien homogénéisées.

Si une partie du cru contient localement des particules de quartz de grande taille entourées par des particules de chaux libre fines (zone A5, riche en SiO_2), alors le clinker contiendra majoritairement dans cette zone de la bélite. On parle alors de « clusters » de bélite.

Dans une zone contenant des particules larges de calcaire entourées par des grains de quartz finement broyés, zone A2 dans le diagramme ternaire (zone riche en CaO), la présence incidente de particules grossières de chaux libre se solde par une présence de bélite non transformée en alite.

La minéralogie peut être corrigée jusqu'à l'obtention d'un clinker ayant une composition satisfaisante en augmentant la température et/ou le temps de cuisson. Cependant, en conditions industrielles, cela induit un rendement plus faible et/ou une consommation de combustibles plus élevée.

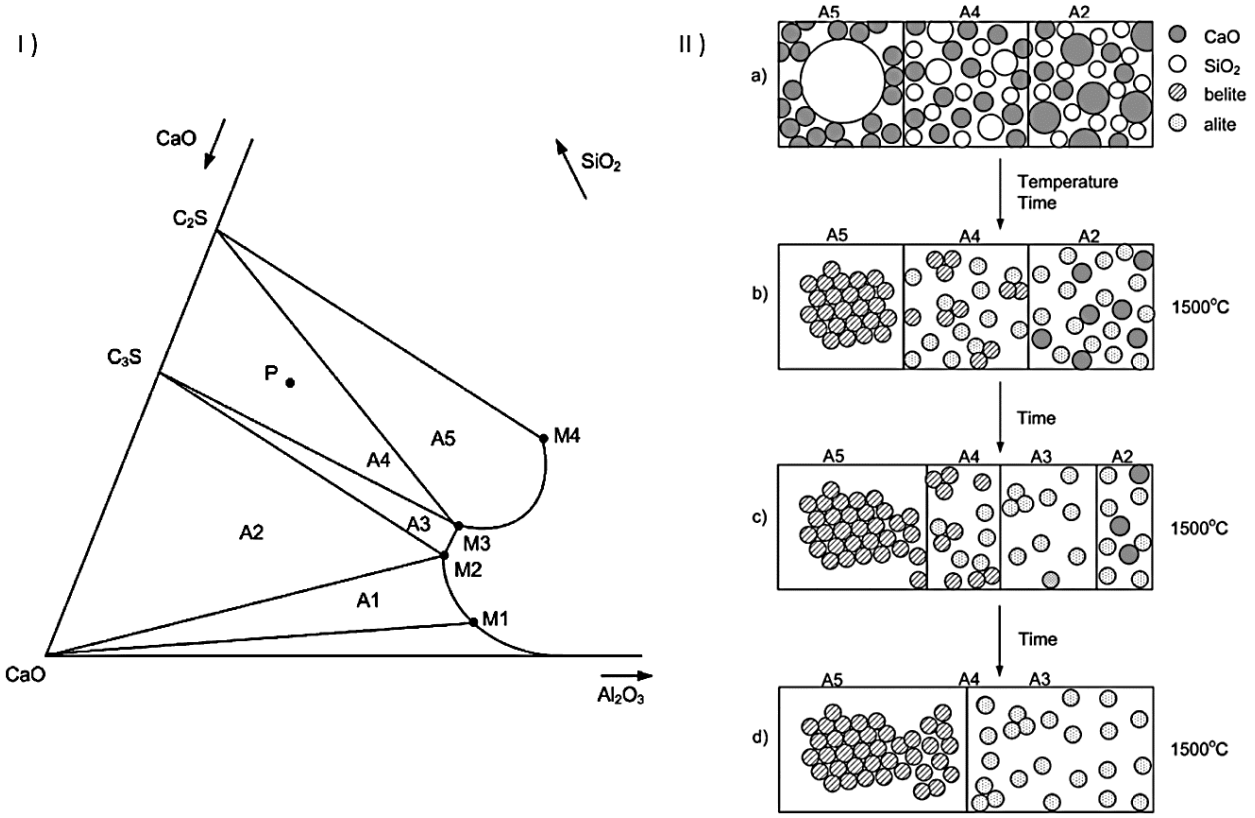


Figure 18. Description de l'influence de la taille des particules sur la réactivité du cru.I) par la composition chimique, II) description de l'évolution dans les zones A5, A4 et A2

Dans la littérature, un grand intérêt a été attribué à l'influence de la finesse sur l'aptitude à la cuisson des crus cimentiers [58], [59]. Ces travaux ont permis d'identifier une taille critique pour les particules de calcaire, de quartz et pour les particules insolubles dans l'acide chlorhydrique autre que le quartz (feldspaths, etc.) (respectivement 125, 44 et 63 µm).

Ainsi, à partir de la composition chimique du cru (LSF et SR) et de la finesse des minéraux (Q_{45} : particules de quartz supérieures à 45 µm, C_{125} : particules de calcite supérieures à 125 µm et Aq : toutes les autres phases minéralogiques insolubles dans l'acide chlorhydrique et supérieures à 45 µm), des formules sont proposées pour estimer la teneur en chaux libre dans un clinker cuit à 1400 °C (Équation 6) et à 1500 °C (Équation 7) [59]. Ces équations ont été établies suite à l'observation microscopique de clinkers industriels et l'évaluation de leur composition minéralogique en fonction de la finesse et de la composition des crus.

$$\mathrm{CaO}_{libre,1400°C} = 0{,}31(\mathrm{LSF} - 100) + 2{,}18(\mathrm{SR} - 1{,}8) + 0{,}73Q_{45} + 0{,}33C_{125} + 0{,}34A_q \quad \text{Équation 6}$$

$$\mathrm{CaO}_{libre,1500°C} = 0{,}21(\mathrm{LSF} - 100) + 1{,}59(\mathrm{SR} - 1{,}8) + 0{,}40Q_{45} + 0{,}22C_{125} + 0{,}08A_q \quad \text{Équation 7}$$

Outre l'influence de la composition chimique, il est clair que l'effet de la taille des grains de quartz est le paramètre qui a l'impact le plus conséquent sur l'aptitude à la cuisson (Équation 6). Les particules de quartz de plus de 45µm conduisent à la formation de clusters de bélite. Ces derniers réagissent difficilement avec la chaux disponible pour former de l'alite. De plus, ces clusters causent des difficultés lors du broyage du clinker à cause de leur dureté relativement plus élevée. Des grains de calcite plus grossiers, quant à eux, peuvent conduire à la formation de nodules en grappe de chaux libre non combinée et donc à une chaux moins réactive.

Afin d'améliorer l'aptitude à la cuisson, un broyage plus poussé de la calcite est plus efficace qu'une cuisson prolongée. Ceci s'explique par la faible dureté de ce minéral (dureté 3 sur l'échelle de Mohs). Concernant le quartz, son broyage s'avère *a priori* plus difficile à cause de sa dureté plus élevée (dureté de 7 sur l'échelle de Mohs). Mais l'augmentation de la température a aussi un effet important.

L'impact de la « phase insoluble dans l'acide autre que le quartz » est lui aussi élevé. Si la présence de cette phase est confirmée, l'aptitude à la cuisson peut être corrigée par une augmentation du temps et/ou de la température de cuisson. L'insoluble peut être composé de feldspaths. Les feldspaths ont une dureté qui est proche de celle du quartz (dureté 6 sur l'échelle de Mohs). Il existe de nombreux types de feldspaths ; feldspaths calciques (anorthite), feldspaths potassiques (orthose et microcline), feldspaths sodiques (albite) ainsi que des solutions solides intermédiaires (feldspaths alcalins et plagioclases) (Figure 19).

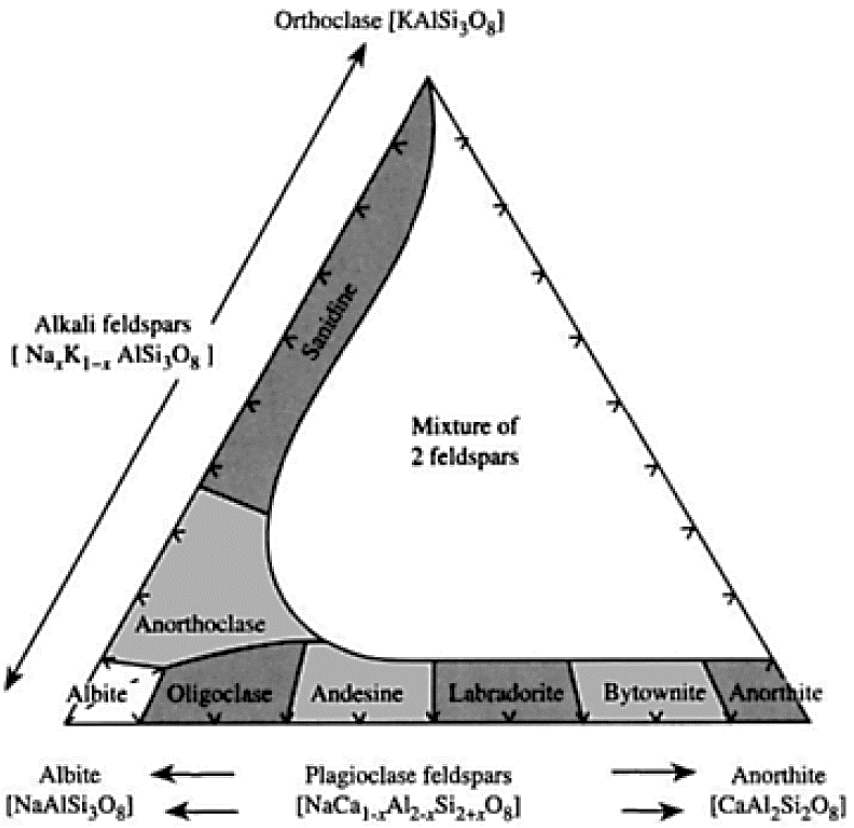


Figure 19. Diagramme de phases ternaire pour les feldspaths [64]

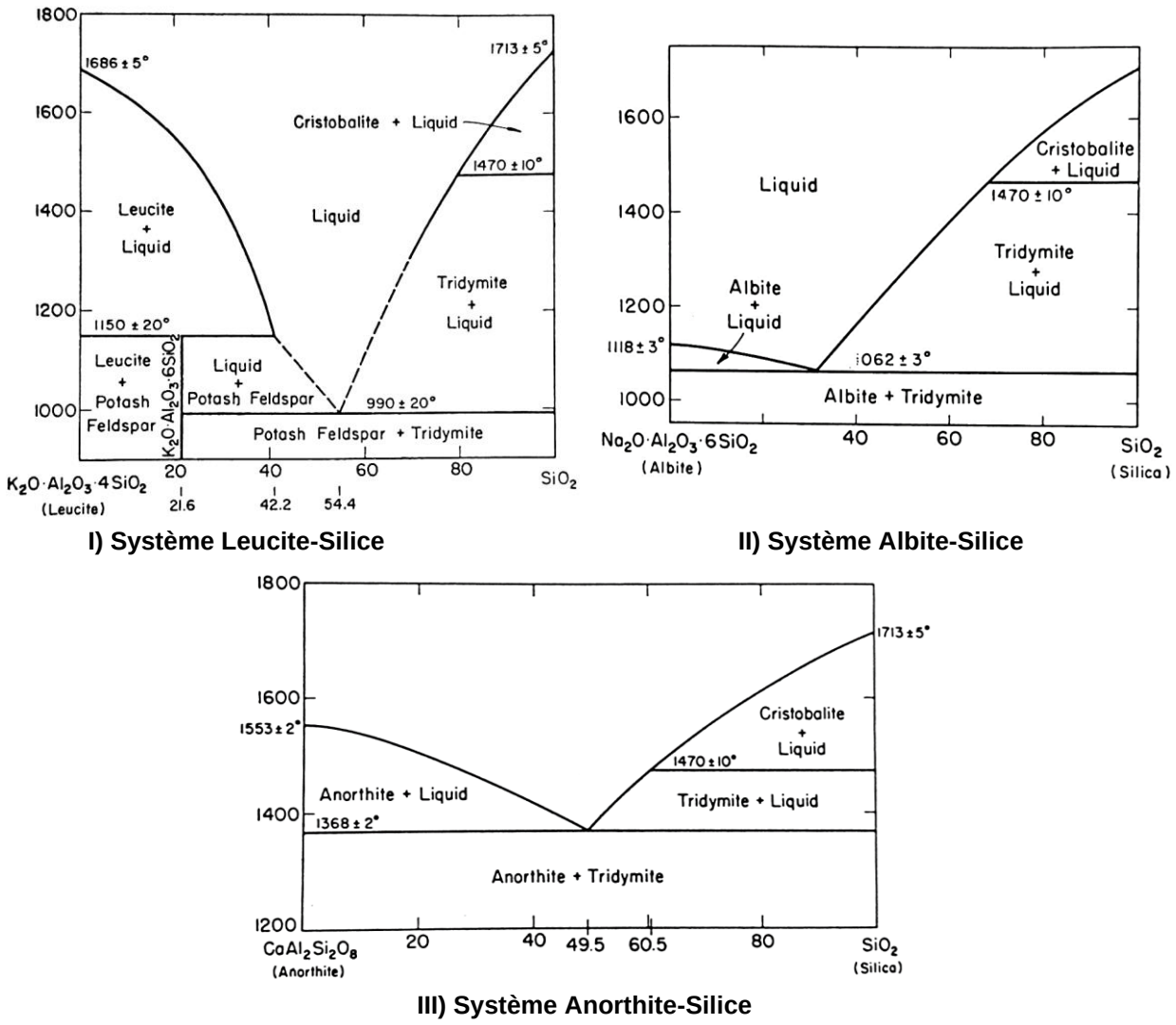
L'impact des feldspaths dans un cru cimentier a été étudié, mais une description détaillée de leur réactivité est peu décrite dans la littérature.

On retiendra qu'en l'absence de chaux, contrairement aux minéraux argileux qui se décomposent à environ 450-600 °C (section 1.2.2), les feldspaths présentent une stabilité plus élevée aux hautes températures. En effet, les feldspaths sont stables (Figure 20) jusqu'à des températures allant de 1150±3 °C (albite) à 1553±2 °C (anorthite). À haute température et à environ 1150±20 °C, les feldspaths potassiques se décomposent en leucite ($KAlSi_2O_6$) et silice (Équation 8) [65].

En présence d'oxyde de calcium, la silice forme de la bélite [62].

$$KAlSi_3O_8 \rightarrow KAlSi_2O_6 + SiO_2$$ Équation 8

Dans un système leucite-silice, une phase liquide se forme avec un mélange d'aluminosilicates alcalins $KAlSiO_4$ et d'aluminates alcalins $KAlO_2$. Toujours en présence d'oxyde de calcium, cette phase liquide va se combiner avec les silicates pour former une phase riche en bélite combinée à du potassium ($KC_{23}S_{12}$ en notations cimentaires), ou bien ce potassium va être libéré.



I) Système Leucite-Silice **II) Système Albite-Silice**

III) Système Anorthite-Silice

Figure 20. Diagrammes de phases binaires du système Feldspaths-Silice [65]

En présence de dioxyde de soufre (SO_2), le potassium libre réagit pour former des sulfates alcalins (Équation 9) [53].

$$K_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2SO_4$$ Équation 9

En d'autres termes, la présence de feldspaths dans le cru cimentier affecte très probablement l'aptitude à la cuisson. Cela est dû à la formation de phases intermédiaires et une possible formation de clusters de bélite si la taille des particules de ces minéraux est importante (>63 µm).

Un récapitulatif de l'impact de la finesse du quartz, des feldspaths et de la calcite dans le cru cimentier est présenté Tableau 9. Il montre que la présence de ces minéraux, dans des tailles de particules dépassant des valeurs critiques, conduit systématiquement à la

présence de teneurs de chaux libre non combinée élevées, c’est-à-dire une mauvaise aptitude à la cuisson du cru cimentier.

Tableau 9. Impact de la finesse du quartz, feldspaths et calcite sur la qualité du clinker final [9], [17], [19], [58], [59]

Minéral	Taille de particule recommandée (µm)	Impact sur le clinker
Quartz	<44	- Formation de clusters de bélite - Présence de silice insoluble dans le clinker final - Teneurs élevées en chaux libre - Faible teneur en alite dans le clinker
Feldspaths	<63	- Présence de clusters de bélite avec une phase interstitielle - Présence de teneurs élevées en chaux libre - Faible teneur en alite dans le clinker
Calcite	<125	- Présence de clusters denses de chaux libre non combinée - Faible teneur en alite dans le clinker

2 Granulats recyclés

Cette seconde partie de l’étude bibliographique présente quelques chiffres clés concernant les déchets générés par le secteur du Bâtiment et des Travaux Publics (BTP). Elle présente ensuite les traitements permettant la transformation de ces déchets en granulats recyclés. Les propriétés des granulats recyclés et leurs applications en tant que matériaux valorisables, sont également exposées.

2.1 Chiffres clés

2.1.1 Déchets de construction et de démolition

Les granulats recyclés sont le produit du traitement des déchets de construction et de démolition (DCD) issus du secteur du bâtiment et des travaux publics. En 2014, en France, un peu plus de 220 Mt de DCD ont été générés. Ce chiffre représente environ 70% de la quantité des déchets générés par tous les secteurs confondus [66].

Le secteur des travaux publics produit 4 fois plus de déchets que celui du bâtiment (185 contre 42 Mt). 80% de ces déchets sont des déchets inertes (75% pour le bâtiment et 93% pour les travaux publics).

Par définition, les déchets inertes sont des déchets qui ne se décomposent pas, ne sont pas combustibles et qui ne produisent aucune réaction physique ou chimique. Ils sont composés majoritairement de matériaux meubles non pollués, terres, graves et matériaux rocheux, bétons, etc. (Figure 21).

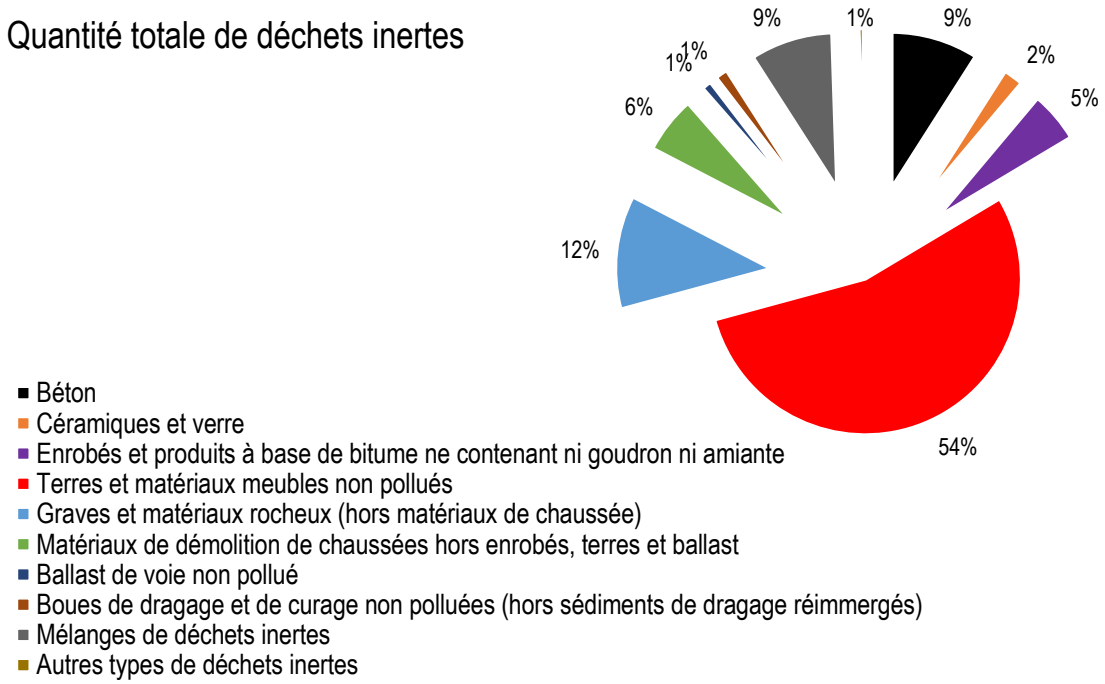


Figure 21. Composition et répartition des déchets inertes en France en 2014 [66]

2.1.2 Revalorisation des déchets de construction et de démolition

Dans le cadre du développement durable, de sérieux engagements sont pris au sein de la communauté européenne où les déchets de construction et de démolition représentent plus de 30% des déchets européens. Les derniers chiffres disponibles annoncent une réutilisation à hauteur de 89% de ces déchets (Figure 22). Ce chiffre se situerait, alors, loin devant l'objectif « 70% » de la directive 2008/98/CE de L'Union Européenne pour 2020. Néanmoins, pour certains pays (la Suède, Chypre et la Slovaquie) ou pour certains produits, le taux de réutilisation est toujours inférieur à ce seuil.

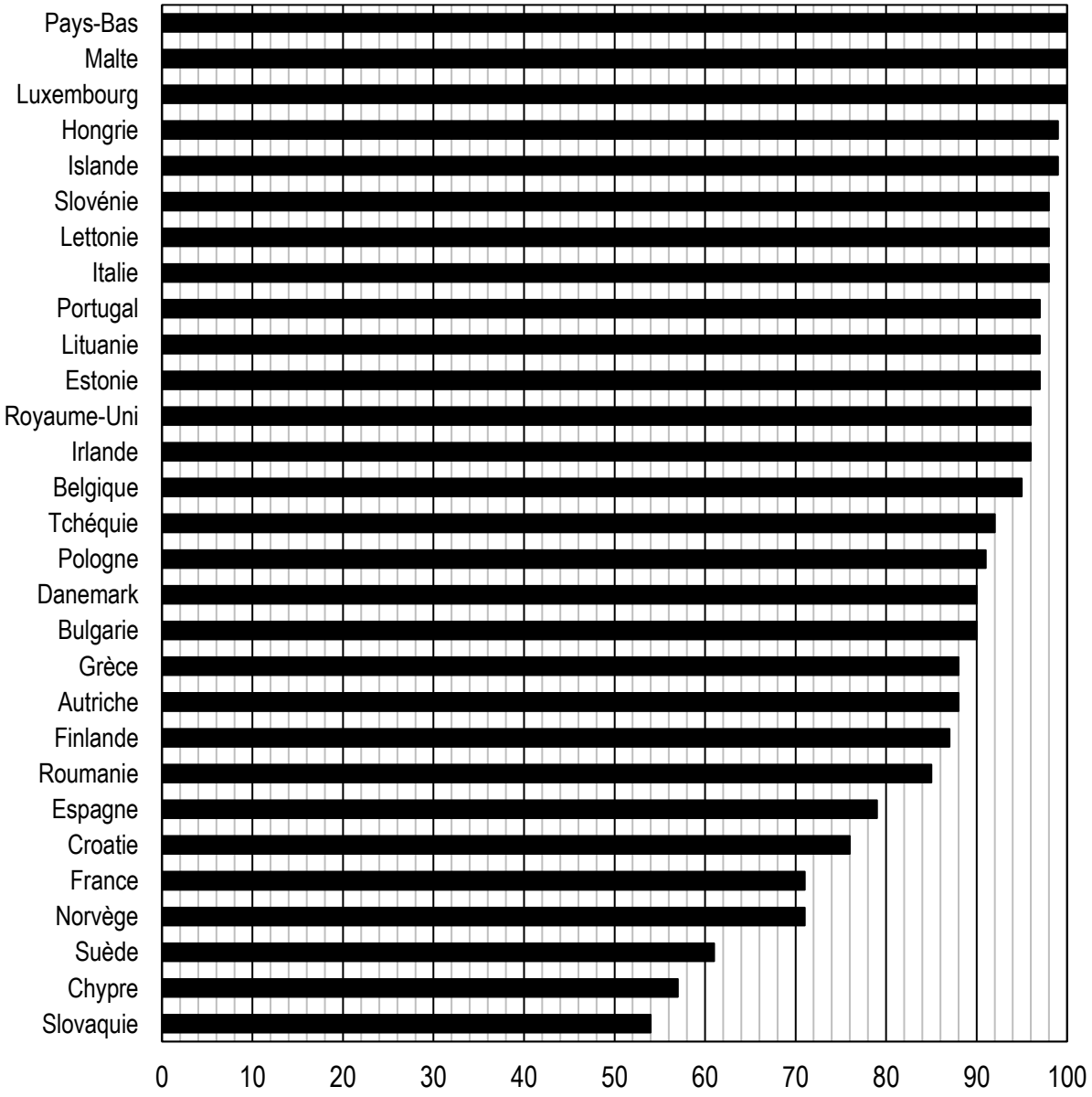


Figure 22. Taux de revalorisation des déchets de construction et de démolition en Europe en 2016 [67]

En France, une enquête [66] a relevé une réutilisation des DCD à hauteur de 70% en 2014 (Figure 23). Les DCD sont revalorisés directement sur chantier (notamment pour les travaux publics), exploités pour des remblaiements de carrières, transmis dans des installations de traitement, etc. Ces modes de valorisation permettent notamment de préserver les ressources naturelles, limiter les mises en décharges de ce type de déchets, limiter les dépôts sauvages et les sites illégaux [68].

Cependant, environ 16% des DCD restent toujours acheminés vers des installations de stockage définitif de déchets inertes et 7% restent non concernés par cette enquête.

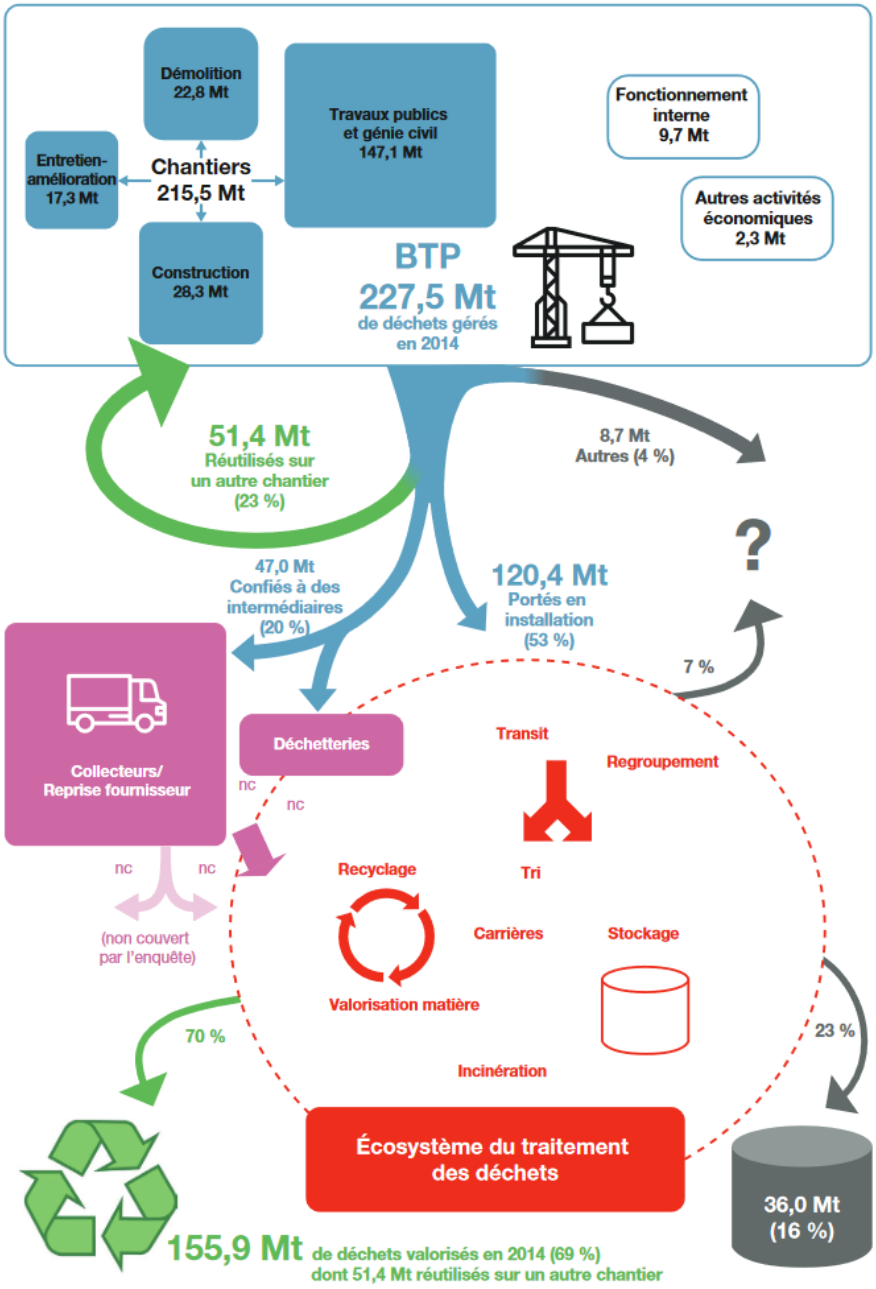


Figure 23. Production et utilisation des déchets de construction et de démolition en France en 2014 [66]

Les déchets du secteur du bâtiment ont un taux de valorisation de 48 à 64% selon l'activité (démolition, réhabilitation ou construction neuve) et le type de déchet (60 à 70% pour les déchets inertes contre 30 à 50% pour les déchets non dangereux non inertes). Ces ratios apparaissent contradictoires par rapport aux chiffres annoncés précédemment. Cependant, les taux de valorisation ont été exprimés en regroupant toutes les activités auxquelles les DCD sont destinés. En effet, les données présentées Figure 24 [16] montrent clairement que le remblaiement est la principale voie de

revalorisation des DCD, ce qui ne laisse qu'une part minime pour leur recyclage et leur réutilisation comme granulats pour la fabrication de nouveaux bétons. L'intérêt du projet européen SeRaMCo, et aussi d'autres projets tel que Recybéton [69], est de chercher à utiliser les DCD pour la fabrication de béton. Cette solution permet de diversifier les débouchés de ces matériaux et de les utiliser non simplement en remblais, mais aussi pour des applications plus nobles où ils ont une valeur ajoutée supérieure.

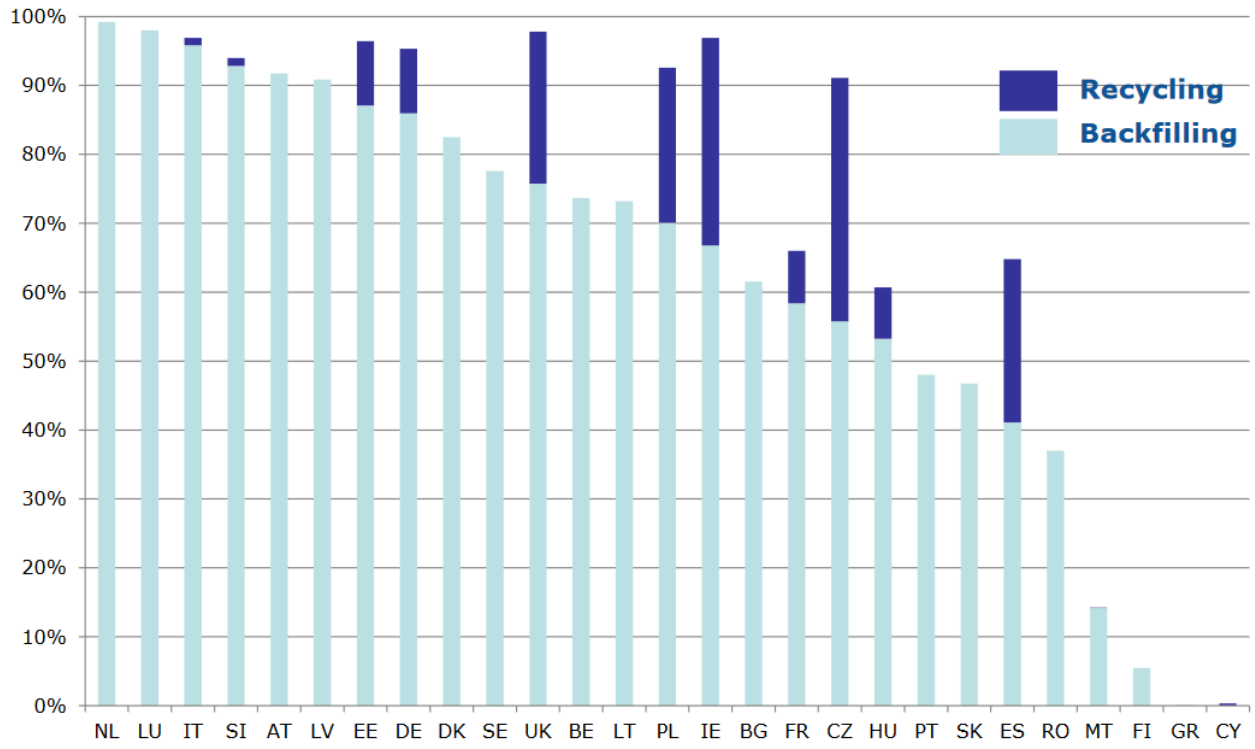


Figure 24. Taux de réutilisation des DCD pour les pays membres de l'UE en 2011 en fonction du type de valorisation [70]

2.2 Production et propriétés des granulats recyclés

Les DCD résultent des travaux de construction, de démolition, de déconstruction, d'excavation et de réhabilitation. Différentes techniques sont mises en œuvre en fonction du type et de l'envergure du chantier, de la capacité des entreprises, etc. [2]. Par exemple, pour des travaux de démolition, peuvent être utilisés une gamme d'outils ou de moyens allant des simples outils manuels jusqu'au foudroyage par dynamitage. Une déconstruction sélective permet une meilleure valorisation des déchets inertes en raison de la présence limitée de plâtre, de plastique, de bois et/ou de céramique. Le taux de valorisation des déchets inertes peut ainsi atteindre 94% [66], mais les coûts de production sont nettement plus élevés.

2.2.1 Les installations de traitement et de recyclage des DCD inertes

Il existe trois principales catégories d'installations pour le traitement des déchets de construction et de démolition inertes : les installations fixes, les installations semi-mobiles et les installations mobiles (Figure 25) [71], [72] :

- Les installations mobiles peuvent être utilisées directement, sans préparation spécifique, sur les sites de déconstruction/démolition ou sur des chantiers de construction (usine de béton préfabriqué par exemple). Elles sont généralement composées d'un système permettant un concassage et un criblage. Cependant, leur conception ne permet généralement pas d'intervenir manuellement pour éliminer certaines impuretés (plastique, bois, etc.). Elles conviennent donc pour un traitement de déchets contenant essentiellement du béton et/ou déchets de maçonnerie (cas de la déconstruction sélective ou de chantiers de construction par exemple) ;
- Les installations semi-mobiles doivent être montées et fixées sur site. Ce type d'installation convient à des chantiers de grande envergure de durée relativement longue ou sur des plateformes de recyclage temporaires. Des déchets mixtes ou de moins bonnes qualités peuvent être traités puisque, dans ce cas de figure, l'élimination de contaminants est réalisable manuellement (intervention d'un ou de plusieurs ouvriers directement sur les bandes transporteuses) ;
- Les installations fixes sont des stations construites sur des fondations au sein de plateformes situées à proximité des centres urbains principalement. Elles permettent de recevoir les DCD issus de tout type de chantier (bâtiment, travaux publics, bennes à gravats, etc.). Le traitement se fait sur place après réception des DCD et le produit final présente une qualité optimale car différents traitements peuvent être pratiqués (élimination des polluants par flottaison, procédés purification par lavage, etc.).

Figure 25. Exemples de stations de traitements de DCD, de gauche à droite : mobile (Le Moniteur©), semi-mobile et fixe (photographie personnelle)

Le concassage, la purification, le déferraillage, et le criblage sont les principales étapes permettant la production de granulats recyclés à partir de DCD [73].

- Le concassage est généralement pratiqué à l’aide de deux types de concasseurs, à savoir les concasseurs à mâchoires et les concasseurs à percussion. Les concasseurs à mâchoires sont constitués d’une partie fixe verticale et d’une partie mobile inclinée qui effectue des mouvements translatoires afin de réduire la taille des DCD. Les concasseurs à percussion, quant à eux, sont composés d’enclumes mobiles qui servent à fracturer les DCD par impacts. Ces concasseurs sont souvent utilisés de façon complémentaire dans les installations. Une enquête réalisée dans le cadre du projet SeRaMCo a montré que 90% des entreprises de recyclage des DCD ont recours dans leur installation à des concasseurs à mâchoires et 60% à des concasseurs à percussion;

- Le déferraillage consiste principalement en l’élimination des barres d’aciers présentes dans les éléments en béton armé. Les moyens utilisés varient selon le type d’installation. Il s’agit généralement d’aimant et de marteaux piqueurs hydrauliques en amont du concassage des DCD inertes, et/ou de bandes électromagnétiques activées durant le processus du traitement ;

- Pour les installations semi-mobiles et fixes, l’élimination des impuretés légères (plastiques, bois, etc.) peut s’effectuer durant le traitement. Sur les installations semi-mobiles, cela se fait par un tri manuel avec l’intervention d’un ouvrier sur une bande transporteuse à vitesse réduite. Dans les installations fixes, un traitement par flottaison dans des bassins peut aussi exister ;

- Le criblage se fait à l’aide de cribles constitués de tables vibrantes où passent les produits après concassage et déferraillage. Ces tables sont soit perforées, soit composées de grilles de dimensions variables correspondantes aux dimensions des produits finaux.

Ajouté à ces méthodes de traitement, il peut y avoir des phases de purifications plus avancées comme, par exemple, un lavage des granulats à l’aide d’hydrocyclone ou à jet d’eau (Figure 26). Celles-ci permettent d’obtenir un produit final avec un taux d’impuretés (fines, argiles, etc.) moins importantes [73].

Figure 26. Installation de traitement de DCD par voie humide (Tradecowall©, partenaire du projet SeRaMCo)

2.2.2 Propriétés des granulats recyclés

En fonction de leurs origines (déchets d'excavation, déchets de démolition, etc.) et/ou de leurs traitements (avec ou sans purification, présence de céramiques, etc.), les granulats recyclés sont valorisés dans différentes applications, selon leurs propriétés.

2.2.2.1 Composition

Les granulats de bétons recyclés sont des matériaux composites, composés majoritairement de granulats naturels présents dans les matériaux d'origine mais aussi de béton, de mortier et de pâte de ciment durci. (Figure 27).

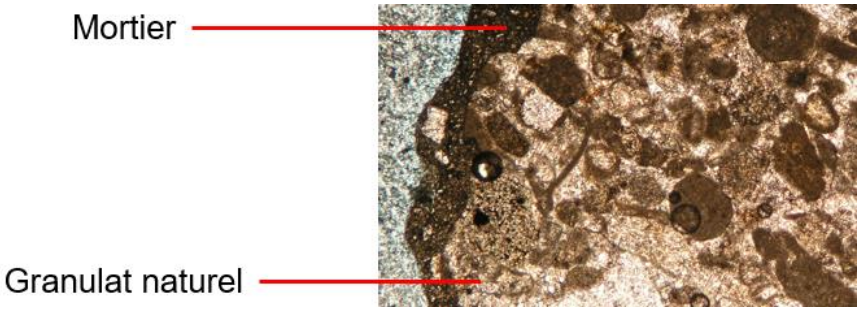


Figure 27. Image en microscopie optique d'un gravillon de granulat recyclé [69]

Ces matériaux présentent une importante hétérogénéité selon l'origine géologique de leurs constituants (type de sables, gravillons, fillers) et les proportions des constituants (granulats naturels, pâte de ciment, et impuretés).

En fonction des teneurs en ces différents constituants, les propriétés des granulats recyclés varient fortement. La norme EN 933-11 [74] propose des méthodes afin d'estimer leurs proportions dans la fraction 4/D. Leurs teneurs et leurs désignations (NF EN 12620 [75]) sont utilisées pour définir trois types de gravillons selon la norme NF EN 206 (Tableau 10) [76].

Tableau 10. Classification des gravillons recyclés en fonction de leur composition, selon la norme NF EN 206 [76]

		Teneurs en pourcentage massique pour les différents types		
		Type 1 (code : CR_B)	Type 2 (code : CR_B, CR_C)	Type 3 (code : CR_B, CR_C, CR_D)
constituants	Béton et granulats naturels	≥95	≥90	≥70
	Céramiques, béton cellulaire non flottants et éléments en silicates de calcium	≤10	≤10	≤30
	Matériaux bitumineux	≤1	≤1	≤10
	Matériaux flottants	≤0,2	≤2	≤2
	Verre, plastique et bois non flottants, plâtre argiles, etc.	≤0,5	≤1	≤2

Plusieurs autres classifications (normes, articles, etc.) existent par ailleurs. Par exemple, trois grandes catégories de granulats recyclés ont été proposées par Agrela *et al.* [77] :

- Granulats de béton recyclé : cette catégorie désigne les granulats recyclés dont la teneur en béton est supérieure ou égale à 90% et ayant une teneur en céramiques inférieure ou égale à 10% ;
- Granulats mixtes : granulats dont la teneur en béton est comprise entre 70 et 90% et ayant une teneur en céramique comprise entre 10 et 30% ;
- Granulats de maçonnerie recyclés : granulats ayant une teneur en béton inférieure à 70% et une teneur en céramiques supérieure à 30% ;

Le Tableau 11 présente la composition d'une variété de granulats recyclés tirée de la littérature et montre leur variabilité selon le type du chantier et du mode du traitement. Les protocoles utilisés pour la détermination de ces compositions diffèrent d'une étude à une autre, allant de méthodes basées sur une simple analyse visuelle [78], [79] à des méthodes plus complexes encadrées par des normes [4] [69].

Tableau 11. Teneurs des constituants principaux et secondaires de divers granulats recyclés.

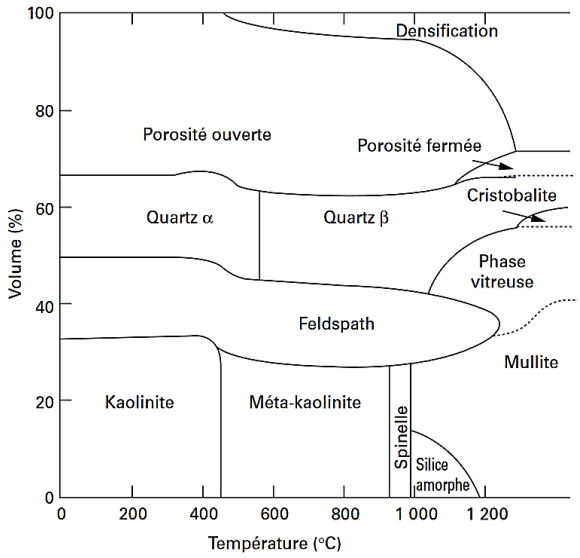
	Teneurs en pourcentages massiques						
Réf.	Béton	Maçonnerie	Granulats naturels	Fines	Bitumineux	Matériaux flottants	Autres impuretés
[78]	20	45	-	26	-	-	9
[79]	31	21	30	-	6	6	6
[4]*	92	2	-	-	5	<1	<1
	92	2	-	3	1	<1	<1
[69]**	73	17	4	-	3	-	<1
	66	1	33	-	<1	-	<1
	95	4	<1	-	1	-	<1
	85	2	13	-	<1	-	<1

* : composition déterminée selon la norme britannique BS 8500

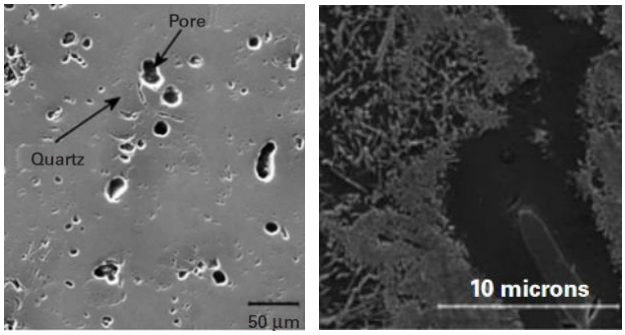
** : composition des gravillons obtenue selon la norme EN 933-1. La partie « autres impuretés », pour cette étude, enveloppe les catégories des matériaux du type « X » (matériaux cohésifs, métal, bois, plastique, plâtre, etc.) et du type « Rg » (verre).

Ces différentes compositions et les différents types de granulats naturels présents confèrent aux granulats recyclés des propriétés physiques et chimiques variables. Par exemple, une teneur en éléments de maçonnerie élevée induit généralement une absorption d'eau très élevée.

Il peut être noté aussi que ces granulats recyclés peuvent contenir des proportions importantes en éléments autres que maçonnerie (brique, tuile et/ou carrelage). Leur teneur peut atteindre jusqu'à 45% dans certains cas [78]. Ces matériaux sont produits à partir de mélanges contenant majoritairement des minéraux argileux (kaolinite, illite, etc.) avec du sable siliceux (quartz) et/ou parfois du calcaire [80], [81]. Les mélanges sont préparés et chauffés à haute température (environ 1200 °C) et de nouveaux minéraux se forment par le frittage entre les différents grains des matières premières. Dans le cas de la porcelaine ou de vitréous sanitaires, par exemple, qui peuvent être retrouvés dans les revêtements des sols (carrelage) et dans les produits sanitaires, le frittage à haute température conduit à la formation de mullite et d'une phase vitreuse (Figure 28). Dans le cas des terres cuites (briques, par exemple) les produits finaux présentent des teneurs élevées en oxyde de fer (agissant comme fondant lors de la cuisson) et en aluminium (compte tenu des quantités importantes des minéraux argileux dans les matières premières) [80].



I) évolution de la composition minéralogique en fonction de la température lors de la fabrication d'une porcelaine ou d'un vitréous



a) b)

II) observation microscopique d'un grain de céramique silicatée cuit à 1400 °C. a) avant traitement à l'acide fluorhydrique (HF) : observation de grain d'un quartz dans une matrice et b) après traitement HF : observation de cristaux de mullite

Figure 28. I) Évolution de la minéralogie dans le four lors de la fabrication de céramiques silicatées et II) l'observation de la microstructure des produits finaux en microscopie électronique à balayage (MEB) [81]

2.2.2.2 Propriétés physiques

Tout comme les granulats naturels concassés, les granulats recyclés présentent une forte angularité [82], [83] due au concassage. La distribution granulaire est souvent comparable à celle d'un granulat naturel [84]. Elle varie d'un granulat à un autre en fonction de la granulométrie souhaitée à l'issue du traitement et dépend notamment de la composition initiale des matériaux récupérés et/ou de l'ouverture des mâchoires. Les fines présentes dans les granulats de bétons recyclés sont généralement produites par l'abrasion de la pâte de ciment durci contenue dans ces matériaux.

Il a été montré que la teneur en pâte de ciment durci n'est pas la même selon les différentes fractions granulaires. En effet, les fractions fines et les sables présentent très généralement des teneurs plus élevées en pâte de ciment durci, comparativement aux gravillons de granulats recyclés. Ceci est dû à la réduction de la pâte en poudre lors du traitement (Figure 29) [85].

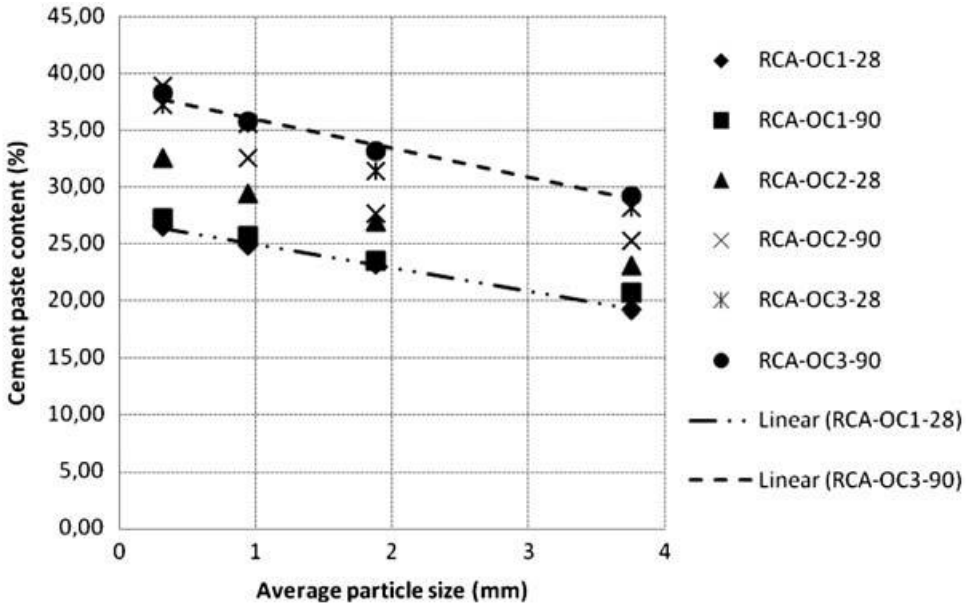


Figure 29. Teneur en pâte de ciment durci en fonction de la distribution granulométrique d'un sable de granulat recyclé [85]

La pâte de ciment durci qui adhère sur les grains d'origine est caractérisée par une porosité élevée. Elle participe donc fortement à l'augmentation de l'absorption d'eau des granulats recyclés et à la baisse de leur masse volumique réelle, par comparaison aux granulats naturels (Tableau 12). Dans les formulations de bétons, cette augmentation de l'absorption d'eau a une conséquence directe sur la quantité d'eau de gâchage.

Tableau 12. Exemples de valeurs d'absorption d'eau des granulats naturels et des granulats recyclés

Réf.	Fraction (mm)	Type du granulat*	Absorption en eau (%)	Remarques
[86]	0-5	N	1,5	-
		R	6,1	Céramique concassée
	4-14	N	1,4	-
		R	6,0	Céramique concassée
[87]	0-5	N	0,8	-
		R	6,3	Béton concassé
			14,8	Brique concassée
[88]	0-5	R	7,5	Béton concassé
[89]	5-10	N	5,1	Béton concassé; saturation durant 48h
		R	10,7	
	10-20	N	3,6	
		R	5,9	
[90]	4-8	R	7,0 – 11,5	Mesures sur 15 échantillons
	8-16		4,2 – 8,8	

* N : granulat naturel ; R : granulat recyclé

Plusieurs études ont déterminé l'absorption d'eau de différents granulats recyclés en adoptant le même protocole que celui dévolu aux granulats naturels (par exemple : la norme EN 1097-6 [91] pour les pays européens). Cependant, il a été montré que la nature des granulats, leur composition et leur granulométrie [92] ont une influence sur le résultat. De plus, il a été montré que pour la fraction fine d'un granulat recyclé provenant de déchets de construction (béton concassé), la présence de ciment anhydre dans l'échantillon peut conduire à une « prise » lors de la phase de saturation en eau des granulats recyclés [92], [93].

2.2.2.3 Propriétés minéralogiques

Plusieurs études [5], [6], [78], [84] se sont penchées sur la caractérisation chimique et minéralogique des granulats recyclés. Ces analyses sont difficiles à interpréter en raison de la diversité des matériaux (béton, granulat naturel, céramique, etc.), de la minéralogie des granulats naturels, de la nature du ciment utilisé dans les bétons d'origine, etc.

Un traitement à l'acide chlorhydrique a été effectué sur des granulats recyclés afin de quantifier la teneur en calcite et en pâte de ciment durci [5]. Les résultats montrent une différence significative concernant la quantité de pâte de ciment durci en fonction de la coupure étudiée, ce qui corrobore les observations de *Zhao et al.* [85]. En effet, la teneur en pâte de ciment durci est plus élevée pour les fractions fines (Figure 30). Un couplage de ce traitement avec des analyses thermiques a permis d'estimer la teneur en calcite (2-17%), en pâte de ciment durci (2-20%) et en phyllosilicates (3-70%) (argiles et micas principalement).

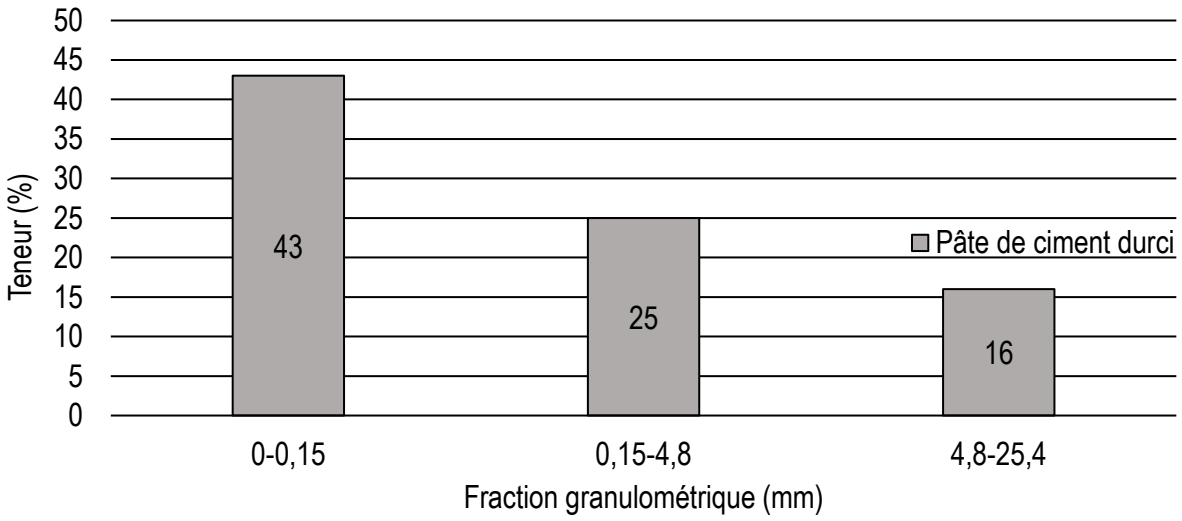


Figure 30. Teneur en pâte de ciment durci en fonction de la fraction granulométrique [5]

Evangelista et al. [84] ont également mené une étude afin de caractériser les produits fins issus de différents traitements de DCD de composition initiale connue (bétons de laboratoire). Le but était de voir l'influence du mode de traitement sur la qualité et la composition des granulats recyclés. Il a été remarqué que la teneur en fines était liée fortement à l'ouverture des mâchoires dans le cas des concasseurs à mâchoires. Toutefois, la distribution de la fraction granulaire n'est pas affectée, et la fraction fine est composée d'une teneur de pâte de ciment hydratée plus élevée.

Une autre étude [78] s'est intéressée à la caractérisation de granulats mixtes en distinguant les fractions et les périodes de prélèvement. Les échantillons avaient des teneurs en briques et en terre cuites très élevées, en lien avec le type de constructions de la région où ils ont été récupérés. Il a été observé que la fraction fine présente des teneurs plus élevées en phyllosilicates (principalement des argiles) mais les échantillons analysés à différentes périodes présentent des compositions comparables.

Plus récemment, dans le cadre du Projet National français « RecyBéton », des caractérisations chimiques et minéralogiques de granulats recyclés ont confirmé que la calcite et le quartz constituaient les phases minéralogiques majoritaires [6]. Les feldspaths et micas sont présents aussi comme phases mineures. De la pâte de ciment hydratée est aussi présente en teneurs plus fortes dans les fractions fines. De plus, les analyses pétrographiques ont confirmé ces observations en révélant aussi la présence d'autres phases, telles que la chlorite ou des traces de silice instable, non ou difficilement identifiables par les méthodes habituelles (DRX, FX). Cette analyse a permis aussi de lier la composition minéralogique des granulats recyclés au contexte géologique des régions dans lesquels les plateformes de recyclage étaient situées.

Le Tableau 13 récapitule les résultats de ces études indiquant que ces matériaux sont composés principalement de quartz et de calcite.

Tableau 13. Compositions minéralogiques des granulats recyclés [5], [6], [78], [84]

			Composition minéralogique							
Réf.	Type du GR	Fraction (mm)	Quartz	Carbonates	Feldspaths	Micas	Argiles	PC*	Autres**	Méthodes d'analyse
[5]	Mixte	<0,15	+	++	+++	++	++	-	/	DRX Dissolutions ATG-ATD
		0,15-4,8	++	-	+++	++	-	/	/	
		>4,8	++	+	+++	++	-	/	/	
[78]	Mixte	<0,075	+++	++	-	-	-	/	-	DRX SFX
		0,125-0,075	+++	++	-	-	-	/	-	
		0,6-0,125	+++	++	-	-	-	/	-	
		2-0,6	++	+++	-	-	-	/	-	
		4-2	++	+++	-	-	-	/	-	
		>4	++	+++	-	-	-	/	-	
	Mixte	<0,075	++	+++	-	-	+	/	-	
		0,125-0,075	+++	++	+	-	+	/	-	
		0,6-0,125	+++	++	+	-	-	/	-	
		2-0,6	+++	++	-	-	-	/	-	
		4-2	+++	++	-	-	-	/	-	
		>4	+++	++	-	-	-	/	-	

	Mixte	<0,075	++	+++	-	-	+	/	-	
		0,125-0,075	+++	+++	-	-	+	/	-	
		0,6-0,125	+++	+++	+	-	+	/	-	
		2-0,6	+++	+++	-	-	-	/	-	
		4-2	++	+++	-	-	-	/	-	
		>4	++	+++	-	-	-	/	-	
	Mixte	<0,075	++	+++	-	-	+	/	-	
		0,125-0,075	+++	+++	-	-	+	/	-	
		0,6-0,125	+++	+++	+	-	+	/	-	
		2-0,6	+++	+++	-	-	-	/	-	
		4-2	++	+++	-	-	-	/	-	
		>4	++	+++	-	-	-	/	-	
[6]	Béton	4-20	+++	+++	+	/	/	-	/	DRX Dissolutions ATG-ATD Pétrographie
	Béton	4-10	+++	+++	+	+	/	/	/	
	Béton	10-20	+++	+++	+	/	/	/	/	
	Béton	4-20	+++	+++	+	/	/	-	/	
[84]	Béton	0-4	+++	+++	+	/	/	+	/	DRX SFX

* : Phases cimentaires (anhydres ou hydrates), ** : Wollastonite, gehlénite.
+++ : majeurs, ++ : modérés, + : mineurs, - : traces, / : non détecté.

2.3 Valorisation des granulats recyclés dans le béton

Le béton étant le matériau de construction le plus utilisé, une valorisation des granulats recyclés en remplacement des granulats naturels dans les formulations de bétons permettrait de valoriser des quantités importantes de DCD. Cette voie a fait l'objet d'un intérêt particulier dans le domaine de la recherche scientifique, ces dernières années. Cependant, il a été montré que l'utilisation de ces matériaux affecte à la fois les propriétés des bétons, tant à l'état frais qu'à l'état durci. Ces propriétés varient aussi en fonction de la classe des granulats recyclés et de leur fraction granulométrique.

2.3.1 Propriétés des bétons à l'état frais

L'état frais du béton se caractérise notamment par sa maniabilité contrôlée principalement par la quantité d'eau dans le mélange. Cependant, dans le cas de l'utilisation des granulats recyclés, notamment de la fraction fine (sable), cette maniabilité peut être significativement impactée. Ceci est principalement dû à l'absorption d'eau très élevée des granulats recyclés comparée à celles des granulats naturels, comme montré précédemment (voir Tableau 12).

Dans un béton où les gravillons naturels sont remplacés par des gravillons recyclés, des quantités d'eau de gâchage plus importantes (5% de plus) ont été nécessaires pour obtenir un étalement similaire à celui d'un béton classique. Ces teneurs sont encore plus

importantes (15%) dans le cas du remplacement de tout le squelette granulaire (gravillons et sable) [82], [92].

Une autre étude [94] montre que le remplacement progressif du sable naturel par du sable recyclé fait diminuer l'étalement du béton (Figure 31). Des étalements plus faibles de 14 à 20% sont observés lorsque des sables recyclés de plusieurs origines remplacent un sable naturel dans le béton à des taux croissants (30, 50, 70 et 100%).

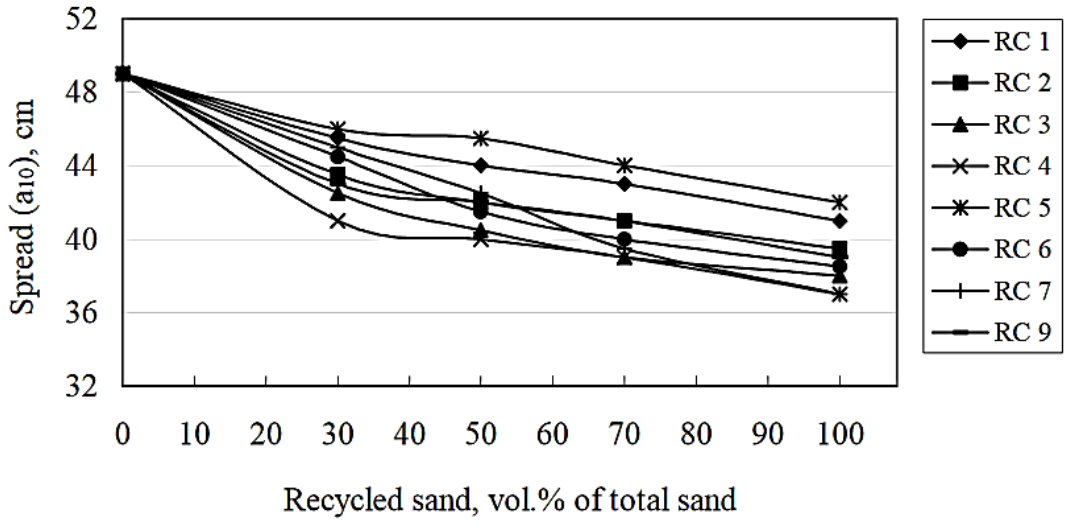


Figure 31. Effet du taux de remplacement de sable naturel par des sables recyclés sur la maniabilité du béton [94]

Par ailleurs, le remplacement d'un sable naturel par un sable recyclé dans la composition d'un mortier à E/C=0,5 montre aussi une perte considérable de la maniabilité (80% d'étalement en moins lorsque 100% du sable est substitué) (Figure 32) [88]. Un ratio eau/ciment plus élevé (E/C=0,6) a permis d'obtenir des mortiers plus fluides et donc plus facilement maniables au détriment des résistances mécaniques. Cependant, une perte de maniabilité est toujours observée et elle atteint un taux de 47% (pour un taux de substitution de 100%).

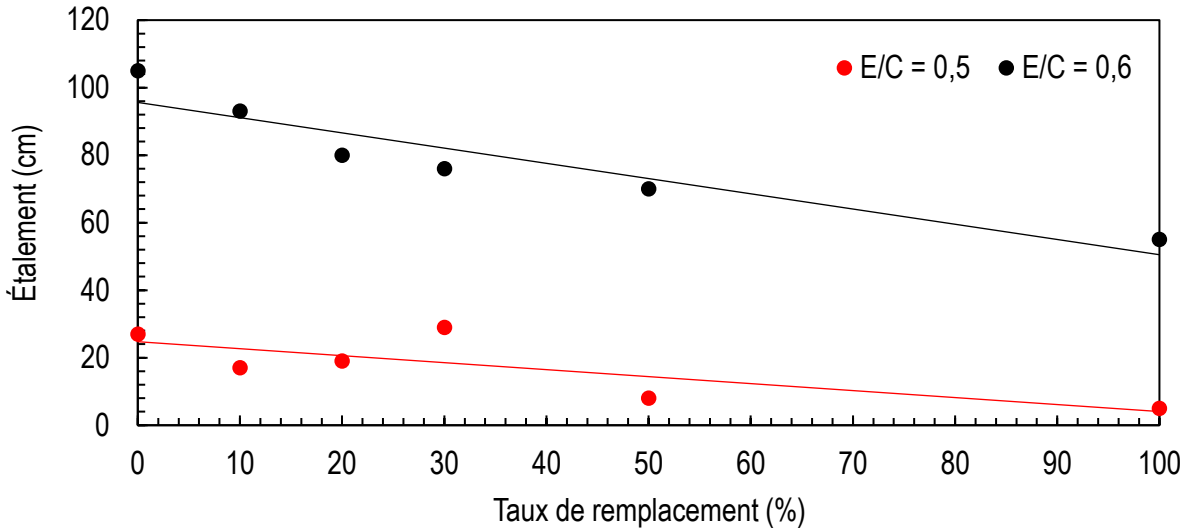


Figure 32. Effet du remplacement d'un sable naturel par un sable recyclé sur la maniabilité d'un mortier [88]

Ces études, parmi d'autres, montrent clairement que l'incorporation des granulats recyclés en remplacement total des granulats naturels dans les formulations de bétons peut diminuer considérablement la maniabilité des composites. Les sables recyclés (fractions fines) affectent davantage cette propriété à cause de leur absorption d'eau encore plus élevée que celle des gravillons recyclés.

2.3.2 Propriétés des bétons à l'état durci

La résistance à la compression est le critère le plus commun pour l'évaluation des propriétés à l'état durci. La littérature offre une très large description de l'influence du remplacement des granulats naturels par les granulats recyclés sur les performances mécaniques des bétons et des mortiers. La résistance à la compression des bétons s'est avérée dépendante principalement du taux de remplacement, mais aussi du type, de la granulométrie et de la qualité des granulats recyclés [95].

Il a été observé qu'un taux de remplacement de 30% de gravillons naturels par des gravillons recyclés ne présentait pas de différences majeures en termes de performances mécaniques. Au-delà de ce taux, la résistance à la compression des bétons peut chuter jusqu'à 30% de la résistance des bétons de référence pour des taux de remplacement de 100%.

Une étude bibliographique regroupant les résultats de 787 formulations de bétons à partir de 65 études [95], donne une statistique plus générale sur l'influence du remplacement des gravillons naturels par des gravillons recyclés (Figure 33). Il est clair qu'en fonction de la nature, de l'origine et du type de ces granulats, les résultats fluctuent d'une manière

considérable. Cette variation est généralement attribuée aux propriétés microstructurales variables de l'auréole de transition (zone située à l'interface entre les granulats et la pâte de ciment) [69].

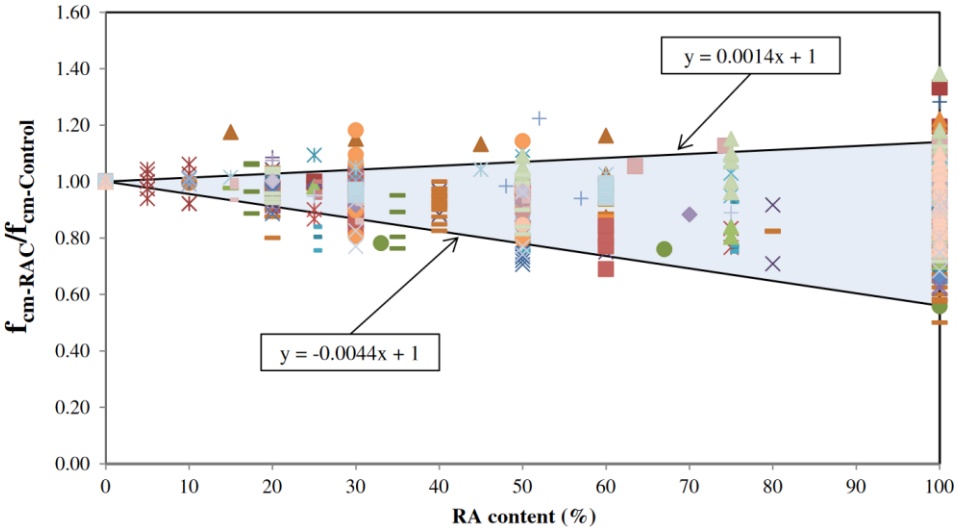


Figure 33. Influence du taux de gravillons recyclés dans les formulations de bétons sur leur résistance à la compression [95]

Comme pour la maniabilité, l'influence de l'incorporation des sables recyclés sur la résistance s'avère être plus importante que pour les gravillons. Une diminution de 40% de la résistance à la compression à 28 jours peut être observée pour une teneur de 100% de sable recyclé dans un mortier [88].

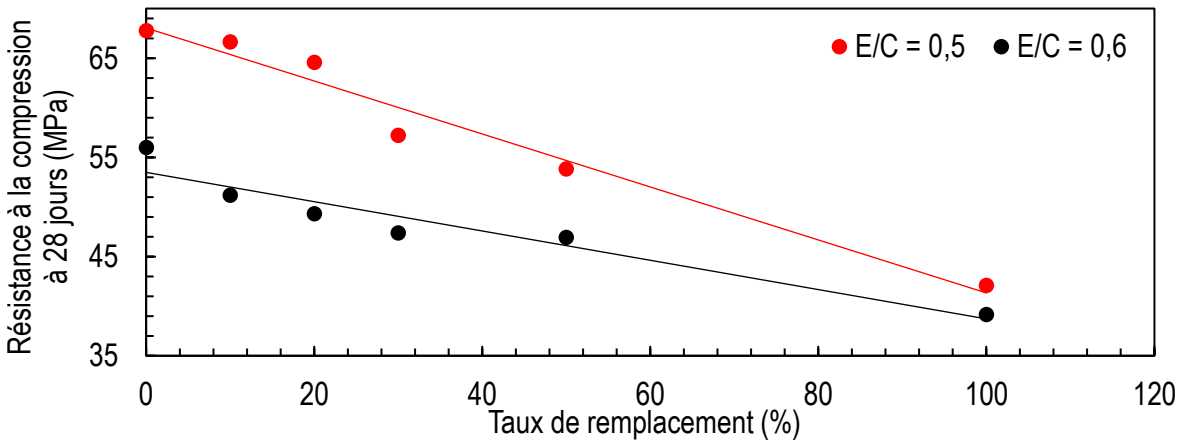


Figure 34. Influence du remplacement du sable naturel par du sable recyclé sur les performances mécaniques de mortiers [88]

L'utilisation des granulats recyclés dans le béton n'est pas sans conséquence sur la maniabilité et les résistances. Cependant, l'utilisation d'un taux de substitution relativement faible des gravillons permet la production de béton dont les propriétés sont faiblement impactées. En France, la norme NF EN 206 autorise ainsi une substitution des gravillons allant jusqu'à 50% pour la classe d'exposition X0 et pour des gravillons recyclés (d>4mm) de type A et B.

L'utilisation des particules les plus fines contenant le plus de pâte de ciment durci et ayant l'absorption d'eau la plus élevée n'est donc pas recommandée dans le béton. Leur valorisation peut alors être envisagée dans le ciment.

2.4 Valorisation des granulats recyclés dans le ciment

La valorisation des granulats recyclés dans le ciment a également fait l'objet de plusieurs études. L'utilisation de ces matériaux est possible comme constituant du cru cimentier, en remplacement ou en additions minérales (co-broyage avec le clinker). Des études ont cherché aussi à incorporer ces matériaux dans le ciment, en aval de la cuisson. Cette section propose un résumé de l'état de l'art de ces voies de valorisation des granulats recyclés.

2.4.1 Valorisation des granulats recyclés en addition minérale au ciment

Quelques études ont traité de la valorisation des granulats recyclés en addition minérale au ciment. Cette voie serait avantageuse du fait qu'elle permettrait de réduire la proportion du clinker dans les ciments et ainsi de réduire l'impact environnemental du liant. Ces études évaluent sur mortiers l'intérêt du remplacement du clinker par différents taux et différentes natures de DCD.

En 2009, *Naceri et al.* [96] ont étudié la valorisation de déchets de céramique (brique rouge) en remplacement du clinker dans des mortiers avec des taux de substitution de 5, 10, 15 et 20% d'un CEM I. Les résultats montrent que le temps de prise est plus rapide pour les échantillons contenant les céramiques. Les performances mécaniques pour des taux inférieurs à 10% sont comparables à un ciment sans ajout. En conclusion, les auteurs présentent les céramiques comme une alternative pour la production de ciments pouzzolaniques.

Des investigations sur l'utilisation de fines des granulats recyclés (sables et poudres) ont été menées avec le même objectif [97]. Des comparaisons avec d'autres ajouts (cendres volantes par exemple) sont aussi proposées. Des poudres de granulats recyclés sont incorporées directement dans le ciment en additions minérales sans aucun traitement préalable (séchage, etc.). Comparées au ciment, ces poudres possèdent une finesse

Blaine 4 fois plus faible et les taux d'incorporation sont de 15, 30 et 45%. Les ciments préparés ont été utilisés pour des essais sur pâtes et mortiers avec un ratio eau/liant de 0,55. Pour un taux de remplacement maximum, les résultats montrent des viscosités de la pâte 2 à 2,6 fois plus faibles, attribuées à la finesse peu élevée des poudres. En fonction du taux de remplacement, la résistance à la compression des mortiers a été fortement impactée (jusqu'à 73% de résistance en moins pour un taux de remplacement de 45%).

Cependant, dans une autre étude, un essai d'étalement sur mortiers montre que le remplacement du ciment par des granulats recyclés broyés forme une pâte plus fluide pour une finesse des granulats recyclés comparable à celle du ciment utilisé [42]. Toutefois, les étalements diminuent progressivement lorsque la teneur en granulats recyclés augmente. Contrairement aux déchets de céramiques, le temps de prise de la pâte contenant de la poudre de béton est prolongé de 1h à 2h pour les taux de substitution les plus élevés.

La masse volumique apparente des liants contenant des granulats recyclés en addition minérale diminue avec l'augmentation du taux de remplacement (Figure 35) [98]. Cela est dû notamment à la densité des granulats recyclés qui est nettement plus faible que celle du clinker.

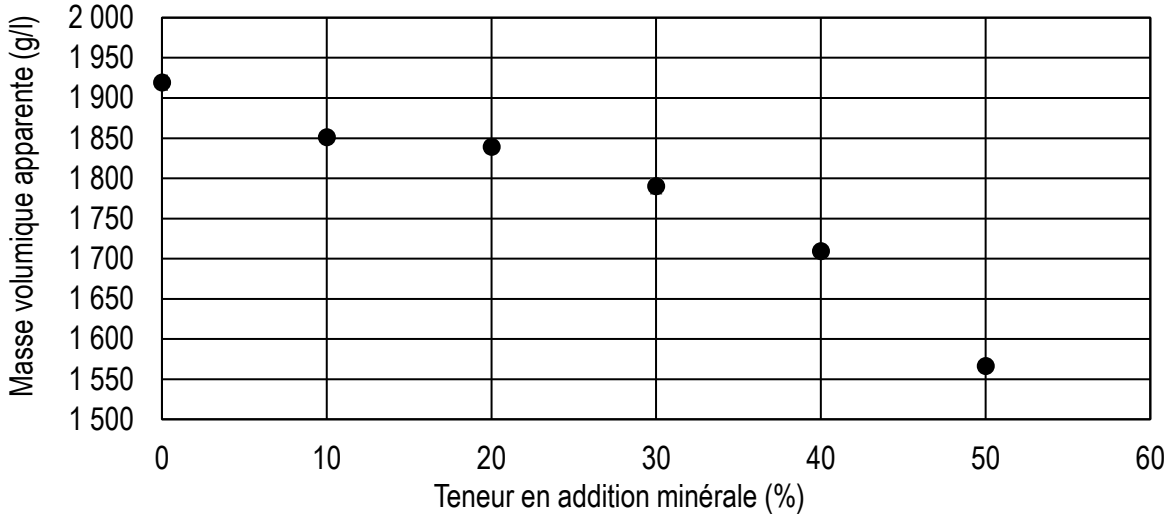


Figure 35. Influence des granulats recyclés en additions minérales sur la masse volumique apparente du liant [98]

Pour les performances mécaniques, la résistance à la compression à 28 jours chute d'environ 25-35% pour un échantillon contenant 10-20% de granulats recyclés en addition minérale par rapport à un échantillon de référence (Figure 36). Au-delà de ces taux, les résistances continuent à chuter, jusqu'à 70% pour un échantillon contenant 50% de DCD en addition minérale.

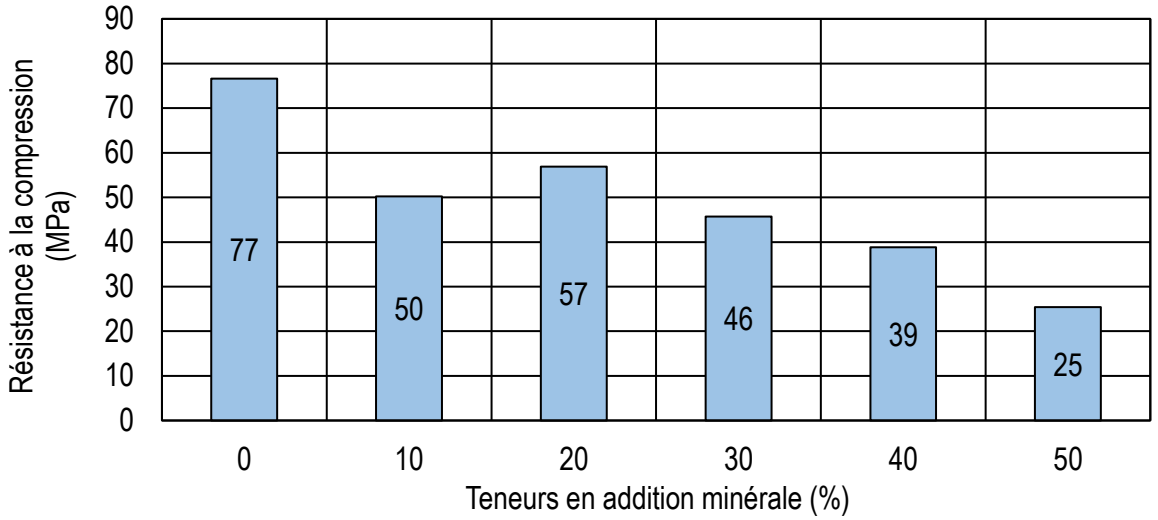


Figure 36. Influence des granulats recyclés en additions minérales sur la résistance à la compression à 28 jours de mortiers [98]

Ces études montrent que l'utilisation de granulats recyclés broyés en addition présente un intérêt limité et une pouzzolanicité/hydraulicité plutôt faible. De plus, ces additions ne sont envisageables que pour des granulats de bonne qualité contenant par exemple peu d'impuretés (argiles, plâtres, etc.) qui pourraient interagir avec l'hydratation du ciment à court et long termes (alcalins, sulfate soluble, etc.).

2.4.2 Valorisation des granulats recyclés dans le cru cimentier

L'incorporation des granulats recyclés dans le cru cimentier commence par leur caractérisation chimique permettant de définir leur taux d'incorporation dans le cru cimentier. Ensuite, la préparation du mélange, la cuisson et l'analyse des clinkers permettent de contrôler la qualité du produit formé.

2.4.2.1 Composition du cru et taux d'incorporation

Fridrichova et al. [99] ont préparé deux séries de crus pour produire deux types de clinkers (un clinker Portland riche en alite et un clinker Portland riche en bélite). Les crus sont constitués de calcaire et de granulats de bétons recyclés. Des corrections en oxyde de fer ont été aussi effectuées afin d'optimiser au mieux les paramètres du cru. Le taux d'incorporation atteint 25% pour le clinker « alitique » et 30% pour le clinker « bélitique » avec des facteurs de saturation en chaux (Équation 1) de 92 et 77% respectivement.

Dans une autre étude, un granulat de béton recyclé à base de granulats naturels calcaires et un granulat mixte ont été incorporés dans un cru cimentier. Ils ont été incorporés en remplacement d'un cru industriel à différents taux : 20, 40, 60, 80 et 100% [100]. Ces crus contiennent un mélange des deux granulats recyclés (ratio granulat de béton recyclé/granulat mixte de 3,4 en moyenne) et ont des paramètres de formulation variables : facteur de saturation en chaux compris entre 95 et 97% ; module silicique compris entre 2,3-2,9 et module alumino-ferrique compris entre 1,3 et 2,1.

Des déchets de brique rouge, de carrelage mural et d'un mixte (brique rouge et carrelage mural) ont été incorporés dans un cru de clinker Portland [101]. Les clinkers synthétisés ont été comparés à un clinker classique dont le cru est constitué d'un mélange de calcaire, d'argile, de sable et d'une source d'oxyde de fer comme correcteurs chimiques. Avec l'incorporation de ces déchets, les crus contiennent nettement moins d'argile (0% dans le cas de l'incorporation du carrelage mural), ne contiennent plus de sable mais un peu plus d'oxyde de fer. Les taux d'incorporation sont alors de 11,5% pour la brique rouge, 14,4% pour le carrelage mural et 10,7% pour le déchet céramique mixte.

Afin d'évaluer la « recyclabilité » de la pâte de ciment hydratée présente dans les DCD, *Gastaldi et al.* [102] ont mené une étude sur l'incorporation d'une pâte de ciment hydratée dans un cru cimentier. La pâte a été préparée par un mélange de clinker et d'eau avec un ratio eau/liant de 0,4. La pâte a été ensuite stockée à l'abri de l'air durant 28 jours avant d'être broyée jusqu'à refus nul à 90 µm. La pâte de ciment durci a été ensuite incorporée dans un cru composé de 76% de calcaire et de 24% de schiste. Les taux d'incorporation ont été de 30 et 55%, en remplacement majoritaire du calcaire (respectivement 23 et 51% de calcaire en moins pour les deux crus). À *contrario* des études citées précédemment, les crus ont été optimisés afin d'obtenir une proportion de silicates (alite + bélite) maximale, estimée par les équations de Bogue.

Schoon et al. [21] ont étudié la faisabilité de l'incorporation de fines de granulats recyclés récupérées par différentes méthodes dans trois différentes installations. Leur objectif était d'augmenter la teneur en mortiers résiduels des granulats recyclés dans ces fines. Les auteurs ont ensuite incorporé ces fines dans le cru de trois cimenteries différentes. Ces cimenteries utilisent des calcaires, du tuffeau, du loam (terreau) et des correcteurs chimiques de différentes natures minéralogiques. Entre les crus de référence et les crus contenant des granulats recyclés, douze optimisations (LSF=97-99%) ont été réalisées permettant d'incorporer entre 2% et 15% des granulats recyclés.

Du béton cellulaire a aussi été incorporé (0 et 10%) dans un cru cimentier [103] avec différents matériaux classiques. Cependant, les auteurs ont relevé la difficulté d'utiliser ce matériau à cause de sa teneur en eau initiale très élevée. Cette eau peut induire des consommations d'énergie plus importantes lors du séchage des matériaux en cimenterie.

Plus récemment, dans le cadre du Projet National français « RecyBéton », *Diliberto et al.* [22] ont expérimenté l'incorporation de deux sables recyclés et de fines de dépoussiérage dans un cru cimentier. Les granulats recyclés ont été classés selon la minéralogie des

granulats naturels en granulats siliceux et granulats silico calcaires. Ces produits ont été incorporés dans des crus cimentiers contenants du calcaire, de la marne, de l'argile comme matériaux classiques et de la bauxite et un oxyde de fer comme correcteurs chimiques. L'optimisation des crus s'est faite en deux séries qui consistaient en : (i) le remplacement total de l'argile ; (ii) le remplacement total des sources du silicium (l'argile et la marne). Les taux d'incorporation ont varié entre 11 et 29% pour la première série et entre 19 à 52% pour la deuxième, en fonction du type de granulat recyclé. Les granulats siliceux affichent des taux d'incorporation plus faibles suivis des granulats silico-calcaires puis du produit de dépoussiérage. L'utilisation des granulats recyclés provoque systématiquement l'utilisation de correcteurs chimiques (1% de bauxite pour la première série et jusqu'à 5,5% pour la deuxième série) mais l'optimisation permet de conserver un facteur de saturation en chaux (96-99), un module silicique (2,0-2,5) et un module alumino-ferrique (1,0-1,6) variant peu. Cet essai au laboratoire a été poursuivi par un essai à échelle industrielle dans le cadre du même projet. L'essai a été assuré par le cimentier français Vicat. Il a consisté à incorporer un sable de béton recyclé à hauteur de 14,6% en remplacement total d'un sable de fonderie utilisé par la cimenterie comme correcteur de silicium et en remplacement partiel de la marne utilisée comme matériau classique. Les travaux de la présente thèse s'inscrivent dans la continuité de cette étude.

2.4.2.2 Aptitude à la cuisson et composition du clinker final

Les différentes études analysées dans le cadre de cette synthèse bibliographique, on retient que le protocole opérationnel (homogénéisation, pastillage et cuisson) est très similaire, mais que d'autres différences significatives peuvent exister selon les études.

En effet, après optimisation et calcul du pourcentage de granulats recyclés, les crus sont homogénéisés afin d'assurer une bonne réactivité et d'éviter une hétérogénéité chimique lors de la synthèse. Cette homogénéisation est faite selon différents procédés :

- La première méthode est manuelle et consiste à confectionner des granules de cru d'environ 1-2 cm de diamètre en consolidant la poudre à l'aide d'eau. La poudre est ensuite soit séchée dans une étuve à 110 °C avant d'être introduite dans un four [100], soit directement introduite dans le four puis chauffée jusqu'à 1500 °C [102] ;
- La deuxième méthode consiste à utiliser un broyeur à boulets [99] ou un cylindre micro-Deval [103] ou bien encore un mélangeur type « Turbula » [22], [101]. En complément à ces techniques, un co-broyage des constituants, en amont de l'homogénéisation, ou leur agitation en milieu liquide en présence d'alcool, en aval de l'homogénéisation, sont effectués. Les poudres sont ensuite pastillées afin d'assurer un meilleur frittage.

Après homogénéisation, les granules ou les pastilles résultantes sont mises généralement dans des fours à moufles puis chauffées jusqu'à la température de clinkérisation (1440 et 1500 °C). Des températures intermédiaires sont aussi étudiées et elles sont différentes selon les auteurs (elles varient entre 1200 et 1500 °C). Les essais

à différentes températures servent à évaluer l'aptitude à la cuisson des crus incorporant des granulats recyclés en comparaison d'un cru de référence. En effet, à chaque température de cuisson, la teneur en chaux libre est dosée, chimiquement ou par affinement Rietveld. Le taux de chaux libre est un bon indicateur quant à l'aptitude à la cuisson puisqu'il permet de quantifier la teneur en oxyde de calcium qui n'a pas pu réagir. La Figure 37 présente le taux de chaux libre relatif (taux de chaux libre du cru incorporant des granulats recyclés/taux de chaux libre du cru de référence) à plusieurs températures. Les températures affichées varient en réalité de ±70 °C pour certaines, mais elles ont été « catégorisées » afin de normaliser le graphique.

Les résultats montrent un effet parfois défavorable de l'incorporation des granulats recyclés dans les crus cimentiers. Les crus ayant de bonnes aptitudes à la cuisson correspondent à des incorporations de déchets céramiques dont la finesse a été contrôlée (fraction 45-90 µm). Les résultats sont plus défavorables dans le cas de fractions plus grossières (>90 µm). Ce manque de réactivité est le plus souvent attribué à la finesse du quartz dans le cru cimentier. En effet, le quartz est une phase majoritaire dans les granulats recyclés et parmi toutes les phases qui peuvent être présentes, c'est le minéral le plus dur sur l'échelle de Mohs (dureté de 7). Ceci peut conduire à sa mauvaise « broyabilité » comparée aux autres minéraux induisant ainsi sa présence dans le cru sous une forme plus grossière.

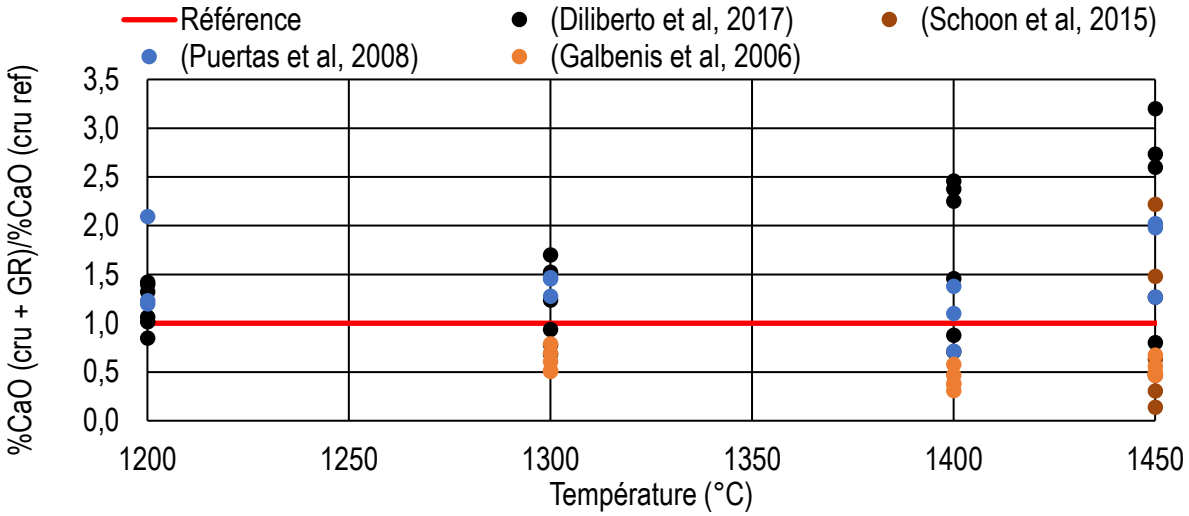


Figure 37. Taux de chaux libre relatif des crus incorporant des granulats recyclés, synthèse de différentes études

L'analyse minéralogique des clinkers obtenus après une cuisson à 1450 °C montre la présence des 4 phases majeures retrouvées classiquement dans les clinkers Portland (Tableau 14). Les compositions minéralogiques varient sensiblement d'une étude à l'autre, notamment en raison des paramètres LSF, MS et MA propres à chacune d'elles. Le taux d'alite varie entre 49 à 70%, celui de la bélite entre 9 et 29%, celui de la ferrite

entre 10 et 17% et celui de l'aluminate tricalcique entre 4 et 10%. Des phases mineures peuvent également être présentes (arcanite, périclase, etc.).

Tableau 14. Composition minéralogique de clinkers incorporant des granulats recyclés dans leur cru, résultats issus de différentes études

Réf.	Type des clinkers	Compositions minéralogiques (%)				
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Autres*
[99]	Portland	49	37	4	10	0,4
	« bélitique »	1	81	10	8	0,9
[100]	Portland	Présence de toutes les phases minéralogiques principales avec la présence de traces de périclase et de chaux libre,				
[104]	Portland	Présence de toutes les phases minéralogiques principales avec la présence de traces de chaux libre,				
[102]	Portland	50	29	17		4
		-	89	10		1
[21]	Portland	56 – 67	16 – 26	2 – 4	12 – 15	0,3 – 0,7
[22]	Portland	56 – 69	9 – 27	2 – 8	5 – 17	0,4 – 3,2

*: chaux libre + périclase + sulfates-alcalins

Un récapitulatif de la littérature sur l'incorporation des DCD dans les crus cimentiers est présenté dans le Tableau 15.

Tableau 15. Revue bibliographique de la valorisation des DCD dans les crus cimentiers

Réf.	Type du clinker	Taux d'incorporation (%)	Composant des crus	Remarques particulières
[99]	Portland	≈25	-Calcaire -GBR -Correcteurs chimiques	Des crus sont préparés avec un mélange de calcaire et de granulats de béton recyclé (GBR) majoritairement, avec un ratio calcaire/GBR de 3 pour le clinker Portland et de 2,25 pour le clinker « bélitique »
	« bélitique »	≈30		
[100]	Portland	20–100	-Cru industriel -GBR -GM	L'incorporation des granulats recyclés dans le cru améliore sensiblement l'aptitude à la cuisson. Un cru constitué uniquement de DCD est optimisé par un mélange de deux granulats recyclés (granulats de béton recyclé et un granulat mixte) et a permis d'obtenir un clinker de composition minéralogique classique.

[104]	Portland	11–14	-Calcaire -Argile -Sable -Minerai de fer -Déchets céramiques	L'incorporation de déchets céramiques a permis d'améliorer l'aptitude à la cuisson des crus pour une taille de particules inférieure à 90 µm. Les déchets constitués de brique rouge donnent des résultats plus encourageants que ceux contenant des carrelages muraux.
[102]	Portland	30	-Calcaire -Schiste -Pâte de ciment durcie	Un cru incorporant 30% de pâte de ciment hydratée a permis d'obtenir un clinker avec une composition minéralogique comparable à celle d'un clinker Portland classique. Au-delà de ce taux et à 55% le clinker obtenu présentait des teneurs en bélite très élevées au détriment de l'alite.
		55		
[21]	Portland	5–15	-Calcaire -Tuffeau -Marne -Argiles -Cendres volantes -Correcteurs chimiques -Fines de GBR	Des fines de béton recyclé ont été incorporées dans un cru cimentier en remplacement des matériaux classiques siliceux. Ceci est notamment dû aux teneurs en SiO_2 élevées des matériaux recyclés. Les compositions finales des clinkers étaient comparables à celles de clinkers de référence.
[22]	Portland	11–52	-Calcaire -Marne -Argiles -Correcteurs chimiques -Fines de GBR	Des clinkers Portland étaient synthétisés avec l'incorporation de DCD dans le cru cimentier. Cette incorporation a conduit à une substitution totale de la marne et des argiles traditionnellement utilisées dans les crus cimentiers. Le ratio alite/bélite des clinkers finaux ont été légèrement impactés à cause de la teneur en quartz dans les crus incorporant des DCD.

À partir de cette étude bibliographique, il apparait clairement que les taux d'incorporation des granulats recyclés dans le cru cimentier varient très largement. Ces taux varient notamment en fonction :

- du type de granulat recyclé : la composition du granulat (granulats de béton recyclé, granulats mixtes ou déchets céramiques), le contexte géologique où les granulats sont produits ainsi que la composition des bétons initiaux induisent des variations importantes de la minéralogie et de la composition chimique ;
- du type de ciment produit : le type de ciment produit implique un changement des paramètres du cru. Cela affecte d'une manière directe la chimie du cru et donc sa composition ;

- du contexte géologique des cimenteries : tout comme pour les granulats recyclés, la chimie des constituants habituellement utilisés (calcaires, marnes, argiles, etc.) varie d’une cimenterie à l’autre et peut donc imposer des limitations quant aux taux d’incorporation des matériaux recyclés dans les crus.

3 Conclusion et objectifs de la thèse

Le ciment Portland est un matériau dont la production induit un impact environnemental important et une consommation en ressources naturelles conséquente. La production de ciment constitue cependant une opportunité majeure pour la valorisation de plusieurs types de déchets, notamment en substitution des matières premières dans le cru cimentier. Cependant, ce recyclage ne doit pas affecter la qualité du ciment Portland, ni le processus de fabrication complexe. Pour le cru, une variation de la composition minéralogique, de la finesse ou la présence de certains éléments (alcalins par exemple), peut induire une aptitude à la cuisson moindre et donc à une consommation d'énergie plus élevée et/ou un rendement réduit.

Les déchets de construction et de démolition représentent également des flux et des quantités très élevées de matières. Leur valorisation est actuellement principalement possible en remblaiement (travaux de chaussés) ou en réhabilitation de carrière. Selon leur origine (contexte géologique de l'emplacement des plateformes de recyclage, types de constructions, composition des bétons d'origine), leur typologie (déchets de construction, céramiques, déchets mixtes, etc.) et leur mode de traitement (quantité de fines, présence ou non d'un lavage, etc.), les DCD présentent une variabilité très importante en termes de composition, de propriétés physiques et/ou chimiques.

Le projet SeRaMCo vise à utiliser des DCD (notamment mixtes) pour produire d'une part des gravillons de qualité accrue favorisant ainsi leur utilisation pour la fabrication de béton et, d'autre part, des sables (ou boues de lavage) de moindre qualité pour la fabrication de ciment. Ce projet permet des essais au laboratoire mais également des essais à l'échelle industrielle, que ce soit pour la fabrication des granulats, des bétons et des ciments.

L'analyse de la littérature montre que le taux substitution dans le cru cimentier varie énormément en fonction de la composition chimique des DCD, des autres matières premières utilisées ou du type de clinker produit. **Le premier objectif de la thèse est de caractériser des granulats recyclés typiques du nord-ouest de l'Europe, notamment des granulats mixtes, et d'étudier la variabilité de leur taux d'incorporation dans le cru cimentier.** Plusieurs types de clinkers ou de matières premières seront étudiés, et une classification des granulats recyclés en vue d'une valorisation dans un cru cimentier sera proposée.

L'étude bibliographique a aussi montré que les caractéristiques du cru cimentier conditionnent largement la qualité du clinker et son mode de fabrication. En raison de la présence d'une teneur élevée en tectosilicates (quartz, feldspaths) et en céramiques dans les DCD, **le deuxième objectif de la thèse est d'étudier l'aptitude à la cuisson et la qualité des clinkers incorporant des DCD afin de mieux décrire la réactivité de certains constituants (notamment les feldspaths et la céramique).**

Enfin, la préparation des matières premières, le type de four et les quantités utilisées au laboratoire ne permettent pas de reproduire les conditions de la production des ciments à échelle industrielle. Deux clinkers, dont le cru contient divers types et taux de granulats recyclés, ont été produits par le cimentier VICAT dans le cadre du projet SeRaMCo. **Le dernier objectif de la thèse est de caractériser les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces ciments fabriqués à l’échelle industrielle avec des granulats recyclés.**

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Trois problématiques ont été précédemment identifiées lors de l'analyse de la littérature, à savoir la variabilité du taux d'incorporation des DCD dans le cru cimentier, l'impact de cette valorisation sur le processus de clinkérisation et l'impact de l'incorporation sur la qualité des ciments produits. Ce chapitre décrit maintenant les matériaux et essais réalisés pour y répondre.

Des déchets de constructions et de démolition jusqu'aux ciments produits à échelle industrielle, ce chapitre détaille les matériaux utilisés : granulats recyclés, matériaux traditionnels utilisés en cimenterie et correcteurs chimiques. Il présente aussi les méthodes employées pour la caractérisation physique, chimique et mécanique des granulats, clinkers et ciments ainsi que la méthode de calcul choisie pour l'optimisation des crus cimentiers.

Sommaire du chapitre

1 Provenance et propriétés génériques des matières premières 77
1.1 Granulats recyclés 77
1.2 Matières premières classiques en cimenterie 84
1.3 Échantillonnage 87
1.4 Propriétés génériques 88

2 Méthodes de caractérisation 92
2.1 Analyse chimique 92
2.2 Analyse minéralogique 93
2.3 Analyses thermiques 96
2.4 Analyse calorimétrique 98
2.5 Analyses microscopiques 99
2.6 Dosages et dissolutions sélectives 104
2.7 Essais sur mortiers 108

3 Méthode d'optimisation et protocoles des synthèses 112
3.1 Méthode d'optimisation 112
3.2 Préparation et cuisson du cru 117

4 Conclusion 120

1 Provenance et propriétés génériques des matières premières

L'origine et les propriétés de base des dix-sept matériaux utilisés au laboratoire pour réaliser les synthèses de clinker sont présentées. Ces matériaux sont répartis en :

- onze granulats recyclés ;
- un calcaire et une marne représentatifs des matériaux traditionnels utilisés en cimenteries,
- un minerai de fer, une bauxite, un sable de fonderie et un plâtre comme correcteurs chimiques dans le cru cimentier.

1.1 Granulats recyclés

Comme précisé précédemment, onze granulats recyclés ont été étudiés. Neuf sont issus de trois plateformes de recyclage, les deux autres sont des déchets de céramiques récupérés dans une benne accueillant des déchets d'un chantier de rénovation, à savoir de la brique rouge (RB) et des morceaux de carrelages (CT).

Ces déchets ont été classés en trois catégories :

- granulats de béton recyclé (2 GBR) ;
- granulats mixtes (6 GM) ;
- granulats de DCD spéciaux (1 DS (béton cellulaire), 1 RB et 1 CT).

Ce classement a été proposé sur la base d'informations données par les fournisseurs (provenance des déchets, type de chantier de démolition, type de déconstruction, etc.) ou bien après analyse visuelle (présence de quantités importantes de polluants type sols, céramiques, particularité du déchet, etc.).

L'essai normalisé de classification des constituants de gravillons recyclés (EN 933-11) n'a pas été effectué sur les échantillons collectés en raison de leur teneur en sable élevée. En effet, la fraction 0/4 représentait la part largement majoritaire de ces matériaux et elle n'est pas prise en compte par cette norme.

1.1.1 La plateforme « Tradecowall » en Wallonie (Belgique)

La société Tradecowall « TRAitement des DEchets de COnstruction en WALLonie » est un des partenaires du projet Interreg SeRaMCo. Il s'agit d'une société coopérative spécialisée dans le traitement des déchets du BTP et la gestion des terres. Elle est constituée de plusieurs centres de recyclage implantés sur le territoire belge. Cette société reçoit essentiellement des déchets inertes de démolition de bâtiments et de travaux de voirie. Ces centres de recyclage accueillent aussi les déchets inertes provenant des parcs à conteneurs publics (bennes à gravats).

À l'entrée du centre, le déchet est trié par analyse visuelle et/ou par type de chantier. Les déchets inertes sont ensuite classés en deux catégories : les déchets de démolition de bâtiments et les déchets mixtes (Figure 38).

I) Déchets de démolition de bâtiments

II) Déchets mixtes

Figure 38. Déchets traités par les plateformes de la société Tradecowall (photographie personnelle)

Les DCD peuvent être ensuite traités selon deux procédés :

- En cas de présence de taux de fines et d'impuretés modérés, seul le procédé par voie sèche est appliqué. Ce traitement consiste en des criblages et concassages successifs, des tris manuels pour enlever les impuretés légères (plastiques, bois, etc.) et un déferraillage. À la fin du procédé, les granulats sont récupérés en plusieurs fractions (0/D) et/ou (d/D) ;
- En revanche, si le taux d'impuretés est important, les granulats obtenus à l'issue du traitement précédent sont introduits dans le circuit de la voie humide (Figure 39). Les gravillons sont alors lavés tandis que le sable et les fines sont récupérés dans un autre circuit, avec l'eau. Ce mélange passe alors dans un hydrocyclone où le sable est récupéré et « essoré » tandis que les fines sont dirigées dans des

bacs puis dans une lagune de décantation. Trois produits résultent alors de ce processus : (i) des gravillons mixtes recyclés lavés (ii) un sable mixte lavé et (iii) une boue de lavage.

Cinq échantillons ont été fournis au laboratoire par ce partenaire :

- Trois granulats recyclés issus du traitement par voie sèche : un granulat de béton recyclé (GBR-T), un granulat mixte (GM1-T) et un granulat issu du concassage de béton cellulaire (DS-T) ;
- Deux granulats recyclés issus du traitement par voie humide : un sable lavé (GM2-T) et une boue de lavage après décantation (GM3-T).

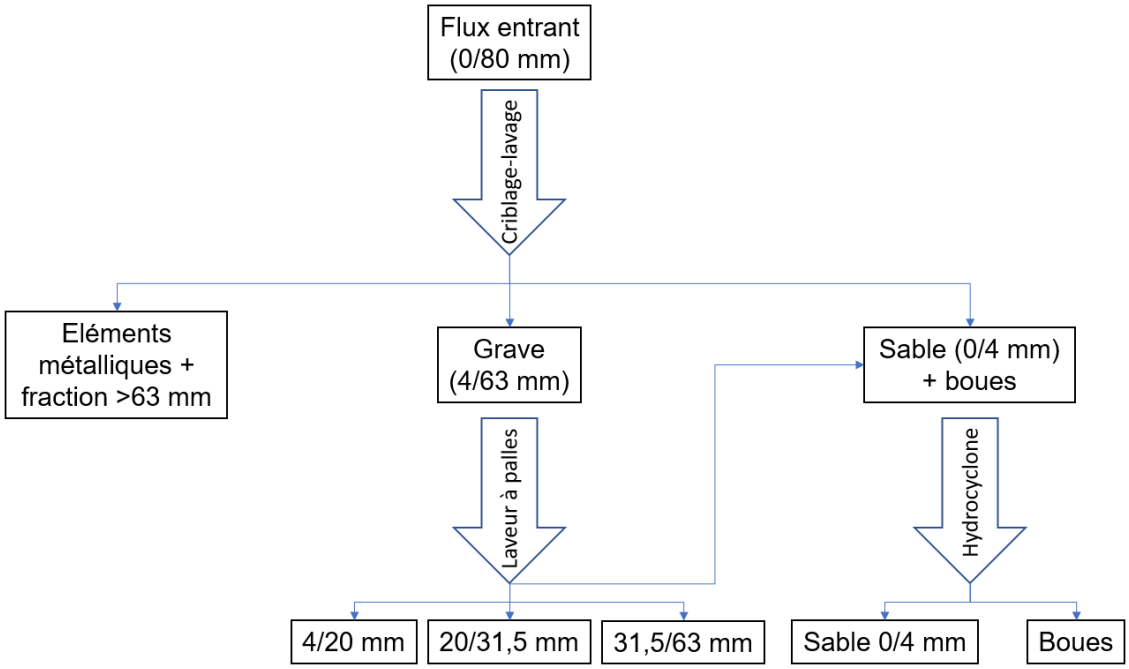


Figure 39. Schématisation du procédé de traitement des DCD par voie humide de la société Tradecowall

1.1.2 La plateforme « granulats VICAT » à Villeurbanne (France)

Cette plateforme de 4 ha est située sur la commune de Villeurbanne, à environ 5km à l'Est de Lyon. Elle accueille une zone de traitement et de stockage de granulats recyclés, et une centrale à béton. La plateforme appartient au groupe cimentier français VICAT.

Elle met en œuvre un cycle innovant optimisant le transport des matériaux (Figure 40).

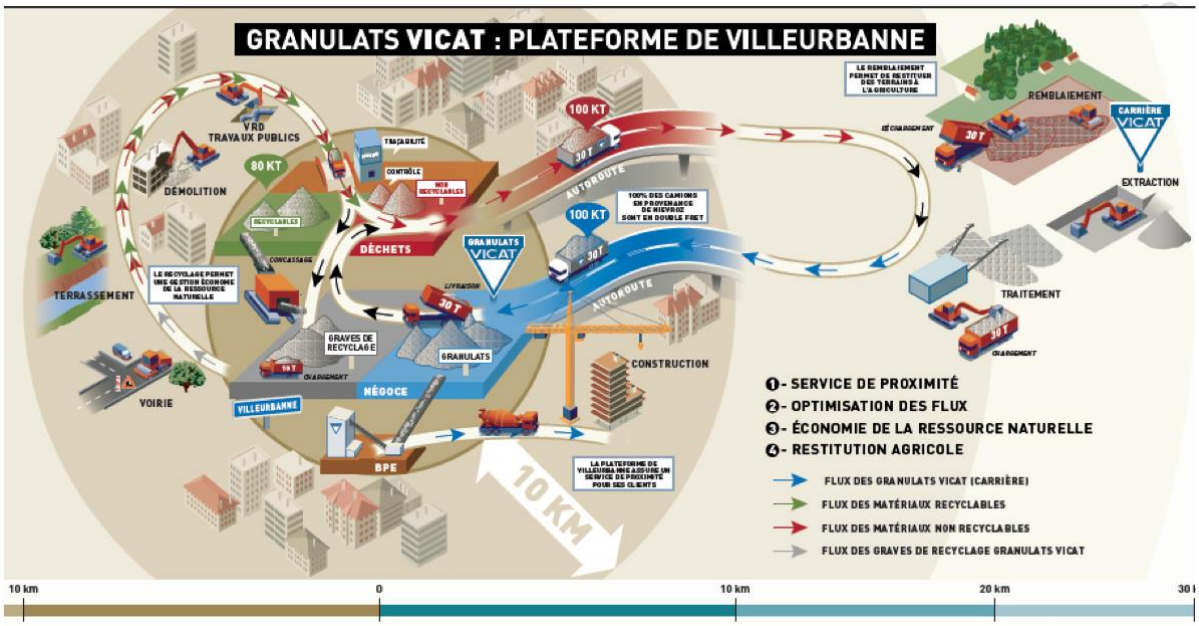


Figure 40. Schématisation de l'économie circulaire de la plateforme de Villeurbanne (Groupe VICAT©)

En bref, les matériaux sont recyclés en quatre étapes sur cette plateforme :

- la partie « recyclage » de la plateforme reçoit :
  - les déblais urbains (la ville de Lyon repose majoritairement sur des alluvions) ;
  - les déconstructions de voiries (bordures, graves…) ;
  - les démolitions de bâtiments (béton armé) apportés par les entreprises (Figure 41-I) ;
  - des blocs massifs correspondant au coulage des retours de la centrale à béton située sur la plateforme (Figure 41-II).

I) Déblais urbains et déchets de démolition de bâtiments

II) blocs massifs des retours de centrales à béton

Figure 41. Déchets traités à la plateforme "Granulats VICAT" à Villeurbanne (photographie personnelle)

- les déchets non recyclables sont régulièrement évacués pour le réaménagement des carrières VICAT d'où sont issus les granulats naturels destinés à la centrale à béton (double fret). Ces carrières sont situées dans un rayon de 10 à 30km ;
- à intervalles réguliers, une campagne de concassage est organisée pour traiter les matériaux recyclables, qui sont transformés en graves 0/63 mm et 0/31,5 mm (déblais urbains et déchets de démolition) et en concassés 0/16 mm (retours de centrale BPE) (Figure 42) ;
- les deux graves issues des déblais et démolitions sont réutilisées pour divers travaux de voirie urbaine tandis que la fraction 0/16 mm est réintroduite dans le circuit de la centrale à béton, en complément des granulats naturels issus des carrières.

I) Grave recyclée 0/63 mm

II) Grave recyclée 0/31,5 mm

III) Grave 0/16 issue des blocs massifs provenant du retour de la centrale à béton

Figure 42. Granulats recyclés produits par la plateforme (V) (photographie personnelle)

Un GBR (GBR-V) issu des retours de centrale à béton (fraction 0/16 mm) et un GM (GM-V) provenant des déblais urbains (fraction 0/31,5 mm) ont été fournis par cette plateforme.

1.1.3 La plateforme « Agrégats du centre » à Nevers (France)

Il s'agit d'une société familiale initialement spécialisée dans l'exploitation de carrières pour la production de granulats. Elle s'est récemment diversifiée en intégrant le traitement des DCD. La société récupère des déchets du BTP pour la production d'une grave recyclée et elle gère aussi l'enfouissement de déchets inertes principalement pour le réaménagement d'anciennes carrières.

Les chantiers qui fournissent cette plateforme sont généralement des travaux de démolition d'immeubles et/ou de maisons individuelles. Cependant, les déchets de bétons contiennent d'importantes quantités d'impuretés (bitume, brique, ferrailles, etc.).

Ces déchets sont ensuite concassés pour la production d'une grave recyclée 0/80 mm (Figure 43). À la suite du traitement, cette grave est constituée de béton, mais aussi de briques et « d'échappées » (bois, ferrailles, etc.) pouvant atteindre 200 mm.

Figure 43. Déchets traités à la plateforme "Agrégats du centre" à Nevers et grave recyclée produite par la plateforme (N) (Photographie : Patrice Natin, société VICAT)

Deux échantillons provenant de deux productions différentes ont été reçus au laboratoire. Étant donné la teneur importante en briques et en impuretés, ces échantillons ont été considérés comme des granulats mixtes et sont référencés GM1-N et GM2-N dans ce manuscrit.

1.1.4 Déchets céramiques issus de travaux de rénovation

Deux déchets de céramiques de construction ont été collectés à la suite de chantiers de rénovation. Des blocs de cloison en brique rouge (RB) et des carrelages (CT) ont ainsi été récupérés sur un chantier de démolition local (Figure 44). Ces matériaux (terres cuites) ont été réduits en granulats recyclés à l'aide d'un concasseur à mâchoires (Retsch® BB 200).

Figure 44. Déchets céramiques (fragments de cloison et de carrelage) et un bloc de béton

1.2 Matières premières classiques en cimenterie

Afin d'étudier l'impact de l'incorporation des granulats recyclés comme composants du cru cimentier, il est nécessaire de sélectionner des matières premières habituellement utilisées en cimenteries, en tant que matériaux de référence. A ce titre, le groupe cimentier VICAT a fourni un calcaire et une marne ainsi que des correcteurs chimiques (minerai de fer, bauxite et sable de fonderie).

1.2.1 Matières premières issues de la carrière de la cimenterie

Comme précisé précédemment, il s'agit d'un calcaire et d'une marne. Ces matières ont été récupérées au sein des carrières avoisinant la cimenterie Vicat de Créchy, située non loin de Vichy (Allier). La carrière en question est caractérisée par une géologie complexe. En effet, les couches de calcaire et de marne sont naturellement imbriquées et déformées dans la carrière (Figure 45). Ceci rend l'exploitation difficile et nécessite un contrôle accru de la chimie des matériaux qui s'impose lors de la fabrication du ciment.

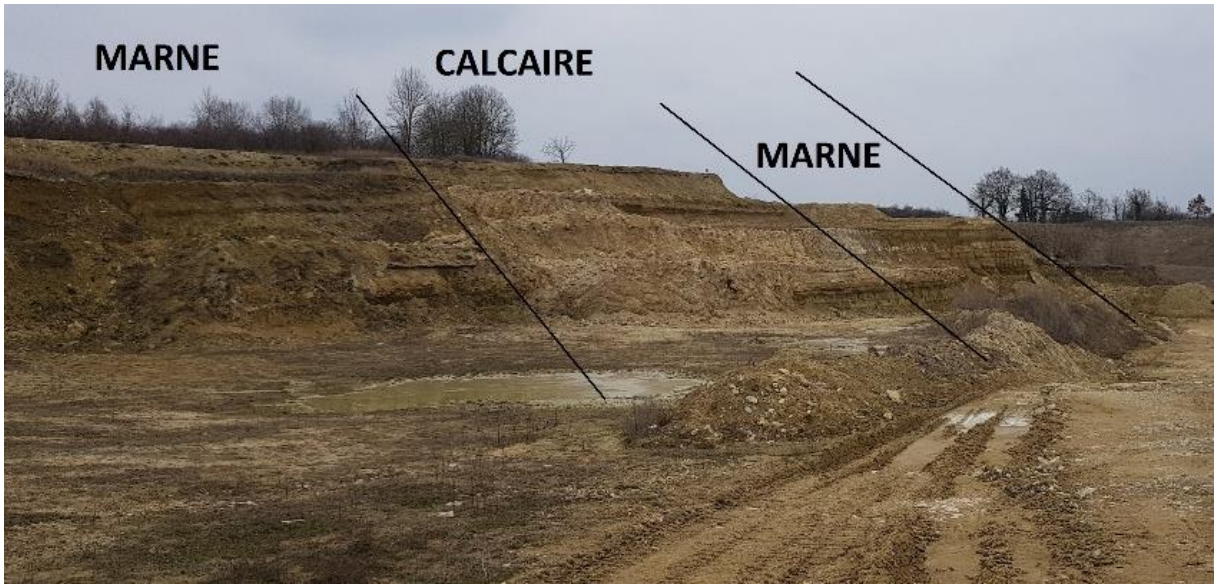


Figure 45. Carrière de calcaire et de marne exploitée par la cimenterie VICAT à Créchy (photographie personnelle)

1.2.2 Les correcteurs

Un minerai de fer, une bauxite et un sable de fonderie ont servi à l'optimisation de la chimie du cru en ajustant, respectivement, les teneurs en oxydes de fer, en aluminium et en silicium. Ces matériaux sont stockés sur une plateforme située à proximité de l'usine (Figure 46), permettant un ajout approprié lors de la composition du tas de préhomogénéisation.

Un plâtre pur de qualité industrielle a été aussi utilisé comme correcteur de cru.

Figure 46. Plateforme de stockage des déchets industriels (sables de fonderie, etc.) utilisés par la cimenterie VICAT à Créchy (photographie personnelle)

Un récapitulatif des matériaux reçus et utilisés pour la production des clinkers au laboratoire est présenté Tableau 16.

Tableau 16. Récapitulatif des matériaux fournis ou produits pour l'étude

Type	Source	Référence	Fraction (mm)
Matériaux recyclés	Tradecowall - Belgique	GBR-T	0/10
		GM1-T	0/10
		GM2-T	0/4
		GM3-T	0/0,125
		DS-T	0/4
	Granulats VICAT - Villeurbanne	GBR-V	0/16
		GM-V	0/31,5
	Agrégats du centre - Nevers	GM1-N	0/80
		GM2-N	
	Travaux de rénovation	RB	0/10
		CT	
Matières premières	Cimenterie VICAT à Créchy	Calcaire	-
		Marne	
		Bauxite	
		Minerai de fer	
		Sable de fonderie	
	Laboratoire	Plâtre	

1.3 Échantillonnage

Les matériaux listés Tableau 16 ont été conditionnés et livrés dans des sacs de 5 à 15 kg.

Ils ont été homogénéisés et un échantillonnage a été effectué à l'aide d'un échantillonneur de maille de 10 mm (Figure 47) afin d'obtenir des d'échantillons représentatifs de l'ensemble du matériau, destinés aux analyses.

Figure 47. Échantillonneur utilisé pour le l'échantillonnage

Les grains de plus de 10 mm refusés par l'échantillonneur, ont subi des prétraitements :

- Les granulats recyclés fournis par la plateforme de Villeurbanne (V) ont été criblés sur un tamis de 6,3 mm avant d'être échantillonnés sur la fraction 0/6,3 mm ;
- Les granulats reçus de la plateforme de Nevers (N) et les céramiques ont été concassés et réduits à la fraction 0/10 mm. Le concassage a été effectué à l'aide d'un concasseur à mâchoires (Retsch® BB 200).

Après échantillonnage, des échantillons de masse variable, fonction des essais entrepris, ont été préparés :

- 1-2 kg ont été utilisés pour l'analyse granulométrique (EN 933-1 [105]). Ces masses correspondent au minimum au dixième du diamètre supérieur de la fraction au carré $(D/10)^2$;
- 700g ont été réservées pour la détermination d'autres propriétés génériques (absorption en eau, essai au bleu de méthylène, etc.) ;

- les échantillons utilisés pour les analyses chimiques et minéralogiques et pour la préparation des crus ont été broyés dans un broyeur à anneaux, par quantités successives de 100 g.

1.4 Propriétés génériques

1.4.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est réalisée selon la norme EN 933-1 [105] sur tous les échantillons, excepté pour les boues de lavage. Elle consiste à séparer le matériau en plusieurs fractions par l'intermédiaire d'une série de tamis ayant des mailles de différentes dimensions. L'objectif est de déterminer la distribution granulométrique et la quantité de fines dans les échantillons. Cette analyse se fait par voie humide (lavage sur un tamis de 63 µm) puis par voie sèche sur la série de tamis supérieur ou égal à 63 µm.

La distribution granulométrique des échantillons sous forme de poudre (GM3-T, par exemple) a été déterminée par granulométrie laser. Les analyses ont été effectuées par voie sèche sur un granulomètre laser Sympatec Helos® (Figure 48). Environ 3 g par échantillon sont nécessaires pour l'essai. Deux lentilles permettant des mesures sur une gamme de tailles de particules comprises entre 0,1 et 175 µm ont été utilisées. Les données de sortie ont été traitées sur une feuille Excel prévue à cet effet en extrapolant les résultats des différentes lentilles utilisées.

Figure 48. Granulomètre laser Sympatec Helos®

La distribution granulométrique des granulats recyclés est donnée Figure 49. Les courbes montrent qu'il y a de larges différences entre les échantillons.

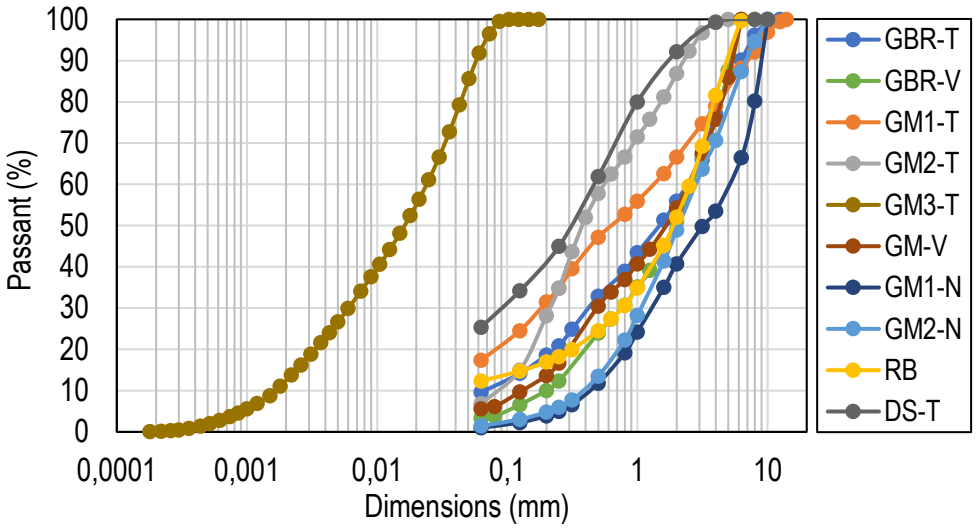


Figure 49. Distribution granulométrique des granulats recyclés

Les granulats recyclés provenant de la plateforme Tradecowall (T) présentent des taux de fines et de fraction sableuse très élevés tandis que ceux récupérés à la plateforme de Villeurbanne (V) ont une finesse moindre. Ces variations sont dues aux procédés de traitement différents entre les deux plateformes et aux utilisations différentes de ces sables et graves. Pour les granulats concassés au laboratoire (plateforme Nevers N et brique rouge (RB)), les sables contiennent encore 19 à 47% de refus à 4mm.

1.4.2 Teneur en eau et autres caractéristiques

La teneur en eau des granulats recyclés a été déterminée par un séchage des échantillons dans une étuve à 110 °C pendant 24h. Une masse (m_e) comprise entre 60 et 80 g a été mise dans un bécher de 600 ml de masse vide (m_b). Le bécher est pesé après 24h à 110 °C dans une étuve (m_r). La teneur en eau (ω) est calculée selon l'Équation 10.

$$\omega\ (\%) = 100 \times \frac{(m_e + m_b - m_r)}{(m_r - m_b)}$$ Équation 10

<u>Remarque :</u> *les résultats obtenus par ce protocole sont complétés par ceux de l'analyse granulométrique (séchage préalable des échantillons). L'écart type étant inférieur à 1%, les valeurs présentées pour les teneurs en eau sont calculées à partir de la moyenne des valeurs obtenues par les deux protocoles.*

La densité des granulats recyclés (masse volumique absolue) a été déterminée sur poudre (0/0,1) mm à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micrometrics® - AccuPyc II 1340). La densité est déterminée sur un échantillon de 6 g. Avant de lancer la mesure, des cycles de purges sont effectués. La purge des gaz permet d'éliminer les autres gaz

présents dans les vides intergranulaires de l'échantillon. Au total, cinq cycles de purge puis cinq cycles d'analyse sont effectués par échantillon. La masse volumique est obtenue en calculant la moyenne des cinq mesures.

La masse volumique réelle et l'absorption en eau, la valeur de bleu de méthylène et les sulfates solubles dans l'eau ont été déterminés selon les normes EN 1097-6 [91], EN 933-9 [106] et EN 1744 [107]. Les résultats de ces essais sont donnés Tableau 17. L'objectif de ces essais est d'évaluer les propriétés des granulats recyclés, au regard par exemple des propriétés des sables et graves utilisés dans les bétons.

Les résultats montrent que certaines propriétés varient beaucoup d'un granulat à un autre (teneur en eau et valeur de bleu). Mais il apparaît surtout que la grande majorité de ces granulats pourrait causer de sérieux problèmes s'ils étaient incorporés dans un béton, à cause notamment de leur absorption d'eau élevée, de leurs teneurs en sulfates solubles parfois supérieures à 0,2%, etc.

On notera par ailleurs que la teneur en eau des boues de lavages (GM3-T) est très élevée (59%). Cela est dû à la difficulté d'essorage de ces produits (drainage incomplet) lors de leur traitement à la sortie des lagunes. À réception, l'échantillon présentait une texture très pâteuse de consistance plastique, expliquée par une teneur très élevée en fines, voire aussi la présence d'argiles.

La masse volumique réelle et l'absorption d'eau de l'échantillon de granulat recyclé (GBR-V) n'ont pas pu être mesurées à cause d'une activité hydraulique lors de la phase de saturation. En effet, une prise de l'échantillon s'est produite au cours de l'essai, expliquée par la présence probable de ciment anhydre dans l'échantillon.

Le déchet de béton cellulaire broyé (DS-T) présente une densité très faible comparée à celle des autres échantillons (à cause de sa structure très poreuse). Cette propriété est aussi responsable d'une teneur en eau très élevée (40%). La teneur en sulfates (TSO_4) est, elle aussi, très élevée (14%). Cela est probablement dû à la présence d'une importante quantité de sulfates de calcium (gypse, plâtre et/ou anhydrite) dans ce déchet.

La valorisation de ce déchet dans le cru cimentier ne présente alors pas de réel intérêt en raison de son impact environnemental. En effet, il s'agirait de transporter des matériaux dont presque la moitié de la masse est composée d'eau. De plus, une énergie supplémentaire serait nécessaire pour évaporer cette eau lors du processus industriel. Dans les sections qui suivent, cet échantillon a été utilisé pour la caractérisation des granulats recyclés et pour les optimisations des taux d'incorporation, mais il n'a pas été utilisé pour la synthèse de clinkers.

Tableau 17. Propriétés génériques des granulats recyclés

	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM2-T	GM3-T	GM-V	GM1-N	GM2-N	DS-T
Masse volumique absolue (ρ_{ra} g/cm^3)	2,68	2,64	2,66	2,67	2,66	2,61	2,61	2,62	2,57
Masse volumique réelle (ρ_{rd}, g/cm^3)	2,19	-	2,02	2,45	-	2,25	-	2,11	-
Teneur en eau (%)	10,5	12,9	10,0	12,0	59,3	6,4	7,5	9,5	39,9
Absorption d'eau (WA_{24}, %)	7,5	-	11,8	2,7	-	5,9	-	8,8	-
Valeur de bleu (M_B, g/kg)	2,75	0,25	4,00	2,00	1,20*	1,00	-	0,75	-
TSO_4 (%)	0,15	0,21	0,20	0,11	-	0,35	0,13	0,24	14,00

* : VBS (Valeur de bleu de méthylène d'un sol), déterminée selon la norme NF P 94-068

2 Méthodes de caractérisation

Depuis la réception des matériaux jusqu'à la caractérisation des produits finaux, plusieurs méthodes d'analyses sont nécessaires pour la caractérisation physique et chimique des matières premières et des clinkers synthétisés.

2.1 Analyse chimique

L'analyse chimique de tous les matériaux est nécessaire pour l'optimisation des crus cimentiers. Cette analyse a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X (SFX). Un faisceau de rayons-X est généré et dirigé sur l'échantillon. L'interaction faisceau-atome induit une excitation entraînant l'émission de photons ayant des longueurs d'onde dépendantes de l'élément chimique analysé. L'analyse qualitative et quantitative se fait alors par un comptage du rayonnement émis en comparaison d'étalons.

L'analyse peut être réalisée sur un échantillon en poudre ou par la méthode des perles fondues. Chaque méthode a ses avantages et inconvénients :

- Une analyse qualitative des éléments traces est possible à travers l'analyse sur poudre. Cependant, cette analyse ne se fait qu'en surface et ne permet donc pas de garantir une analyse quantitative représentative de l'échantillon complet. De plus, l'absorption de l'échantillon est important ce qui implique une accumulation d'erreurs sur l'analyse ;
- La méthode d'analyse sur perle fondue consiste, quant à elle, à transformer la poudre en un verre moyennant un minéralisateur, une température très élevée et une homogénéisation. La perle fondue permet alors d'obtenir un échantillon homogène avec un contraste d'absorption moins important permettant une analyse quantitative de meilleure qualité. Cependant, les éléments traces sont difficilement ou non détectables parce qu'ils sont trop « dilués » dans la masse de la perle.

Pour cette étude, la méthode d'analyse sur perles fondues a été privilégiée. Avant de procéder à la préparation de la perle, la poudre a été broyée jusqu'à refus nul à 100 µm. Elle a ensuite été chauffée à 1000 °C, température permettant parallèlement de mesurer la perte au feu. La perte au feu permet d'estimer la teneur en éléments volatils (notamment en H_2O et en CO_2). Les perles fondues ont été préparées en mélangeant 1,000 g d'échantillon et 8,000 g de fondant (tétraborate de lithium $Li_2B_4O_7$). Le mélange a été chauffé rapidement dans un creuset en platine équipé d'un dispositif permettant de faire des mouvements de rotations à haute température afin d'homogénéiser le liquide formé. À la fin de la phase de la minéralisation, le liquide a été directement versé dans

un moule en platine puis refroidi par un jet d'air. Ce processus permet d'obtenir la perle fondue au bout d'une dizaine de minutes (Figure 50).

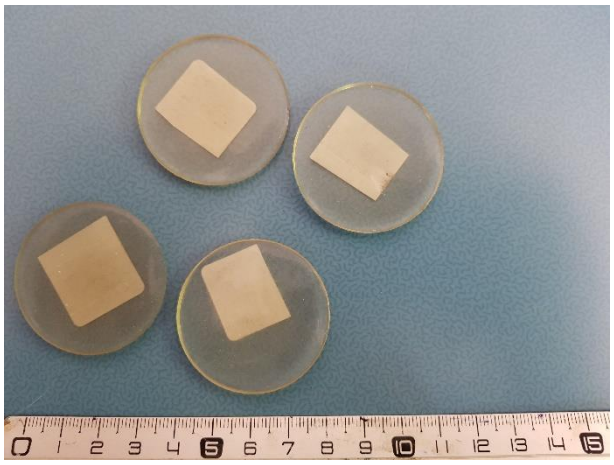


Figure 50. Échantillons sous forme de perles fondues pour l'analyse chimique

Les perles fondues sont ensuite placées dans un spectromètre (S4 EXPLORER Bruker® AXS). Ces analyses ont permis d'obtenir les teneurs en éléments majeurs (Si, Ca, Fe, Al) et mineurs (Mg, Na, K, S, P, Mn, Sr) en comparant les résultats obtenus sur des étalons de ciments.

<u>Remarque :</u> *afin de faciliter la lecture de la comparaison entre les échantillons, les résultats de l'analyse chimique ont été tracés dans des diagrammes ternaires de composition chimique. Ces graphiques ont permis de comparer la chimie des matériaux et leur taux d'incorporation dans les crus cimentier. Pour ce type d'illustration, seulement les éléments majeurs (SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3 et Fe_2O_3) sont pris en compte avec une normalisation de la somme de leurs teneurs à 100%. Par exemple, une teneur en oxyde de silicium affichée sur le diagramme ternaire (notée %(SiO_2)'), est calculée à partir de la composition chimique initiale comme mentionné Équation 11 :*

$$\%(\mathrm{SiO_2})' = \frac{\%\mathrm{SiO_2} \times 100}{(\%\mathrm{SiO_2} + \%\mathrm{CaO} + \%\mathrm{MgO} + \%\mathrm{Al_2O_3} + \%\mathrm{Fe_2O_3})} \qquad \text{Équation 11}$$

2.2 Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons-X sur poudre. Cette technique de caractérisation des matériaux est basée sur l'interaction entre les rayons X et les minéraux cristallisés dont les atomes suivent un arrangement ordonné dans l'espace, formant des plans orientés spécifiquement nommés plans réticulaires.

Expérimentalement, les rayons X sont produits par un générateur composé de deux électrodes. La cathode (un filament chauffé) génère un flux d'électrons vers l'anticathode (la cible). Cela provoque un rayonnement dont le spectre fait partie du domaine des rayons-X. Le faisceau peut alors être filtré par un monochromateur pour la suppression des raies d'émission secondaire (ex : raie $K\alpha_2$) avant d'être dirigé sur l'échantillon. Pour ce qui concerne cette étude, l'appareil (Bruker® D8 Advance (Figure 51)) est équipé d'un monochromateur de Ge(111), permettant de discriminer la longueur d'onde Kα1 du Cuivre (λ = 1,54056 Å).

L'échantillon, sous forme de poudre, est mis dans un porte-échantillon déposé sur une pièce rotative. Cette pièce permet au porte-échantillon d'effectuer des rotations sur son axe et de balayer ainsi au maximum l'échantillon, ce qui améliore la statistique d'analyse. Le faisceau est réfléchi à chaque fois que la condition de Bragg (Équation 12) est satisfaite, avant d'être "compté" à l'aide d'un détecteur situé à un angle 2θ du faisceau incident.

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda$$ Équation 12

Où :

d_{hkl} : distance interréticulaire ;
n : Ordre de diffraction ;
λ : longueur d'onde du faisceau incident.

Les distances réticulaires des plans (hkl) sont caractéristiques de chaque minéral. Ces propriétés sont répertoriées dans la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

Le diffractomètre utilisé est équipé d'un passeur d'échantillons ayant 90 emplacements. L'analyse a été réalisée entre 10° à 70° en 2θ pour les ciments et clinkers et entre 3° à 70° en 2θ pour les autres matériaux (granulats recyclés, matières premières, résidus, etc.) avec un pas de 0,029°. Le temps moyen d'une analyse est de 2,5h. Les fichiers sont ensuite récupérés au format .raw puis traités pour indexation avec le logiciel DIFFRAC. SUITE EVA® en utilisant les fiches PDF (Powder Diffraction File) de la base ICDD.

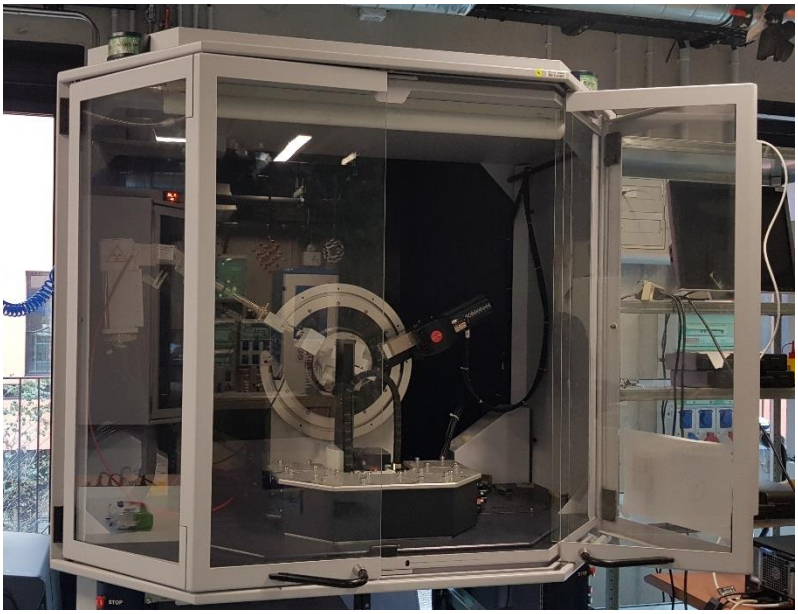


Figure 51. Diffractomètre Bruker D8 Advance ayant servi pour les analyses DRX

Après indexation, une analyse quantitative est possible à partir du diffractogramme et un affinement Rietveld [38], [108]. Cette méthode repose sur le fait que les caractéristiques des raies (largeur, intensité, etc.) associées à un minéral sont notamment dépendantes de la concentration de ce minéral dans l'échantillon. Le logiciel TOPAS® permet de déterminer la proportion de chaque minéral en affinant plusieurs paramètres (taille des cristallites, ligne de base, hauteur de l'échantillon, contraste d'absorption, orientation préférentielle, etc.).

Toutefois, il est à noter que cette analyse peut impliquer des variations importantes en termes de composition minéralogique. En effet, la détermination de la composition d'un même clinker par plusieurs laboratoires montre la présence d'écarts types sur les teneurs en phases majeures et mineures (Figure 52) [109]. Ces erreurs sont de l'ordre d'environ 5% pour les phases majoritaires (alite et bélite) et jusqu'à plus de 50% (en relatif) pour les phases mineures (exemple de l'aluminate tricalcique).

Les variations peuvent provenir, entre autres, des méthodes de préparation des échantillons qui induisent certaines contraintes. Par exemple, de l'orientation préférentielle peut avoir lieu si un certain protocole de broyage de l'échantillon n'est pas respecté [110], [111]. Ce paramètre peut, toutefois, être corrigé grâce à des fonctions implémentées dans le programme TOPAS ®.

Pour cette analyse, le logiciel utilise les fiches ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) des différentes phases (Annexe 2 : Références des fiches PDF et ICSD utilisées pour l'analyse Rietveld) préalablement indexées. Ces fiches contiennent les paramètres de mailles et la position des atomes dans la maille.

Remarque : *pour les échantillons dont la teneur en chaux libre est élevée, une hydratation partielle et une carbonatation de ce minéral peuvent se produire au cours de l'analyse (la chaux libre est un minéral hydrophile). Une attente avant analyse accroît ces interactions (formation de portlandite et de calcite). Pour pallier ce problème, un appareil X'Pert Pro MPD a été utilisé car il permet de travailler en atmosphère protégée. Cependant, cet appareil n'est pas équipé d'un passeur d'échantillons.*

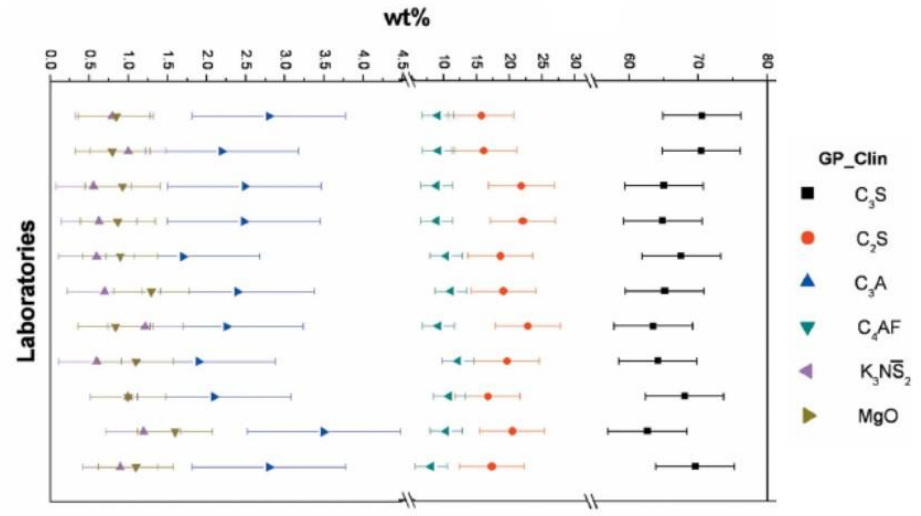


Figure 52. Valeurs moyennes et écarts types de la composition minéralogique d'un clinker gris, obtenue par plusieurs laboratoires [109]

2.3 Analyses thermiques

Comme leur nom l'indique, ces techniques d'analyse consistent à étudier les propriétés des matériaux lorsqu'ils sont soumis à une modification de la température. Par exemple, l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est soumis à un gradient de température.

Qu'ils soient physiques ou chimiques, plusieurs phénomènes sont détectables par ATG (évaporation, déshydratation, corrosion, décomposition, etc.). Ces phénomènes se caractérisent par des variations de masses (gain ou perte) et dépendent de la nature des minéraux étudiés. Il s'agit donc à la fois d'une analyse qualitative et quantitative.

Il existe deux modes possibles pour la procédure de mesure :

- Mode isotherme : l'échantillon est soumis à une atmosphère où la température est constante. Ce mode est plutôt utilisé pour l'observation de phénomènes qui ont tendance à augmenter la masse de l'échantillon (la corrosion par exemple) ;
- Mode dynamique : l'échantillon est chauffé en augmentant la température à une vitesse de chauffe constante.

Les résultats ainsi obtenus peuvent être interprétés de deux manières en :

- Traçant la variation de masse en fonction de la température, ce qui va permettre de quantifier les pertes ou gain en fonction de la température ;
- Traçant la cinétique de la variation de masse en fonction de la température, ou l'aspect quantitatif est abandonné, pour plutôt se focaliser sur un aspect qualitatif, en utilisant les températures où se produisent certains phénomènes tels déshydratation, décarbonatation, etc.

L'ATG est souvent couplée à une ATD (analyse thermo différentielle). Un montage qui permet d'évaluer la nature de la variation de masse en fonction de l'enthalpie de la réaction produite (endothermique ou exothermique).

Dans le cas des matériaux de construction, plusieurs propriétés peuvent être détectées en fonction de la plage de température (Tableau 18).

Tableau 18. Récapitulatif des phénomènes courants pouvant survenir dans les analyses thermiques de matériaux de construction (adapté à partir de [5], [27])

Plage de températures (°C)	Interprétations
0 – 300	- Départ d'eau libre et de l'eau absorbé par les argiles ; - Décompositions des hydrates (ettringite, gibbsite, C-S-H, etc.) ; - Décomposition des sulfates de calcium hydratés (gypse et plâtre en anhydrite).
300 – 550	- Déshydroxylation de la Portlandite et d'argiles
550 – 900	- Transformation du quartz (variété α en β) - Départ de CO_2 suite à la décomposition des carbo-aluminates et des carbonates (calcite, dolomite)
900 – 1000	- Décompositions de micas (muscovite et biotite)

Les essais thermiques ont été effectués à l'aide d'un analyseur thermique « SETARAM® TG-DTA 92-16 ». Quelques dizaines de milligrammes (≈40mg) de l'échantillon en poudre sont suffisants pour cette analyse. L'échantillon est placé dans un petit creuset en platine dans un compartiment de l'appareil tandis que l'autre compartiment contient un creuset identique vide. Grâce à un thermocouple disposé sous les deux creusets, les flux de chaleurs dégagés ou absorbés peuvent être mesurés. La variation de masse est quant à elle mesurée grâce à une microbalance située en tête de l'appareil et reliée aux creusets par une tige en alumine.

L'analyse est effectuée sur une plage de températures allant de la température ambiante jusqu'à 1000 °C, sous un flux d'air. La vitesse de chauffe choisie est de 10 °C/min tandis que le refroidissement se fait à 20 °C/min. Le temps total de l'analyse par échantillon est de 3h.

Dans le cadre du présent travail, les données ainsi obtenues ont notamment permis de confirmer les analyses quantitatives (plus particulièrement pour les carbonates) réalisées par les autres méthodes d'analyses.

2.4 Analyse calorimétrique

L'analyse calorimétrique permet de suivre l'évolution de la chaleur d'hydratation de la pâte de ciment à partir de l'instant t_0 où s'effectue le mélange du liant et de l'eau. Une courbe caractéristique de la chaleur d'hydratation dégagée par l'hydratation du ciment est obtenue (Figure 53). Elle comporte 4 phases distinctes, à savoir (i) la phase de la période initiale, (ii) la phase dormante, (iii) la phase d'accélération et (iv) la phase post-accélération.

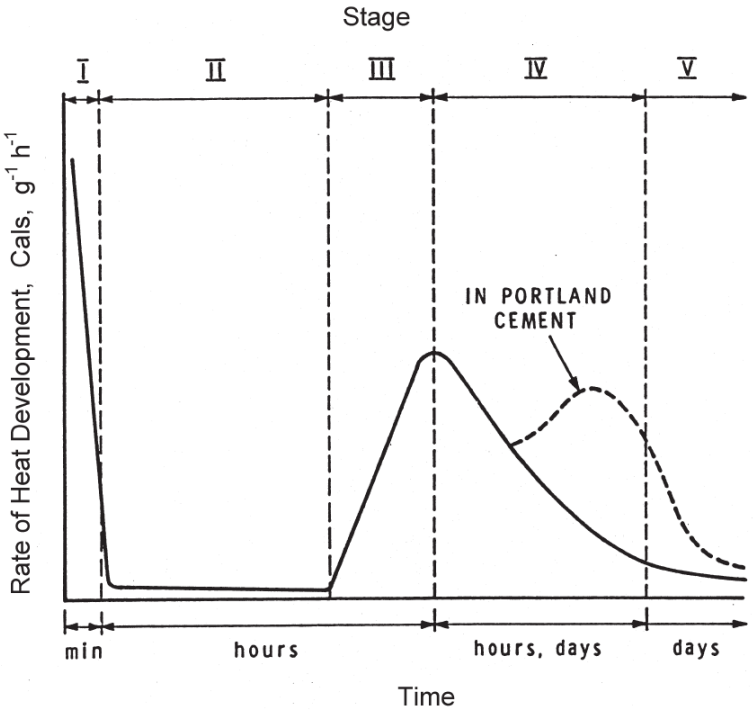


Figure 53. Courbe caractéristique de la chaleur d'hydratation d'un ciment Portland [20], [27]

Dans cette étude, la réactivité hydraulique des ciments a été évaluée par la mesure de la chaleur d'hydratation avec un micro calorimètre Setaram® Micro DSC Evo 7 (Figure 54). L'appareil peut accueillir deux cellules, une cellule de référence et une cellule accueillant l'échantillon de ciment. La cellule avec l'échantillon a un compartiment contenant la poudre et un micro réservoir étanche pour contenir l'eau de gâchage. Ce dispositif permet de faire le mélange à l'intérieur de l'appareil en actionnant une tige prévue à cet effet lorsque la température des cellules est stable.

Figure 54. Micro calorimètre utilisé pour la mesure des chaleurs d'hydratation

Avant l'essai, le clinker obtenu au laboratoire est broyé jusqu'à l'obtention d'une finesse Blaine de 4000 cm²/g. Un ciment est alors confectionné en mélangeant le clinker avec un filler calcaire (4% de la masse totale) et du gypse comme régulateur de prise (3% de masse totale). 500 mg de ciment et 200 µL d'eau sont utilisés pour l'essai. Le mélange est effectué après stabilisation du flux (ligne de base stable) ce qui demande entre 5 et 10 h. Le suivi de l'hydratation est effectué ensuite sur 3 jours (72 h). Les résultats permettent de calculer le flux de chaleur dégagé par gramme de ciment (mW/g) et la chaleur cumulée (J/g).

2.5 Analyses microscopiques

En plus des analyses chimiques, minéralogiques et thermiques présentées précédemment, des analyses microscopiques ont été effectuées, notamment sur les clinkers.

2.5.1 Microscopie optique

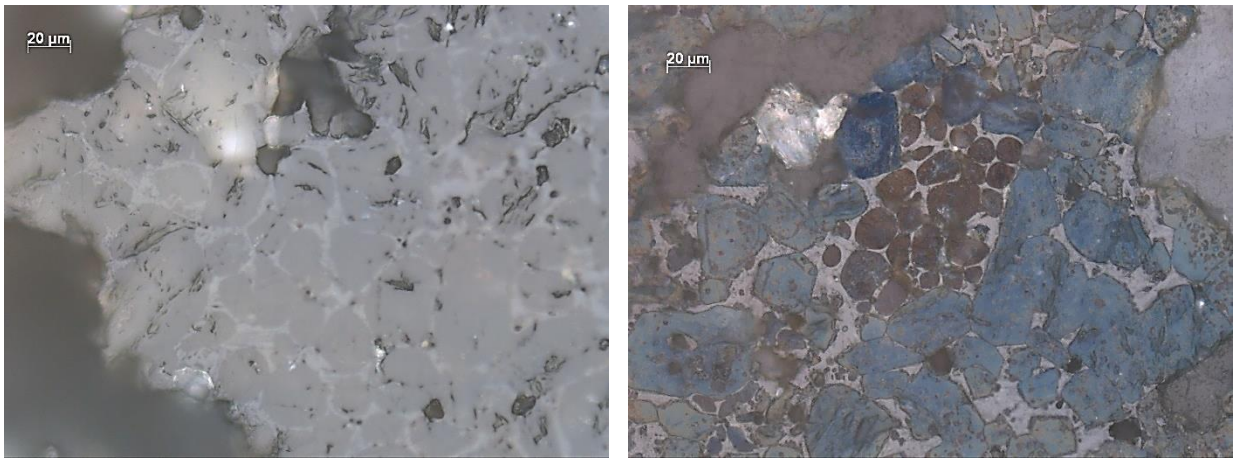
La microscopie optique est un outil très utilisé dans l'industrie cimentière. Elle permet notamment d'observer plusieurs paramètres liés au processus de clinkérisation et leurs impacts sur les phases minéralogiques finales. Ces paramètres (cuisson difficile, lente, etc.) sont caractérisés par une modification de la morphologie des cristaux des phases minéralogiques [112].

Avant analyse, les échantillons sont généralement enrobés dans une résine époxy et polis à plusieurs degrés pour l'obtention de sections polies. Des traitements chimiques

peuvent aussi avoir lieu. Ces traitements permettent de distinguer les différents minéraux par des colorations spécifiques, en plus de leur morphologie.

Les échantillons de clinkers analysés dans le cadre de ce travail ont été issus de la fraction 1-2 mm pour les clinkers industriels et de fragments de pastilles pour les clinkers de laboratoire. Ils ont été enrobés dans une résine époxy dans des moules en plastiques de 25 mm de diamètre. L'imprégnation s'est faite à froid et a duré 12 h minimum. La pastille de résine a été récupérée et polie avec une série de papiers abrasifs (grade 320, 800, 1200, 2400 et 4000) sur une polisseuse en utilisant de l'éthanol. Le passage d'un grade de papier abrasif à un autre n'est pas calculé en temps, mais par observations successives sur un microscope optique permettant d'apprécier la disparition des rainures causées par le polissage avec le grade inférieur. Pour ce faire, la pastille est maintenue dans une position fixe pour le grade n, puis, lors du passage au grade n+1 la pastille est maintenue à 90° de la position précédente. Lors du polissage avec le papier abrasif grade 4000, des mouvements aléatoires et circulaires sont effectués sur la polisseuse afin de procéder à la finition de la section polie. La phase du polissage dure en moyenne 2h par échantillon.

Un traitement chimique est appliqué à la surface de la section polie. Il s'agit d'une attaque par une solution d'acide nitrique dilué à 1% dans l'isopropanol (solution de Nital). La surface de l'échantillon est plongée dans la solution durant 20 s, puis rincée directement avec de l'éthanol et séchée sous un flux d'air chaud. Ce traitement permet de distinguer les silicates dans le clinker (coloris brunâtre pour la bélite et bleu pour les cristaux d'alite) (Figure 55). Les observations ont été réalisées avec un microscope optique Zeiss® Axio A1. Les images obtenues ont été traitées grâce au logiciel ImageJ® afin de déterminer la taille des cristaux d'alite et de bélite après calibrage de l'échelle sur les micrographies.



I) Avant traitement au Nital

II) Après traitement au Nital

Figure 55. Micrographie d'un clinker industriel obtenue avec un microscope optique à lumière réfléchie avant et après traitement au Nital

2.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie optique permet d'observer l'ordre de grandeur des cristaux d'alite ou de belite, mais elle ne permet pas de faire leur analyse chimique par exemple. En revanche, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) le permet, car elle repose sur l'analyse des interactions électrons-matière lorsqu'un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon. Le faisceau d'électrons interagit avec les atomes présents dans la « poire d'interactions » provoquant plusieurs émissions (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, rayons-X, photons, etc.). À l'intérieur de la chambre, les rayons ou électrons peuvent être détectés et leur analyse permet d'étudier la composition chimique et la morphologie des minéraux.

Les clinkers étant des matériaux peu conducteurs, une analyse directe avec un microscope électronique à balayage (MEB) n'est pas possible. Pour permettre cette analyse, il faut rendre la surface de l'échantillon conductrice grâce à une métallisation de sa surface. Une fine couche de carbone (quelques nanomètres) est déposée sur la surface de l'échantillon par évaporation dans un métalliseur.

Les analyses ont été faites sur un MEB (FEI® Quanta 650 FEG), essentiellement en électrons rétrodiffusés. Ce mode permet d'obtenir un contraste dépendant de la chimie dans l'analyse de l'imagerie. Des cartographies et des analyses chimiques ont été aussi effectuées par EDS. Cette technique repose sur la détection des rayons X dont les énergies dépendent de la nature de l'atome émetteur. Ces analyses ont permis notamment de déterminer la composition chimique des différentes phases minéralogiques des clinkers.

Un exemple d'image obtenue est présenté Figure 56-I. Les cartographies montrent bien que toutes les phases contiennent du calcium (Figure 56-VI), mais elles permettent de distinguer les grains d'alite et de bélite (contenant le silicium, Figure 56-II) et la phase interstitielle (contenant le fer et l'aluminium, Figure 56-III).

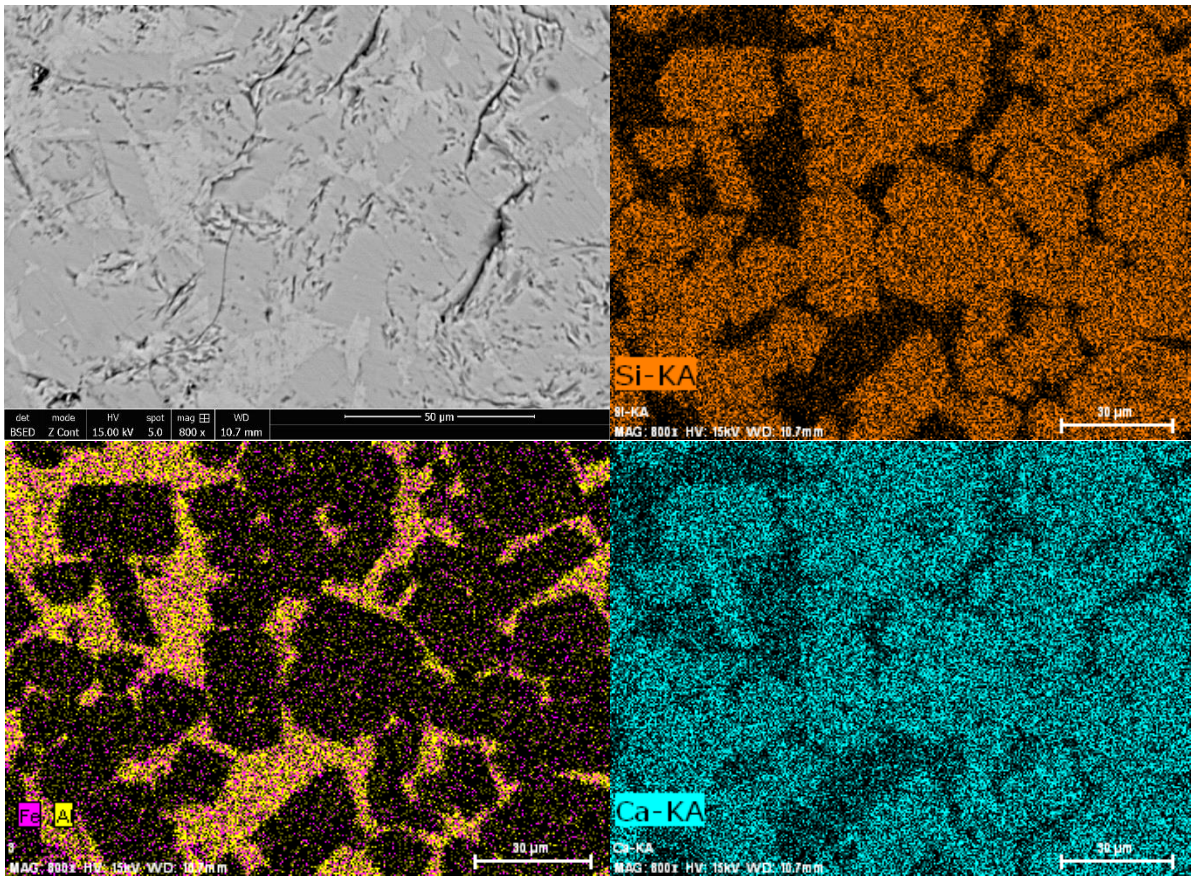


Figure 56. Exemple d'image obtenue sur un clinker de laboratoire et cartographies obtenues par analyse chimique en EDS

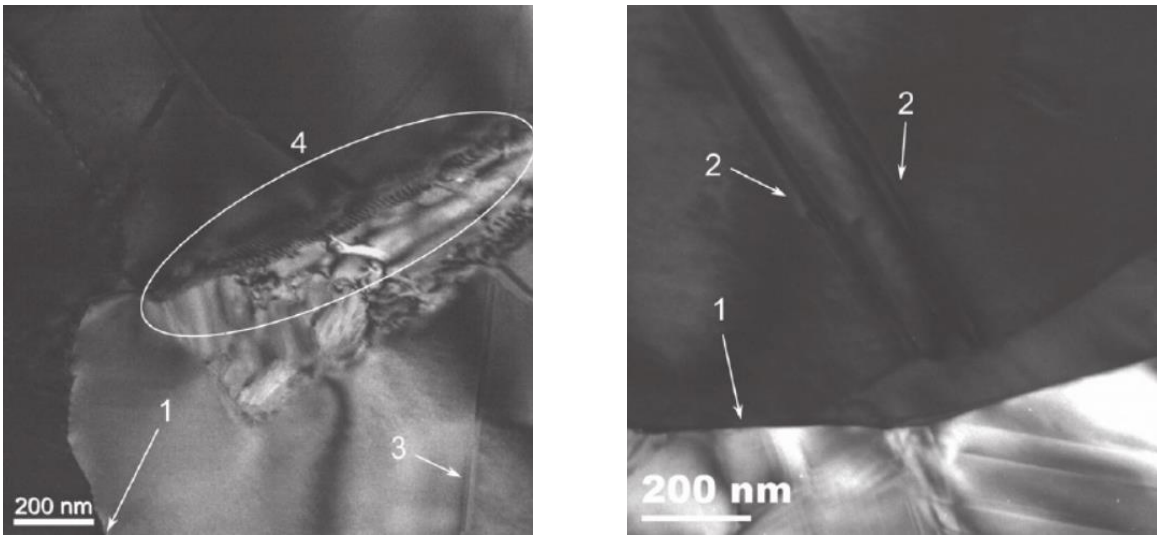
Tout comme la microscopie optique, ce microscope électronique à balayage présente aussi certaines limitations. En effet, la résolution spatiale à laquelle l'analyse chimique est pertinente se limite à un volume de 1µm^3. L'analyse chimique sur des cristaux de quelques micromètres ou des phases nanométriques n'est donc pas possible. Des analyses avec un microscope électronique en transmission permettent de franchir cette limite et d'étudier la cristallinité des phases.

2.5.3 Microscopie électronique en transmission

A la différence de la microscopie électronique à balayage, cette technique repose sur la détection d'électrons ayant traversé l'échantillon de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette technique permet alors d'obtenir des résolutions très importantes en mode image, d'effectuer une analyse chimique et d'acquérir des informations sur la structure cristalline de l'échantillon (Figure 57).

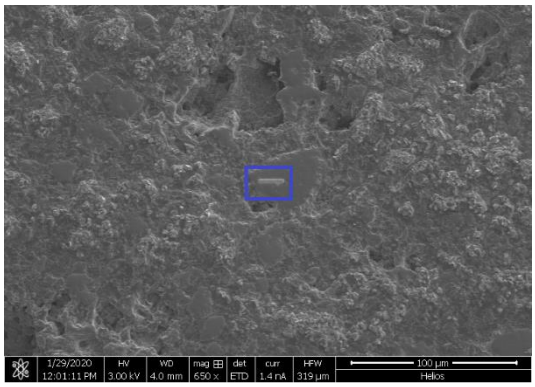
Pour cette étude, la microscopie électronique à transmission a permis, notamment, d'analyser des zones de réactions se situant à la périphérie des grains de quartz, de feldspaths, etc. Les échantillons ont été analysés sur un MET Philips® CM200.

<u>Remarque :</u> *cette analyse se fait sur des échantillons minces (environ 80 nm d'épaisseur). Une analyse préalable au MEB est alors effectuée afin de déterminer la zone d'intérêt à analyser. L'échantillon est passé ensuite dans un MEB équipé d'un canon à faisceau d'ions focalisé (FEI® Helios Nanolab 600i), afin d'usiner une lame mince (10x10) µm² au niveau de la zone à analyser. Une illustration du protocole du prélèvement de la lame mince est présentée Figure 58. Ce protocole a été déjà été utilisé afin d'étudier les défauts de structure de l'alite suite aux recuits (Figure 57)* [113].

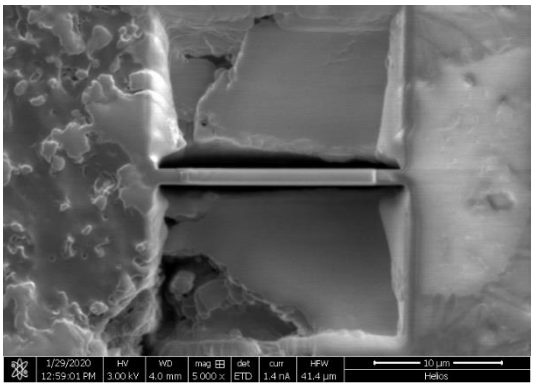


1, 2) joints de grains, 3) défaut d'empilement et 4) dislocations dues à la transformation de phase

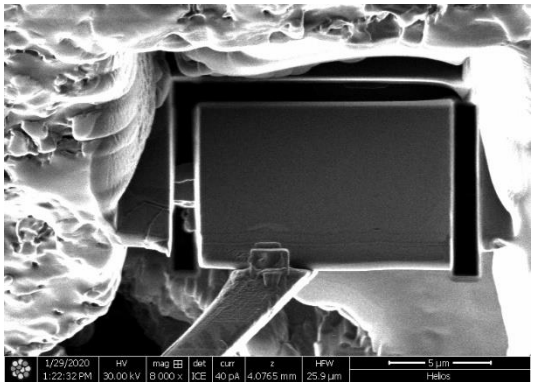
Figure 57. Exemples d'analyses effectuées par microscopie électronique à transmission sur une lame mince d'un grain d'alite [113]



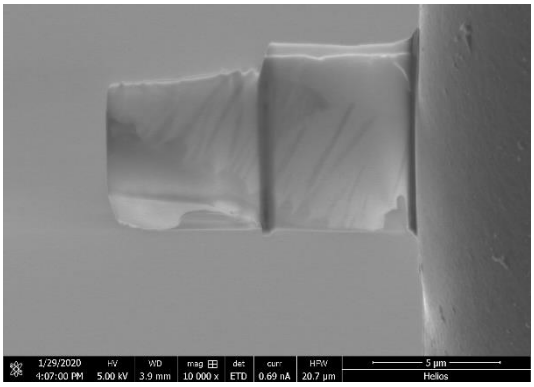
I) Dépôt d'une couche protectrice en Pt sur la zone d'intérêt



II) Réalisation de tranchées de part et autre pour l'isolation de la lame mince



III) Récupération de la lame à l'aide d'une tige soudée sur la couche protectrice



III) Apparence finale de la lame après amincissement à l'aide un canon ionisant et soudage sur une grille de manipulation

Figure 58. Illustration simplifiée du protocole de la préparation de lames minces

2.6 Dosages et dissolutions sélectives

Une série de dosages et de dissolutions sélectives ont été effectués pour compléter la caractérisation minéralogique des différents matériaux. Ces méthodes peuvent être longues à réaliser (parfois plusieurs heures), mais nécessitent uniquement un matériel « basique » de laboratoire (verreries, acides, équipements de protections, etc.). Elles permettent cependant de doser spécifiquement certains minéraux, en compléments notamment des analyses Rietveld, lorsqu'elles sont difficiles à réaliser en raison des nombreux minéraux présents et des multiples artéfacts possibles (orientation préférentielle, phases amorphes, etc.).

2.6.1 Dosage de la chaux libre

Le dosage de la chaux libre a été systématiquement effectué sur tout échantillon après cuisson. Il permet, comme précisé en section 2.4.2.2 du Chapitre I, d'évaluer l'aptitude à la cuisson du cru cimentier en mesurant la chaux non combinée à des températures « jalon » qui correspondent aux transformations conduisant à la clinkérisation (1200-1300 °C : Formation de l'alite par réaction à l'état solide, 1300-1400 °C : Formation de la phase liquide, 1400-1450 °C : Clinkérisation).

La détermination du taux de chaux libre est effectuée par un dosage complexométrique des ions de calcium par l'EDTA (Éthylène Diamine Tétra-Acétique). L'extraction des ions calcium de la chaux libre est possible par un traitement à l'éthylène glycol et à l'acide chlorhydrique. Le protocole de l'essai est détaillé en Annexe 3 : Protocoles des dosages chimiques et des dissolutions sélectives.

2.6.2 Résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique

Cet essai est préconisé par la norme 196-2 [114] pour l'analyse des ciments. L'objectif de cet essai est de déterminer la teneur en silice insoluble non combinée dans un ciment (silice n'ayant pas réagi lors de la clinkérisation). Le résidu insoluble s'obtient par le traitement des échantillons par de l'acide chlorhydrique à chaud pour la solubilisation, et de carbonate de sodium pour re-dissoudre les éventuelles traces de silice précipitée. Le protocole de l'essai est détaillé en Annexe 3 : Protocoles des dosages chimiques et des dissolutions sélectives.

Le traitement à l'acide chlorhydrique a été utilisé dans cette étude sur les clinkers, mais aussi sur les échantillons de granulats recyclés. Ce test sur les granulats recyclés permet d'estimer la quantité de tectosilicates (quartz et feldspaths) et de certaines argiles insolubles dans l'acide. L'essai permet aussi de déterminer la proportion de carbonates, micas et de minéraux cimentaires anhydres ou hydratés qui sont dissouts. La Figure 59 montre que, dans le cas des granulats recyclés, le traitement élimine bien les carbonates et les micas.

<u>Remarque :</u> *à la fin du protocole, pour les granulats recyclés, la calcination est remplacée par un séchage dans une étuve à 60 °C pour éviter les erreurs de mesures liées à la décomposition de certaines argiles insolubles.*

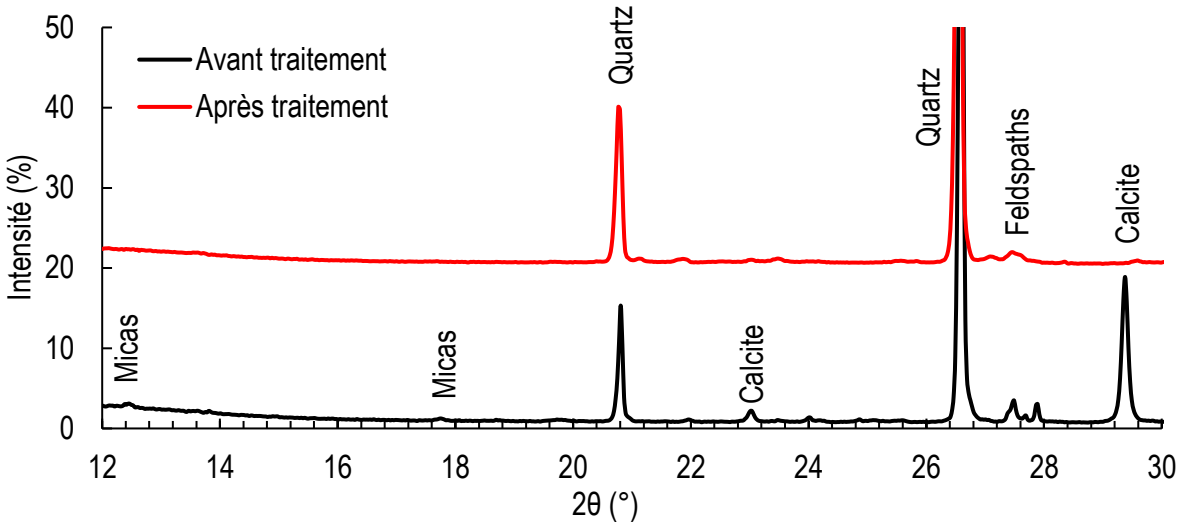


Figure 59. Diffractogrammes de l'échantillon GBR-T avant et après traitement à l'acide chlorhydrique

2.6.3 Dissolution des silicates

Le traitement d'un clinker (ou un ciment anhydre) par une solution d'acide salicylique et de méthanol, permet une dissolution sélective, principalement de l'alite et de la bélite. Le résidu contient alors uniquement les aluminates et sulfates alcalins ainsi que des carbonates et des tectosilicates [115]. Le protocole de l'essai est détaillé en Annexe 3 : Protocoles des dosages chimiques et des dissolutions sélectives.

Il a été démontré que l'application de cette méthode sur une pâte de ciment durci ou sur un béton permettait la dissolution d'une majeure partie de l'échantillon [85]. Le résidu contient alors les phases aluminates anhydres et les hydrates type AFm en plus de la calcite, du quartz et de la dolomite. Les phases solubles sont les silicates anhydres, les C-S-H, la Portlandite et la phase AFt (Ettringite). Ces résultats ont été confirmés par des observations en DRX sur un mortier normalisé avec un ciment type CEM II, avant et après traitement (Figure 60).

Durant la thèse, cet essai a été utilisé pour connaître la quantité de C_3A, C_4AF et d'arcanite dans les clinkers. Il a aussi été adopté pour estimer la quantité de pâte de ciment hydraté dans les granulats recyclés.

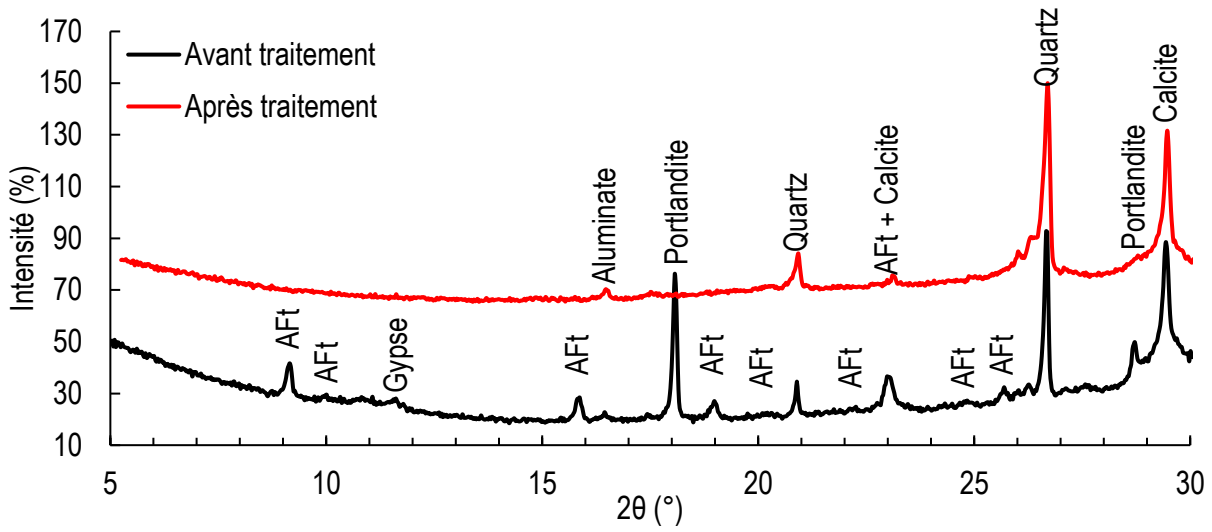


Figure 60. Diffractogrammes d'un mortier normalisé avant et après traitement à l'acide salicylique

2.6.4 Dissolution des aluminates

Le traitement des clinkers ou ciments dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) et de saccharose dilués dans l'eau permet la dissolution des phases aluminates. Le résidu récupéré ne contient, alors, que les silicates (alite et bélite), et éventuellement des tectosilicates et les carbonates présents [116]. Pour les clinkers, cette méthode est complémentaire au traitement à l'acide salicylique. Le protocole de l'essai est détaillé en Annexe 3 : Protocoles des dosages chimiques et des dissolutions sélectives.

Contrairement aux précédentes analyses chimiques, la dissolution des aluminates n'a été appliquée que sur les clinkers.

2.6.5 Calcimétrie

Le calcimètre est un dispositif permettant la mesure de la teneur en carbonate (TCO_3), dans un échantillon, généralement un sol (norme NF P94-048 [117]). Le principe de son fonctionnement est assez simple, il consiste à mesurer le volume du gaz dégagé (CO_2) après le contact de la matière avec l'acide chlorhydrique selon l'Équation 13.

$$TCO_3 + 2HCl \rightarrow TCl_2 + H_2O + CO_2$$ Équation 13

Dans cette thèse, le but de l'essai est de mesurer la teneur en calcite présente dans un granulat recyclé broyé. Sachant que ce dernier contient principalement deux variétés de carbonates, à savoir le carbonate de calcium (calcite) et le carbonate de magnésium (dolomite), une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée à 1:4 est utilisée. Cela permet

de ne pas dissoudre la dolomite qui est moins réactive que la calcite. La teneur en calcite finale est obtenue selon l'Équation 14.

$$\%CaCO_3 = \frac{1{,}2 \times V_{CO_2} \times P}{m \times (273 + T)}$$ Équation 14

Où :

V_{CO2} : Volume du gaz dégagé en cm^3 ;
P : Pression atmosphérique en kPa ;
m : Masse de l'échantillon en g ;
T : Température ambiante en °C.

Remarque : *pour cette étude, la méthode utilisée est celle dite de « référence ». Cette méthode consiste à mesurer la teneur en calcite par rapport à un carbonate de calcium de pureté supérieur à 99%. Le taux de calcite dans l'échantillon (%$CaCO_3$) est calculé par règle de trois en considérant que le volume du CO_2 dégagé par la calcite pure (V'_{CO_2}*est de *100% (Équation 15) :*

$$\%CaCO_3 = \frac{V_{CO_2} \times 100}{V'_{CO_2}}$$ Équation 15

2.7 Essais sur mortiers

Les deux cuissons à échelle industrielle qui ont eu lieu dans le cadre du projet SeRaMCo ont permis la production de clinkers et de ciments qui ont été utilisés pour la réalisation d'essais sur mortiers. Ces essais normalisés ont permis d'évaluer la résistance mécanique, la chaleur d'hydratation ou encore la stabilité dimensionnelle des ciments « recyclés ».

2.7.1 La résistance mécanique

Les performances mécaniques des ciments ont été évaluées par mesure de la résistance à la compression d'éprouvettes (4x4x16) cm^3 de mortier normalisé. L'essai est décrit par la norme EN 196-1 [118]. Les mortiers sont composés de 450 g de ciment, 225 g d'eau et de 1350 g de sable normalisé. Les matériaux sont mélangés dans un malaxeur selon le protocole standard puis rempli dans des moules. Le remplissage des moules se fait en deux couches compactées à l'aide d'une table à chocs (60 coups à raison d'un choc par seconde). La Figure 61, illustre le matériel nécessaire pour la fabrication des éprouvettes de mortier normalisé.

Figure 61. Matériel de laboratoire nécessaire pour la confection des éprouvettes de mortier normalisé

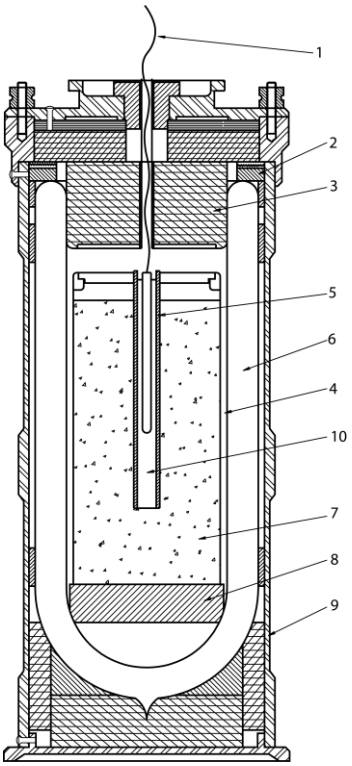
Les moules sont ensuite conservés en milieu humide (sac fermé ou enceinte climatique) à 20 °C afin de garder une humidité relative élevée à la surface de l'échantillon et d'éviter ainsi une évaporation d'eau. Après 24h, les éprouvettes sont démoulées et conservées sous eau jusqu'aux échéances d'écrasements. Un total de 7 moules sont nécessaires par ciment, afin d'effectuer des écrasements à 1, 2, 7, 28, 90, 180 et 365 jours. Une fois l'échéance arrivée, les trois éprouvettes sont cassées en deux parties plus ou moins égales par flexion à l'aide d'une presse à mortiers (Figure 62). Ensuite, les résistances à la compression sont mesurées sur chacune des six demi-éprouvettes.

Figure 62. Dispositif d'écrasement des mortiers normalisés

2.7.2 Chaleur d'hydratation

En plus de la chaleur mesurée par micro calorimétrie sur la pâte de ciment, la chaleur d'hydratation sur mortier a été mesurée. Elle est déterminée par calorimétrie semi-adiabatique (méthode de Langavant). Cet essai est décrit dans la norme EN 196-9 [119].

Quelques minutes après gâchage, un mortier normalisé composé de 360 g de ciment, 1080 g de sable normalisé et 180 g d'eau distillée (masse de1575±1 g) est inséré dans une boite métallique qui est déposée dans un calorimètre composé d'un vase Dewar emboité dans une cellule rigide (Figure 63). Un thermomètre à résistance de platine est placé dans une ouverture située sur le bouchon de la boite à mortier et est relié à un appareil d'acquisition de données. Le suivi de l'hydratation dure 7 jours. Les résultats finaux prennent en compte la différence entre la température du mortier et la température de la cellule de référence. La chaleur cumulée est ensuite calculée et exprimée en Joule par gramme de ciment.



1- Thermomètre à résistance de platine
2- Joint
3- Bouchant isolant
4- Boîte à mortier
5- Étui pour thermomètre
6- Vase Dewar
7- Échantillon de mortier
8- Disque de caoutchouc
9- Enveloppe rigide
10- Huile

Figure 63. Dispositif pour l'essai de la calorimétrie semi-adiabatique [119]

2.7.3 Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle du ciment est évaluée par mesure des variations de la longueur d'une éprouvette de mortier normalisé (retrait-gonflement). Les variations peuvent être mesurées sur des mortiers conservés dans divers environnements. L'essai a été réalisé selon la norme française NF P 15-433 [120]. Le mortier utilisé a la même composition que celui utilisé pour les résistances mécaniques, mais des plots en laiton sont noyés aux deux extrémités. Trois conditions de conservation ont été utilisées :

- Pour la mesure des variations dues au gonflement, les éprouvettes sont stockées sous eau dans une salle à 20 °C ;
- Pour la mesure des variations dues au retrait total, les éprouvettes sont laissées à l'air libre dans une salle à température régulée à 20 °C et d'humidité relative de 50 ± 10% ;
- Pour les mesures des variations dues au retrait endogène, les éprouvettes sont enveloppées dans un film en aluminium collant afin d'éviter l'évaporation de l'eau de gâchage (Figure 64).

Les variations sont mesurées régulièrement à partir d'un instant t_0 correspondant au démoulage des éprouvettes (après 24h de gâchage). La mesure se fait en comparant la longueur de l'éprouvette à celle d'une tige de référence en métal invar et à l'aide d'un comparateur de précision (Figure 64).

Figure 64. Éprouvette de mortier servant à la mesure du retrait endogène et appareillage de mesure des variations dimensionnelles.

3 Méthode d'optimisation et protocoles des synthèses

Cette section présente les méthodes adoptées afin d'ajuster le taux d'incorporation du granulat recyclé dans le cru. Ensuite, le broyage, l'homogénéisation et le protocole de cuisson adoptés sont détaillés.

3.1 Méthode d'optimisation

Le cru cimentier de référence de cette étude contient un calcaire, une marne et des correcteurs chimiques. Une optimisation est alors faite pour déterminer la proportion de ces constituants permettant de former un clinker « classique » contenant près de 60% de C_3S, 15% de C_2S, 10% de C_3A et 10% de C_4AF. Pour les crus contenant également des granulats recyclés, la stratégie adoptée est de produire un clinker similaire, mais en utilisant un taux d'incorporation des granulats recyclés déterminé, voire maximal.

L'optimisation a été réalisée grâce au logiciel Excel® et du module complémentaire Solver. Solver est un outil de résolution et d'optimisation numérique d'équations en fixant des valeurs « objectifs » et des contraintes éventuelles (maximiser, minimiser ou fixer une solution). La solution est affinée par le contrôle des contraintes éventuelles imposées aux variables. Solver peut résoudre des problèmes dont les contraintes sont linéaires ou non linéaires par trois différents algorithmes (GRG non linéaire et évolutionnaire pour les contraintes non linéaires et Simplex pour les contraintes linéaires).

Dans le cas de cette étude :

- **Les contraintes** sont définies par les paramètres du cru détaillés en section 1.2.1.2 et 1.3.1 du Chapitre I. Les valeurs fixées pour les différentes contraintes correspondant à un clinker Portland « standard » sont indiquées Tableau 19. La quantité de la phase liquide et le degré de sulfurisation « DoS » sont définis par les relations précisées dans ce tableau et leurs valeurs sont déterminées selon les règles habituelles [121], [122].

Il peut être noté que les valeurs de tous les paramètres sont définies dans des plages très restreintes. Cela permet de s'affranchir dans la mesure du possible de l'effet de la composition chimique du clinker sur l'aptitude à la cuisson.

Tableau 19. Critères adoptés pour l'optimisation du cru cimentier correspondant au clinker Portland fabriqué au laboratoire.

Critère	Limite inférieure	Limite supérieure
$\mathrm{LSF}=\frac{\%\mathrm{CaO}}{1{,}18\times\%\mathrm{Al_2O_3}+0{,}65\times\%\mathrm{Fe_2O_3}+2{,}80\times\%\mathrm{SiO_2}}$	0,95	0,97
$\mathrm{LSF_{MgO}}=\frac{\%\mathrm{CaO}+0{,}75\times\%\mathrm{MgO}}{1{,}18\times\%\mathrm{Al_2O_3}+0{,}65\times\%\mathrm{Fe_2O_3}+2{,}80\times\%\mathrm{SiO_2}}$	0,97	0,99
$\mathrm{SR}=\frac{\%\mathrm{SiO_2}}{\%\mathrm{Al_2O_3}+\%\mathrm{Fe_2O_3}}$	2,4	2,6
$\mathrm{AF}=\frac{\%\mathrm{Al_2O_3}}{\%\mathrm{Fe_2O_3}}$	1,5	1,8
$\mathrm{DoS}=\frac{77{,}41\times\%\mathrm{S_3O}}{\%\mathrm{Na_2O}+0{,}658\times\%\mathrm{K_2O}}$	80	120
$\%\mathrm{Liq}\ 1450\ °\mathrm{C}=3\times\mathrm{Al_2O_3}+2{,}25\times\mathrm{Fe_2O_3}+\mathrm{MgO}+\mathrm{K_2O}+\mathrm{Na_2O}$	25	-
$\%\mathrm{MgO}$	-	3,0
$\%\mathrm{SO_3}$	-	1,0
$\%\mathrm{Na_2O}+0{,}658\times\%\mathrm{K_2O}$	-	1,2

- **<u>Les variables</u>**, quant à elles, sont les différents taux des constituants du cru. Elles sont liées aux contraintes à travers la composition chimique estimée du clinker final. Le calcul se fait en deux parties :

- Calcul de la composition chimique du cru : il s'agit là de la multiplication du taux du constituant X_i (calcaire, marne, etc.) par sa composition chimique Y_i (CaO, SiO2, etc.), incluant la perte au feu. Un exemple de calcul pour la teneur en oxyde de calcium est donné Équation 16.

$$\mathrm{CaO_{cru}}=\%(\mathrm{constituant_1})\times\mathrm{CaO_{constituant_1}}+\cdots+\%(\mathrm{constituant_n})\times\mathrm{CaO_{constituant_n}}$$ Équation 16

- Calcul de la composition chimique du clinker : à partir de la perte au feu de chaque constituant, une estimation de la perte au feu du cru (PAF_{cru}) est possible. On peut alors estimer la composition finale du clinker (Équation 17).

$$\mathrm{CaO_{clinker}}=\frac{\mathrm{CaO_{cru}}\times 100}{\sum \mathrm{Y_{i_{cru}}}-\mathrm{PAF_{cru}}}$$ Équation 17

<u>Remarque :</u> *la composition chimique du clinker est ainsi « estimée » à partir des pertes au feu à 1000 °C de chaque constituant du cru et de l'analyse par fluorescence X. La*

composition du clinker produit à 1450°C peut varier légèrement à cause d'erreurs liées à la précision de la composition mesurée, de l'homogénéité des matières premières, ou encore de la volatilisation de certains éléments entre 1000 et 1450 °C (soufre et alcalins notamment).

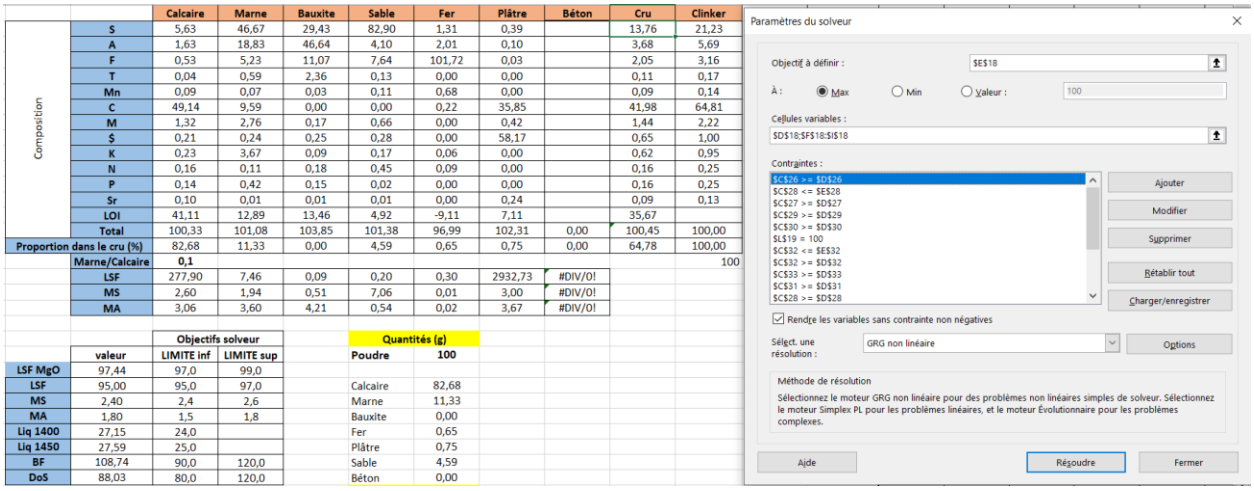
- Le paramètre **« objectif »** que doit satisfaire l'optimisation est obligatoirement une « cellule » équation.

- Dans le cas du cru de référence, il peut exister plusieurs solutions qui mènent au résultat, en respectant le critère d'avoir une somme de constituants égale à 100%. Il a été choisi d'augmenter au maximum le ratio marne/calcaire afin d'incorporer un maximum de marne et de limiter à moins de 5% la proportion de sable de fonderie (source de quartz) et à moins de 1% la quantité de bauxite et d'oxyde de fer,
- Dans le cas du cru incorporant un maximum de granulats recyclés, la cellule « objectif » correspond à la quantité de granulats recyclés qui est calculée en faisant la différence entre la somme de tous les constituants (100%) et celles des matières premières « classiques ».

Une fois que les contraintes, les variables et l'objectif sont définis, le calcul est lancé selon l'algorithme GRG non-linéaire « nonlinear Generalized Reduced Gradient ». Cet algorithme procède à des itérations des variables afin de trouver une valeur « objectif » qui respecte les différentes contraintes. Cet algorithme présente comme avantage la rapidité des calculs et la non-nécessité de l'introduction d'une valeur initiale proche de la solution finale.

<u>Remarque :</u> *L'algorithme GRG s'arrête lorsque la première solution locale est trouvée et il ne permet pas de faire une recherche plus poussée pour trouver une éventuelle solution globale. L'algorithme « évolutionnaire » présente un temps de calcul relativement long et il nécessite l'introduction d'une valeur initiale proche d'une solution. Ce module procède ensuite à des itérations autour de la valeur initiale et utilise des valeurs « progénitures » créées autour de cette solution. Pour cette étude, les calculs ont été faits avec l'algorithme GRG, pour sa rapidité. Les valeurs trouvées ont ensuite été vérifiées à l'aide du deuxième algorithme sans qu'aucune autre solution n'ait été détectée. Cela est probablement dû à la restriction des plages des valeurs des contraintes. Le mode GRG non linéaire a été ensuite adopté pour les autres optimisations.*

Un exemple d'une feuille de calcul sur le cru de référence est donné Figure 65.



		Calcaire	Marne	Bauxite	Sable	Fer	Plâtre	Béton	Cru	Clinker
Composition	S	5,63	46,67	29,43	82,90	1,31	0,39		13,76	21,23
	A	1,63	18,83	46,64	4,10	2,01	0,10		3,68	5,69
	F	0,53	5,23	11,07	7,64	101,72	0,03		2,05	3,16
	T	0,04	0,59	2,36	0,13	0,00	0,00		0,11	0,17
	Mn	0,09	0,07	0,03	0,11	0,68	0,00		0,09	0,14
	C	49,14	9,59	0,00	0,00	0,22	35,85		41,98	64,81
	M	1,32	2,76	0,17	0,66	0,00	0,42		1,44	2,22
	S	0,21	0,24	0,25	0,28	0,00	58,17		0,65	1,00
	K	0,23	3,67	0,09	0,17	0,06	0,00		0,62	0,95
	N	0,16	0,11	0,18	0,45	0,09	0,00		0,16	0,25
	P	0,14	0,42	0,15	0,02	0,00	0,00		0,16	0,25
	Sr	0,10	0,01	0,01	0,01	0,00	0,24		0,09	0,13
	LOI	41,11	12,89	13,46	4,92	-9,11	7,11		35,67	
	Total	100,33	101,08	103,85	101,38	96,99	102,31	0,00	100,45	100,00
Proportion dans le cru (%)		82,68	11,33	0,00	4,59	0,65	0,75	0,00	64,78	100,00
	Marne/Calcaire	0,1								100
	LSF	277,90	7,46	0,09	0,20	0,30	2932,73	#DIV/0!		
	MS	2,60	1,94	0,51	7,06	0,01	3,00	#DIV/0!		
	MA	3,06	3,60	4,21	0,54	0,02	3,67	#DIV/0!		

		Objectifs solveur	
	valeur	LIMITE inf	LIMITE sup
LSF MgO	97,44	97,0	99,0
LSF	95,00	95,0	97,0
MS	2,40	2,4	2,6
MA	1,80	1,5	1,8
Liq 1400	27,15	24,0	
Liq 1450	27,59	25,0	
BF	108,74	90,0	120,0
DoS	88,03	80,0	120,0

Quantités (g)	
Poudre	100
Calcaire	82,68
Marne	11,33
Bauxite	0,00
Fer	0,65
Plâtre	0,75
Sable	4,59
Béton	0,00

Figure 65. Feuille de calcul de l'optimisation du cru de référence

<u>Remarque :</u> *la composition minéralogique finale du clinker peut être aussi estimée grâce aux formules de Bogue (ci-après)* [15]*. La composition ne reflète pas exactement la composition finale du clinker, car ces équations ne prennent pas en compte les éléments mineurs, la « qualité de la cuisson », etc.*

$$C_3S = 4{,}0710 \times CaO - 7{,}6024 \times SiO_2 - 6{,}7187 \times Al_2O_3 - 1{,}4297 \times Fe_2O_3 \quad \text{Équation 18}$$

$$C_2S = -3{,}0710 \times CaO + 8{,}6024 \times SiO_2 + 5{,}0683 \times Al_2O_3 + 1{,}0785 \times Fe_2O_3 \quad \text{Équation 19}$$

$$C_3A = 2{,}6504 \times Al_2O_3 - 1{,}6920 \times Fe_2O_3 \quad \text{Équation 20}$$

$$C_4AF = 3{,}0432 \times Fe_2O_3 \quad \text{Équation 21}$$

Une fois le cru optimisé et le taux des différents constituants déterminé, le cru est préparé.

- *Exemple de l'optimisation du cru de référence*

Comme précisé précédemment, un cru de référence n'inclut que les matières premières classiques dans sa composition. La composition chimique de ces matières est donnée Tableau 20.

Tableau 20. Composition chimique des matières premières classiques

	Composition chimique (%massique)												
	PAF	SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	SrO
Calcaire	41,11	5,63	1,63	0,53	49,14	1,32	0,09	0,21	0,23	0,16	0,04	0,14	0,10
Marne	12,89	46,67	18,83	5,23	9,59	2,76	0,07	0,24	3,67	0,11	0,59	0,42	0,01
Bauxite	13,46	29,43	46,64	11,07	-	0,17	0,03	0,25	0,09	0,18	2,36	0,15	0,01
Sable de fonderie	4,92	82,90	4,10	7,64	-	0,66	0,11	0,28	0,17	0,45	0,13	0,02	0,01
Oxyde de fer	- 9,11*	1,31	2,01	101,72	0,22	-	0,68	-	0,06	0,09	-	-	-
Plâtre	7,11	0,39	0,10	0,03	35,85	0,42	-	58,17	-	-	-	-	0,24

* : dans le cas de l'oxyde de fer, la valeur de la perte au feu est négative. Cela signifie que cet échantillon gagne de la masse après une calcination à 1000 °C. Cela est dû à la présence de wustite (FeO) dans l'échantillon (fer sous forme Fe^{2+}) qui s'oxyde à haute température pour former de l'hématite (Fe_2O_3) (fer sous forme Fe^{3+}) (Figure 66).

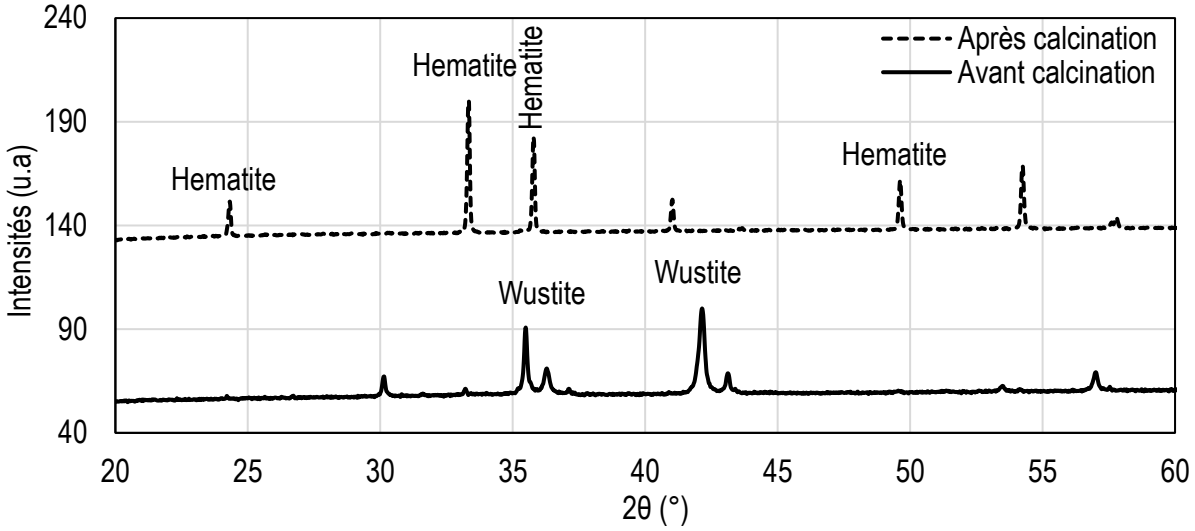


Figure 66. Diffractogrammes de l'oxyde de fer avant et après calcination à 1000 °C

L'optimisation du cru de référence avec la composition chimique des matières premières donne les résultats présentés Tableau 21.

Le cru est composé principalement de calcaire (82,7%) et de marne (11,3%). Comme observé dans la composition chimique, la marne présente une carence en oxyde de silicium (marne calcaire). Cela explique sa faible quantité dans la composition du cru malgré la maximisation du ratio marne/calcaire. La carence en silicium est remplacée par l'incorporation du sable de fonderie à hauteur de 4,6%. Cependant, le taux de marne utilisé permet de s'affranchir de l'utilisation d'un correcteur en oxyde aluminium (bauxite) à cause de sa teneur élevée en cet oxyde. Les paramètres du cru sont tous respectés et

la composition minéralogique estimée par les équations de Bogue donne une composition comparable à celle d'un clinker classique.

Tableau 21. Composition du cru de référence et ses paramètres

Constituants du cru (%)						Paramètres du cru					Composition Bogue (%)			
Calcaire	Marne	Bauxite	Oxyde de fer	Plâtre	Sable de fonderie	LSF	MS	MA	%Liq	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
82,7	11,3	-	0,65	0,75	4,59	97,4	2,4	1,8	27,59	88,03	59,68	15,87	9,73	9,62

3.2 Préparation et cuisson du cru

Il n'existe pas, à notre connaissance, de normes ou de standards permettant de définir la granularité du cru cimentier. Sa finesse est déterminée empiriquement en fonction des équipements de la cimenterie (broyeur, type de four, etc.). Par exemple, le refus maximum au tamis de 212 µm doit être compris entre 1,5 à 6% pour que le cru soit supporté par le système de cuisson [17]. Pour cette étude, les différents constituants des crus ont été préalablement broyés séparément jusqu'à un refus nul au tamis de 250 µm [122]. Une analyse granulométrique simplifiée a ensuite été effectuée sur ces poudres, en utilisant les tamis de 40 et 125 µm. Les résultats seront discutés dans les chapitres suivants.

Ils ont été ensuite pesés de sorte à obtenir 100 g de cru, dans les proportions résultant des optimisations. Les matériaux ont été pré-homogénéisés par un rapide co-broyage dans un broyeur à disques (Retsch® RS200) pendant 30 secondes à une vitesse de 850 tr/min. La poudre, disposée dans des flacons de 500 ml, est ensuite placée pour homogénéisation dans un mélangeur planétaire (Turbula®) pendant 24h. L'homogénéisation permet d'éviter l'impact d'une mauvaise distribution chimique dans le cru qui pourrait modifier l'aptitude à la cuisson et la composition minéralogique du clinker.

Des pastilles de 40 mm de diamètre ont été confectionnées à partir de 20 g de poudre. Ces pastilles sont préparées par l'application d'une contrainte de compression de 120 MPa (15 t pour la presse utilisée) à l'aide d'une presse manuelle (Retsch® PP25). Le pastillage permet d'augmenter les points de contact entre les grains des constituants du cru et donc d'améliorer ainsi la réactivité de la poudre à haute température.

Les cuissons ont été réalisées dans un four à sole élévatrice (Nabertherm® LHT 02/17 LB). Les pastilles de 20 g sont déposées dans un creuset en platine et chauffées avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min à plusieurs températures (1200, 1300, 1400 et 1450 °C) pendant 20 minutes et à 1450 °C pendant 120 min (Figure 50).

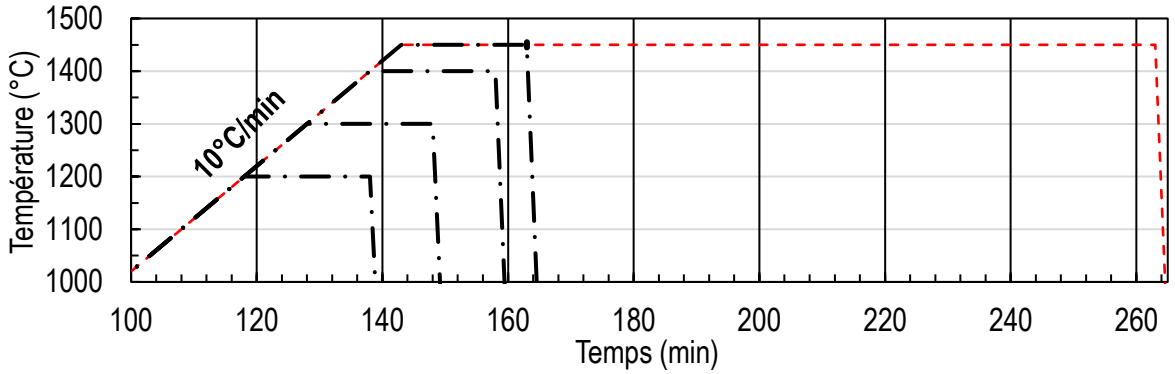


Figure 67. Programme de chauffe des crus cimentiers

Remarque : *Afin d'étudier la réactivité de certaines phases (feldspaths et céramiques) présentes en teneurs importantes dans certaines catégories de DCD, des températures plus faibles ont été utilisées pour les synthèses (Figure 68-I). Les températures de ce nouveau programme correspondent au début des réactions de ces phases, telles que présentées Chapitre I. A noter qu'il est particulièrement intéressant d'étudier la réactivité des crus dans cette plage de températures car dans un four de cimenterie équipé d'un précalcinateur, le temps de séjour à ces températures est important (Figure 68-II).*

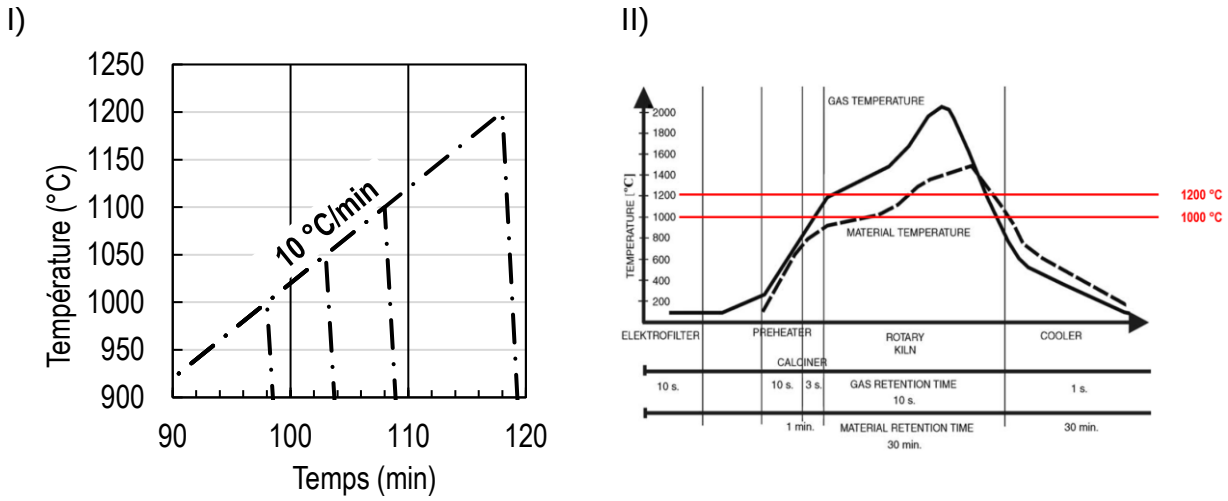
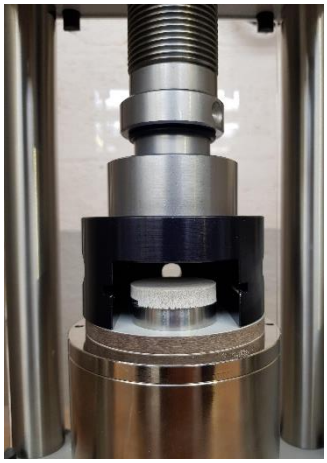


Figure 68. I) Programme de chauffe pour l'étude de réactivité de certaines phases. II) Profil de températures dans un four de cimenterie [123]

À la fin de chaque programme de chauffe, l'échantillon est refroidi rapidement à la température ambiante par la descente de la sole élévatrice (trempe à l'air). Les poudres chauffées sont ensuite broyées jusqu'à refus nul à 100 µm pour les analyses chimiques et minéralogiques, et jusqu'à l'obtention d'une finesse Blaine de 4000 cm²/g pour les essais de réactivité. Le matériel utilisé pour la synthèse des clinkers est illustré Figure 69.



I) Mélangeur Turbula® II) Cellule pour le pastillage III) Four à sole élévatrice

Figure 69. Matériels de laboratoire pour la synthèse de clinkers

Il important de souligner que le protocole développé au laboratoire est très différent des divers procédés industriels (granulation, four rotatif, etc.), que ce soit lors du broyage, de la cuisson (rotation des fours industriels) ou du refroidissement. Cependant, ces essais utilisent des matières premières, finesses, températures et temps de cuisson permettant d'étudier de façon représentative et comparative l'aptitude à la cuisson des différents crus et l'évolution de leur minéralogie lors de la clinkérisation.

4 Conclusion

La provenance et les propriétés génériques des dix-sept matériaux utilisés pour produire des clinkers contenant divers granulats recyclés ont été détaillées dans ce chapitre. La sélection de ces matériaux a notamment permis d'avoir une bonne représentativité de ces produits et de prendre en compte leur variabilité (différents traitements, compositions et origines).

Les méthodes servant à la caractérisation des matériaux recyclés et des clinkers ont aussi été présentées. Il s'agit de méthodes habituellement utilisées (DRX, SFX, Analyses thermiques, etc.), mais aussi de méthodes de dosages et de dissolutions complémentaires nécessitant peu de matériels de laboratoire. Ces techniques permettront d'étudier la variabilité de la composition des granulats recyclés et son impact sur le taux d'incorporation dans un cru cimentier (Chapitre III).

Les synthèses de clinkers incorporant des granulats recyclés dans leurs crus, formulés selon la procédure décrite dans ce chapitre, permettront d'étudier l'impact de l'incorporation des granulats recyclés dans le cru sur le processus de clinkérisation, mais aussi sur la qualité (composition et réactivité) des produits finaux (Chapitre IV).

Enfin, les essais normalisés sur mortiers seront utilisés pour évaluer les performances mécaniques, la chaleur d'hydratation et la stabilité dimensionnelle des ciments qui ont été produits à échelle industrielle et incorporant des granulats recyclés dans leur cru. Les propriétés de ces ciments recyclés seront évaluées et comparées avec celles d'un ciment classique, produit dans la même cimenterie. L'objectif est de vérifier l'impact de l'incorporation des granulats recyclés dans un cru cimentier sur la qualité du ciment final (Chapitre V).

Ce chapitre montre également que de nombreuses méthodes de caractérisation (dissolutions sélectives, diffraction des rayons X, microscopies, etc.) sont nécessaires pour une caractérisation fine des matériaux utilisés pour la production du cru et pour la caractérisation des clinkers et des ciments. Le contrôle de la qualité de ces matériaux de construction est en effet primordial et dépend de multiples facteurs (finesse, chimie, minéralogie, etc.) impactant les diverses réactions se produisant dans un four en cimenterie.

Chapitre III : Caractérisation des granulats recyclés et taux d'incorporation dans le cru cimentier

L'étude bibliographique présentée Chapitre I a souligné la variabilité chimique importante des déchets de construction et de démolition (DCD). Cette variabilité impacte directement le potentiel de valorisation de ces matériaux dans le cru cimentier.

Dans ce chapitre, les résultats de la caractérisation chimique et minéralogique des granulats recyclés reçus au laboratoire sont présentés en première partie. Ils sont ensuite comparés à ceux de 28 compositions chimiques de granulats recyclés indiquées dans la littérature. L'ensemble a permis, dans une seconde partie, une discussion de la variabilité chimique de ces matériaux et de son impact sur leur taux d'incorporation dans des clinkers, en fonction de divers paramètres (chimie des matières premières usuelles, type de ciment visé, etc.). Enfin, les crus cimentiers incorporant ou pas les DCD et préparés au laboratoire ont été caractérisés en vue de l'étude de leur aptitude à la cuisson.

Sommaire du chapitre

1 Caractérisation des granulats recyclés 123
1.1 Composition chimique 123
1.2 Propriétés minéralogiques 128
1.3 Analyses thermiques 133
1.4 Dissolutions sélectives 138
1.5 Bilan de la caractérisation des granulats recyclés 141

2 Taux d'incorporation des granulats recyclés dans un cru cimentier 144
2.1 Impact de la variabilité de la composition chimique des DCD 144
2.2 Impact du type de clinker (paramètres du cru) 150
2.3 Impact de la composition des matières premières naturelles 153

3 Caractérisation des crus 158
3.1 Finesse des crus 158
3.2 Étude microscopique du résidu insoluble 160

4 Bilan et recommandations 165

5 Conclusion 167

1 Caractérisation des granulats recyclés

Les propriétés chimiques et minéralogiques des granulats recyclés sont détaillées dans cette section. La composition chimique est obtenue par fluorescence des rayons X et la composition minéralogique est déterminée par diffraction des rayons X. Ces analyses sont complétées par des analyses thermiques et des dissolutions sélectives.

1.1 Composition chimique

Comme précisé au Chapitre II, la composition chimique de tous les matériaux a été obtenue par fluorescence de rayons X sur perles fondues. Les résultats sont donnés Tableau 22.

Tableau 22. Composition chimique des granulats recyclés

	Composition chimique (%massique)												
	PAF	SiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	SrO
GBR-T	22,28	42,2	5,34	2,10	22,44	3,47	0,10	0,71	1,06	0,28	0,28	0,09	0,02
GBR-V	19,94	45,6	3,31	1,23	28,75	0,64	0,04	0,56	0,75	0,32	0,11	0,08	0,04
GM1-T	16,19	52,11	6,48	2,82	12,90	2,39	0,08	0,61	1,24	0,31	0,40	0,12	0,01
GM2-T	13,30	62,03	5,27	2,93	11,14	1,53	0,14	0,64	0,92	0,41	0,28	0,13	0,02
GM3-T	15,07	56,60	8,87	3,56	11,89	1,10	0,08	1,20	1,67	0,41	0,54	0,22	0,04
GM-V	17,05	53,93	4,65	1,60	20,81	0,64	0,05	0,63	1,08	0,50	0,17	0,08	0,03
GM1-N	7,01	69,23	8,94	1,54	7,24	0,53	0,04	0,45	3,48	0,82	0,20	0,09	0,02
GM2-N	8,91	64,79	9,16	2,13	8,43	0,73	0,06	0,55	3,24	0,93	0,24	0,10	0,03
DS-T	13,95	46,70	2,38	0,72	23,52	0,43	0,04	9,12	0,33	0,12	0,12	0,05	0,04
RB	1,88	60,79	19,31	6,68	5,27	1,93	0,07	1,67	2,70	0,60	0,92	0,16	0,02
CT	2,04	70,76	19,63	1,02	2,13	0,30	0,02	0,33	2,60	1,12	0,78	0,14	0,02
Moyenne	12,51	56,80	8,48	2,39	14,05	1,24	0,06	1,50	1,73	0,53	0,37	0,12	0,03
Écart type	6,78	9,63	5,88	1,67	8,56	0,99	0,03	2,56	1,08	0,31	0,27	0,05	0,01

La comparaison de la composition chimique de ces DCD montre que l'oxyde de silicium et l'oxyde de calcium sont les deux oxydes prédominants avec, en moyenne, une teneur de 56,8±9,6% et de 14,1±8,6% respectivement. L'oxyde d'aluminium (8,5±5,9%) et l'oxyde de fer (2,39±1,7%) sont aussi deux autres éléments majeurs présents. La perte au feu représente en moyenne 12,5%, tous échantillons confondus. Comme précisé au chapitre précédent, elle est due à la déshydratation, à la déshydroxylation et à la décarbonatation des granulats recyclés.

Ces valeurs varient largement selon les différentes catégories des granulats recyclés (Figure 70). Le déchet de béton cellulaire (DS-T) est exclu de cette comparaison, car c'est un déchet très différent des autres.

Les granulats de bétons recyclés (GBR) présentent des teneurs en oxydes de calcium plus élevées comparées aux granulats mixtes. Cela est attribué à la présence d'une quantité de calcite et/ou de pâte de ciment durcie plus élevée.

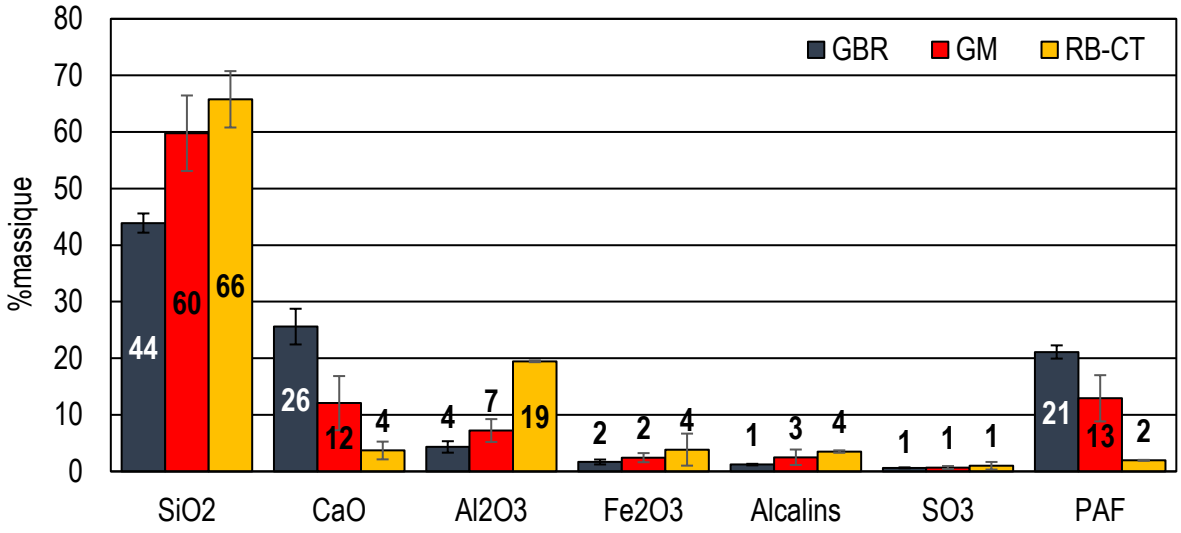


Figure 70. Teneur moyenne en oxydes majeurs des catégories des granulats recyclés analysés

Les déchets des céramiques de construction (RB et CT) présentent, quant à eux, des teneurs en oxyde de silicium très élevées et des teneurs en oxyde de calcium très basses, comparées aux autres catégories de déchets. Leurs teneurs en oxydes de fer et en oxyde d'aluminium sont relativement élevées (jusqu'à 20% pour l'aluminium et 7% pour le fer). Ces compositions sont à relier à la composition des matières premières, qui sont majoritairement sablo-argileuses.

Ce constat peut aussi justifier les teneurs en aluminium et en fer plus élevées dans les GM, comparés aux GBR, à cause de la présence d'impuretés en leur sein (céramiques, sols, etc.).

La perte au feu et la teneur en oxyde de calcium (Figure 71) sont plus élevées pour les GBR, par comparaison aux autres catégories. Comme indiqué précédemment, ce résultat est attribué à la présence de pâte de ciment durci et carbonaté, mais aussi à la présence de granulats calcaires. Le coefficient de corrélation (R^2=0,9) n'est toutefois pas probant, certaines valeurs étant assez éloignées de la droite moyenne. Les raisons de cette dispersion sont attribuées à la décomposition de matières organiques, à la déshydratation/déshydroxylation de certains minéraux et/ou à la présence de dolomite.

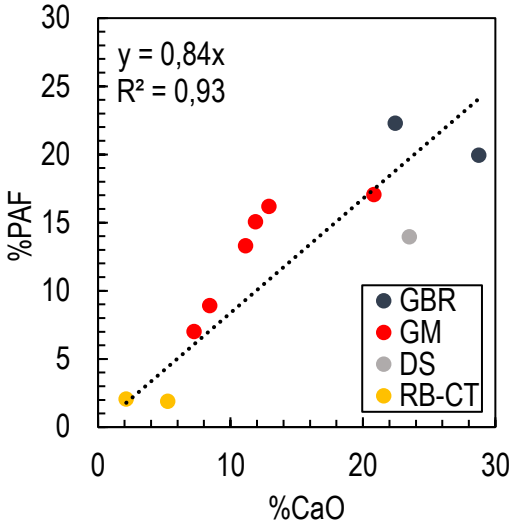


Figure 71. Corrélation entre les teneurs en oxyde de calcium et les valeurs de pertes au feu des échantillons analysés

D'autres éléments mineurs sont également observés tels que le magnésium, le soufre, les alcalins, le titane, le phosphore, le manganèse et le strontium. Là aussi, des différences sont révélées entre les différents déchets, en raison de leur origine :

- Les déchets en provenance de la plateforme (T) présentent des teneurs en oxyde de magnésium plus élevées comparées aux déchets fournis par les autres plateformes ;
- Les déchets en provenance de la plateforme (N) présentent des teneurs en alcalins très élevées, notamment en oxyde de potassium, comparées aux autres déchets.

Le déchet du béton cellulaire affiche une teneur en oxyde de soufre très élevée, qui est probablement liée à une forte présence de sulfate de calcium.

Le Tableau 23 présente la composition chimique de 28 échantillons de granulats recyclés décrits dans la littérature. Leur composition a été placée dans un système ternaire ($CaO+MgO–SiO_2–Al_2O_3+Fe_2O_3$) (Figure 72) et comparée dans un même diagramme à la composition chimique simplifiée des granulats recyclés reçus dans le cadre de cette étude.

Tableau 23. Composition chimique de granulats recyclés tirée de la littérature

	PAF	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Autres*	Réf.
GR1	17,09	57,04	4,76	2,06	15,51	0,93	0,35	0,99	0,50	0,39	[22]
GR2	21,55	46,61	4,54	2,85	20,66	1,18	0,62	0,78	0,30	0,57	[22]
GR3	28,93	24,06	3,84	1,34	38,24	1,24	1,47	0,35	0,13	0,40	[22]
GR4	8,4	67,70	8,10	2,40	8,20	1,10	0,20	2,40	1,00	-	[124]
GR5	7,9	68,70	8,60	3,10	6,80	0,90	0,30	2,30	0,50	-	[124]
GR6	5,1	76,80	7,50	2,60	4,10	0,70	0,20	1,60	0,50	-	[124]
GR7	9,94	46,35	12,40	6,98	16,01	4,12	0,24	1,19	1,71	-	[125]
GR8	9,12	65,37	5,33	2,16	13,93	1,91	-	0,61	1,19	0,38	[126]
GR9	7,56	68,43	5,49	2,40	11,19	2,84	-	0,62	0,94	0,54	[126]
GR10	9,19	63,61	3,57	2,03	16,86	2,62	-	0,51	0,87	0,72	[126]
GR11	16,5	45,50	10,10	2,44	15,70	1,81	3,12	2,31	0,95	0,44	[127]
GR12	9,5	63,50	6,57	1,57	11,58	0,61	2,44	2,17	0,35	0,27	[127]
GR13	8,6	67,70	6,48	1,22	10,67	0,54	1,43	2,16	0,22	0,27	[127]
GR14	0,36	63,80	17,40	3,55	6,55	1,90	0,06	3,05	1,27	0,88	[104]
GR15	0,48	64,80	18,00	1,82	9,92	0,42	0,13	2,09	0,62	0,92	[104]
GR16	0,29	62,20	16,80	4,70	6,75	2,71	0,05	3,95	0,81	0,88	[104]
GR17	17,80	46,03	7,70	2,93	18,22	4,10	-	1,55	1,08	0,60	[128]
GR18	21,39	40,16	6,86	2,29	19,73	5,92	-	1,52	1,08	1,05	[128]
GR19	14,15	51,25	9,30	3,51	14,41	3,67	-	1,74	1,22	0,75	[128]
GR20	19,79	51,94	2,12	0,90	20,76	3,50	1,17	0,34	0,22	0,25	[129]
GR21	29,22	24,13	2,22	0,74	34,43	6,92	0,74	0,29	0,30	0,18	[129]
GR22	18,42	38,10	6,27	3,66	29,70	2,19	-	0,80	0,92	-	[130]
GR23	38,76	10,85	2,03	1,13	45,17	0,83	0,37	0,24	0,13	0,17	[131]
GR24	39,66	8,33	1,65	0,98	47,61	0,73	0,33	0,17	0,08	0,15	[131]
GR25	27,48	28,71	5,78	2,29	30,95	2,39	0,18	0,83	0,70	0,39	[131]
GR26	34,11	16,92	3,40	1,33	40,43	2,18	0,13	0,48	0,50	0,26	[131]
GR27	20,88	39,97	7,05	3,05	24,09	1,66	0,23	1,15	1,19	0,51	[131]
GR28	32,44	19,81	3,84	1,48	38,59	1,60	0,33	0,61	0,59	0,27	[131]
Moyenne	16,95	47,44	7,06	2,41	20,60	2,19	0,50	1,31	0,71	0,48	
Écart type	11,40	19,76	4,46	1,31	12,64	1,61	0,77	0,96	0,42	0,42	

*: SrO + MnO + TiO_2 + P_2O_3

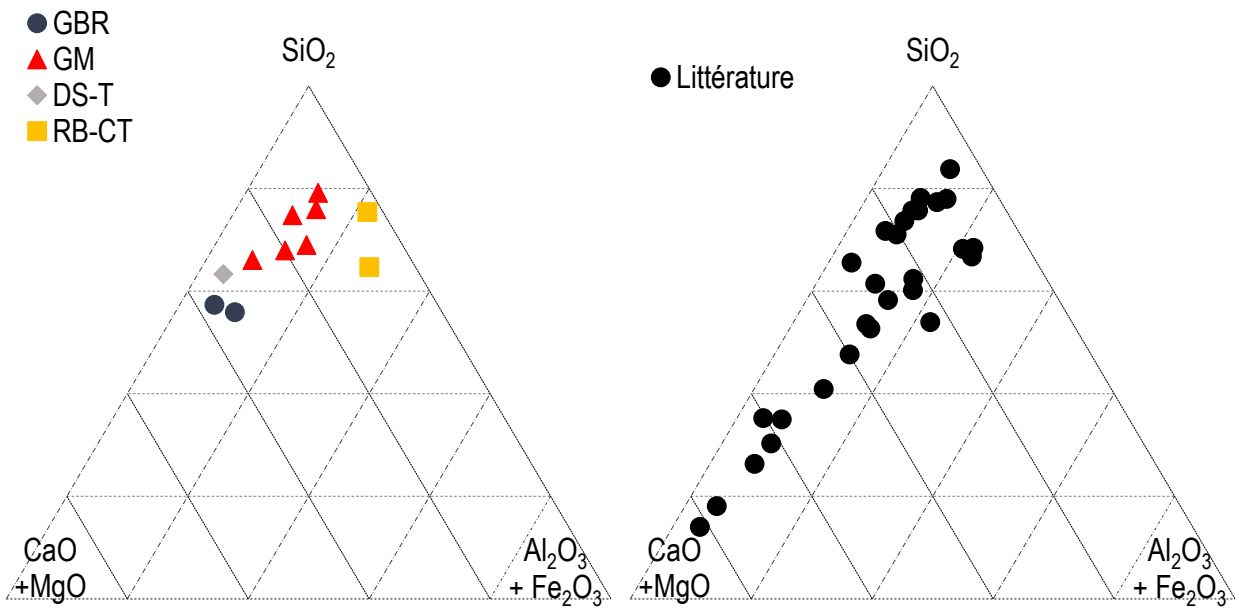


Figure 72. Composition chimique simplifiée des granulats recyclés reçus au laboratoire comparée à celle de granulats recyclés décrits dans la littérature, dans un système ternaire ($CaO+MgO–SiO_2–Al_2O_3+Fe_2O_3$) de composition chimique

La composition des granulats recyclés analysés et celle des granulats recyclés décrits dans la littérature présentent certaines différences. La teneur moyenne en oxyde de silicium et en oxyde de calcium des granulats recyclés analysés est de 56,8% et 14,1% respectivement, alors qu'elle est de 47,4% et de 20,6% pour les 28 compositions de la littérature. Cette différence est reliée, notamment, à la présence de granulats recyclés riches en calcium dans le lot « littérature ». La composition chimique de ces derniers est due à la présence de granulats calcaires dans la composition des bétons d'origine, ce qui n'est pas le cas pour les DCD de l'étude (où à un faible pourcentage éventuellement).

Les teneurs en oxyde d'aluminium et de fer, quant à elles, sont comparables quelle que soit l'origine des granulats recyclés (8,5% et 2,4% pour cette étude contre 7,1% et 2,4% pour la littérature, respectivement).

Les diagrammes ternaires font apparaître clairement ces résultats. Les granulats recyclés analysés au laboratoire se situent dans la partie haute du diagramme, c'est-à-dire à proximité du pôle « siliceux », alors que les DCD issus de la littérature montrent une distribution plus marquée, entre le pôle « siliceux» et le pôle « calcaire » du diagramme. Pour la teneur en aluminium et en fer, tous les DCD, à l'exclusion des déchets céramiques (RB et CT), se situent globalement sur la même ligne du diagramme. Les déchets céramiques se situent dans une partie plutôt siliceuse riche en aluminium et en fer comparés aux autres granulats recyclés.

Les analyses chimiques sont nécessaires et suffisantes pour le calcul du taux d'incorporation des DCD dans le cru. Mais il importe aussi de connaitre la nature des minéraux présents dans les granulats recyclés, car certains d'entre eux peuvent modifier l'aptitude à la cuisson du cru (Chapitre 1). L'analyse minéralogique par diffraction des

rayons X et affinement Rietveld a été utilisée pour confirmer et compléter l'analyse chimique et pour identifier les phases minéralogiques contenant les différents oxydes.

1.2 Propriétés minéralogiques

La composition minéralogique des granulats recyclés a été obtenue par diffraction des rayons X dont les diffractogrammes sont regroupés Figure 73.

Les diffractogrammes montrent la présence de nombreux minéraux dans les échantillons (carbonates, tectosilicates, micas et/ou phyllosilicates). Le quartz et la calcite sont les deux phases majoritairement présentes dans tous les échantillons. Ces deux minéraux sont la source principale des oxydes de silicium et de calcium quantifiés par fluorescence X. La calcite est contenue dans les granulats naturels et/ou issue de la carbonatation de la pâte de ciment durci tandis que le quartz provient essentiellement des granulats naturels, et aussi de quelques impuretés (sols, céramiques par exemple).

Les feldspaths sont aussi observés dans tous les échantillons. Tout comme le quartz, ces minéraux sont souvent apportés par les granulats naturels ou bien par des impuretés. Ces minéraux sont source de silicium, d'aluminium et d'alcalins. Les raies sont particulièrement intenses dans les granulats de la plateforme N, pour lesquels la quantité d'alcalins est très élevée. Dans les granulats recyclés, seuls les feldspaths potassiques et sodiques ont été détectés par diffractions des rayons X.

Les échantillons issus de la plateforme (T) contiennent de la dolomite, de même que les boues de lavage (GM3-T). La dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) est à la fois source de calcium et de magnésium. Elle est probablement apportée par les granulats naturels contenus dans les bétons originaux.

Seul l'échantillon GBR-V contient de la Portlandite ($Ca(OH)_2$). Sa présence est directement liée à l'hydratation du ciment. Elle est due à la nature du déchet concerné (retour de centrale à béton) et à son conditionnement en blocs massifs, ce qui ralentit la carbonatation de la pâte de ciment hydratée pour former des carbonates de calcium.

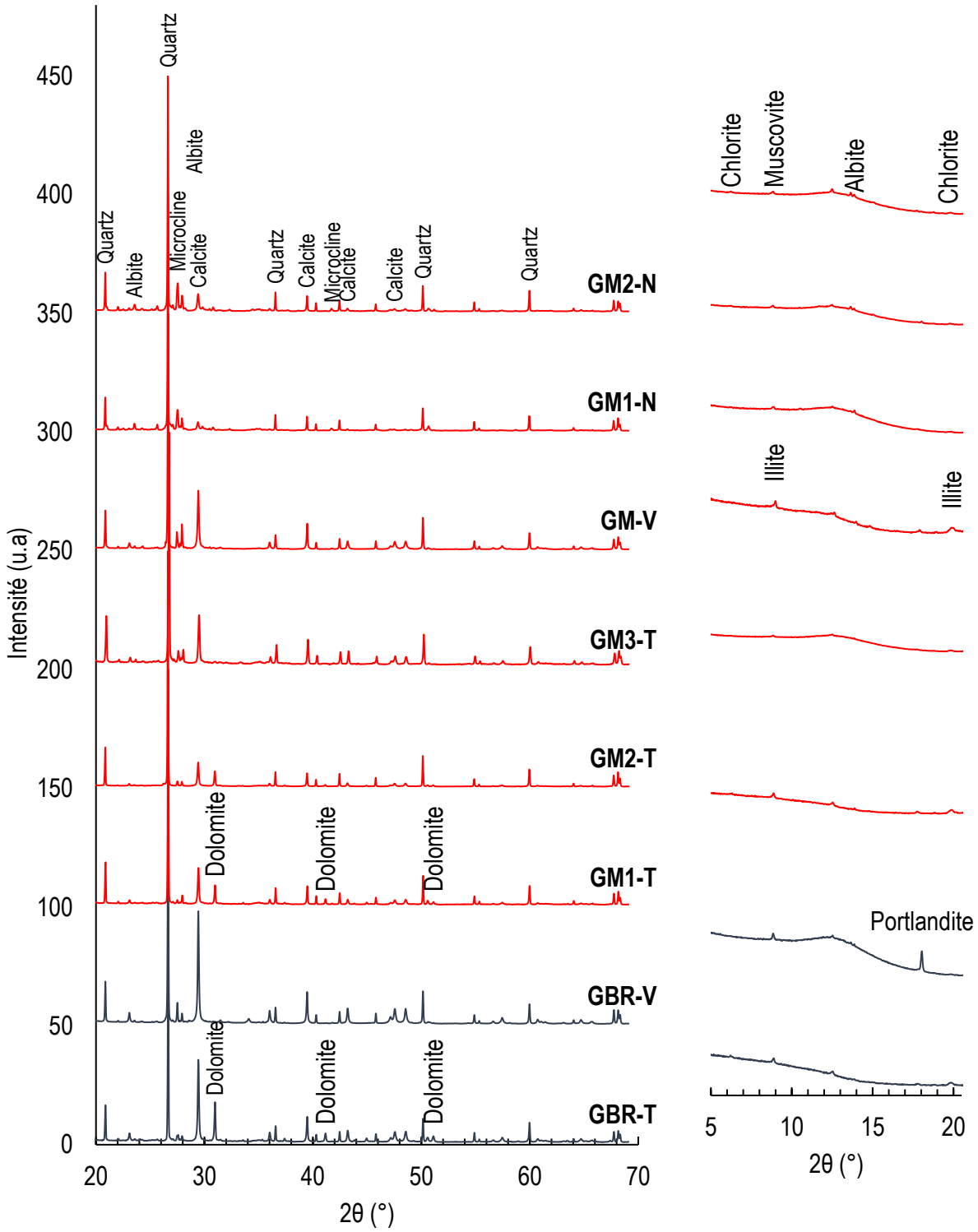


Figure 73. Diffractogrammes des granulats recyclés

Les résultats pour les déchets céramiques et le béton cellulaire sont donnés Figure 74.

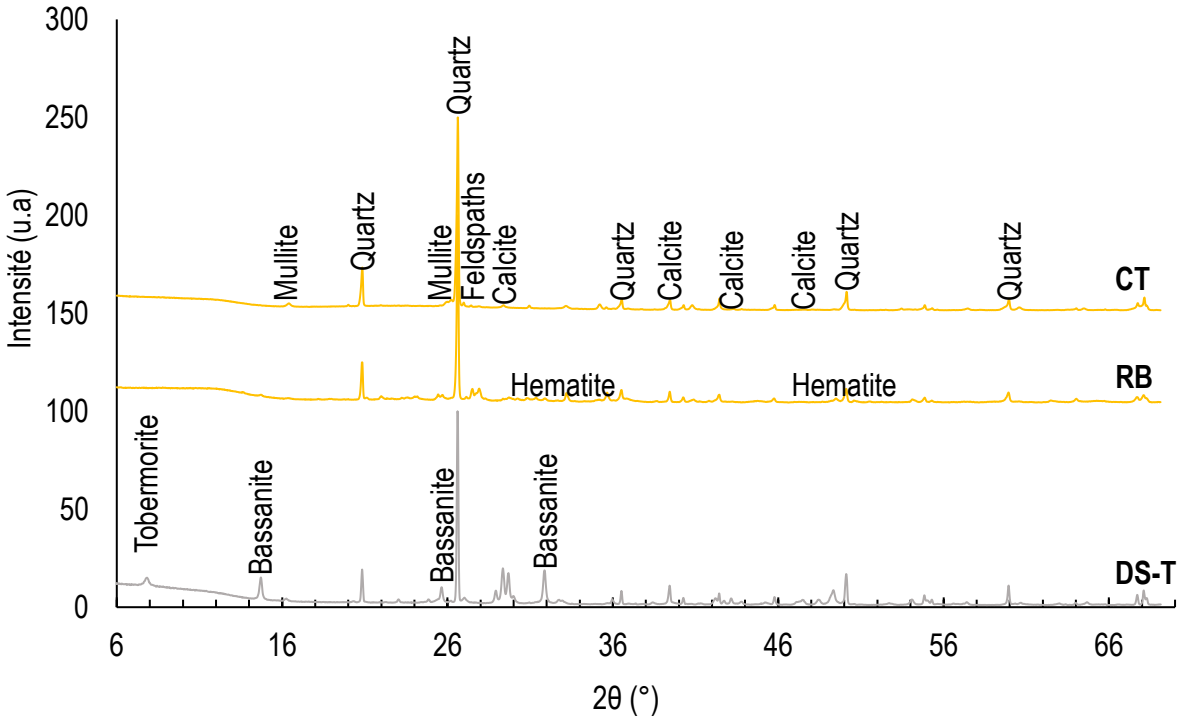


Figure 74. Diffractogrammes du déchet de béton cellulaire (DS-T) et des déchets céramiques (brique rouge "RB" et carrelage "CT")

L'analyse par DRX montre que le quartz est la phase majoritaire dans le béton cellulaire et dans les déchets céramiques. De la calcite est aussi observée dans ces deux produits, avec des raies relativement moins intenses, par comparaison à celles enregistrées pour les granulats recyclés. La calcite n'est pas détectée dans la brique rouge.

La mullite ($Al_6Si_2O_{13}$) est observée dans les céramiques de construction. Cette phase est inhérente au processus de fabrication des céramiques et à la décomposition de certaines argiles (sections 1.2.2 et 2.2.2.1 du Chapitre I).

Des feldspaths ont été également observés, notamment dans la brique rouge (RB). Il s'agit de feldspaths calciques (Anorthite). À la différence d'un feldspath alcalin, cette phase est source de calcium (apport dans la composition chimique du cru).

Les raies caractéristiques de l'hématite (Fe_2O_3) n'ont été observées que dans le cas de la brique rouge. Elles corroborent la teneur élevée en oxyde de fer observée dans la composition chimique de ce matériau. Ce minéral est à l'origine de la couleur rougeâtre à la brique et agit comme fondant lors de la cuisson [132].

Le béton cellulaire présente certaines particularités, par comparaison aux autres granulats recyclés. L'indexation des diffractogrammes montre la présence d'un hydrate C-S-H, la Tobermorite. Cette phase est inhérente à l'étape d'autoclavage, lors de la fabrication du béton cellulaire [133], [134]. Il est donc normal et commun de l'observer

dans ce type de déchet [103]. De la bassanite ($CaSO_4.½H_2O$) est également présente dans l'échantillon. Elle est probablement liée à la présence de plâtre et sa présence explique le taux élevé en soufre dans la composition chimique du béton cellulaire.

L'intensité des raies observées est reliée à la nature du minéral et à sa teneur dans le matériau, mais également à plusieurs autres facteurs tels l'absorption des rayons X par l'échantillon, les orientations préférentielles, etc. L'analyse quantitative effectuée par affinement Rietveld, comme précisé en section 2.2 du Chapitre II, permet d'estimer la proportion de chaque phase cristallisée (Tableau 24).

Tableau 24. Composition minéralogique des DCD, obtenue par affinement Rietveld

	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM2-T	GM3-T	GM-V	GM1-N	GM2-N	DS-T	RB	CT
Calcite	36,2	52,3	23,4	21,8	26,6	34,8	6,8	11,7	26,2[2]	-	3,8
Quartz	22,8	27,7	33,9	46,1	29,7	32,4	32,9	29,5	25,7	41,1	56,0
Feldspaths	13,7	12,8	15,6	14,7	14,9	28,7	52,0	50,0	-	39,3	8,7
Muscovite	6,3	4,6	9,7	4,9	1,2	3,1	3,5	2,9	-	-	-
Argiles[1]	3,2	1,1	5,0	-	27,6	1,0	2,1	3,5	-	-	-
Dolomite	17,9	-	12,4	12,4	-	-	-	-	-	-	-
Hematite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,8	1,2
Mullite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,9	30,3
Gismondine	-	-	-	-	-	-	2,7	2,3	-	-	-
Portlandite	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tobermorite	-	-	-	-	-	-	-	-	14,5	-	-
Bassanite	-	-	-	-	-	-	-	-	32,1	-	-

[1] : Chlorite + Kaolinite + Illite,
[2] : Calcite + Vaterite + Aragonite

Les résultats de l'affinement Rietveld appuient les observations tirées des diffractogrammes et de la composition chimique (teneurs en oxydes). Le quartz et la calcite sont les phases majoritaires dans la plupart des DCD. Une corrélation est d'ailleurs observée entre la teneur de ces deux phases minéralogiques et la catégorie du granulat recyclé (Figure 75). En effet, les GBR présentent des teneurs plus élevées en calcite que les granulats mixtes (44% en moyenne contre 21% en moyenne). Les céramiques ont les teneurs en quartz les plus élevées (49% en moyenne).

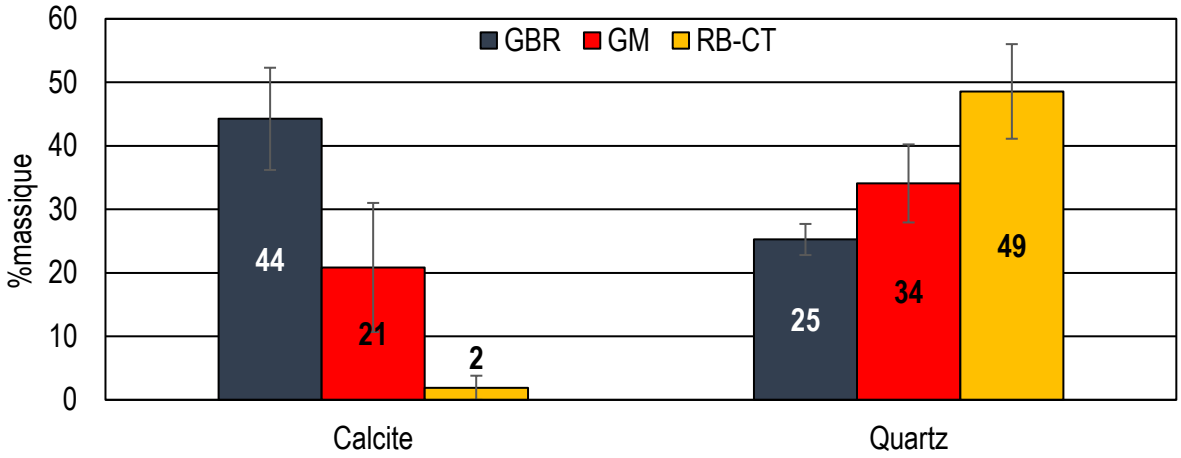


Figure 75. Teneur moyenne en calcite et en quartz en fonction de la catégorie des granulats recyclés

La Figure 76 rapproche la minéralogie et la chimie des deux phases majeures (calcite et quartz) des différents DCD de l'étude. On y découvre qu'une bonne corrélation existe entre la teneur en oxyde de calcium obtenue par SFX et la teneur en calcite obtenue par Rietveld (R^2=0,99). Les échantillons DS-T et RB n'ont pas été pris en compte ici à cause de la présence en leur sein d'autres sources de calcium que la calcite (tobermorite et bassanite pour DS-T et anorthite pour RB). L'ajustement obtenu (y=0,56x) traduit le rapport entre la masse molaire de l'oxyde de calcium (M = 56,07 g/mol) et celle de la calcite (M = 100,08 g/mol). Les légères différences observées sont dues à la présence d'autres phases contenant du calcium (dolomite pour les échantillons en provenance de la plateforme (T), présence de phases amorphes, etc.).

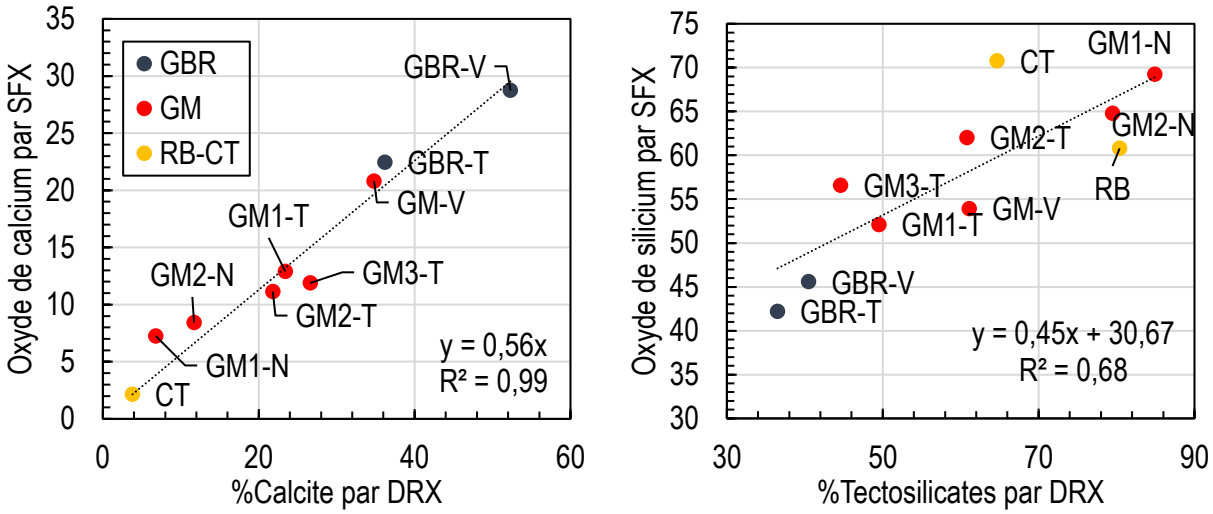


Figure 76. Relation entre la teneur en oxydes (SFX) et la teneur en phases majeures (DRX) mesurées pour les granulats recyclés

En revanche, la corrélation entre la teneur en tectosilicates (quartz et feldspaths) et l'oxyde de silicium (R^2=0,68) est moins probante et peut s'expliquer par la diversité des phases siliceuses, dont certaines n'ont pas été prises en compte par l'analyse (phyllosilicates, micas, etc.).

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier, en accord avec l'analyse chimique, les minéraux cristallisés présents dans les granulats recyclés. Cependant, cette analyse n'est pas exhaustive car elle ne permet pas, dans le cas présent, de déterminer la présence et/ou la teneur d'autres phases (certaines phases originaires de la pâte de ciment hydratée, matières organiques, etc.). Ces phases peuvent être détectées par analyses thermiques (qui permettent aussi de confirmer la teneur en carbonate dans les échantillons).

1.3 Analyses thermiques

La Figure 77 présente les résultats de l'analyse thermique (ATG-ATD) des GBR et GM. En concordance avec la perte au feu mesurée précédemment, l'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse totale variant, selon le matériau, entre 6,5 et 19,8% à 1000 °C (Figure 77-I).

La perte de masse est globalement divisée en deux étapes :

- en dessous de 600 °C, elle correspond à la décomposition de certaines phases du ciment hydraté, des matières organiques, d'argiles, des sulfates de calcium hydratés, etc.,
- au-dessus de 600°C, la perte de masse correspond globalement à la décomposition des carbonates.

Trois « familles » de matériaux peuvent être distinguées sur les courbes de l'analyse ATG (Figure 77-I) :

- Les GBR ;
- Certains granulats mixtes GM1-T, GM-2-T et GM-V ;
- Les matériaux fournis par la plateforme N.

Ces trois « familles » sont caractérisées par une teneur en calcite différente, en concordance avec les analyses Rietveld.

L'analyse thermodifférentielle (ATD) (Figure 77-II) permet de mieux distinguer certaines réactions, à températures inférieures à 550 °C notamment. Des signaux, exothermiques ou endothermiques, caractérisés par des pics, sont visibles sur les courbes de l'ATD et accompagnent les faibles variations de masses visibles sur les courbes ATG. Les pertes de masses endothermiques observées entre 100 et 200 °C sont principalement dues au départ de l'eau libre résiduelle et à la décomposition de certaines phases du ciment hydraté (C-S-H, AFt et AFm). Vers 330 °C, d'imposants signaux exothermiques apparaissent et sont observables jusqu'à 550 °C, pour tous les échantillons sauf pour GBR-V. Pour rappel, ce déchet est relativement « propre » grâce à sa teneur quasiment nulle en impuretés organiques (bois, plastique, bitume, etc.).

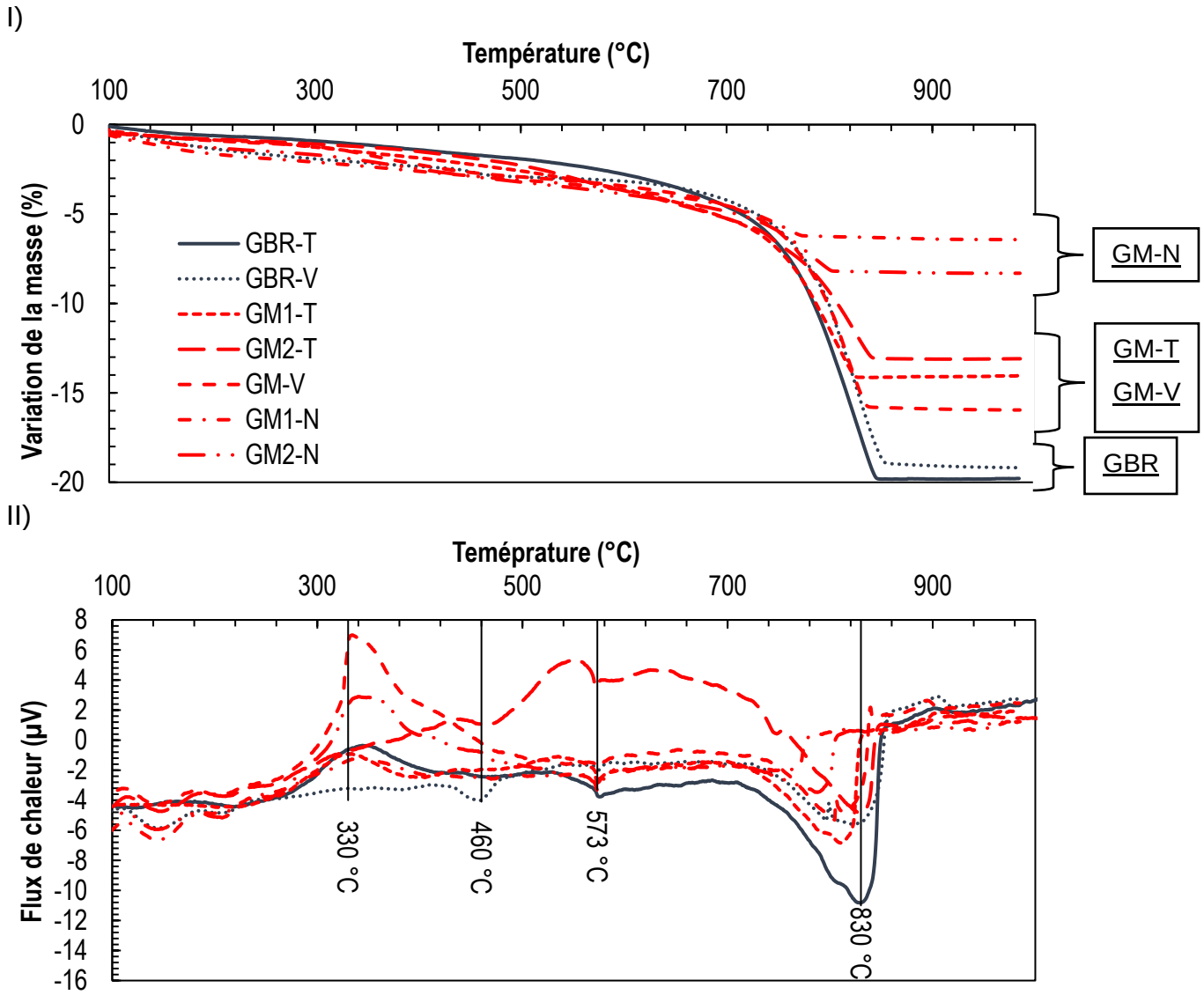


Figure 77. Courbes d'analyses thermiques. I) analyse thermogravimétrique (ATG) et II) analyse thermodifférentielle (ATD), des granulats recyclés (GBR et GM)

Une analyse supplémentaire a été effectuée sur un grain enrobé de bitume, récupéré dans l'échantillon GM1-T (Figure 78). Un fort signal exothermique a été observé à partir de 300 °C et jusqu'à 550 °C. Ce signal est accompagné d'une importante perte de masse. Ce résultat suggère alors que les signaux observés sur les différents DCD sont dus à la décomposition/oxydation de matériaux bitumineux et/ou de matières organiques présentes dans les échantillons.

Un pic endothermique apparait vers 460 °C pour l'échantillon GBR-V. Ce pic est caractéristique de la déshydroxylation de la Portlandite ($Ca(OH)_2$) pour former de la chaux (CaO). Ce signal est conforme aux résultats obtenus par diffraction des rayons X et confirme une nouvelle fois la non carbonatation complète de l'échantillon en raison de son origine et de son conditionnement.

Un léger pic endothermique est observé à 573 °C pour tous les échantillons. Ce signal correspond à la transition du quartz de la variété α-quartz à la variété β-quartz.

Enfin, un fort signal endothermique apparaît entre 730 et 830 °C. Ce signal, accompagné d'une importante perte de masse, correspond à la décomposition des carbonates (carbonate de calcium et dolomite) dans les échantillons.

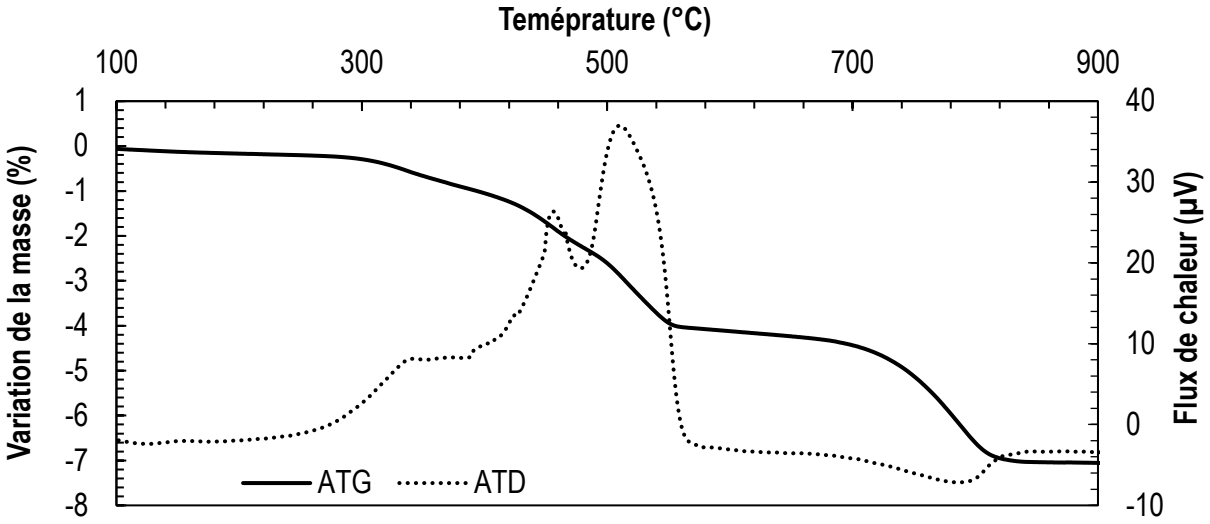


Figure 78. Courbe ATG-ATD d'un grain bitumineux contenu dans l'échantillon GM1-T

Les résultats de l'analyse thermique sur les céramiques (brique rouge RB et carrelage CT) et sur le béton cellulaire sont présentés Figure 79.

Les céramiques de construction présentent des pertes de masse nettement moins importantes (1 à 2%) en accord avec les pertes au feu mesurées lors de l'analyse chimique. L'échantillon de carrelage (CT) montre une perte très légèrement supérieure à celle de l'échantillon (RB) à cause, probablement, de la présence de calcite.

Pour le béton cellulaire (DS-T), les pertes sont conséquentes, aussi bien en deçà et au-delà de 550 °C. Cela est vraisemblablement dû à la fois à la présence d'hydrates (C-S-H) et de bassanite d'une part, et de calcite d'autre part.

Les signaux de l'analyse thermodifférentielle sont très faibles dans le cas des déchets céramiques. Seul le signal de la transition de phase du quartz (α-quartz à β-quartz) est visible à 573 °C, ainsi que le signal endothermique correspondant à la décarbonatation de la calcite à 705 °C, pour l'échantillon CT.

L'analyse ATD pour le béton cellulaire affiche au contraire de nombreuses variations. Un premier pic endothermique est observé à 150 °C. Il est difficile de préciser avec exactitude la nature de ce signal, mais il est dû *a priori* à la fois à un début de décomposition de la bassanite pour former de l'anhydrite, et à la décomposition des C-S-H [27], [135], [136]. Ces décompositions sont confirmées par les pertes de masse

affichées sur la courbe ATG. Un deuxième signal commun à tous les autres déchets, à 573 °C, confirme une fois encore la présence de quartz dans cet échantillon. Vers 783 °C, un pic endothermique accompagne une perte de masse importante en analyse ATG. Il marque la décomposition des carbonates de calcium. Enfin, un pic exothermique dont l'origine reste difficile à préciser est visible vers 850 °C. Ce signal peut être dû au changement de polymorphisme des phases anhydres du ciment et/ou à la décomposition de C-A-S-H [27].

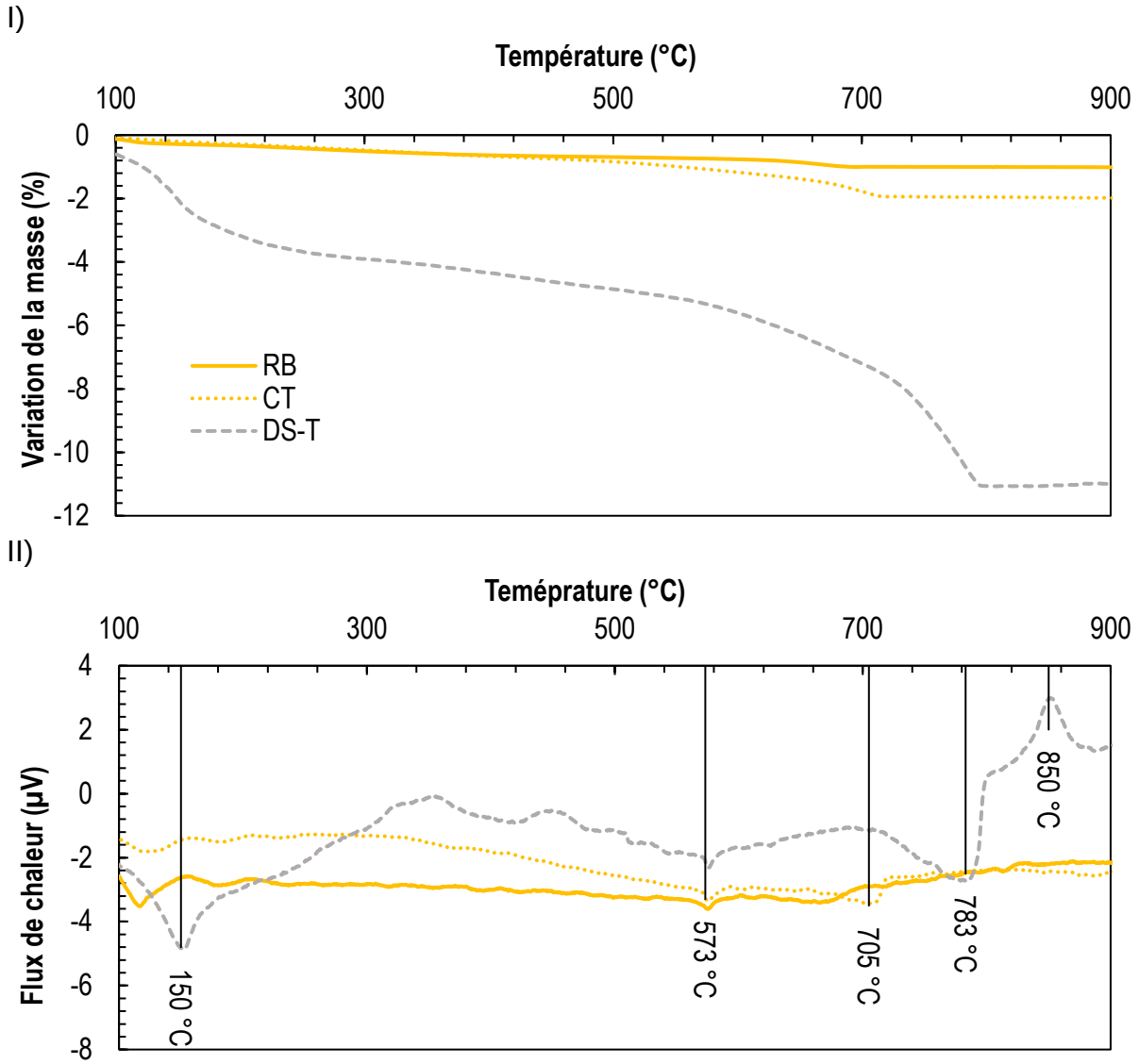


Figure 79. Courbes d'analyses thermiques. I) analyse thermogravimétrique (ATG) et II) analyse thermodifférentielle (ATD), des déchets céramiques (RB et CT) et du béton cellulaire (DS-T)

Une analyse quantitative a été réalisée afin de déterminer la teneur en carbonates de calcium dans les échantillons (Tableau 25). Cette teneur est calculée à partir de la perte mesurée entre 550 et 900 °C sur tous les échantillons. Il est supposé que cette perte est

due uniquement au départ du CO_2 et que tous les carbonates sont présents sous forme de carbonates de calcium. La teneur en carbonate de calcium est alors calculée selon l'Équation 22.

$$\%CaCO_3 = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \times \%CO_2 = 2{,}27 \times \%CO_2$$ Équation 22

Avec :
M_{CaCO_3} : Masse molaire de la calcite (100,09 g/mol)
M_{CO_2} : Masse molaire du dioxyde de carbone (44,01 g/mol)

Tableau 25. Pertes mesurées sur les courbes ATG et calcul de la teneur en carbonate de calcium en %massique

	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM2-T	GM-V	GM1-N	GM2-N	DS-T	RB	CT
Perte entre 20-550 °C	2,37	2,83	3,01	2,72	2,89	3,05	3,25	4,87	0,65	0,95
Perte entre 550-900 °C	17,54	16,14	11,01	10,13	12,19	3,09	4,79	5,84	0,28	1,00
Perte totale	19,91	18,97	14,02	12,85	15,08	6,14	8,04	10,71	0,93	1,95
$\%CaCO_3$	39,82	36,64	24,99	23,00	27,67	7,01	10,87	13,26	0,64	2,27

La teneur en carbonate de calcium mesurée par analyse thermique varie entre 0,6% et 39,8%. Comme pour la diffraction des rayons X, cette teneur dépend largement du type de DCD (38,2% en moyenne pour les GBR, 18,7% pour les GM et 1,5% pour les déchets céramiques). Cependant, quelques différences sont observées entre les deux méthodes d'analyse.

La comparaison des résultats obtenus par diffraction des rayons X et ceux obtenus par ATG (Tableau 25) est illustrée Figure 80. Cette comparaison repose sur la quantité de CO_2 mesurée dans l'échantillon par ATG (perte entre 550 et 900 °C) et celle estimée à partir de la diffraction des rayons X. Dans ce cas, la proportion de CO_2 correspond à la somme des différentes teneurs en carbonates (calcite, vatérite, dolomite) multipliées par le rapport de la masse molaire du CO_2 sur celle de chaque phase (Équation 23).

$$\%CO_2 = \frac{M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \times \%CaCO_3 = 0{,}44 \times \%CaCO_3$$ Équation 23

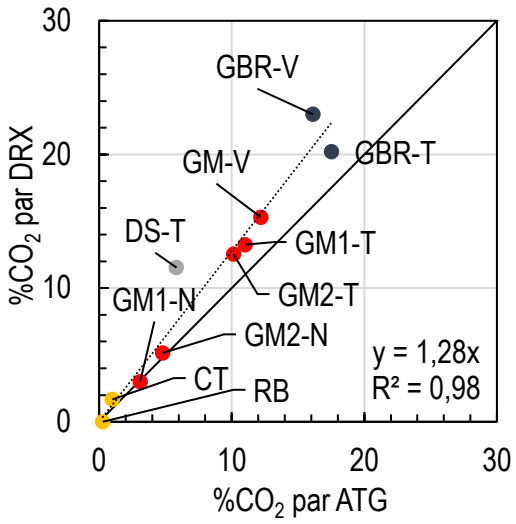


Figure 80. Relation entre les teneurs en carbonates obtenues par DRX et ATG

On note alors que le pourcentage en CO_2 est toujours surestimé par l'analyse DRX. Cette différence est attribuée à la présence de phases amorphes, qui ne sont pas directement quantifiables par DRX et qui ne sont donc pas prises en compte dans l'affinement Rietveld. Ces phases amorphes sont composées majoritairement de pâte de ciment hydratée et de quelques « impuretés » (bois, plastique, bitume, etc.).

La caractérisation croisée des matériaux recyclés par fluorescence et diffraction des rayons X et par ATG-ATD a permis d'identifier et de quantifier les phases présentes dans les granulats recyclés. Cependant, ces différentes méthodes ont chacune des limites quant à la quantification de certaines phases présentes, notamment dans la pâte de ciment hydratée. De plus, ces méthodes sont fastidieuses et nécessitent un appareillage bien spécifique et une technicité particulière. Des dissolutions sélectives complémentaires ont donc été réalisées.

1.4 Dissolutions sélectives

Les dissolutions sélectives consistent à analyser les échantillons avec un traitement chimique à l'aide d'acides. Ces méthodes sont plus faciles à mettre en œuvre et ne nécessitent qu'un simple matériel de laboratoire (verrerie, balances, équipements de sécurité et acides). Elles peuvent ainsi être réalisées directement dans une plateforme de traitement des DCD équipée d'un local dédié. Comme précisé en sections 2.6.2 et 2.6.5 du Chapitre II, l'acide chlorhydrique a été utilisé pour l'essai au calcimètre (pourcentage de calcite) et pour déterminer le résidu insoluble (composé de tectosilicates principalement). Un traitement à l'acide salicylique a été utilisé pour la dissolution de la pâte de ciment durci contenue dans les échantillons. Les résultats de ces analyses pratiquées sur les matériaux de l'étude sont présentés Figure 81.

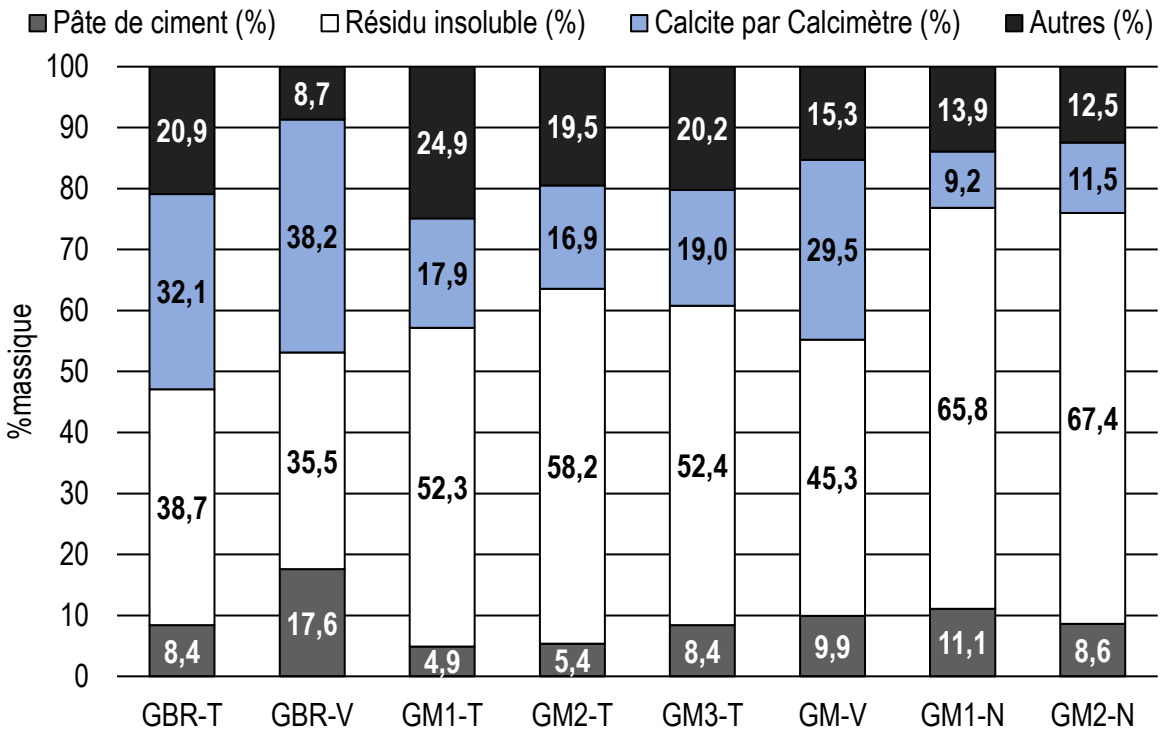


Figure 81. Résultats des traitements aux acides sur les granulats recyclés de l'étude

La présence de pâte de ciment hydratée est confirmée dans tous les granulats recyclés. Sa teneur est logiquement plus élevée dans le cas des GBR comparés aux GM. L'échantillon GBR-V est celui qui contient le plus de pâte de ciment hydratée non carbonatée, du fait de son origine (retour de centrale à béton) et de son conditionnement (blocs massifs ralentissant le front de la carbonatation). Les échantillons fournis par la plateforme N ont une teneur en pâte de ciment élevée comparée aux autres granulats recyclés de la même catégorie. Ce résultat peut être attribué à la taille initiale de la fraction granulaire (0/80) qui limite la surface de contact de l'échantillon avec l'air libre et donc la carbonatation de la pâte de ciment.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique confirme la présence de quartz, de feldspaths et/ou d'argiles dans l'ensemble des matériaux. Les teneurs observées sont logiquement plus élevées dans les GM que dans les GBR en raison de la présence des tectosilicates (et/ou de quelques phyllosilicates). Les matériaux fournis par la plateforme N présentent une teneur en résidus insolubles très élevée, vraisemblablement en raison de leur teneur très élevée en feldspaths et en quartz. Cette fraction insoluble dans l'acide est à éviter dans le cru cimentier, car elle pénalisera *a priori* l'aptitude à la cuisson du cru. Les résultats de l'essai au calcimètre confirment la présence de calcite dans tous les échantillons et le contraste existant entre les différentes catégories.

Enfin, la catégorie « Autres » correspond à la différence calculée entre 100% et les résultats des traitements chimiques. Cette fraction correspond à la fraction qui n'a pas pu être déterminée par les méthodes déployées. Elle est composée principalement de matières organiques (bois, plastique, bitume, etc.), de certains phyllosilicates (argiles

solubles dans l'acide chlorhydrique) et de micas. Sa teneur est, en moyenne, plus élevée dans les GM que dans les GBR. Cela traduit probablement la présence d'un fort taux d'impuretés dans les GM.

La relation entre les résultats des dissolutions sélectives et des précédentes méthodes d'analyses sont illustrées Figure 82.

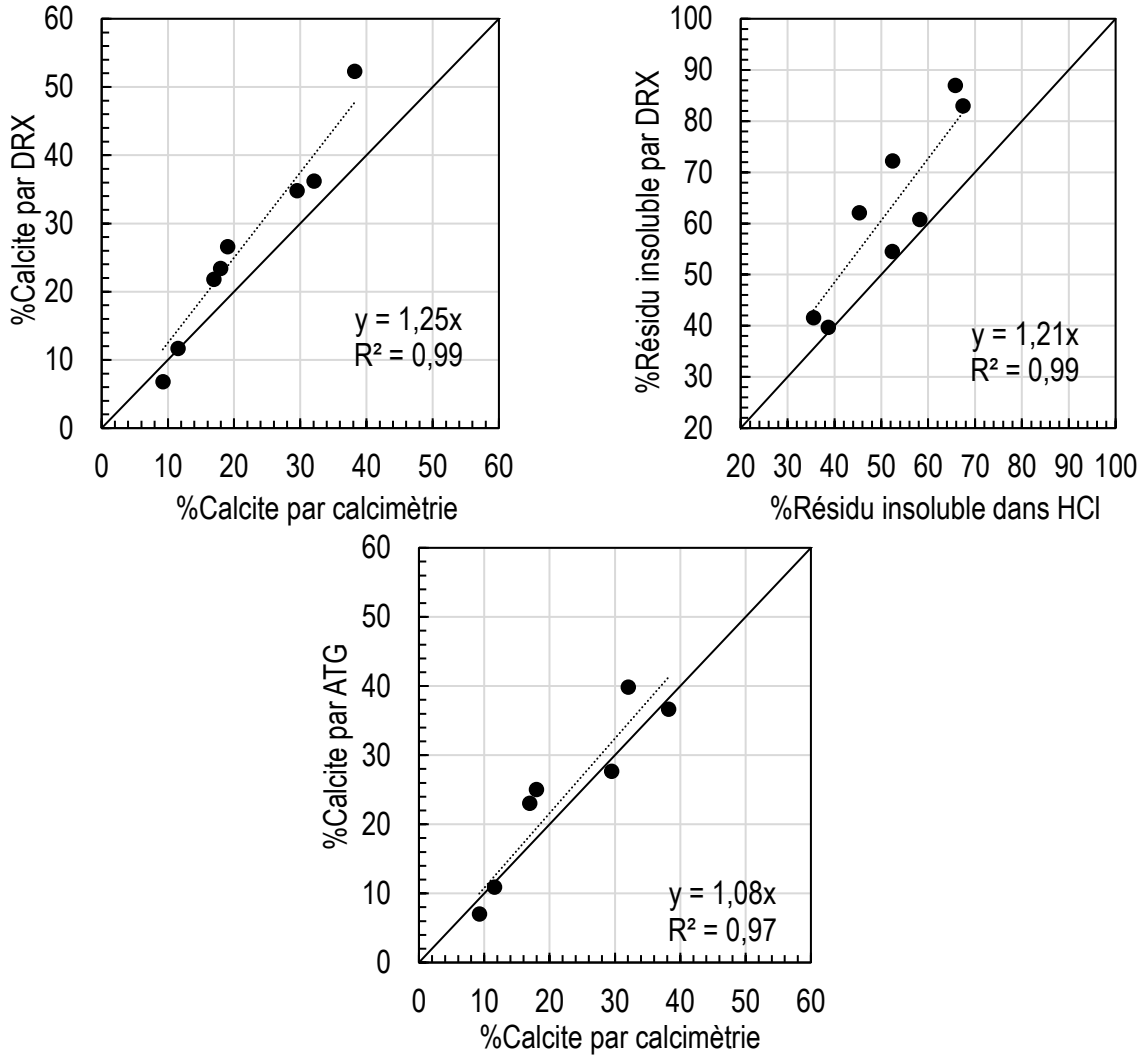


Figure 82. Comparaison entre les résultats des dissolutions sélectives et ceux obtenus par calcimétrie et ATG

La comparaison des deux approches montre globalement une bonne corrélation entre les différents résultats. Comme observé Figure 82, les droites ajustées ont des coefficients directeurs supérieurs à 1, indiquant une surestimation de la teneur de ces phases par les méthodes « sophistiquées » (DRX, ATG), à cause de la présence de phases amorphes. Pour le résidu insoluble, les importantes variations observées sont attribuées à la dissolution d'une partie des phyllosilicates.

Concernant la calcimétrie (Figure 82), contrairement à la DRX, l'analyse thermogravimétrique montre une corrélation de moins bonne qualité, mais avec une droite ayant un coefficient directeur proche de 1. On peut noter la présence de trois échantillons se situant en-dessous de la courbe de tendance (GBR-T, GM1-T et GM2-T). Ce sont les seuls à contenir de la dolomite qui est comptée dans l'analyse ATG comme étant de la calcite, alors qu'elle n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique (HCl) lors de l'essai au calcimètre. La corrélation sans prise en compte de ces échantillons ferait alors passer le coefficient de détermination (R^2) de 85% à 99% (Figure 83).

La calcimétrie permet donc de déterminer rapidement, facilement et précisément la quantité de calcite dans la plupart des échantillons de granulat recyclé. Cette méthode pourrait être utilisée pour estimer l'intérêt d'un granulat pour sa valorisation en cimenterie, les taux les plus élevés étant a priori les plus intéressants.

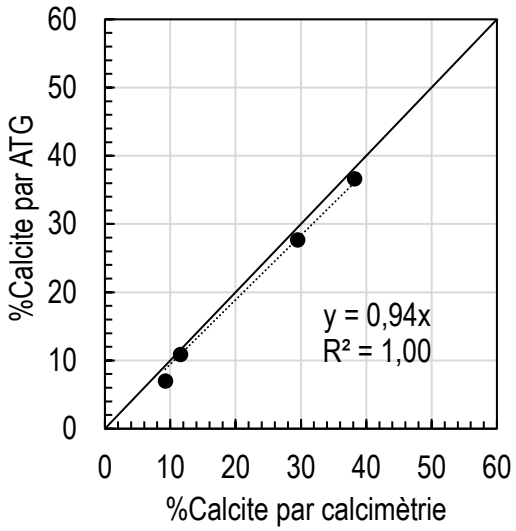


Figure 83. Comparaison des résultats de la calcimètrie et de l'ATG des échantillons GBR-V, GM-V et GM-N

1.5 Bilan de la caractérisation des granulats recyclés

Les résultats obtenus dans cette étape de caractérisation des matériaux de l'étude corroborent les résultats trouvés dans la littérature et montrent clairement une variabilité importante de la composition chimique des granulats recyclés, principalement en termes de CaO et SiO_2 (Figure 84), apportés par la calcite et le quartz.

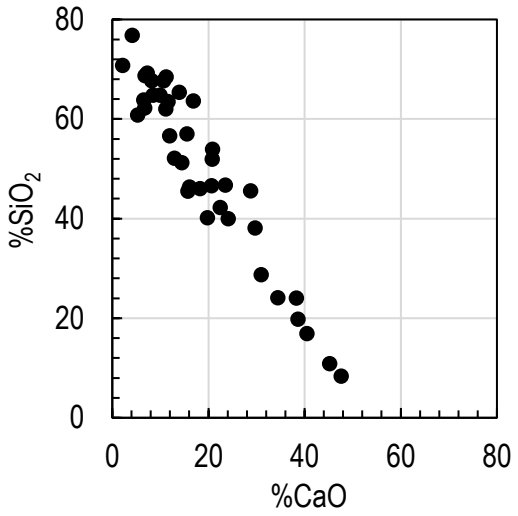


Figure 84. Variation des teneurs en oxydes de calcium et de silicium dans les granulats recyclés

Une autre particularité observée lors de la caractérisation des granulats recyclés est le contraste chimique présent selon les typologies. Les granulats de bétons recyclés (GBR) sont plus riches en calcium et plus pauvres en silicium comparés aux granulats mixtes (GM). Cela est dû à une teneur plus élevée en pâte de ciment durci et une teneur plus faible en impuretés (céramiques, argiles, etc.) dans les GBR.

Outre ces deux oxydes, de l'aluminium et du fer sont aussi présents en éléments majeurs. Cependant, leur teneur reste relativement constante, excepté pour les déchets céramiques. Ces derniers présentent des teneurs élevées en aluminium et en fer à cause de la minéralogie de leur matière première (matériaux à base d'argiles principalement, pour la brique rouge notamment).

Des éléments mineurs peuvent aussi se retrouver en quantités importantes (alcalins, magnésium et soufre). Leur présence est liée, principalement, à la nature géologique des granulats naturels présents dans les bétons d'origine (présence de feldspaths et/ou de dolomie) ou à leur traitement (présence ou pas de plâtre).

La détermination de la composition des différents granulats recyclés a été faite par plusieurs méthodes. Ces différentes techniques présentent quelques avantages et inconvénients :

- La fluorescence des rayons X permet d'obtenir la composition chimique des différents matériaux. Cette composition est nécessaire pour la détermination de la composition du cru cimentier. Cependant, elle n'apporte pas d'informations sur la composition minéralogique des échantillons et donc sur leur éventuel impact vis-à-vis du processus de clinkérisation ;
- La diffraction des rayons X permet d'indexer et de quantifier toutes les phases minéralogiques cristallisées présentes dans les échantillons. Cependant, certains résultats peuvent présenter des incohérences à cause de la présence de phases amorphes (pâte de ciment durci, bois, bitume, etc.) ;

- Les analyses thermiques permettent de confirmer certains résultats obtenus par DRX et elles servent aussi pour la détermination de la teneur en carbonates des échantillons. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer la nature de ces carbonates (calcite, vatérite, aragonite ou dolomite) ni de séparer la présence de la pâte de ciment des autres impuretés (sulfates de calcium hydratés, bois, bitume, argiles, etc.).

Les analyses chimiques par dissolutions sélectives ont permis de compléter les résultats de ces techniques :

- Le résidu obtenu par dissolution dans l'acide salicylique a confirmé les observations faites sur la composition chimique, et aussi la présence d'une teneur plus élevée de pâte de ciment durci dans les GBR ;
- Le résidu obtenu par dissolution dans l'acide chlorhydrique, analysé par DRX, a permis de repérer et de quantifier la présence des tectosilicates dans les échantillons (quartz et feldspaths principalement). La détermination de ces minéraux est importante à cause de leur implication dans l'aptitude à la cuisson des crus cimentiers, tel que présenté en section 1.3 du Chapitre I ;
- Les essais effectués au calcimètre ont permis de quantifier le carbonate de calcium ($CaCO_3$) dans les échantillons. En plus de sa facilité, cette technique permet aussi de différencier ce minéral des autres carbonates (principalement la dolomite).

La prochaine section aborde l'impact de la variabilité de la composition des granulats recyclés sur leur taux d'incorporation dans le cru pour la production du ciment.

2 Taux d'incorporation des granulats recyclés dans un cru cimentier

La section précédente a permis de mettre en évidence une grande variabilité chimique des granulats recyclés. Cette variabilité concerne notamment le pourcentage d'oxyde de calcium et de silicium, deux oxydes majeurs dans un clinker Portland. Cette section traite de l'impact de cette variabilité chimique sur le taux maximum d'incorporation des DCD dans un cru cimentier. La fin du chapitre s'intéresse également à l'impact de la variabilité des ressources naturelles et du type de clinker visé sur le taux d'incorporation.

2.1 Impact de la variabilité de la composition chimique des DCD

La composition des crus cimentiers incorporant les granulats recyclés de l'étude, leurs caractéristiques (LSF, etc.) et la composition de Bogue des clinkers correspondant sont données Tableau 26. Les crus sont référencés selon l'échantillon de DCD incorporé. La méthode d'optimisation et la composition du cru de référence ont été obtenues comme expliqué section 3.1 du Chapitre II, en utilisant un maximum de marne comme principale source de silicium et d'aluminium. Ce choix permet incidemment de limiter l'apport de bauxite, de sables de fonderie et de minerai de fer.

Tableau 26. Résultats des optimisations des crus incorporant les DCD analysés

	Ref	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM2-T	GM3-T	GM-V	GM1-N	GM2-N	DS-T	RB	CT
Calcaire	82,68	74,93	75,27	79,79	82,05	81,47	79,15	83,60	83,17	81,28	84,80	85,25
Marne	11,33	-	-	-	-	-	-	-	-	9,97	-	-
Bauxite	-	1,72	2,94	1,64	2,42	0,96	2,52	2,19	2,07	-	-	-
Fer	0,65	1,07	1,20	1,02	1,02	1,02	1,19	1,37	1,27	1,08	0,64	1,38
Plâtre	0,75	0,57	0,61	0,63	0,62	0,48	0,65	0,72	0,69	-	0,48	0,75
Sable	4,59	-	-	-	-	-	-	0,67	1,25	2,75	2,57	1,14
DCD	**-**	**21,70**	**19,99**	**16,92**	**13,89**	**16,06**	**16,50**	**11,45**	**11,55**	**4,92**	**11,51**	**11,48**
LSF_{MgO}	97,44	97,97	97,00	97,51	97,21	97,13	97,00	97,00	97,03	97,35	97,29	97,00
SR	2,40	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
AF	1,80	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,80	1,80
Liq1450	27,59	25,98	25,14	25,65	25,37	25,46	25,25	27,12	27,14	27,25	27,42	27,26
DoS	88,03	110,83	120,00	111,10	120,00	99,87	110,81	80,00	80,00	93,36	91,50	84,11
C_3S	59,68	62,36	63,42	62,62	62,88	62,75	63,14	61,30	61,25	61,14	59,81	60,04
C_2S	15,87	14,70	14,62	14,77	14,83	14,80	14,72	15,00	15,03	15,00	15,90	15,88
C_3A	9,73	7,57	7,65	7,60	7,63	7,61	7,64	8,13	8,13	8,11	9,75	9,77
C_4AF	9,62	10,08	10,20	10,12	10,17	10,14	10,18	10,83	10,83	10,81	9,64	9,66

On observe que l'incorporation du maximum de DCD se fait systématiquement au détriment de la marne, à l'exception du cru incorporant le déchet du béton cellulaire (DS-T). Selon la composition chimique du DCD, le taux d'incorporation varie entre 5% et 22%. Il est en moyenne plus élevé pour les granulats de béton recyclé (GBR) que pour les autres catégories (20,9% pour les GBR contre 14,4% pour les GM et 11,5% pour les déchets céramiques (RB et CT)). Cela est dû principalement à la plus forte teneur des GBR en oxyde de calcium, comme expliqué précédemment.

Remarques :

- Pour l'échantillon DS-T, le taux d'incorporation maximum n'est que de 5%, à cause de sa teneur en soufre très élevée, qui est alors le facteur limitant. Rappel : la quantité de soufre dans le clinker est limitée à 1% ;
- Les matériaux de la plateforme N (GM1-N et GM2-N) présentent un taux maximum d'incorporation assez faible et similaire (11,45 et 11,55%, respectivement), et la présence du sable de fonderie comme correcteur de silicium est toujours nécessaire. C'est ici leur teneur en alcalins très élevée qui est le facteur limitant, et qui conduit au rapport soufre/alcalins « DoS » égal à sa valeur basse (80%) admise dans le cru (Tableau 19, Chapitre II) ;
- Les déchets céramiques (RB et CT) nécessitent aussi du sable de fonderie. En effet, bien que leur teneur en oxyde de silicium soit (très) élevée, ils présentent une forte teneur en oxyde d'aluminium et ils contiennent des aluminosilicates (mullite, par exemple) qui constituent alors le facteur limitant.

Le taux d'incorporation est plus élevé pour les DCD ayant une teneur élevée en oxyde de calcium et plus faible pour ceux ayant des teneurs élevées en oxyde de silicium. Les teneurs en ces deux éléments peuvent être déterminées en première approche par des traitements à l'acide chlorhydrique (calcimétrie pour la calcite et résidu insoluble pour les tectosilicates). Une relation (Figure 85) a alors été établie entre le résultat de ces traitements à l'HCl (calcimétrie et résidus insolubles) et le taux maximum d'incorporation de granulats recyclés dans le cru cimentier. Par exemple, un échantillon peut être incorporé à un taux maximum de 18% si sa teneur en calcite est supérieure à 30% et si sa teneur en résidu insoluble est inférieure à 40%.

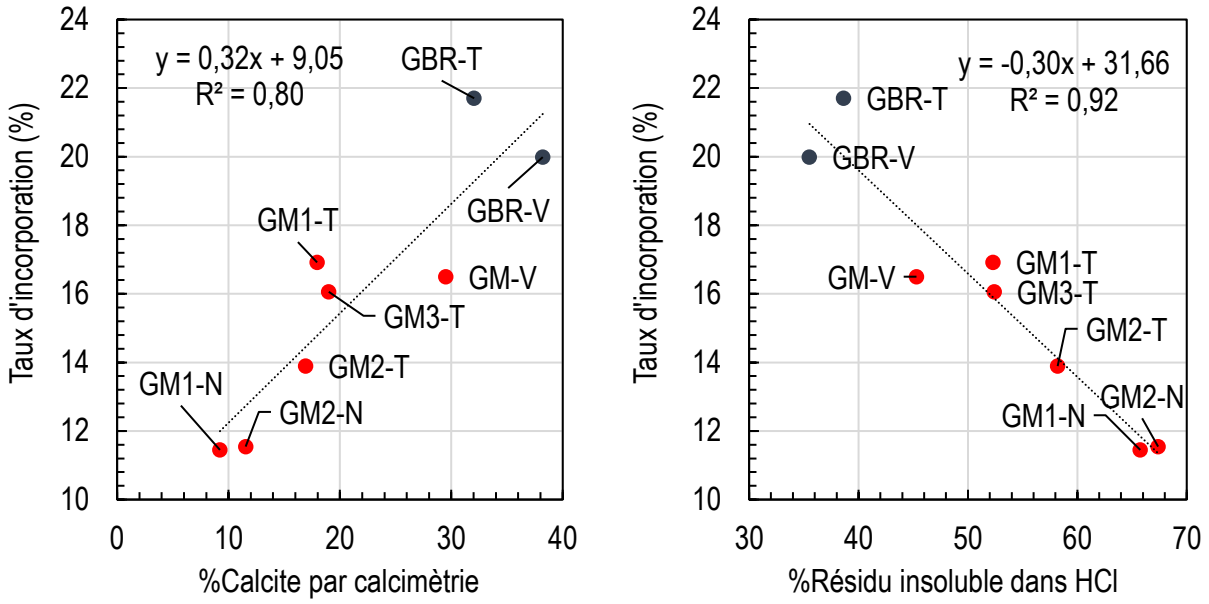


Figure 85. Variation du taux d'incorporation des granulats recyclés en fonction de leur teneur en calcite et en résidu insoluble, déterminées par traitement à l'acide chlorhydrique

Remarque : *pour la calcimétrie, les écarts observés par rapport à l'ajustement linéaire sont dus à la présence de calcium sous d'autres formes que la calcite (pâte de ciment hydratée notamment). Ces écarts peuvent provenir aussi de la limitation du taux d'incorporation induite par une teneur (trop) élevée en éléments mineurs (magnésium, alcalins, soufre, etc.).*

A partir de ces deux essais, un classement en trois catégories (A, B et C) est proposé pour différencier les granulats recyclés en vue de leur incorporation dans un cru cimentier (Tableau 27). Ce classement mériterait d'être conforté par la prise en compte d'un plus grand nombre d'échantillons et par le rôle que tiennent les éléments mineurs dans l'optimisation (soufre, magnésium, alcalins, etc.). Il permet toutefois de faire un premier tri sur les plateformes de traitement des DCD, pour classer les matériaux, évaluer leur intérêt pour une valorisation donnée, etc.

Tableau 27. Classes de granulats recyclés pour une incorporation dans un cru cimentier établies à partir des résultats d'un traitement à l'acide chlorhydrique

Classe de l'échantillon	Taux d'incorporation maximal (%)	Calcite par calcimétrie (%)	Résidu insoluble dans HCl (%)
A	≤18	≥30	≤40
B	≤14	≥20	≤55
C	≤10	≥15	≤65

Par ailleurs, les optimisations ont été faites en bornant les paramètres de la cuisson (taux de chaux libre, phase liquide, etc.), comme expliqué section 3.1 du Chapitre II. En retour, on constate (logiquement) que les paramètres du cru et la composition minéralogique du clinker estimée par les équations de Bogue (Tableau 26, Figure 86) varient peu pour tous les mélanges testés (par exemple, la quantité d'alite se situe entre 60% et 63%) :

- Le facteur de saturation en chaux (LSF_{MgO}) est le paramètre le plus stable avec une moyenne de 97,2±0,3% ;
- Le module silicique (SR) est, quant à lui, égal à 2,5±0,1% en moyenne. On notera toutefois que sa valeur est égale à la limite supérieure imposée (2,6) pour les crus incorporant les GBR et les GM (le facteur limitant étant alors la forte teneur en oxyde de silicium, alors que c'est la teneur en alcalins qui limite le taux d'incorporation des matériaux fournis par la plateforme N (GM1-N et GM2-N)) ;
- Le module alumino-ferrique (AF) est égal à 1,6±0,1% en moyenne. Sa valeur maximale de 1,8 est atteinte pour les déchets céramiques qui ont une forte teneur en aluminium (RB et CT). Ce paramètre constitue alors le facteur limitant leur taux d'incorporation.

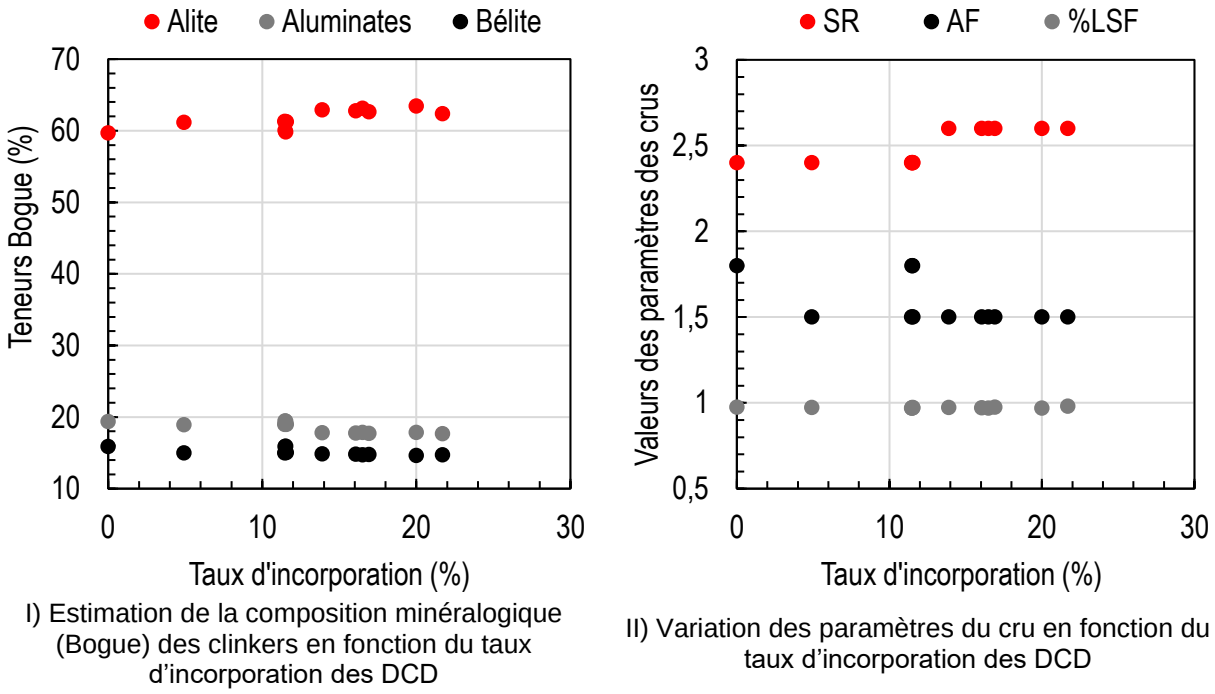


Figure 86. Variation des paramètres et de la composition minéralogique selon Bogue des crus optimisés en fonction du taux d'incorporation

Dans une seconde étape, d'autres optimisations ont été faites en utilisant la composition chimique des 28 DCD récupérée dans la littérature, en visant un cru de clinker Portland « classique » incorporant le maximum de DCD. Les résultats sont présentés dans un

diagramme ternaire de composition chimique du système simplifié $CaO+MgO–SiO_2–Al_2O_3+Fe_2O_3$ (Figure 87). Les détails de ces optimisations (constitution du cru, paramètres, composition Bogue, etc.) peuvent être trouvés en Annexe 4.

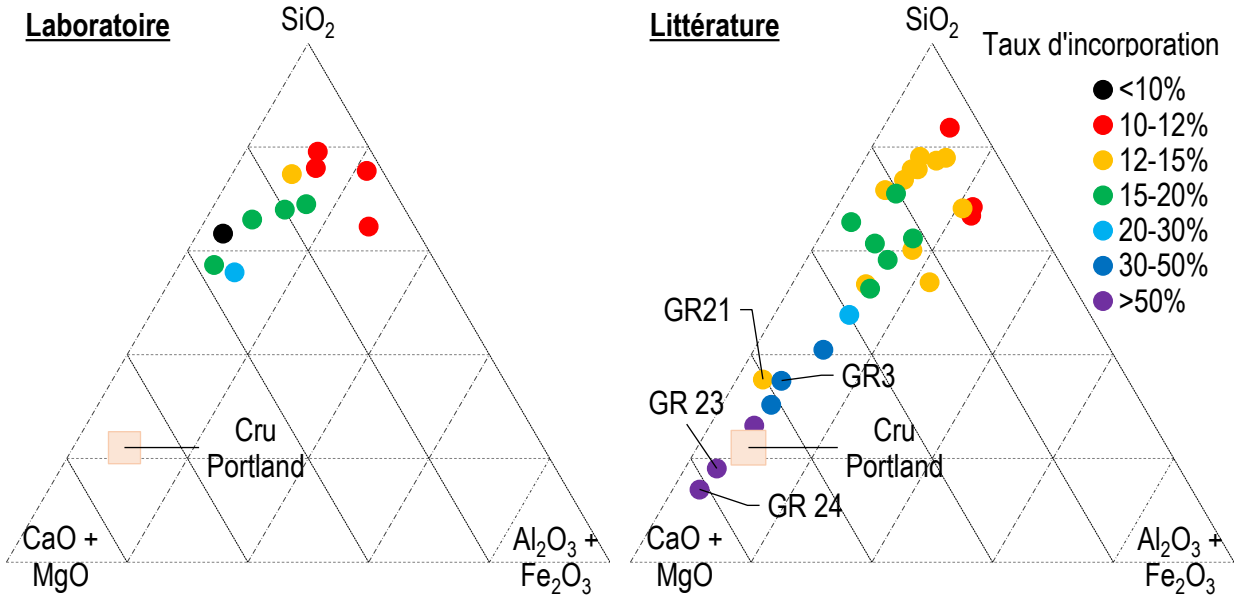


Figure 87. Variation du taux d'incorporation des DCD dans le cru d'un clinker Portland classique

On constate alors que le taux d'incorporation des DCD peut être très variable (entre 4,9% et 93,6%). Comme illustré sur la Figure 88, ce taux est directement contrôlé par le couple $CaO-SiO_2$. La teneur en $Al_2O_3+Fe_2O_3$ a peu d'impact, sauf pour les céramiques de construction analysés au laboratoire (RB et CT), pour lesquels la teneur très élevée en aluminium et en fer influe directement sur les paramètres SR et AF du cru.

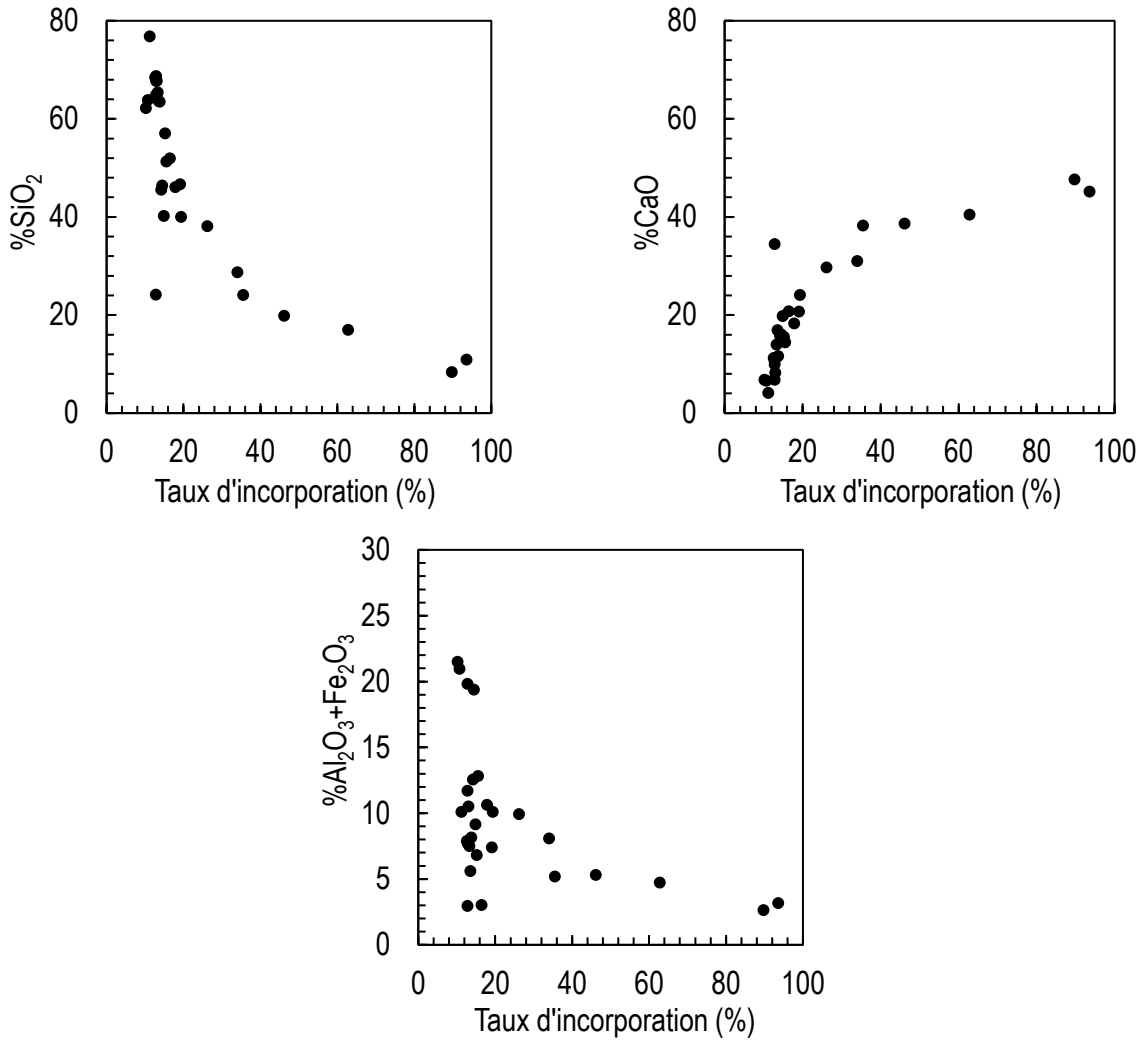


Figure 88. Variation du taux d'incorporation des DCD dans un cru Portland classique en fonction des teneurs en CaO, SiO_2 et Al_2O_3+Fe_2O_3

Comme précédemment, pour chaque optimisation, la marne est totalement substituée par les DCD. Il existe cependant quelques cas plus particuliers :

- Le DCD GR3 présente un ratio soufre/alcalins particulièrement élevé, qui ne permet pas de substituer totalement la marne ;
- Le DCD GR21 a une teneur importante en CaO, mais sa teneur en MgO (6,92%) fait que son taux d'incorporation maximum ne peut dépasser 13% (la teneur en MgO dans le cru est limitée à 3%) ;
- Des taux d'incorporation très élevés peuvent être obtenus (90 à 94%) avec les DCD GR23 et GR24. L'incorporation de ces matériaux permet la substitution totale des matières premières (marnes et calcaires), en nécessitant toutefois des corrections chimiques mineures en silicium, aluminium et fer. Cependant, comme expliqué précédemment, il s'agit de granulat recyclé ayant une composition

chimique très particulière, peu souvent décrite dans la littérature, et qui ne correspond pas à celle des matériaux rencontrés dans les plateformes de l'étude.

Remarque : *toutes ces particularités peuvent être retrouvées sur les tableaux des résultats d'optimisation en Annexe 4.*

2.2 Impact du type de clinker (paramètres du cru)

En plus de la composition chimique, le taux d'incorporation des DCD peut aussi dépendre du type de produit souhaité. En effet, il existe des clinkers Portland particuliers (ciment blanc, bas aluminate ou bélitique) ayant des compositions minéralogiques particulières.

Dans cette section, deux types de ces clinkers ont été optimisés. Il s'agit d'un clinker dont la composition minéralogique présente une teneur élevée en bélite (clinker bélitique) et d'un clinker dont la teneur en aluminate tricalcique est faible (clinker destiné à un ciment « SR3 » résistant aux sulfates).

D'un point de vue environnemental, le clinker bélitique présente plusieurs avantages par rapport à un clinker Portland classique, notamment une température de cuisson plus faible (1300-1400°C contre 1450°C) et un taux de calcaire moins élevé dans le cru (donc moins de CO_2). Cela se traduit par un facteur de saturation en chaux libre (LSF) plus faible ayant pour avantage de nécessiter une consommation énergétique plus faible. Un clinker ayant un facteur LSF de 97% nécessite une énergie de formation de 1850 kJ/kg, alors qu'un clinker ayant un facteur LSF de 80% ne nécessite que 1650 kJ/kg [137]. Cependant, une telle valeur de LSF conduit à un clinker ayant une faible teneur en alite et, par conséquent, une faible chaleur d'hydratation et de faibles résistances au jeune âge. Pour obtenir un clinker bélitique, la valeur du facteur LSF a été réduite d'environ 25% par rapport à celle d'un clinker classique, la plage correspondante se situant alors entre 75 et 77%. Cette valeur de « LSF » conduit normalement à une quantité de bélite d'environ 64% dans le clinker (équations de Bogue).

Le clinker résistant aux sulfates (ciment SR3) est un produit ayant une moindre teneur en aluminate de calcium. Son avantage réside notamment dans sa plus faible chaleur d'hydratation et sa meilleure résistance aux attaques chimiques pouvant causer des dégâts dans les structures, notamment par la formation d'Ettringite différée. Pour l'optimisation du cru, le module alumino-ferrique a donc été abaissé pour se situer dans une plage 0,5 à 0,8. Ce module conduit normalement à des clinkers ayant un taux de C_3A inférieur à 2% selon les équations de Bogue.

Les résultats des optimisations pour ces deux clinkers sont présentés Figure 89.

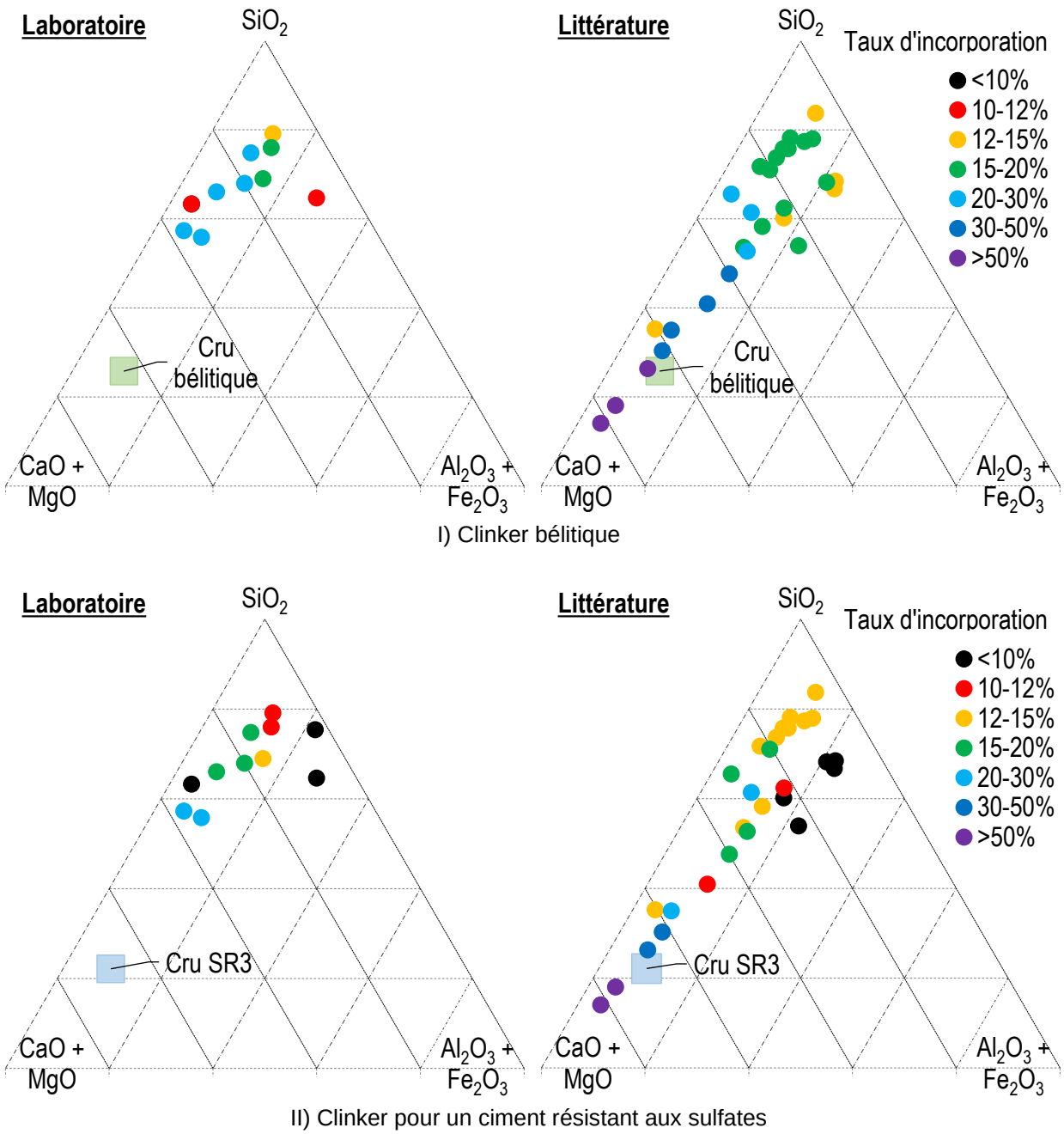


Figure 89. Variation du taux d'incorporation des DCD dans le cru d'un clinker bélitique et d'un clinker pour un ciment résistant aux sulfates

Ces résultats ont été comparés à ceux des optimisations effectuées en section 2.1 de ce Chapitre (Figure 90). Les comparaisons sont effectuées sur la base des moyennes et des écarts types des taux d'incorporation obtenus pour les 3 types des clinkers.

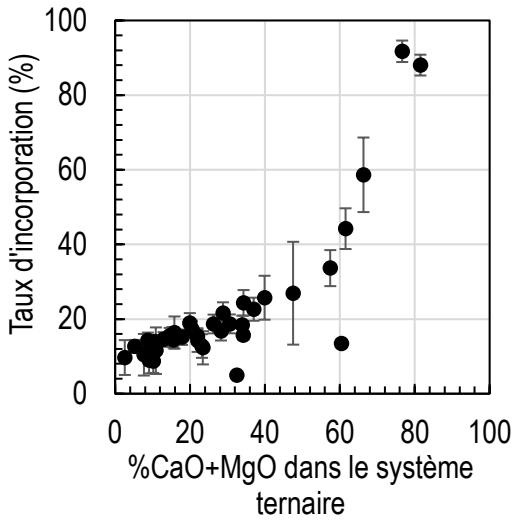


Figure 90. Comparaison du taux d'incorporation des granulats recyclés dans les clinkers Portland classique, bélitique et résistant aux sulfates

Le résultat montre clairement que le taux d'incorporation des DCD dans un clinker bélitique dépend fortement, comme pour le clinker Portland classique, du couple CaO-SiO_2 (Figure 91). Ce taux varie entre 5,2 et 88,4% et il est en moyenne plus élevé (+3±1,6%), comparativement au clinker « classique ». Ce constat est logique car le clinker bélitique contient moins de calcium et plus de silicium.

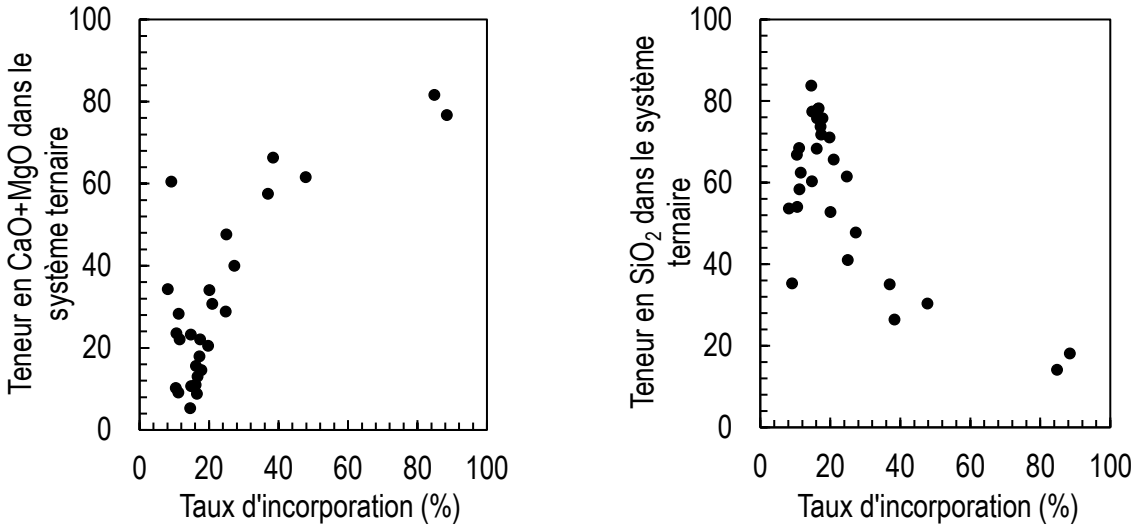


Figure 91. Variation du taux d'incorporation des DCD dans un cru de clinker bélitique en fonction des teneurs en CaO+MgO et en SiO_2

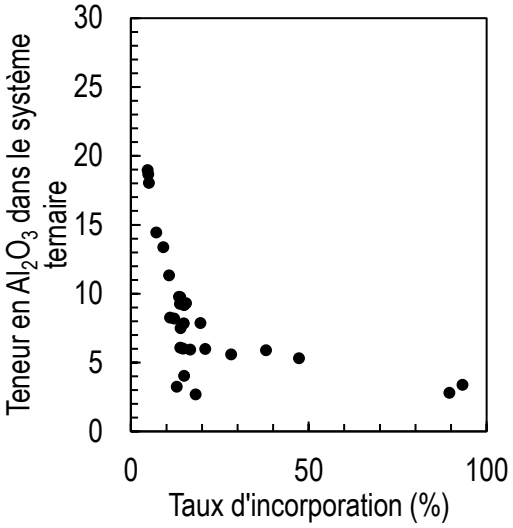


Figure 92. Variation du taux d'incorporation des DCD dans un cru de clinker résistant aux sulfates en fonction de leur teneur en Al_2O_3 des DCD.

Pour le clinker résistant aux sulfates (Figure 92), le taux maximum d'incorporation de DCD dépend peu de la teneur en oxyde de calcium ou de silicium. En moyenne, il est toutefois plus faible que pour le clinker Portland classique et le clinker bélitique (19% contre 22% et 24% respectivement), et il est contrôlé par la teneur en oxyde d'aluminium dans le DCD, en lien avec la limitation du module alumino-ferrique.

2.3 Impact de la composition des matières premières naturelles

Dans les parties précédentes, les calculs ont été réalisés en gardant la même composition chimique des matières premières et en faisant l'hypothèse qu'il était possible de substituer totalement la marne. Cependant, en fonction de la composition chimique des matières premières, de la géologie des carrières ou de la stratégie du cimentier, d'autres configurations peuvent se présenter où il ne sera pas possible par exemple d'obtenir directement un cru ayant une teneur élevée en calcaire. De même, si les sources principales de silicium et de calcium sont naturellement proportionnées dans la carrière, on ne voit alors pas l'intérêt ou la nécessité de substituer une partie du cru par des DCD. De forts taux de substitution peuvent aussi impacter l'équilibre des carrières et l'extraction des ressources naturelles en calcaires, argiles, marnes, etc.

Pour évaluer l'impact des matières premières sur le taux d'incorporation de DCD, deux situations ont été envisagées : une variation du rapport calcaire/marne (section 2.3.1) et une variation de la composition de l'argile et du calcaire (section 2.3.2).

2.3.1 Variation du rapport Calcaire/Marne

Des optimisations ont été réalisées en tenant compte de trois scénarios différents (Tableau 28) : (1) la carrière de la cimenterie offre un équilibre « optimum » entre le calcaire et la marne pour la constitution d'un cru Portland « classique » ; (2) la carrière est caractérisée par une chimie présentant une carence en silicium et ; (3) la carrière contient uniquement du calcaire (cas correspondant aux résultats de l'optimisation de la section précédente). Ces simulations ont été réalisées avec les 28 DCD décrits dans la littérature.

Tableau 28. Composition chimique des carrières selon les scénarios envisagés

Scénario	Calcaire/marne	Composition chimique (%)									
		PAF	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Autres*
1	7,6	37,8	10,4	3,6	1,1	44,5	1,5	0,2	0,6	0,2	0,5
2	9,5	38,4	9,5	3,3	1,0	45,4	1,5	0,2	0,6	0,2	0,4
3	∞	41,1	5,6	1,6	0,5	49,1	1,3	0,2	0,2	0,2	0,4

*: SrO + MnO + TiO_2 + P_2O_5

Les résultats des optimisations sont illustrés Figure 93. Dans ce graphique, l'axe des ordonnées (taux d'incorporation) est présenté en échelle logarithmique afin de mieux percevoir les différences entre les différents clinkers pour les faibles taux d'incorporation.

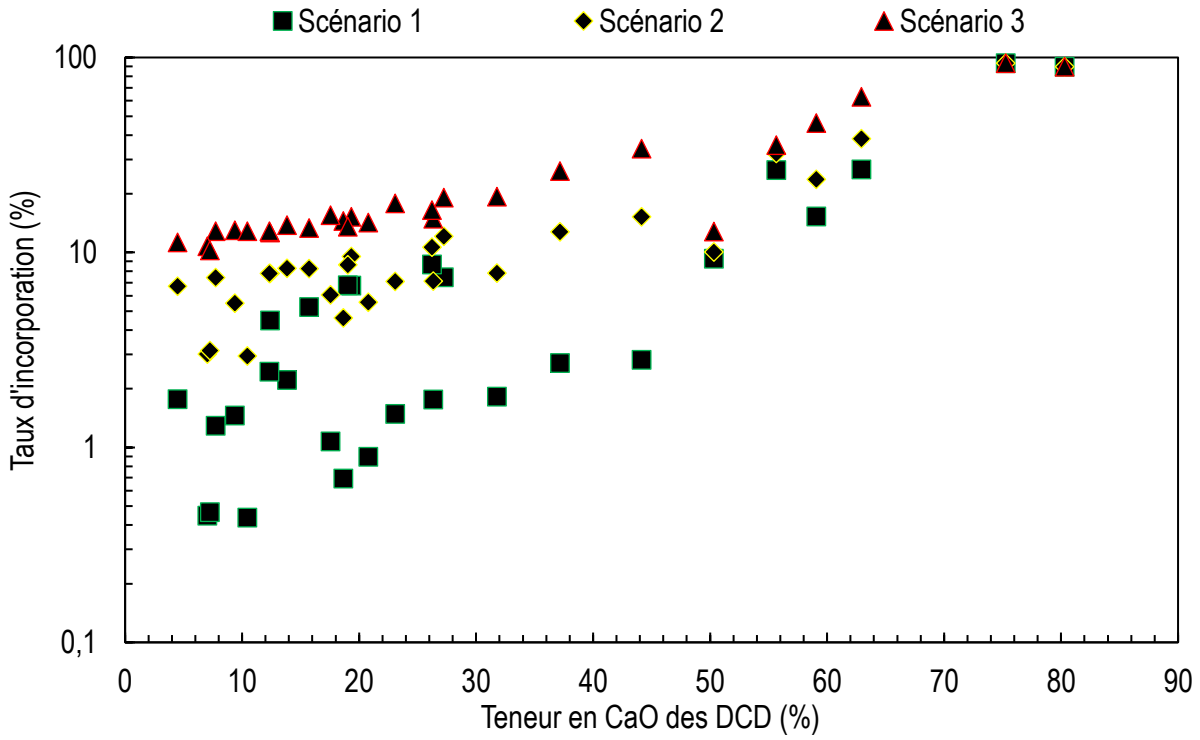


Figure 93. Impact de la variabilité chimique des 28 DCD sur leur taux d'incorporation en fonction de la chimie de la carrière cimentière.

Les résultats montrent clairement que le taux d'incorporation des DCD dans un cru cimentier dépend avant tout de la composition de la carrière.

Comme expliqué en section 1.1 de ce Chapitre, les granulats recyclés sont des matériaux présentant généralement une forte teneur en silicium. Ils sont, *de facto*, facilement valorisables (taux plus élevés) dans les carrières à dominante calcaire (scénario 3) afin de compenser la carence en silicium. Inversement, dans les carrières présentant une composition chimique plus siliceuse (riches en marne), les taux d'incorporation possibles sont plus faibles (scénario 2). Pour le scénario 1 (carrière « idéale » pour la production de clinker), le taux d'incorporation est très faible (moins de 10%) excepté pour quelques DCD particulièrement riches en calcium.

Quelques « incohérences » peuvent être observées, notamment dans le cas du scénario 1 (Figure 93), où un DCD ayant une teneur de 15% en oxyde de calcium permet un taux d'incorporation plus élevé qu'un DCD contenant 40% de CaO. Ici, le taux d'incorporation est principalement contrôlé par la teneur en oxyde d'aluminium (Figure 94) et donc le pourcentage en marne (source principale d'oxyde d'aluminium dans un cru cimentier), maximum dans ce scénario.

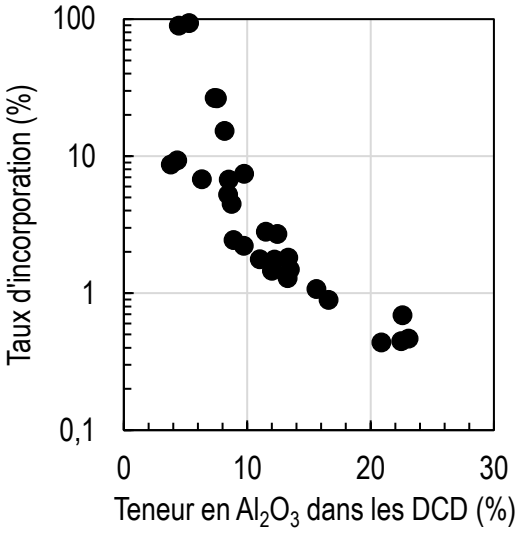


Figure 94. Impact de la teneur en oxyde d'aluminium des DCD sur leur taux d'incorporation dans le cas d'une carrière conforme au "scénario 1"

Le taux d'incorporation des DCD ayant une teneur en calcium qui dépasse 70% reste maximum et constant (dans le système $CaO–MgO–SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3$). Cela s'explique par la chimie de ces matériaux, proche de l'équilibre recherché, qui induit la non nécessité d'utiliser alors les matières premières classiques (calcaire et marne).

2.3.2 Matières premières naturelles différentes

Des optimisations ont aussi été effectuées en prenant en compte deux compositions chimiques de matières premières décrites dans la littérature. Dans leur article, *Schoon et al* [121] ont utilisé une marne très calcaire et une argile sableuse tandis que *Diliberto et al* [22] ont utilisé un mélange de marne et de calcaire. Les compositions chimiques de ces matières premières sont données Tableau 29.

Tableau 29. Composition chimique de matières premières tirées de la littérature

	PAF	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Autres*	Réf.
Marne	42,03	4,70	0,40	0,30	51,80	0,70	0,09	0,07	0,02	-	[121]
Argile	3,43	86,83	3,73	2,58	2,66	0,28	0,05	1,14	0,14	-	
Calcaire	42,63	1,33	0,43	0,90	53,84	0,60	0,10	0,00	0,04	0,09	[22]
Marne	35,43	13,17	4,14	3,24	41,14	1,21	0,69	0,56	0,07	0,32	

*: SrO + MnO + TiO_2 + P_2O_5

Les résultats des optimisations incluant ces matières premières sont comparés à ceux des optimisations réalisées en section 2.1 de ce Chapitre (Figure 95). On constate que la chimie des matières premières impacte peu le taux d'incorporation des DCD dans le cru cimentier (±5% dans 80% des cas), excepté pour les DCD montrant quelques particularités. Par exemple, le faible taux en alcalins de l'échantillon GR3 issu de la littérature impose la limitation de son taux d'incorporation en présence des matières premières de la littérature, car ces dernières ont un rapport soufre/alcalins plutôt élevé. L'échantillon GR21 permet un taux d'incorporation plus élevé en présence des calcaires issus de la littérature car ils ont une plus faible teneur en MgO que le calcaire de cette étude.

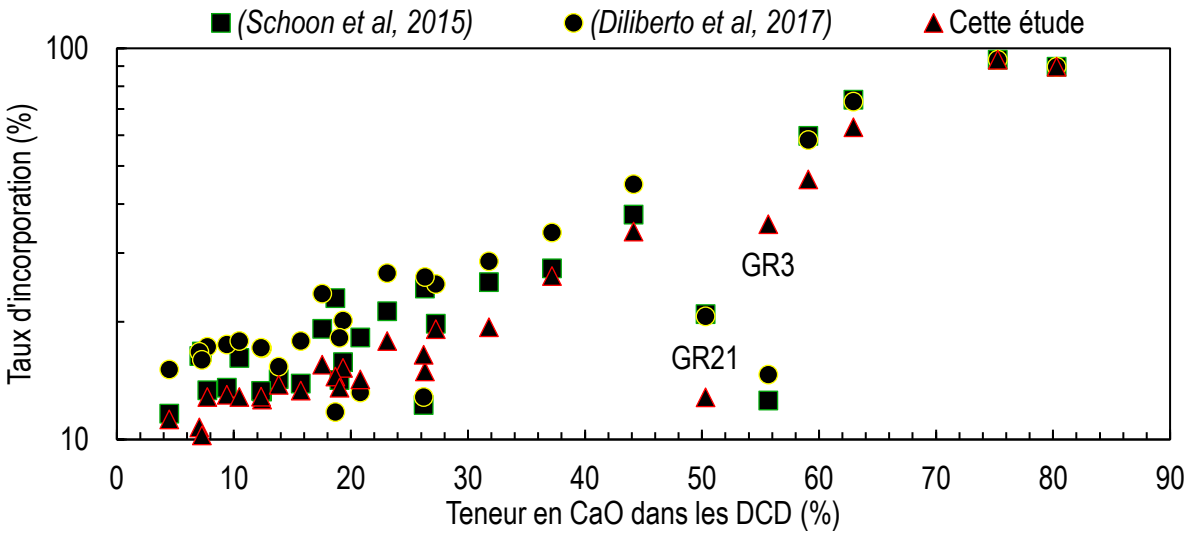


Figure 95. Influence de la composition chimique des matières premières sur le taux d'incorporation des DCD dans le cru cimentier.

3 Caractérisation des crus

Dans la première partie de ce chapitre, la caractérisation minéralogique des DCD a permis de démontrer que ces matériaux pouvaient présenter des teneurs très élevées en tectosilicates (notamment en quartz et en feldspaths). Cette section porte sur la caractérisation des crus formulés avec ces DCD (optimisations présentées section 2.1 de ce Chapitre), notamment leurs finesse et teneur en tectosilicates dans les particules grossières.

3.1 Finesse des crus

La présence de DCD dans le cru cimentier risque de modifier l'aptitude à la cuisson et/ou la minéralogie des clinkers. Ces caractéristiques dépendent en particulier de la finesse du cru, facteur crucial, dont celle des tectosilicates et des carbonates (section 1.3.2 du Chapitre I). Rappelons (section 3.2 du Chapitre II) qu'après réception, les divers matériaux ont été broyés jusqu'à obtention d'un refus nul à 250µm. Le contrôle de la finesse a été réalisé sur cette poudre.

Une analyse granulométrique simplifiée sur tamis de 125 et 40 µm a été effectuée après dispersion dans l'eau. Ces tailles sont souvent citées dans la littérature comme étant critiques pour la réactivité du cru, notamment pour le quartz et la calcite (Tableau 9, Chapitre I). Les résultats de ces analyses sont donnés Figure 96.

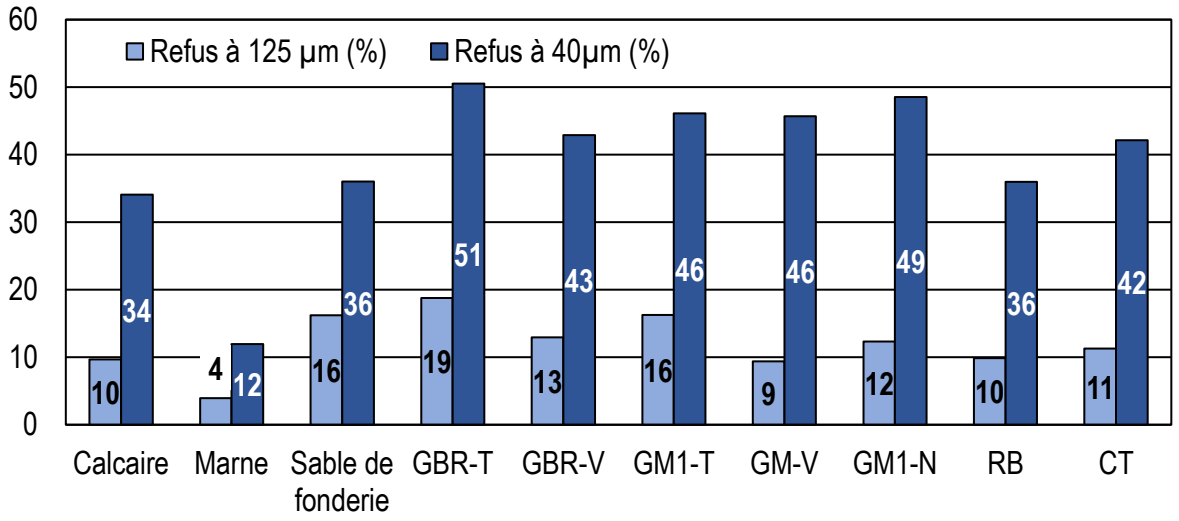


Figure 96. Granulomètrie simplifiée (125 et 40 µm) des poudres (0-250 µm) utilisées pour la constitution des crus

Le refus à 125 µm varie entre 4% et 19% en masse pour tous les échantillons. La marne présente la finesse la plus grande (le plus faible refus), en raison de sa forte teneur en argiles. Pour les autres matériaux, le refus à 125 µm est plutôt comparable (peu de différences entre matériaux « classiques » et « recyclés »).

En revanche, le refus à 40 µm affiche des variations plus importantes. En effet, il est compris entre 43% et 51% pour les granulats recyclés contre 34% pour le calcaire, 12% pour la marne et 36% pour le sable de fonderie (SDF). Comme il s'agit d'une taille critique pour les tectosilicates, notamment le quartz, une analyse par DRX a été pratiquée sur la fraction 40-250 µm. Les diffractogrammes obtenus ont permis de déterminer la teneur en quartz et en feldspaths, par affinement Rietveld (Tableau 30).

Tableau 30. Teneurs en tectosilicates (quartz et feldspaths) des constituants majeurs des crus sur la fraction (40-250 µm), obtenus par affinement Rietveld

	Calcaire	Marne	SDF	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM-V	GM1-N	RB	CT
Quartz (%)	1,3	4,7	86,9	31,6	37,9	50,7	39,2	34,2	34,4	53,2
Feldspaths (%)	-	7,3	5,2	14,6	21,9	12,6	28,9	49,7	51,1	8,7
Mullite (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41,4

Le taux de ces minéraux dans chaque cru incorporant un DCD a été estimé en multipliant le taux trouvé (Tableau 30) par la teneur en DCD dans le cru (Tableau 26) et par la valeur du refus à 40 µm (Figure 96). Un exemple du calcul du taux de quartz supérieur à 40 µm dans le cru de référence ($\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{ref>40\mu m}}$) est donné Équation 10.

$$\begin{aligned}\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{ref>40\mu m}} &= \%\mathrm{Calcaire}_{\mathrm{ref}} \times \frac{\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{Calcaire>40\mu m}}}{100} \times \frac{\%\mathrm{Refus}_{\mathrm{Calcaire>40\mu m}}}{100} \\ &+ \%\mathrm{Marne}_{\mathrm{ref}} \times \frac{\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{Marne>40\mu m}}}{100} \times \frac{\%\mathrm{Refus}_{\mathrm{Marne>40\mu m}}}{100} \\ &+ \%\mathrm{SDF}_{\mathrm{ref}} \times \frac{\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{SDF>40\mu m}}}{100} \times \frac{\%\mathrm{Refus}_{\mathrm{SDF>40\mu m}}}{100}\end{aligned} \qquad \text{Équation 24}$$

Avec :

- $\%\mathrm{Calcaire}_{\mathrm{ref}}$, $\%\mathrm{Marne}_{\mathrm{ref}}$, $\%\mathrm{SDF}_{\mathrm{ref}}$: Taux de calcaire, de marne et de sable de fonderie dans le cru de référence
- $\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{Calcaire>40\mu m}}$, $\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{Marne>40\mu m}}$, $\%\mathrm{Quartz}_{\mathrm{SDF>40\mu m}}$: Teneur en quartz des matériaux dans la fraction supérieure à 40 µm (Tableau 30)
- $\%\mathrm{Refus}_{\mathrm{Calcaire>40\mu m}}$, $\%\mathrm{Refus}_{\mathrm{Marne>40\mu m}}$, $\%\mathrm{Refus}_{\mathrm{SDF>40\mu m}}$: Refus sur le tamis de 40 µm des matériaux (Figure 96)

Les résultats (Figure 97) confirment la quantité plus élevée de ces minéraux dans les crus incorporant les DCD. En effet, la teneur en particules de quartz supérieures à 40 µm

dans le cru de référence est de 1,9%, contre 3,5±0,7% pour les crus incorporant les DCD soit une teneur environ 1,5 fois plus importante.

La teneur en particules de feldspaths supérieures à 40 µm dans le cru de référence est très faible (0,2%) (minéraux apportés principalement par la marne). Elle est en moyenne de 1,9±0,7% pour les crus incorporant les DCD, avec une valeur de 2,8% pour le cru incorporant le DCD GM1-N. Rappelons que ce dernier a une très haute teneur en feldspaths (52% dans la fraction 0-D) et que son refus à 40 µm est élevé.

Le cru incorporant l'échantillon CT se démarque par la présence d'un aluminosilicate (la mullite) dont la teneur dans la fraction 40-250 µm est de 2%.

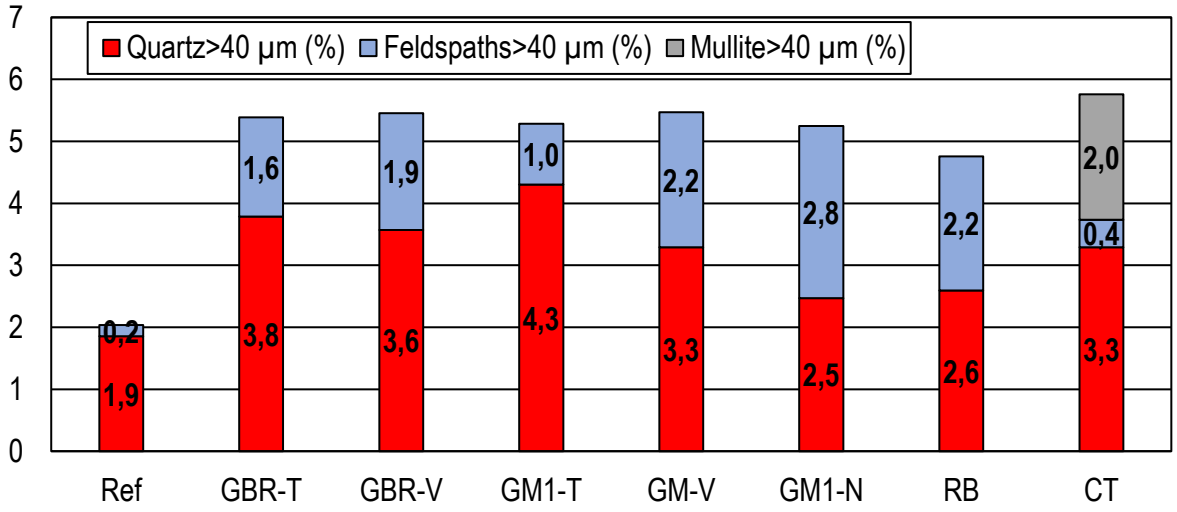


Figure 97. Taux calculés de quartz, de feldspaths et de mullite dont la taille est supérieure à 40 µm dans le cru

3.2 Étude microscopique du résidu insoluble

Les précédents résultats témoignent d'une présence importante de tectosilicates et/ou d'aluminosilicates dans certains DCD. Dans cette section, une étude microscopique réalisée sur les résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique de deux DCD (GM1-N et CT) est présentée. Ils ont été choisis en raison de leur teneur importante en feldspaths (GM1-N) et en aluminosilicates (CT). L'étude du résidu insoluble et non du granulat broyé entier facilite l'observation de ces minéraux « insolubles », puisque l'acide chlorhydrique a éliminé la pâte de ciment durci, la calcite, etc.

3.2.1 Échantillon GM1-N (granulat mixte)

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique de l'échantillon GM1-N broyé à 250 µm a été enrobé dans une résine Epoxy. La pastille obtenue a été ensuite polie et métallisée en vue d'une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une cartographie EDS (Figure 98).

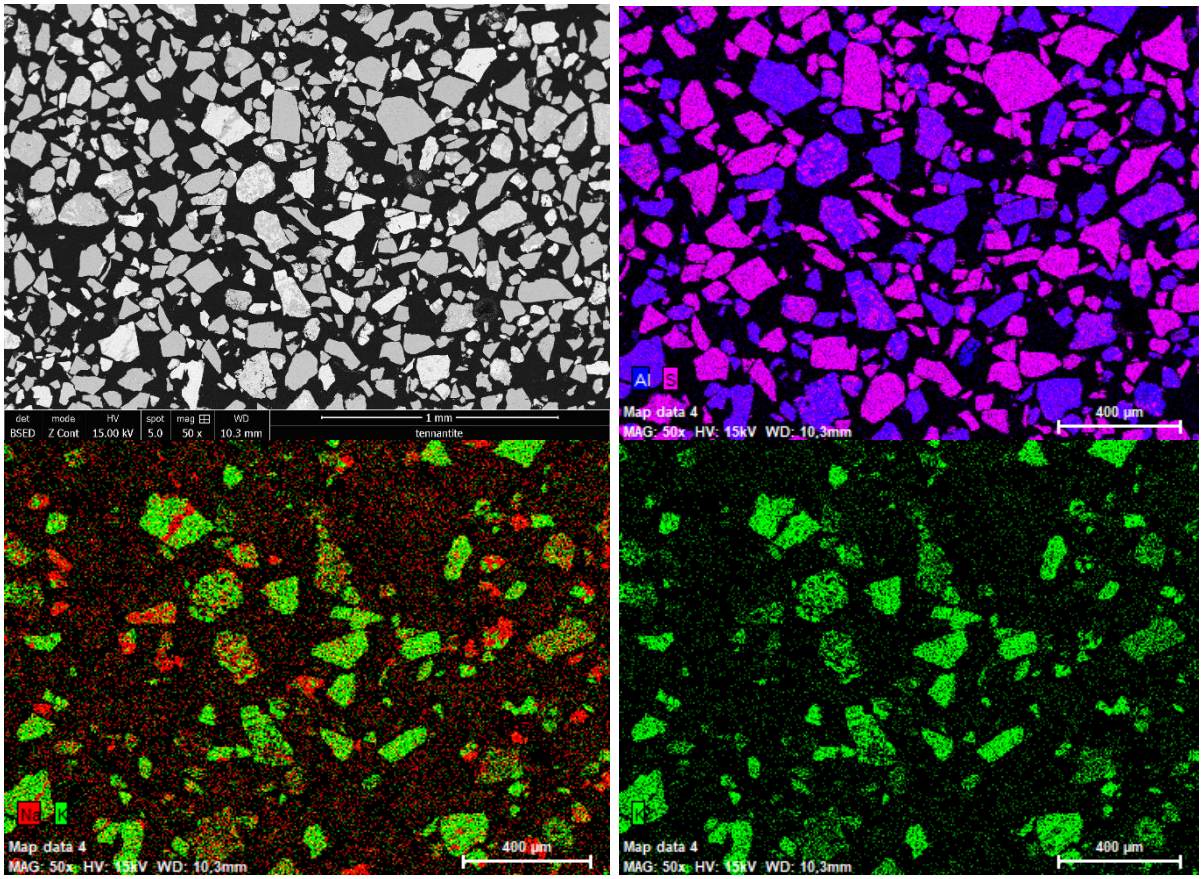


Figure 98. Image du résidu insoluble de l'échantillon GM1-N, obtenue au MEB en mode BSE (électrons rétrodiffusés) avec une cartographie pour les éléments (Si, Al, K, Na)

Les résultats de cette analyse montrent principalement la présence de 2 types de particules dans le résidu insoluble du DCD GM1-N : celles qui contiennent uniquement du silicium et celles qui contiennent du silicium et de l'aluminium : on distingue ainsi les grains de quartz (**Si**O_2) et les grains de feldspaths (« K, Na »**$AlSi_3$**O_8). La cartographie des grains de feldspaths (contenant les éléments Si et Al) révèle la présence de deux phases ; une phase « 1 », plutôt claire, indiquant la présence de potassium (K) et une phase « 2 » plus foncée, minoritaire, contenant du sodium (Na). Une analyse chimique complémentaire sur ces deux phases a montré que le ratio atomique Si/Na et Si/K était proche de 3 (Figure 99, Tableau 31). Il s'agit alors de feldspaths potassiques avec, parfois, des inclusions de feldspaths sodiques. Ces observations corroborent celles faites précédemment (composition chimique et minéralogique, section 1 du Chapitre III).

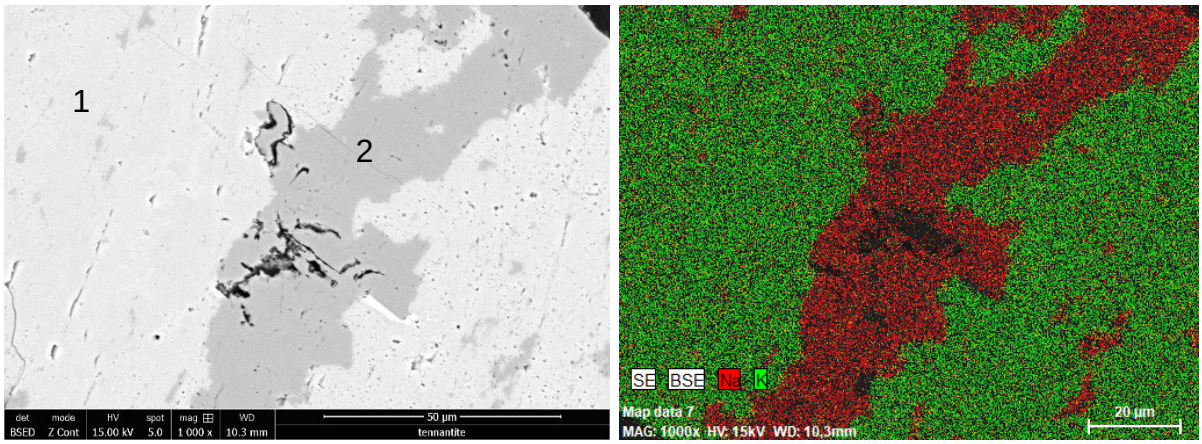


Figure 99. Image d'un grain de feldspath dans le résidu insoluble de l'échantillon GM1-N

Tableau 31. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 du grain de feldspath (échantillon GM1-N) (en %atomique)

	Si	Al	K	Na	O
Point 1	23,0	7,9	6,5	1,1	61,6
Point 2	22,6	8,5	-	6,6	61,8

3.2.2 Échantillon CT (carrelage)

Tout comme pour l'échantillon GM1-N, le résidu insoluble de l'échantillon CT broyé jusqu'à refus nul à 250 µm a été enrobé dans de la résine Epoxy. Les micrographies obtenues au MEB sur les sections polies sont présentées Figure 100.

Elles montrent la présence de grains ayant une teneur élevée en aluminium (Al) et/ou en silicium (Si). Il s'agit alors d'une composition majoritairement siliceuse avec la présence de quartz (SiO_2) et d'aluminosilicates (assemblage de silicium et d'aluminium). La présence de ces éléments est inhérente au processus de fabrication des céramiques (section 2.2.2.1, du Chapitre I).

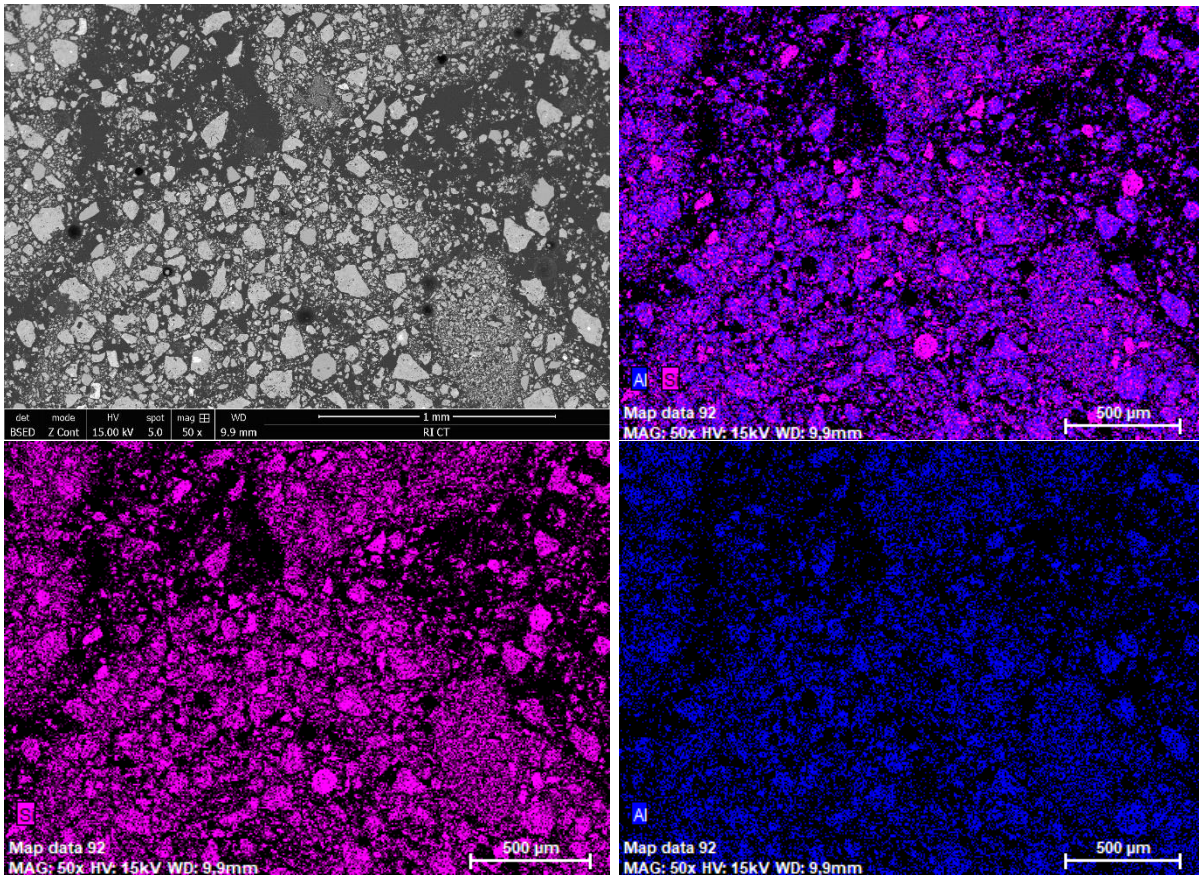


Figure 100. Image du résidu insoluble de l'échantillon CT, obtenue au MEB en mode BSE (électrons rétrodiffusés) avec une cartographie pour les éléments (Si et Al)

Une analyse microscopique a été effectuée sur un grain d'aluminosilicate (Figure 101). Ce dernier est composé majoritairement de silicium et d'aluminium avec présence de potassium en traces. D'après la cartographie chimique, ce grain présente une composition hétérogène. En effet, il apparaît comme un assemblage de petits grains de silicium pur (SiO_2) entourés d'une matrice riche en aluminium et en silicium. Cette configuration correspond à un frittage des matières premières (quartz et minéraux d'origine argileuse) lors de la fabrication des céramiques. L'analyse chimique du grain en différents points (1, 2 et 3, Tableau 32) montre bien un rapport Si/Al variable (i.e. une composition hétérogène). On confirme ainsi la présence d'un aluminosilicate (Point 1) de formule approximative $Al_2Si_3O_9$, imprégnée de grains de quartz (Point 2) et parfois d'oxyde d'aluminium (Point 3).

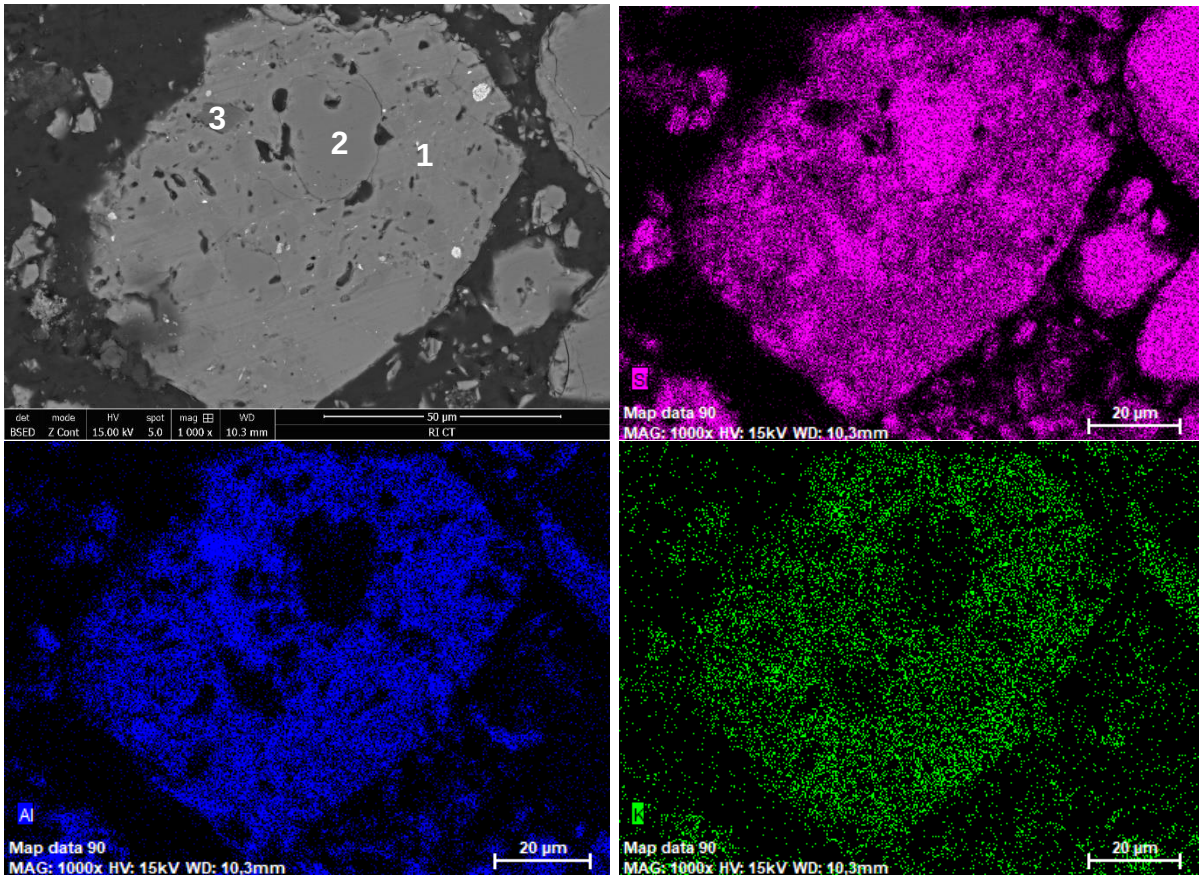


Figure 101. Image d'un grain d'aluminosilicate dans le résidu insoluble de l'échantillon CT

Tableau 32. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1, 2 et 3 du grain d'aluminosilicate (échantillon CT) (en %atomique)

	Si	Al	K	Na	Mg	P	O
Point 1	19,5	14,5	1,6	0,8	0,4	0,3	63,0
Point 2	33,1	0,2	-	-	-	-	66,6
Point 3	4,7	33,7	0,4	0,2	0,3	-	60,6

Ces résultats montrent que l'incorporation de DCD dans le cru cimentier à des taux importants peut avoir pour conséquence d'introduire dans le mélange des silicates de tailles supérieures à 40µm (plusieurs pourcents). Dans le chapitre qui suit (Chapitre IV), une étude comparative entre le cru de référence et les crus incorporant les échantillons GM1-N et CT est discutée. L'étude de la réactivité à « basses températures » (1000, 1050, 1100 et 1200 °C) de ces mélanges permet d'observer à la fois le comportement du quartz, des feldspaths (principalement potassiques) et des aluminosilicates (présence des céramiques dans le cru) lors du processus de clinkérisation.

4 Bilan et recommandations

Les nombreuses simulations effectuées mettent en évidence l'importance d'ajuster le taux d'incorporation des DCD en tenant compte à la fois de la composition chimique du granulat recyclé, des matières premières naturelles disponibles ainsi que du type de clinker à produire.

Afin de généraliser l'utilisation des granulats recyclés, un taux d'incorporation fixe relativement faible pourrait être adopté pour tous types de DCD. En effet, un taux de 5% par exemple permettrait de valoriser les DCD avec presque toutes les matières premières disponibles et pour tout type de clinker produit. De plus, ce taux permettrait de limiter la quantité de tectosilicates (quartz et feldspaths) de tailles importantes dans le cru cimentier, comme démontré en section 3 de ce Chapitre.

Ce taux paraît faible, mais pour une cimenterie produisant 600 000 tonnes de ciment par an (soit environ 900 000 tonnes de cru), un taux de 5% correspondrait à environ 45 000 tonnes de DCD par an. Ces quantités sont déjà importantes compte tenu de l'objectif économique et environnemental d'utiliser les déchets produits dans un périmètre proche des cimenteries. Si toutes les cimenteries françaises consommaient 5% de DCD, cela représenterait alors environ 1,3 Mt de DCD valorisées par an en France dans cette voie. Ce taux de 5% présente également plusieurs avantages : garantie de la continuité du flux de production, exploitation des ressources naturelles nécessaires à la gestion des carrières, etc.

Des simulations (Figure 102) ont été faites en fixant un taux d'incorporation de DCD de 5% et en maintenant un ratio marne/calcaire maximum. La composition des crus ainsi optimisés a été comparée à la composition du cru de référence (82,68% de calcaire, 11,33% de marne et 4,59% de sable de fonderie). La proportion du calcaire (divisée par 10 sur le graphique) reste relativement constante, avec toutefois une légère baisse dans le cas d'échantillons riches en oxydes de calcium. Les 5% de DCD remplacent une partie de la marne et/ou du sable de fonderie. La teneur en marne évolue en fonction de la teneur en oxyde d'aluminium des DCD. En effet, plus la teneur en Al_2O_3 des DCD est élevée, moins importante est la proportion de la marne dans le cru. Dans ce cas de figure, du sable de fonderie est incorporé afin de compenser la carence en silicium.

La Figure 102 confirme qu'un taux d'incorporation de 5% semble être un compromis intéressant pour la valorisation des DCD dans le cru cimentier, compte tenu de la variabilité chimique des carrières et des DCD.

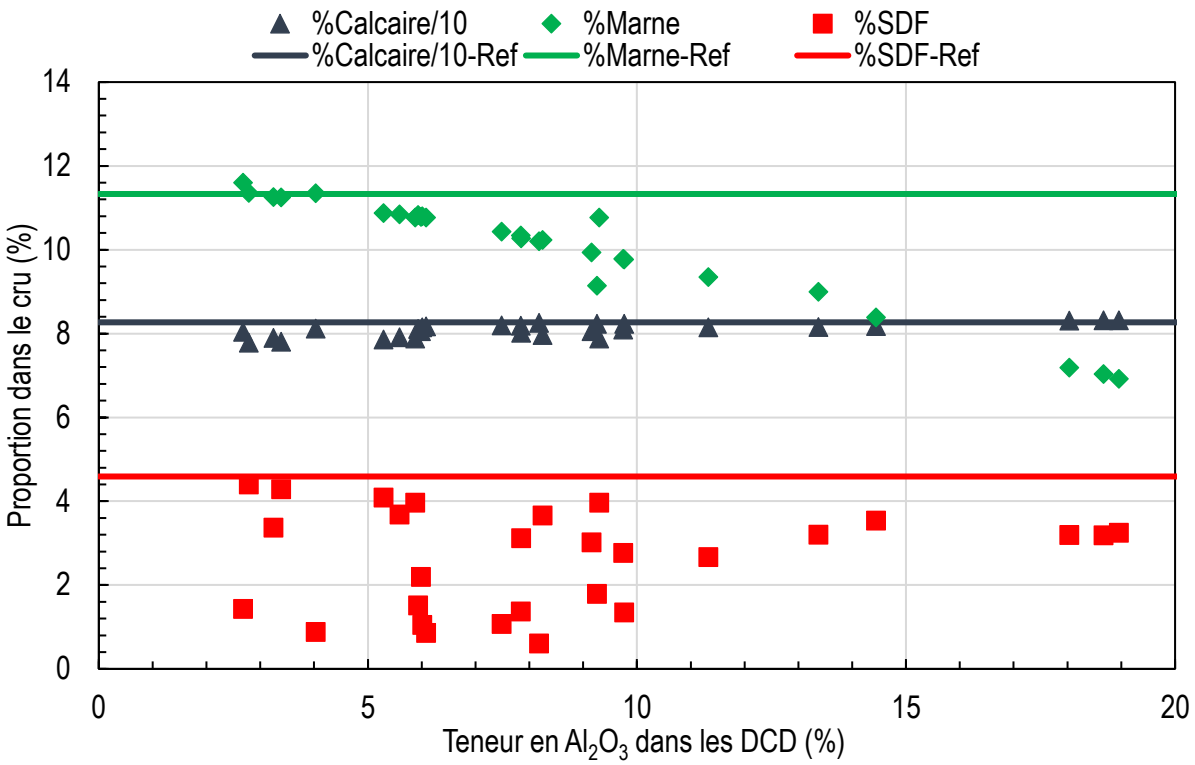


Figure 102. Variation des proportions des matières premières dans le cru en fonction de la composition chimique des DCD avec un taux d'incorporation fixé à 5%

5 Conclusion

Les résultats de la caractérisation chimique et minéralogique complète des granulats recyclés de l'étude ont été présentés en première partie de ce chapitre. Cette caractérisation a été menée par diverses méthodes avancées (diffraction-fluorescence des rayons X, analyses thermiques) puis par des méthodes de dissolutions plus simples (calcimétrie, résidus insolubles, etc.).

L'analyse chimique des DCD a montré la présence d'oxyde de silicium et d'oxyde de calcium en tant qu'éléments majeurs. L'analyse minéralogique a montré qu'ils sont apportés par le quartz et la calcite, minéraux présents, notamment, dans les granulats naturels et/ou la pâte de ciment durci.

D'autres oxydes sont aussi présents, tels que l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer. Ils sont généralement contenus dans les argiles, la pâte de ciment durci ou les feldspaths. Quelques particularités ont été observées pour certains échantillons telle que la présence importante de dolomite, de bassanite et/ou de feldspaths qui engendrent des teneurs importantes en oxyde de magnésium, en soufre et en alcalins.

Ces compositions chimiques ont été comparées à celles de 28 autres DCD décrits dans la littérature. Il en résulte que la composition de ces matériaux est principalement contrôlée par la quantité d'oxyde de calcium et d'oxyde de silicium. Quelques particularités en fonction de la nature des échantillons (haute teneur en aluminium ou en magnésium, carence en soufre, etc.) ont pu être identifiées en lien avec la minéralogie. L'ensemble des compositions chimiques a servi pour discuter de l'impact de la variabilité chimique des DCD sur la chimie du cru cimentier.

L'optimisation de la composition des crus cimentiers a montré que le taux d'incorporation des DCD pouvait varier entre 5% et 94%, mais que dans la grande majorité des cas (80%) ce taux était compris entre 10 et 30%. L'incorporation des DCD substitue totalement ou partiellement la marne et le sable de fonderie. Le taux d'incorporation des DCD dépend principalement du couple CaO-SiO_2. Le clinker Portland devant contenir environ 65% de CaO, plus les échantillons contiennent de silicium, moins ils peuvent être incorporés dans le cru cimentier. Les particularités révélées par l'analyse chimique (magnésium, soufre, etc.) impactent parfois, elles-aussi, le taux d'incorporation des DCD dans le cru cimentier, dans une moindre mesure toutefois.

Outre la composition chimique des DCD, le contexte naturel de la cimenterie s'avère être également un facteur déterminant contrôlant le taux d'incorporation de ces matériaux dans le cru cimentier. La nature géologique des carrières (chimie et minéralogie des matières premières) peut limiter considérablement le taux d'incorporation des DCD, notamment si les carrières présentent une chimie siliceuse.

Le type de clinker produit impacte également le taux d'incorporation. L'obtention d'un clinker bélitique, par exemple, permet un taux d'incorporation plus important, comparé à

un clinker Portland classique, en raison de la plus faible valeur de LSF visée, qui permet d'augmenter la quantité de silice (ou de baisser la teneur en oxyde de calcium). L'obtention d'un clinker résistant aux sulfates conduit à des taux d'incorporation légèrement plus faibles, dépendant notamment de la teneur en oxyde d'aluminium des DCD (nécessité d'un module alumino-ferrique plus faible).

La caractérisation des crus préparés au laboratoire montre une plus forte présence de tectosilicates et/ou de minéraux d'origine céramique dans les crus incorporant les DCD, par comparaison au cru de référence. La teneur en ces minéraux dans la fraction 40-250 µm est en moyenne 1,5 fois supérieure et leur nature (quartz, feldspaths potassiques, aluminosilicates, etc.) varie selon la nature du DCD utilisé. Leur présence en quantité importante peut être à l'origine de complications lors du processus de clinkérisation.

Enfin, un taux d'incorporation des DCD dans un cru cimentier de 5% semble être un bon compromis, satisfaisant à la fois cette voie de valorisation et la variabilité chimique de ces matériaux. En effet, ce taux d'incorporation de 5% permet d'utiliser presque tous les types de DCD, quelle que soit leur composition chimique. Il permet aussi d'utiliser toutes les ressources naturelles principales, sans perturber l'exploitation normale des carrières. Enfin, un taux de 5% devrait aussi avoir peu d'influence sur le processus de clinkérisation, car il limite notamment le taux de quartz et/ou feldspaths dans le cru.

L'étude de l'aptitude à la cuisson des crus incorporant des DCD fait l'objet du chapitre suivant. Les optimisations réalisées, les matériaux ont été dosés, mélangés, homogénéisés, pastillés et cuits dans un four à sole élévatrice pour les synthèses (protocole présenté au Chapitre II). La composition des clinkers obtenus lors de ces synthèses permet de discuter de l'impact du granulat recyclé sur l'aptitude à la cuisson du cru cimentier incorporant des DCD.

Chapitre IV : Impact de l’incorporation des DCD sur la clinkérisation

Aux Chapitres I et III, l’analyse de la littérature et les caractérisations réalisées sur les déchets de construction et de démolition ont montré que ces matériaux présentent une forte variabilité chimique qui impacte directement leur potentiel de valorisation dans le cru cimentier.

Ce chapitre présente une étude approfondie de l’évolution de la composition minéralogique des crus durant la cuisson. Les mécanismes réactionnels de divers minéraux (quartz, feldspaths et minéraux d’origine céramique), qui peuvent être présents en quantités importantes dans les déchets du BTP, sont décrits tout d’abord (températures de réaction et produits formés). Ensuite, la composition des crus est détaillée pour plusieurs températures et durées de cuisson.

Sommaire du chapitre

1 Mécanismes réactionnels du quartz, du feldspath potassique et des aluminosilicates au cours de la cuisson 171
1.1 Évolution de la minéralogie 171
1.2 Étude microscopique des mécanismes réactionnels 181

2 Synthèses des clinkers 203
2.1 Aptitude à la cuisson 203
2.2 Réactivité hydraulique des clinkers 217
2.3 Effet du taux d'incorporation 221

3 Conclusion 225

1 Mécanismes réactionnels du quartz, du feldspath potassique et des aluminosilicates au cours de la cuisson

La discussion dans la dernière section du chapitre précédent a permis de mettre en évidence les teneurs importantes en tectosilicates que peuvent contenir les crus incorporant les granulats recyclés. La revue de littérature a montré aussi que les granulats mixtes pouvaient contenir jusqu'à 45% de céramiques en masse totale. Dans cette section, les mécanismes réactionnels de ces minéraux vont être étudiés à quatre températures progressives (1000, 1050, 1100 et 1200 °C) par diverses techniques (analyse minéralogique par DRX, dissolutions sélectives et analyse microscopique (MEB et MET)). Ces essais permettent, notamment, de déterminer le domaine de températures dans lequel ces minéraux réagissent lors de la cuisson d'un cru cimentier, ainsi que les produits formés.

1.1 Évolution de la minéralogie

Comparées à celles du cru de référence, les teneurs en silicates dans la fraction supérieure à 40 µm sont en moyenne 2,6 fois plus importantes dans les crus incorporant entre 10 et 20% de granulats recyclés avec majoritairement du quartz (Chapitre III). Pour les crus GM1-N et CT, la quantité de quartz est similaire mais ces crus contiennent beaucoup plus de feldspaths (pour GM1-N) ou d'aluminosilicates (pour CT). Afin d'étudier le mécanisme réactionnel de ces deux minéraux, des investigations ont été menées sur ces derniers crus, en comparaison avec le cru de référence. La composition de ces crus a été donnée précédemment (Tableau 26, section 2.1 du Chapitre III).

1.1.1 Analyse minéralogique

Une analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été effectuée sur les différents échantillons traités aux différentes températures (Figure 103). Les protocoles de chauffe correspondent à ceux décrits en remarque de la section 3.2 du Chapitre II. Un affinement Rietveld a été effectué sur ces diffractogrammes et les résultats sont donnés Tableau 33.

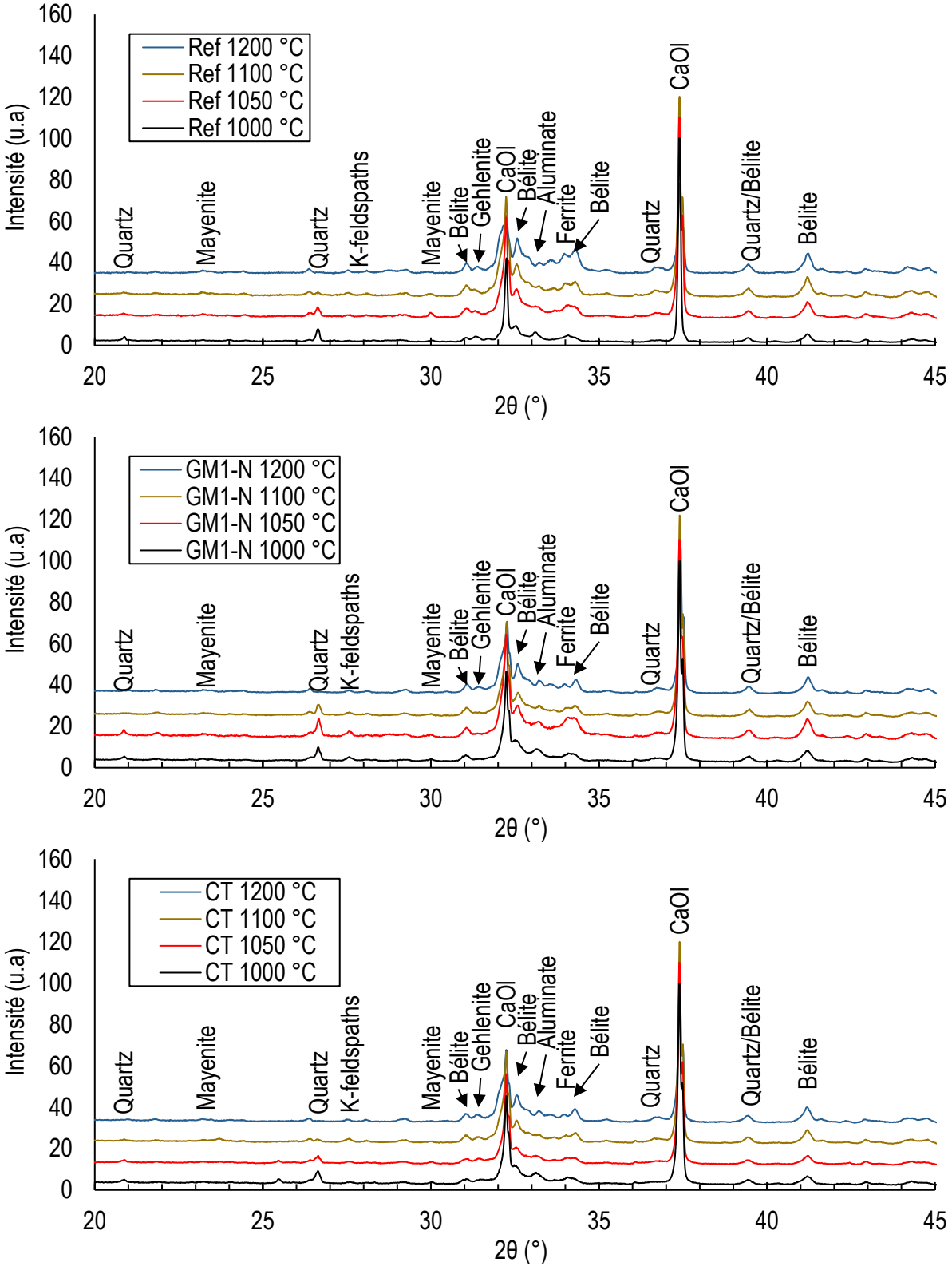


Figure 103. Diffractogrammes des crus (Ref, GM1-N et CT) chauffés à 1000, 1050, 1100 et 1200 °C

Tableau 33. Composition minéralogique des crus (Ref, GM1-N et CT) chauffés à 1000, 1050, 1100 et 1200 °C

	1000 °C			1050 °C			1100 °C			1200 °C		
	Ref	GM1-N	CT	Ref	GM1-N	CT	Ref	GM1-N	CT	Ref	GM1-N	CT
CaO_l	37	35	40	29	26	41	26	32	34	14	24	25
Bélite	34	36	30	44	43	37	50	45	44	53	50	50
Ferrite	8	6	5	8	7	5	8	6	6	8	8	7
Aluminate	8	10	10	7	5	6	5	6	5	6	9	7
Quartz	2,29	2,02	2,53	1,2	1,79	1,63	0,51	1,37	0,63	0,09	0,12	0,13
K-feldspaths	-	1,59	-	-	0,94	-	-	0,28	-	-	-	-
Gehlénite	6	2	5	5	2	4	4	3	5	4	4	5
Périclase	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1
Mayenite	2	4	3	3	7	2	3	4	3	8	3	3
Anhydrite	0,08	0,25	1,29	0,13	0,01	0,84	0,08	0,14	0,14	-	0,09	0,09
Portlandite	-	-	-	-	4	-	-	-	-	5	-	-
R_{wp}	10,3	6,6	6,5	5,7	6,3	6,0	4,8	5,4	5,6	6,5	5,3	4,9

Les diffractogrammes et l'analyse Rietveld montrent clairement, aux « basses températures (1000 à 1100 °C) », la présence de chaux (vive ou éteinte) comme phase majoritaire dans tous les échantillons. Son taux (CaO_l et portlandite) varie entre 37 et 40% à 1000 °C, entre 29 à 41% à 1050 °C et entre 26 à 34% à 1100 °C. Ces taux baissent significativement à 1200 °C, avec des valeurs comprises entre 19 à 25%. Il est à noter que les crus incorporant les DCD présentent globalement des teneurs en chaux légèrement plus élevées, comparées à celles du cru de référence.

A 1000 °C, la bélite est observée à des taux relativement élevés et comparables entre les différents échantillons, compris entre 30 à 36% (Figure 104). Cette teneur augmente significativement à 1050 °C (environ 41% en moyenne). Cette tendance se poursuit jusqu'à 1200 °C, où le taux de bélite atteint 53% pour le mélange de référence, 50% pour les mélanges GM1-N et CT. On retiendra que pour ce dernier, la teneur en bélite est légèrement moins importante.

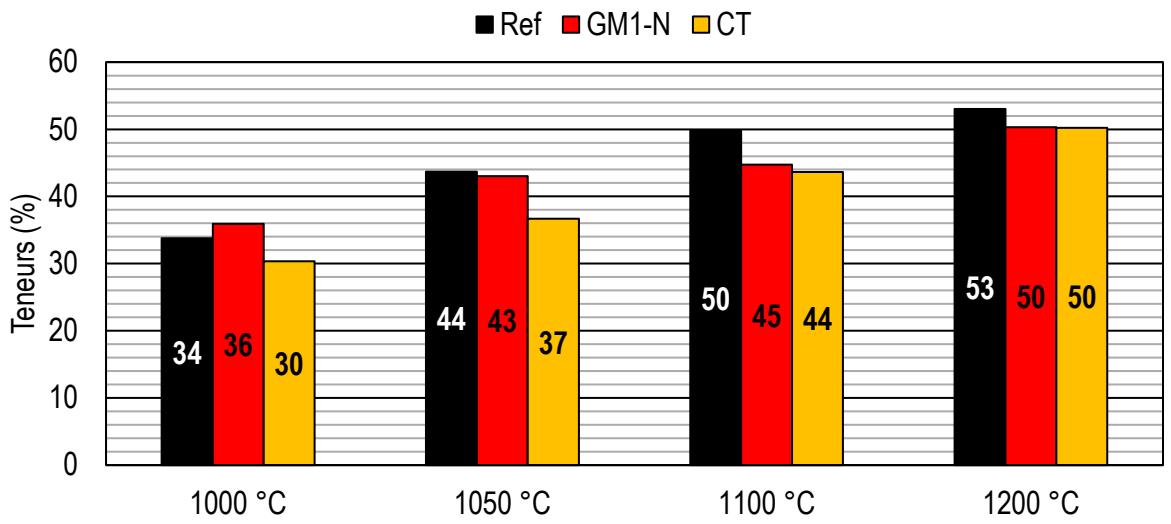
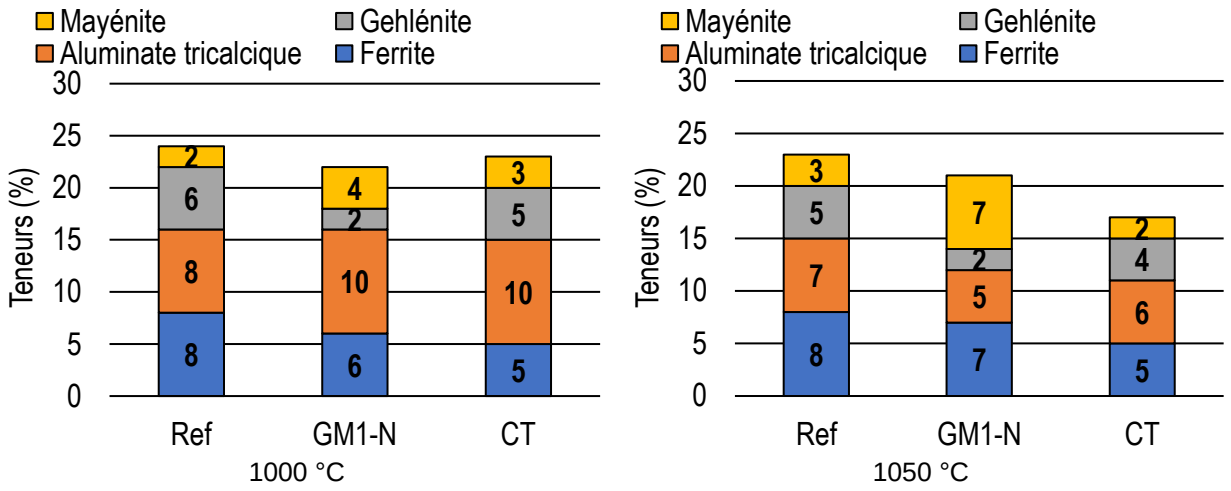


Figure 104. Comparaison des taux de bélite dans les différents crus aux différentes températures

Les phases aluminates (aluminate tricalcique, ferrite, gehlénite et mayénite) sont aussi formées dans les deux mélanges incorporant des DCD (Figure 105) avec des taux compris entre 19 et 27% (Figure 105). Ces taux restent plutôt stables, entre 1000 et 1200 °C.

Une différence marquée de teneur en gehlénite peut être observée entre les différents mélanges à 1000 °C (ce minéral est formé par la combinaison de la chaux (CaO) et des aluminosilicates). Les mélanges Ref et CT présentent une teneur importante en gehlénite (6 et 5% respectivement) comparée à celle du mélange GM1-N (2%). Cette phase peut être due à la présence d'aluminosilicates dans les mélanges Ref et CT, qui, dans le cas du mélange Ref, proviennent notamment de la décomposition des minéraux argileux apportés par la marne (ce qui n'est pas le cas pour le mélange GM1-N).



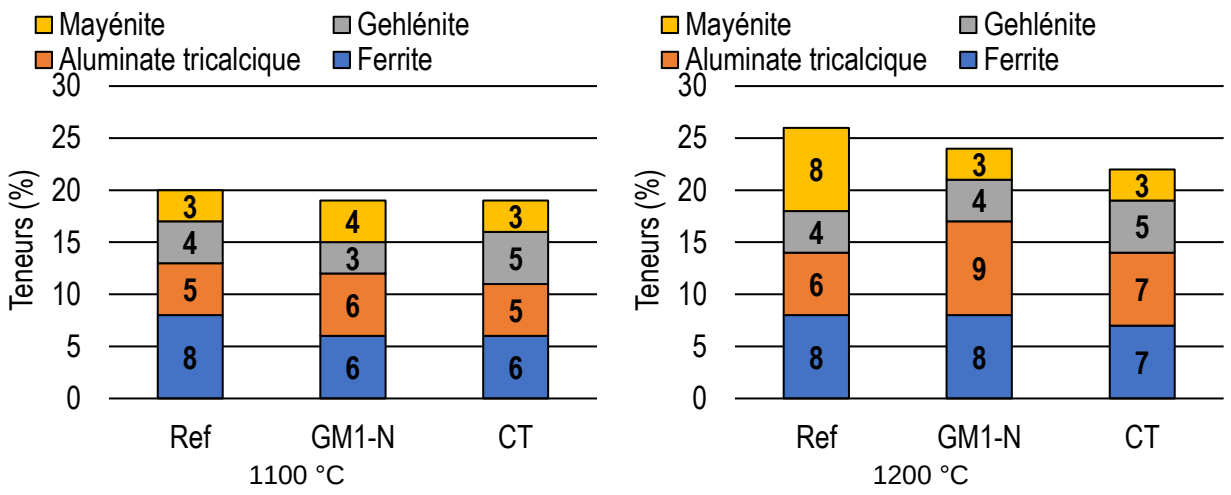


Figure 105. Comparaison des taux des phases aluminates dans les différents crus aux différentes températures

A 1000 °C, les tectosilicates sont aussi présents avec des taux de 2,0 et de 2,5% de quartz pour tous les mélanges et de 1,6% de feldspaths pour le mélange GM1-N (Tableau 33). Ces minéraux sont apportés, principalement, par les matériaux siliceux (granulats recyclés, sable de fonderie et marne). Ces taux baissent progressivement à partir de 1050 °C jusqu'à leur quasi-disparition des diffractogrammes à 1200 °C.

Les quantités de résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique des mêmes échantillons, à 1000, 1100 et 1200 °C, corroborent ces résultats en termes de cinétiques de consommations de ces minéraux (Figure 106). Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les résidus insolubles des échantillons GM1-N et CT, à 1000 et 1100 °C (non présentées ici), ont confirmé la présence de tectosilicates (quartz et feldspaths) et d'hématite (Fe_2O_3).

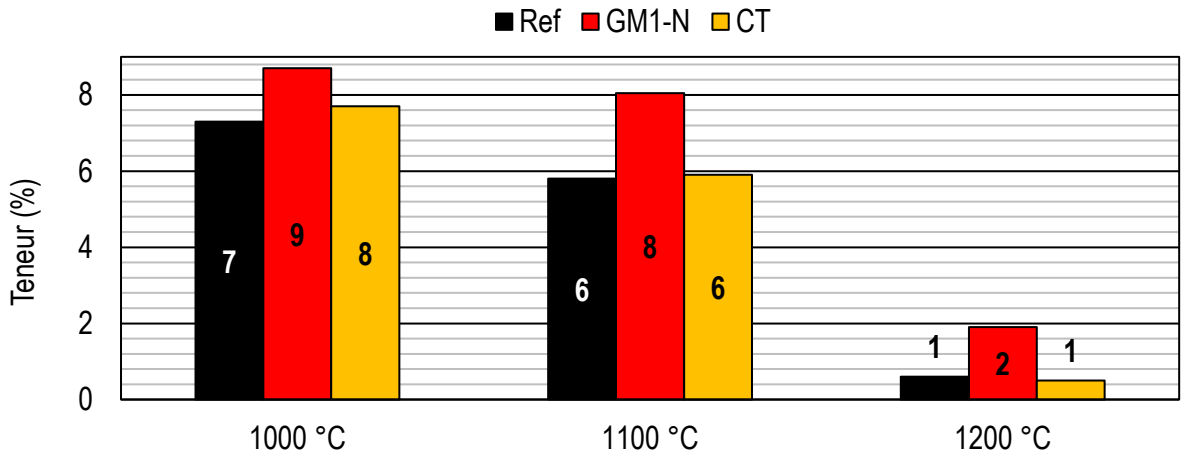


Figure 106. Quantités des résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique des échantillons chauffés aux différentes températures

1.1.2 Évolution de la chaux libre

Après cuisson du cru de référence et des crus GM1-N et CT à 1000, 1050, 1100 ou 1200 °C (10°C/min, sans palier), un dosage complexométrique de la chaux libre à l'EDTA a été effectué sur les produits obtenus (Figure 107).

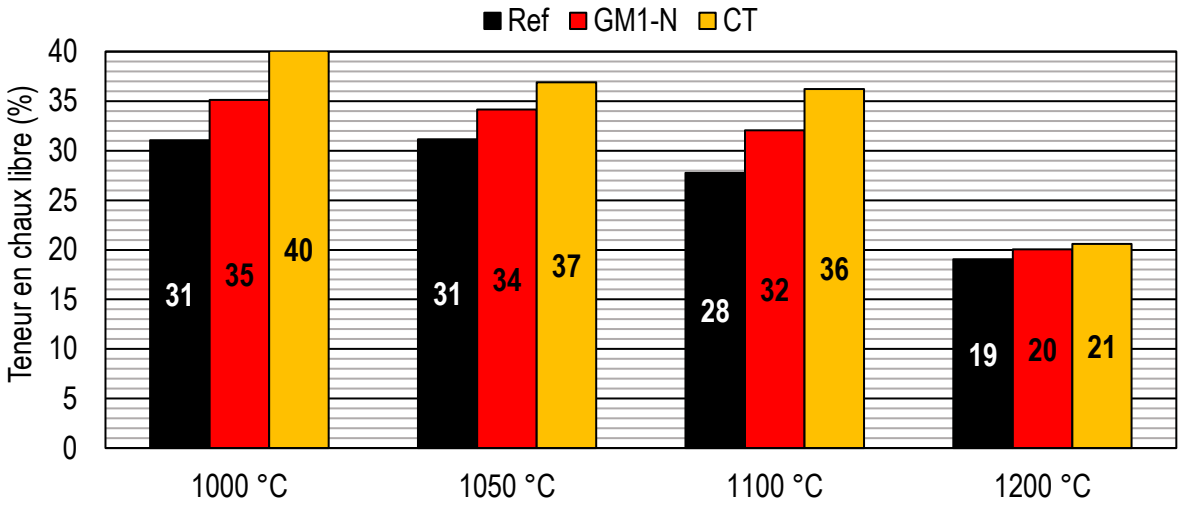


Figure 107. Teneur en chaux libre des mélanges (Ref et GM1-N) aux « basses températures »

Pour le mélange de référence, le taux de chaux libre varie entre 31% à 1000 °C et 19% à 1200 °C. Ce taux décroit très lentement entre 1000 à 1100 °C (delta de 3%), puis baisse rapidement entre 1100 et 1200 °C (delta de 9%).

Pour les mélanges GM1-N et CT, cette teneur est systématiquement supérieure à celle de la référence. Par exemple, à 1100°C, les mélanges GM1-N et CT affichent respectivement un taux de chaux libre de 32% et de 36%, contre 28% pour la référence.

Ces observations concernant la cinétique de la consommation de la chaux libre des crus sont corroborées par les résultats des affinements Rietveld. Cependant, les valeurs obtenues diffèrent légèrement d'une méthode à l'autre (Figure 108).

La teneur en chaux libre plus élevée et la quantité de bélite plus faible des mélanges contenant les DCD peuvent être attribuées à la présence de grains de tectosilicates (quartz et feldspaths) et d'aluminosilicates de tailles supérieurs à 40µm (voir section 3 du Chapitre III).

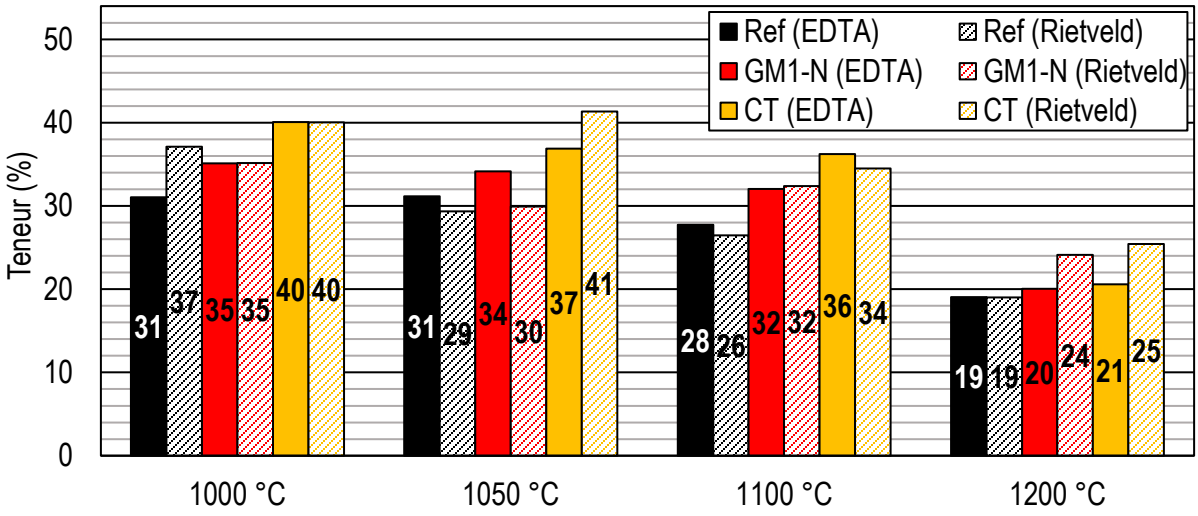


Figure 108. Comparaison du taux de chaux libre obtenu par affinement Rietveld et par dosage compléxométrique à l'EDTA

1.1.3 Phases aluminates

Il est difficile de quantifier par DRX les phases mineures (principalement les phases aluminates) à cause de leur très faible quantité et donc de la faible intensité de leurs raies. Afin de pallier cela, une dissolution sélective à l'acide salicylique a été réalisée sur les différentes poudres (Figure 109).

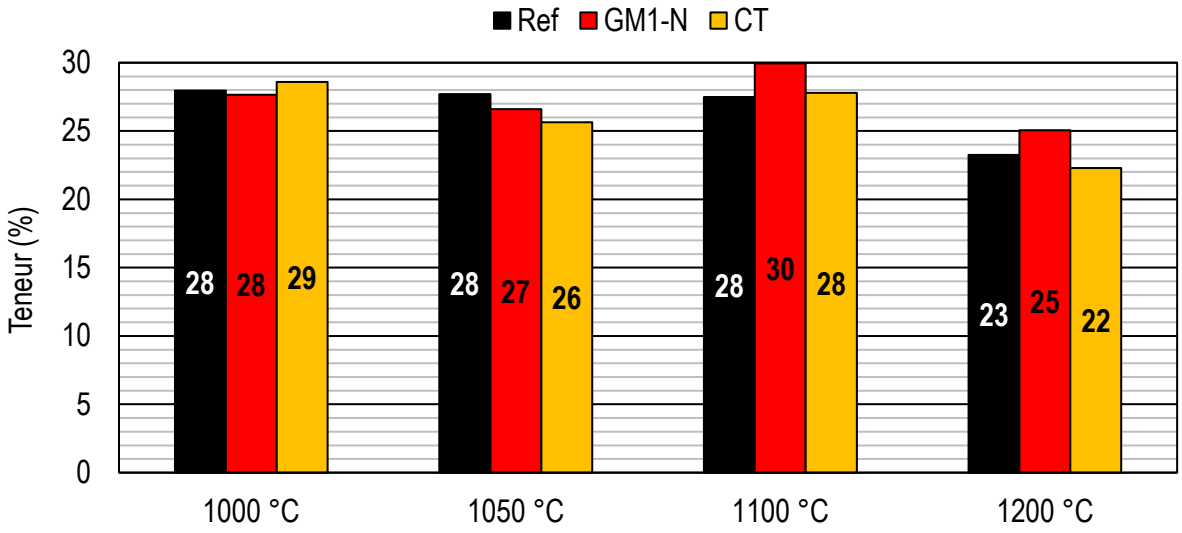


Figure 109. Quantités de résidus insolubles dans l'acide salicylique des échantillons traités aux différentes températures

Le résidu insoluble dans l'acide salicylique contient, en plus des phases préservées dans l'acide chlorhydrique, les phases aluminates (l'aluminate tricalcique, la ferrite et la mayénite), la gehlénite et la périclase. Les valeurs sont très comparables entre 1000 et 1100 °C mais sont légèrement plus faibles à 1200 °C. La composition minéralogique des résidus insolubles dans l'acide salicylique a été estimée par affinement Rietveld (Tableau 34).

Tableau 34. Composition minéralogique des résidus insolubles dans l'acide salicylique

	1000 °C			1050 °C			1100 °C			1200 °C		
	Ref	GM1-N	CT	Ref	GM1-N	CT	Ref	GM1-N	CT	Ref	GM1-N	CT
Ferrite	29	22	23	37	27	22	34	27	23	31	27	23
Gehlénite	29	7	23	22	7	21	29	16	32	19	28	38
Aluminate	13	19	18	13	20	19	16	21	17	27	26	24
Quartz	14	18	16	7	11	12	3	8	5	-	-	-
K-feldspaths	2	12	-	1	8	-	-	5	-	-	-	-
Mayénite	4	11	5	8	12	7	9	11	8	13	10	9
Périclase	9	9	8	10	10	9	9	9	8	7	5	5
Arcanite	1	2	2	2	7	6	0	2	0	3	3	1
Ye'elimite	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-
Anhydrite	-	-	4	-	-	2	-	-	1	-	-	-
R_{wp}	5,8	6,8	6,2	5,0	5,6	6,6	5,2	6,1	7,4	4,7	5,5	5,2

Ces résultats confirment, une fois encore, les observations faites précédemment. Les résidus sont composés majoritairement de ferrite, de gehlénite et d'aluminate tricalcique. La ferrite et l'aluminate tricalcique présentent des taux assez variables entre les différents mélanges incorporant les DCD et le mélange de référence entre 1000 et 1100 °C (29 à 37% de ferrite et 13 à 16% d'aluminate tricalcique pour le mélange de référence contre 22 à 27% de ferrite et 18 à 21% d'aluminate tricalcique pour les autres mélanges). Ces quantités deviennent assez comparables à 1200 °C entre les différents mélanges.

Les tectosilicates (quartz et feldspaths) sont aussi présents dans tous les échantillons et leurs teneurs baissent lorsque la température augmente.

Une autre différence majeure se situe au niveau des Ca-aluminosilicates (gehlénite). En effet, l'échantillon GM1-N présente un taux en gehlénite très faible comparé aux mélanges de référence et CT, pour les différentes températures (Figure 110). Les mélanges de référence et CT présentent, respectivement, une teneur de 29 et 23% de gehlénite, contre 7% pour le mélange GM1-N à 1000 °C. Ce taux évolue en fonction de la température (Figure 111). Il baisse dans le mélange de référence pour atteindre 19% à 1200°C et augmente pour les deux autres mélanges, jusqu'à atteindre 28 à 38% pour GM1-N et CT, respectivement. Cela corrobore les observations précédentes (section 1.1.1, de ce Chapitre) et peut s'expliquer par la présence d'aluminosilicates dans les mélanges de référence et CT, sous différentes formes (décomposition d'argiles dans le

cas de la référence et sous forme de grains dans le mélange CT). Dans le cas du mélange GM1-N, ces aluminosilicates proviennent de la décomposition des feldspaths au-delà de 1100 °C (comme signalé section 1.3.2 du Chapitre I), ce qui explique alors la formation tardive de la gehlénite dans le cas de cet échantillon.

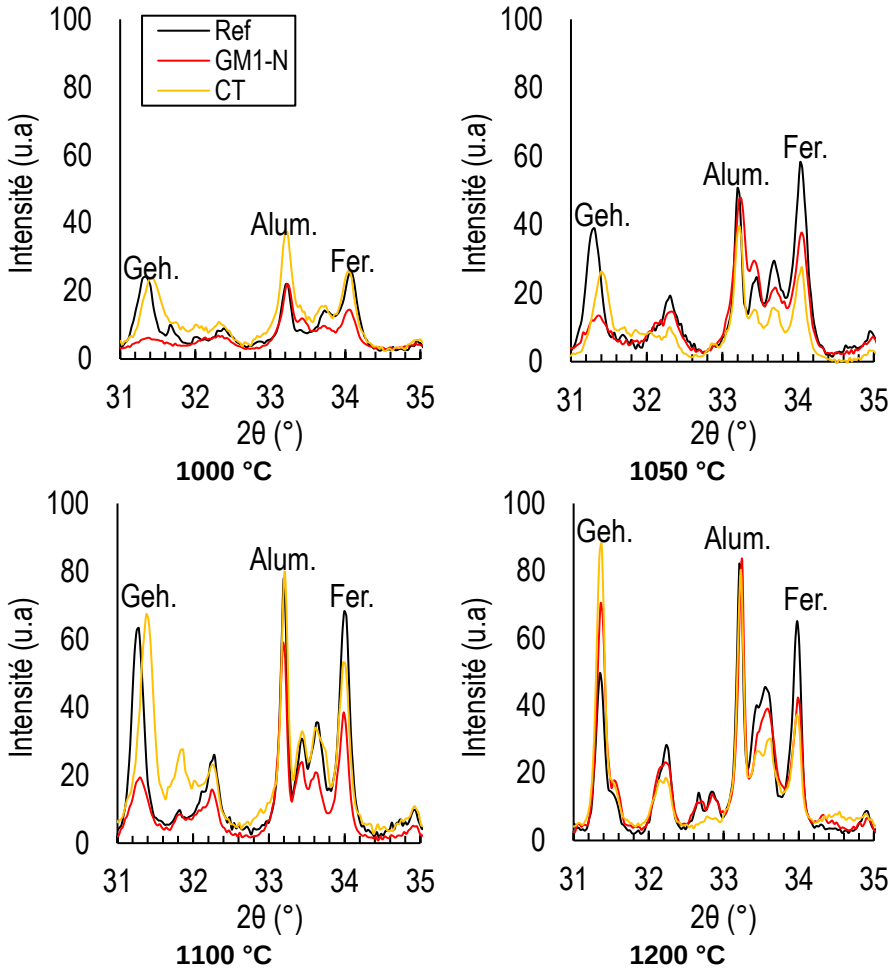


Figure 110. Comparaison de la minéralogie entre les résidus insolubles dans l'acide salicylique des différents mélanges aux différentes températures (Geh. : gehlénite ; Alum. : aluminate tricalcique ; Fer. : ferrite)

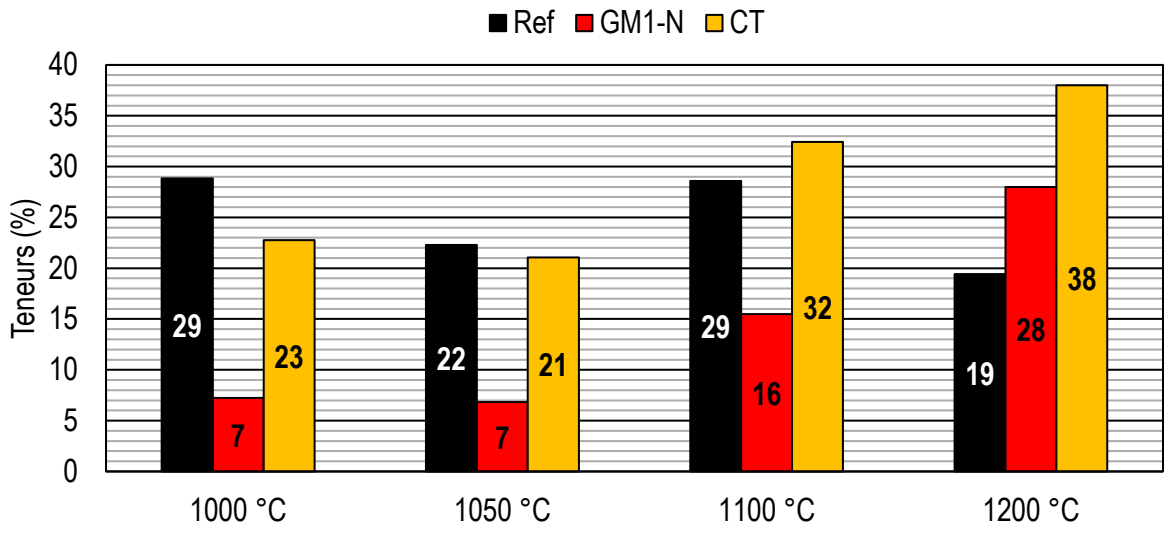


Figure 111. Comparaison du taux de gehlénite dans le résidu insoluble dans l'acide salicylique des différents mélanges aux différentes températures

En résumé, des différences significatives ont pu être observées entre les différents mélanges. La première réside dans le taux de chaux libre aux différentes températures, le mélange de référence ayant une teneur légèrement plus faible comparée à celle des deux autres mélanges. *A contrario*, la teneur en bélite est légèrement plus élevée dans le mélange de référence, différence attribuée à la finesse des tectosilicates et à leur teneur moins importante dans le cru de référence. Une finesse moins importante de ces minéraux facilite la combinaison (chaux libre – silice) pour former de la bélite, selon l'Équation 25.

$$2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4$$ Équation 25

Une autre différence marquée concerne la teneur en gehlénite. En effet, les mélanges de référence et CT ont une teneur beaucoup plus élevée en gehlénite comparée à celle du mélange GM1-N. Cette teneur évolue en fonction de la température pour ce dernier. Cela est lié probablement à la présence, à 1000 °C, d'aluminosilicates provenant du processus de fabrication des céramiques, dans le cas du mélange CT, ou à la décomposition des minéraux argileux, dans le cas du mélange de référence. Dans le cas du mélange GM1-N, la teneur importante en tectosilicates et leur décomposition tardive (vers 1100 °C) retardent la formation de la gehlénite.

Les mécanismes réactionnels de ces minéraux ont été étudiés à l'aide de la microscopie électronique, objet de la section qui suit.

1.2 Étude microscopique des mécanismes réactionnels

La section précédente a montré des différences entre les mécanismes réactionnels aux basses températures (entre 1000 et 1200 °C) de crus incorporant ou non des DCD. Ces différences sont dues notamment à la présence de certains minéraux, à savoir le quartz (tous les mélanges) et les feldspaths (GM1-N), ou encore des aluminosilicates (CT). Cette section présente les résultats des observations faites par microscopie électronique (à balayage et en transmission) permettant de mieux comprendre l'impact de ces minéraux.

1.2.1 Réactivité du quartz

Le quartz est traditionnellement présent dans les crus cimentiers car il est contenu dans la marne ou le calcaire par exemple. Lors des essais présentés précédemment, le quartz a été détecté par DRX après cuisson jusqu'à 1100°C dans tous les mélanges (Tableau 34). Une analyse par microscopique électronique à balayage de l'échantillon GM1-N après cuisson montre clairement que des particules contenant presque exclusivement du silicium et de l'oxygène peuvent être préservées jusqu'à 1000-1200°C (Figure 112).

Par exemple, les cartographies obtenues par analyse EDS sur l'échantillon chauffé à 1050 °C et 1100 °C montrent clairement la présence de grains contenant uniquement de l'oxyde de silicium entourés d'une « matrice » très riche en oxyde de calcium. Elles montrent aussi une différence de contraste en termes de rapport Ca/Si indiquant ainsi la présence de deux franges (zones 1 et 2) de réactivité entre le noyau de silicium et le calcium environnant. Lorsque la température augmente, la frange extérieure est de plus en plus marquée et une troisième couche intermédiaire apparait vers 1200 °C.

Pour l'échantillon GM1-N, les analyses chimiques sur ces trois zones pour le mélange chauffé à 1200 °C confirment les variations de la composition (Tableau 35) :

- au point 1, correspondant au centre du grain, la formule chimique (SiO_2) confirme qu'il s'agit d'un quartz ;
- au point 2, correspondant à la première couche interne, la formule chimique obtenue ($Ca_{0,15}Si_{1.00}K_{0,04}Na_{0,18}Mg_{0,03}O_{2,29}$) montre que cette couche contient en plus du calcium (Ca) ;
- le point 3 (qui constitue la deuxième couche) montre une composition ($Ca_{2,10}Si_{1.00}K_{0,03}Na_{0,01}Mg_{0,01}O_{4,14}$) correspondant à la formule de la bélite.

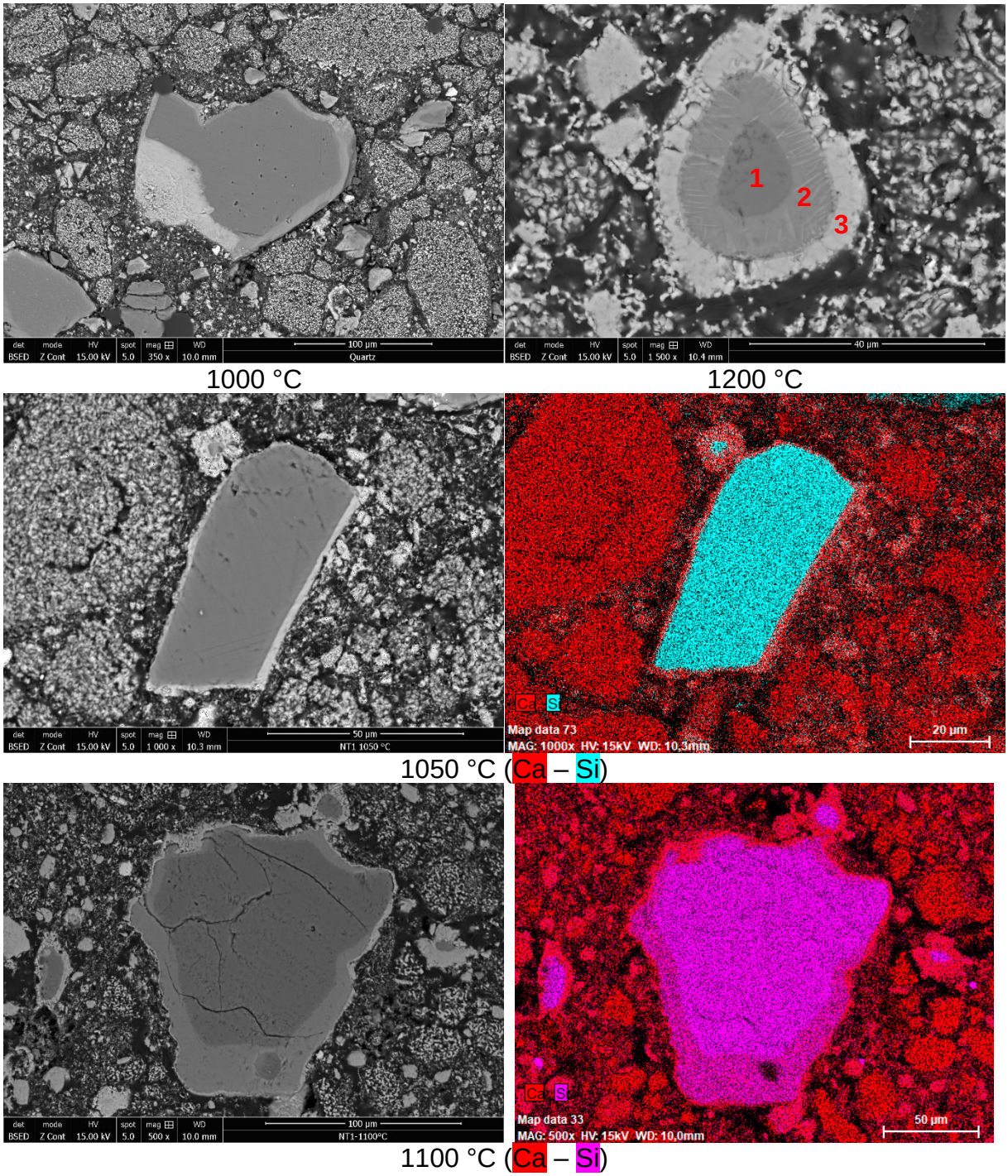


Figure 112. Micrographies de particules de quartz dans l'échantillon GM1-N aux différentes températures, obtenues au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments Ca et Si

Tableau 35. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1, 2 et 3 du grain de quartz (échantillon GM1-N à 1200 °C) (en %atomique)

	Si	Ca	K	Na	Mg	O
zone 1	33,3	-	-	-	-	66,7
zone 2	26,7	6,0	0,8	3,3	0,5	62,1
zone 3	13,6	28,1	0,4	0,3	0,2	56,8

Ces analyses montrent clairement la formation de bélite en périphérie du grain de quartz, ainsi que la présence d'une phase intermédiaire composée d'« inclusions», qui se « déplace » de la zone extérieure riche en calcium vers le centre du grain. Cependant, il n'a pas été possible de déterminer précisément la composition chimique et minéralogique de cette zone à cause de la résolution « limitée » (analyse sur un volume d'environ 1 µm^3 au minimum) du microscope à balayage. L'analyse n'a pas non plus permis de déterminer la structure cristalline de la ou des phases présentes.

Une lame mince d'une largeur de 10 µm a alors été prélevée dans cette zone pour réaliser une analyse avec un microscope électronique en transmission (Philips® CM-200), selon le protocole décrit en section 2.5.3, Chapitre II. L'aspect final de la lame observée au MET est présenté Figure 113.

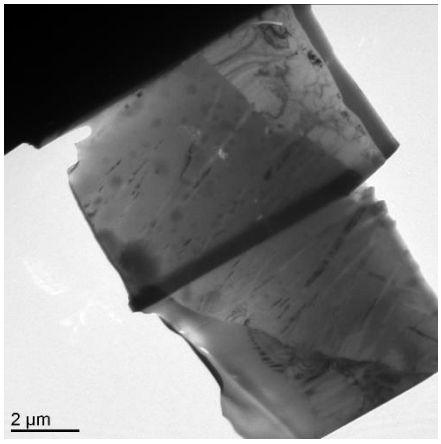


Figure 113. Observation de la lame mince sur le grain de quartz présent dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C

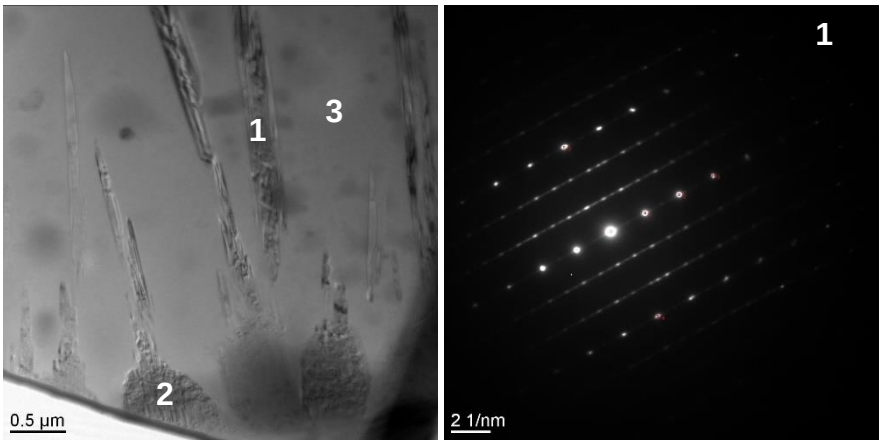
<u>Remarque :</u> *Les zones 1, 2 et 3, observées précédemment au MEB, sont clairement visibles sur la lame mince, mais le contraste de couleur observé est inversé entre les deux techniques (MEB et MET). Les surfaces claires dans le cas de la microscopie électronique à balayage correspondent à des éléments ayant un numéro atomique « Z » élevé, tandis qu'avec le MET, les zones claires correspondent à la présence d'éléments « légers » et/ou à une zone d'analyse où la lame est plus mince.*

Les analyses chimiques réalisées sur les trois zones de la lame (Tableau 36) corroborent celles obtenues avec le MEB, à savoir la variation du rapport Ca/Si entre la zone 1 et la zone 3. Le centre du grain ne contient presque que du silicium tandis que dans la zone 3 la composition chimique ($Ca_{1,76}Si_{1,00}$ $K_{0,03}Na_{0,17}O_{3,61}$) correspond, comme observée au MEB, à celle de la bélite. La composition ne correspond pas parfaitement à celle observée au MEB à cause de légères erreurs inhérentes au protocole d'analyse (différents instruments d'analyse, changement de la zone d'analyse entre le MEB et le MET, etc.). Entre ces zones, la zone 2 contient un peu de calcium (Ca/Si ≈0,22) mais sa teneur varie (entre 3,7 et 16,8 %at) en fonction du point d'analyse (

Figure 114). Les valeurs les plus élevées ont été mesurées sur les « inclusions » (points 1 et 2) tandis que les valeurs les plus faibles l'ont été dans la matrice (point 3).

Tableau 36. Analyse chimique (EDS) sur les zones 1, 2 et 3 de la lame mince prélevée sur le grain de quartz (échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C) (%atomique)

		O	Na	Si	Cl	K	Ca
Zone 1 (3 points d'analyse)	Moyenne	57,83	1,90	40,14	-	0,06	0,04
	Écart type	0,80	0,50	0,39	-	0,02	0,01
Zone 2 (7 points d'analyse)	Moyenne	54,62	4,31	30,68	0,32	0,86	9,20
	Écart type	2,55	2,35	6,52	0,66	0,46	4,73
Zone 3 (3 points d'analyse)	Moyenne	49,79	2,37	13,80	-	0,42	24,26
	Écart type	7,69	0,82	1,38	-	0,21	2,07



	% atomique					
	O	Na	Si	Cl	K	Ca
Point 1	48,71	1,81	27,74	0,20	0,90	20,63
Point 2	50,79	5,64	19,08	1,26	1,09	22,15
Point 3	57,32	1,90	37,32	0,04	0,49	2,92

Figure 114. Analyse de la zone 2 de la lame mince du quartz (échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C) avec un cliché de diffraction obtenu sur le point 1

Les « inclusions » sont cristallisées (cliché de diffraction) et leur composition chimique ($Ca_{0,91}Si_{1.00}K_{0,04}Na_{0,16}O_{2,13}$) correspond à celle de la wollastonite (CS).

À partir de ces observations, on peut conclure que la réaction du quartz avec la chaux libre dans un cru cimentier chauffé à 1200°C donne lieu à la formation de bélite comme produit principal. Cette formation s'accompagne de la formation d'une phase intermédiaire (wollastonite) qui apparaît dans une phase liquide amorphe « disloquant » les grains de quartz.

Ce processus a déjà été décrit dans la littérature [36] dans un article traitant de la formation de clusters de bélite dans un clinker Portland à partir de grains de quartz.

Par exemple, Weisweiler *et al.* [138] ont observé, par des techniques de microscopie optique et électronique, la formation de bélite par combinaison d'oxyde de calcium et d'oxyde de silicium entre 1000 et 1250 °C. Au-delà de cette température la wollastonite est observée en tant qu'une couche intermédiaire composée d'« inclusions » qui croissent dans une solution liquide de composition ($CaSi_2O_5$) (Figure 115).

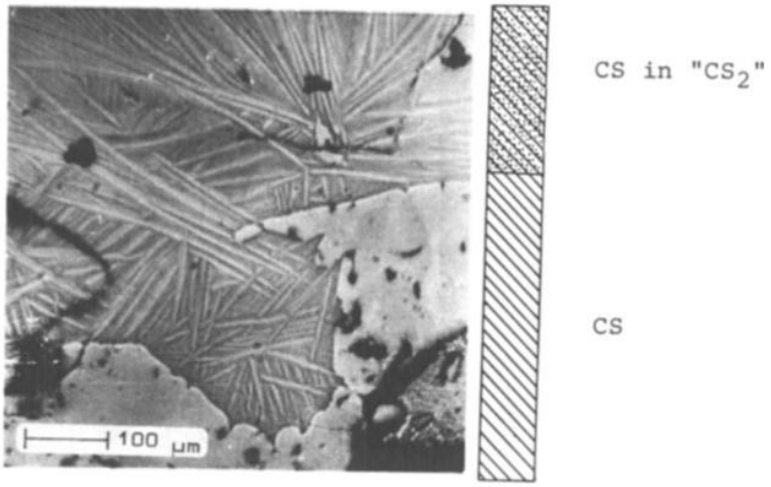


Figure 115. Micrographie optique de cristaux de wollastonite en forme d'aiguilles dans une phase liquide [138]

Ce mécanisme réactionnel est schématisé Figure 116.

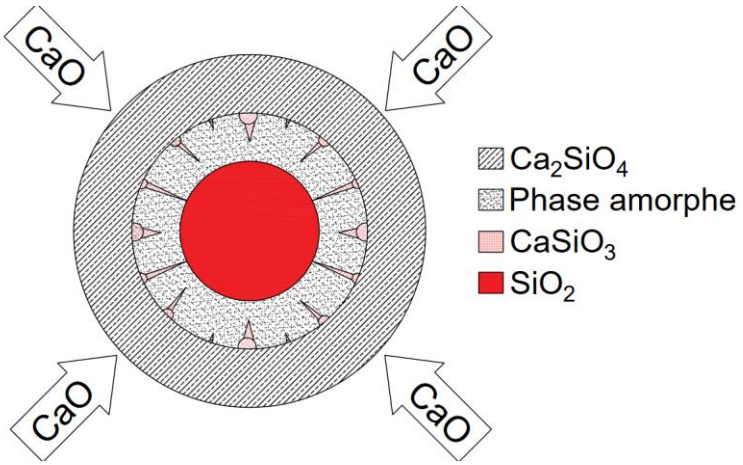


Figure 116. Schéma de principe décrivant les mécanismes réactionnels d'un grain de quartz dans le cru cimentier à 1200 °C

1.2.2 Réactivité des feldspaths potassiques

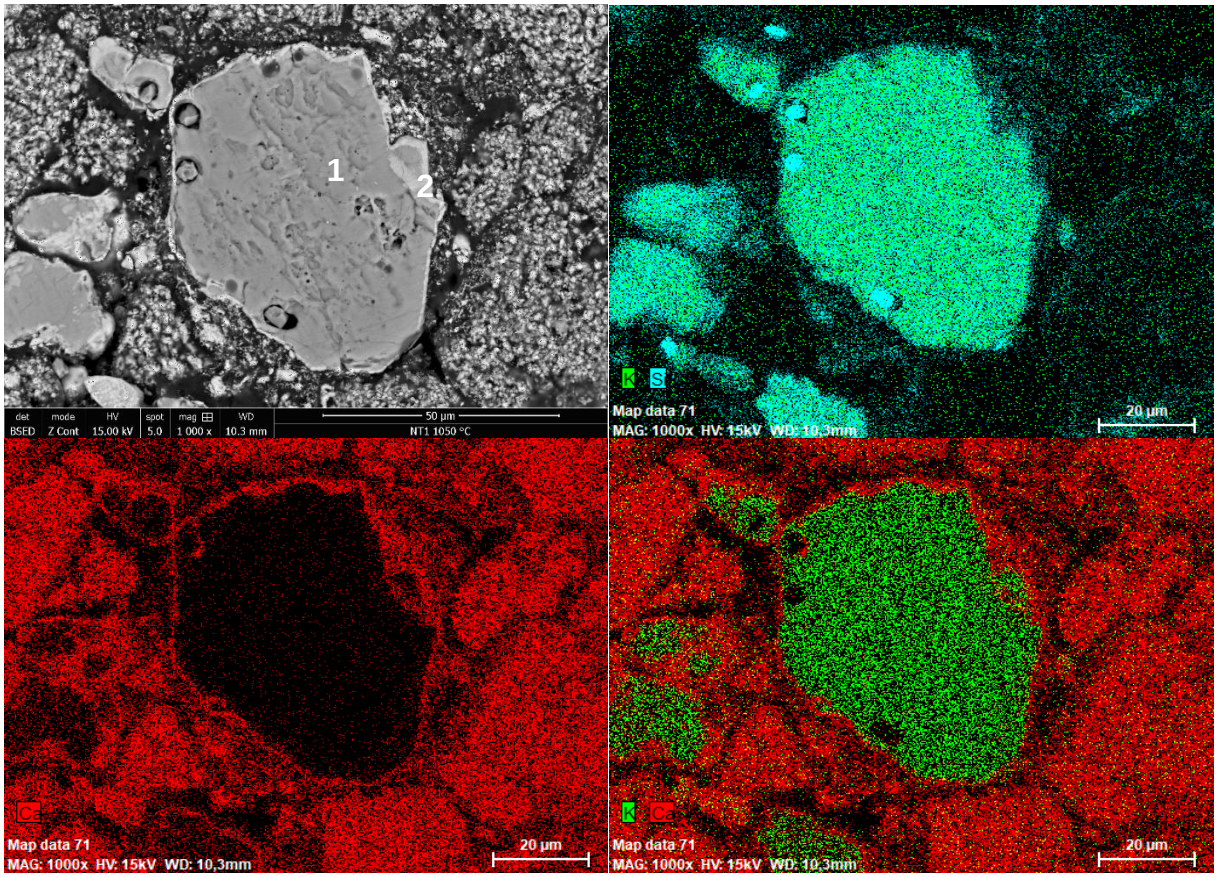
Les DCD peuvent aussi contenir des taux importants de feldspaths (cas de l'échantillon GM1-N). A des taux d'incorporation d'environ 15% de DCD dans le cru, ces minéraux atteignent des quantités significatives (≈2% dans la fraction >40µm), comme démontré en section 3 du Chapitre III. Comme pour le quartz, les mécanismes réactionnels des feldspaths potassiques ont été étudiés par microscopie électronique. L'étude a été réalisée à deux températures différentes (1050 et 1200 °C).

- *Cru GM1-N chauffé à 1050 °C*

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée sur le cru GM1-N chauffé à 1050 °C. On observe clairement des particules contenant du silicium, de l'aluminium et du potassium. La particule Figure 117 présente, comme précédemment pour le quartz, une bordure ayant commencé à réagir avec le calcium environnant.

L'analyse chimique au niveau des points 1 et 2 (Tableau 37), montre bien la présence :

- d'un grain de feldspath potassique (rapport Si/K et Si/Al d'environ 3) (point 1) ;
- d'une phase de bordure ayant un rapport Ca/Si de 1 contenant aussi de l'aluminium (Al) et des traces d'alcalins (point 2).



1050 °C

Figure 117. Micrographie d'une particule de feldspaths dans l'échantillon GM1-N à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une cartographie pour les éléments (Ca, Si et K) à 1050 °C

Tableau 37. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 du grain de feldspath (échantillon GM1-N à 1050 °C) (en %atomique)

	Ca	Si	Al	K	Na	O
Point 1	0,0	22,9	8,1	6,7	0,7	61,6
Point 2	17,1	16,3	4,7	1,7	1,8	58,4

Une analyse plus localisée au point 2 (Figure 118Figure 119), avec un grossissement plus poussé, confirme la présence de deux zones distinctes, notamment en termes de proportion de calcium. La couche extérieure (point 3) contient bien plus de calcium associé à du silicium et de l'aluminium que le point 2. Cependant, le potassium du feldspath ne se diffuse pas dans la zone périphérique et semble « s'arrêter » au niveau de la « frontière » formée entre les points 2 et 3.

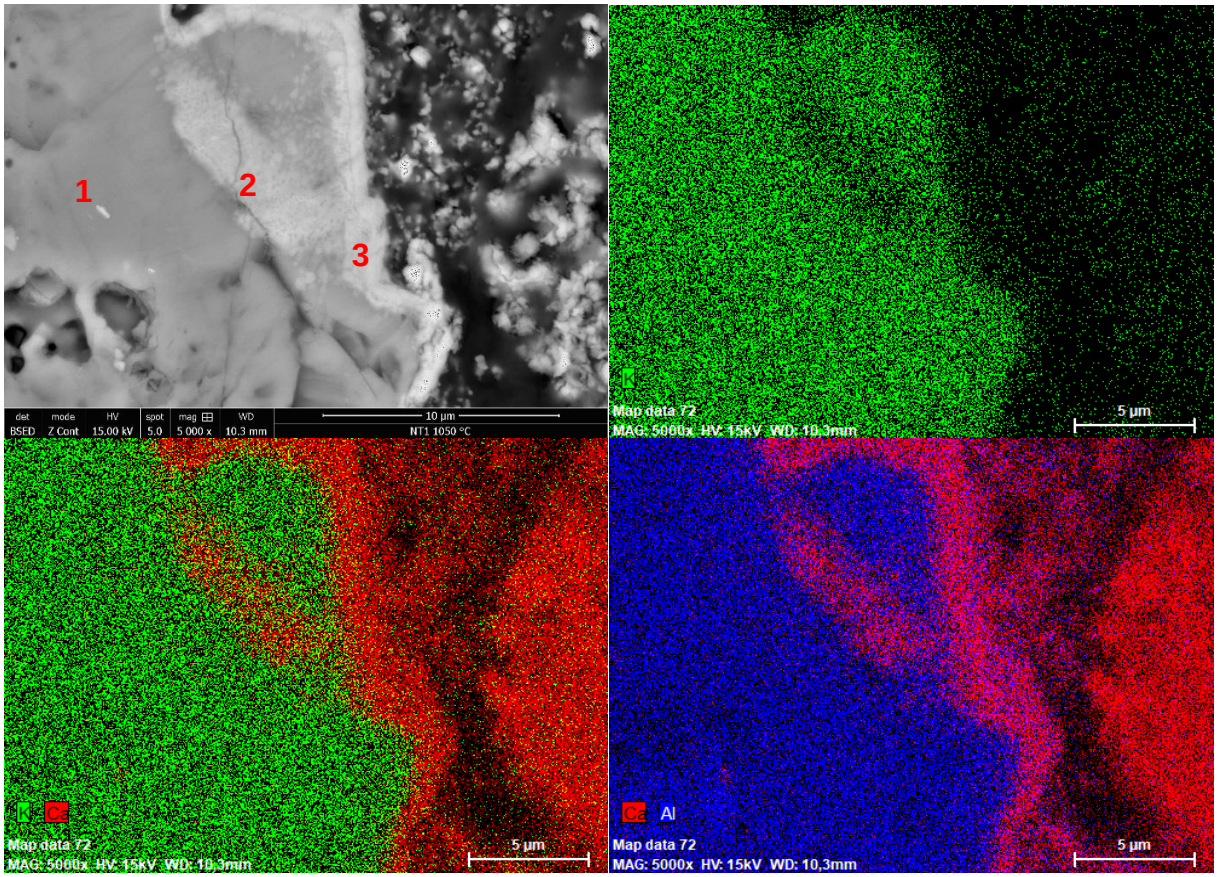


Figure 118. Micrographie au point 2 du feldspath dans l'échantillon GM1-N à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec analyse EDS pour les éléments (Ca, Al, et K)

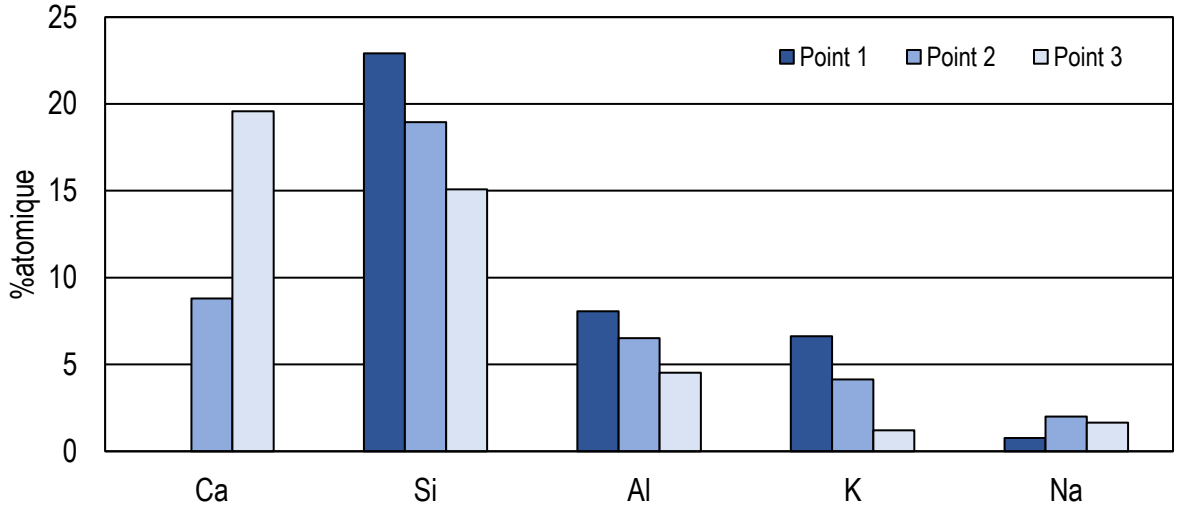


Figure 119. Composition chimique par analyse EDS entre les points 1, 2 et 3 au niveau de la zone correspondant à la zone 2 (surface) du grain de feldspath (échantillon GM1-N à 1050 °C) (en %atomique)

Les rapports Si/ (Al, Ca, K) (Tableau 38) illustrent également l'évolution de la composition chimique. Pour la première zone (centre du grain, point 1), les ratios correspondent à

ceux d'un feldspath potassique et pour la partie en périphérie (point 3), ces ratios pourraient correspondre à divers minéraux ou mélanges de phases (CS, C_2AS, etc.).

Tableau 38. Rapports atomiques du silicium sur les autres éléments majeurs au niveau des points 1, 2 et 3 de la zone correspondante au point 2 du grain de feldspath (échantillon GM1-N à 1050 °C)

	Si/Ca	Si/Al	Si/K
Point 1 (centre du grain)	-	2,8	3,6
Point 2	2,2	2,9	7,5
Point 3 (périphérie du grain)	0,8	3,3	95,9

La microscopie électronique en transmission sur une lame mince prélevée sur ce grain (Figure 120) permet une analyse encore plus précise. Le protocole de prélèvement a été le même que celui utilisé précédemment. On notera cependant que la lame présente des dégradations et des parties manquantes dues à la chaux libre qui entoure le grain de feldspath et à son arrachement lors de l'amincissement de la lame.

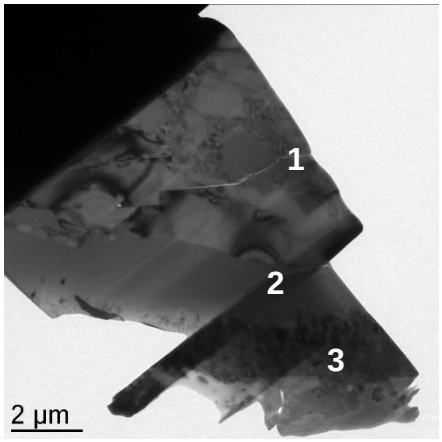
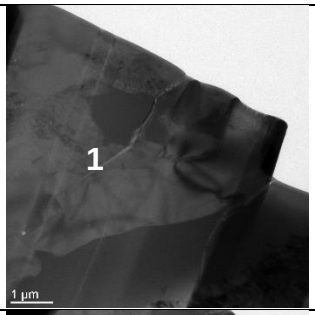
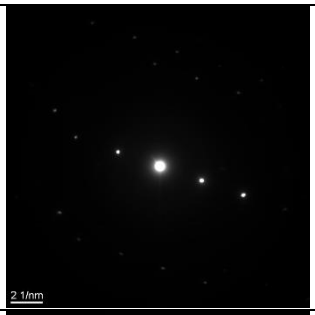
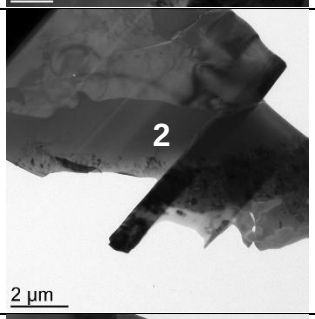
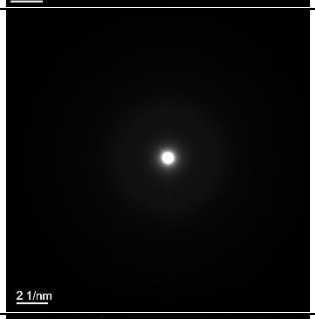
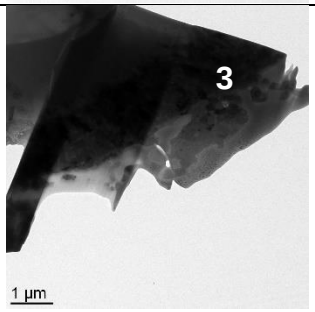
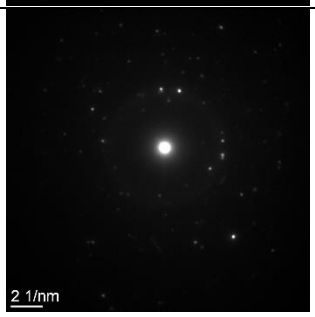


Figure 120. Observation de la zone de prélèvement de la lame mince sur le grain de feldspath présent dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1050 °C

Tableau 39. Récapitulatif de l'analyse au microscope électronique à transmission (MET) sur une lame du grain de feldspath (échantillon GM1-N chauffé à 1050 °C)

Zones		Diffraction	Composition chimique moyenne (%atomique)		
				Moyenne	Écart type
Zone 1 (6 points d' analyses)				O	54,8	2,1
				Na	0,4	0,6
				Al	10,5	0,8
				Si	25,7	1,4
				K	8,3	0,5
				Ca	0,2	0,2
Zone 2 (4 points d' analyses)					Moyenne	Écart type
				O	54,0	0,7
				Na	1,3	0,9
				Al	10,5	0,2
				Si	23,9	1,4
				K	7,5	0,3
				Ca	2,5	0,8
Zone 3 (4 points d' analyses)					Moyenne	Écart type
				O	43,5	4,3
				Na	0,9	0,9
				Al	5,3	0,6
				Si	14,4	2,4
				K	1,5	0,5
				Ca	33,1	2,0

Les résultats de l'analyse montrent la présence de 3 zones différentes, de contrastes différents. Elles sont présentées Tableau 39 avec leur cliché de diffraction et la composition chimique moyenne obtenue sur plusieurs points.

L'analyse chimique et le cliché de diffraction sur la zone 1 confirment la présence d'un noyau correspondant à un grain de feldspath n'ayant pas encore complètement réagi (Si/Al de 2,5 et Si/K de 3,1).

A la bordure du noyau de feldspath, une deuxième zone (≈1-2µm) de transition est détectée. Comparée à celle du noyau du grain, sa composition chimique ($Ca_{0,32}Al_{1,31}K_{0,94}Na_{0,16}Si_3O_7$) et les rapports Si/Al et Si/K varient peu (2,3 et 3,2 respectivement). Cependant, du calcium est détecté (Si/Ca de 9,4) et le cliché de diffraction obtenu montre que cette partie du grain est amorphe.

La troisième zone est composée majoritairement de calcium et de silicium avec des traces d'aluminium. La formule chimique moyenne dans cette partie de l'échantillon est

la suivante : $Ca_{2,30}Al_{0,37}K_{0,10}Na_{0,06}Si_{1.00}O_3$. Le rapport Si/Al de 2,7 correspond à celui des zones 1 et 2, tandis que le rapport Si/K est très élevé (9,5). Le cliché de diffraction montre la présence d'un mélange de petits cristaux diffractant dans différents sens (mélange polycristallin). Étant donné la composition chimique de cette zone, il s'agit alors probablement de petits cristaux de silicates qui se forment dans une solution interstitielle, comme le montre la Figure 121.

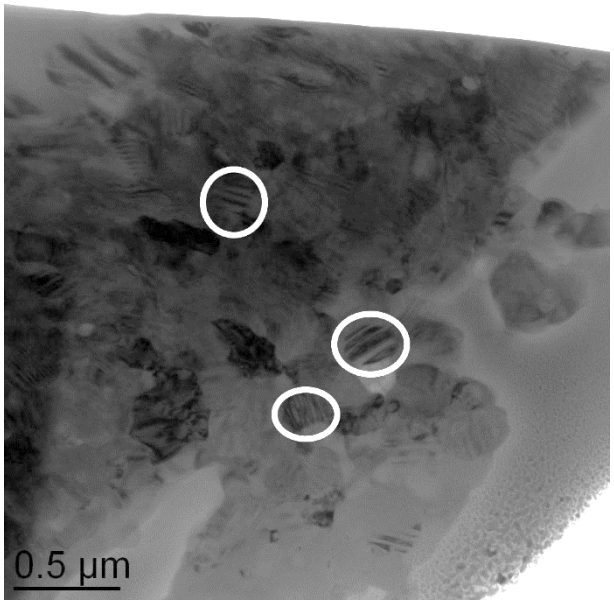


Figure 121. Micrographie au microscope électronique à transmission sur le grain de feldspaths de l'échantillon GM1-N chauffé à 1050 °C, montrant des petits cristaux dans la zone 3

En résumé, les observations microscopiques sur un grain de feldspath ayant réagi avec l'oxyde de calcium à 1050 °C montrent la présence de plusieurs phases intermédiaires :

- le contact entre la chaux et le feldspath potassique donne lieu à la formation d'une première couche constituée d'une phase amorphe ayant la composition d'un K-feldspath, mais enrichie en calcium ;
- en bordure externe, des petits cristaux de bélite sont précipités dans une phase interstitielle.

Le suivi de la composition chimique, en partant du noyau jusqu'au bord externe, a montré l'existence d'un rapport Si/Al proche de 3 qui reste constant, d'un rapport Si/Ca qui baisse et d'un rapport Si/K qui augmente considérablement.

Ces évolutions peuvent être dues à la diffusion du calcium et à la « volatilisation » de K_2O lors de la décomposition du feldspath. Ces mécanismes sont schématisés Figure 122.

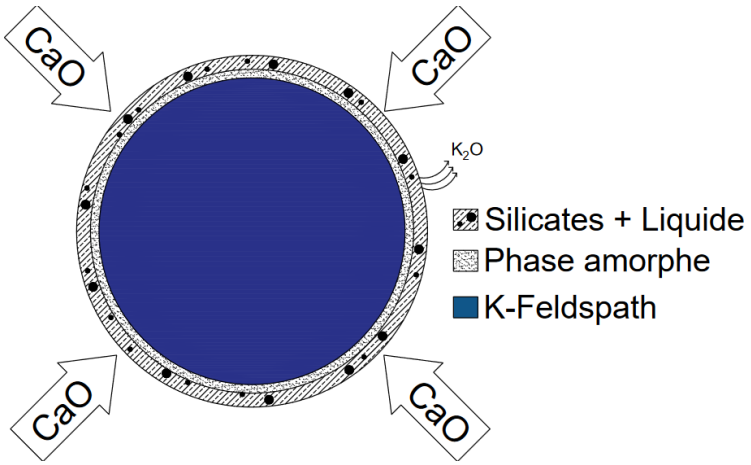


Figure 122. Schéma descriptif des mécanismes réactionnels d'un grain de feldspath dans le cru cimentier à 1050 °C

- *Cru GM1-N chauffé à 1200 °C*

Une analyse par microscopie électronique à balayage a également été effectuée sur le cru GM1-N chauffé à 1200 °C (Figure 123). L'objectif est alors d'observer le devenir des particules de feldspaths à une température plus élevée.

Aucun grain ayant la composition chimique exacte d'un feldspath n'a pu être trouvé, ce qui est finalement logique puisque la décomposition des K-feldspaths survient vers 1150 °C (section 1.3.2, du Chapitre I), même en absence de chaux. Cette décomposition donne lieu à la formation d'aluminosilicates alcalins et de silice.

La Figure 123 montre l'un de ces « anciens » grains et le Tableau 40 présente l'analyse chimique correspondante. Trois zones distinctes apparaissent : le centre (point 1) contenant majoritairement de l'aluminium et du silicium et deux couches « externes » (points 2 et 3) contenant du calcium et du potassium.

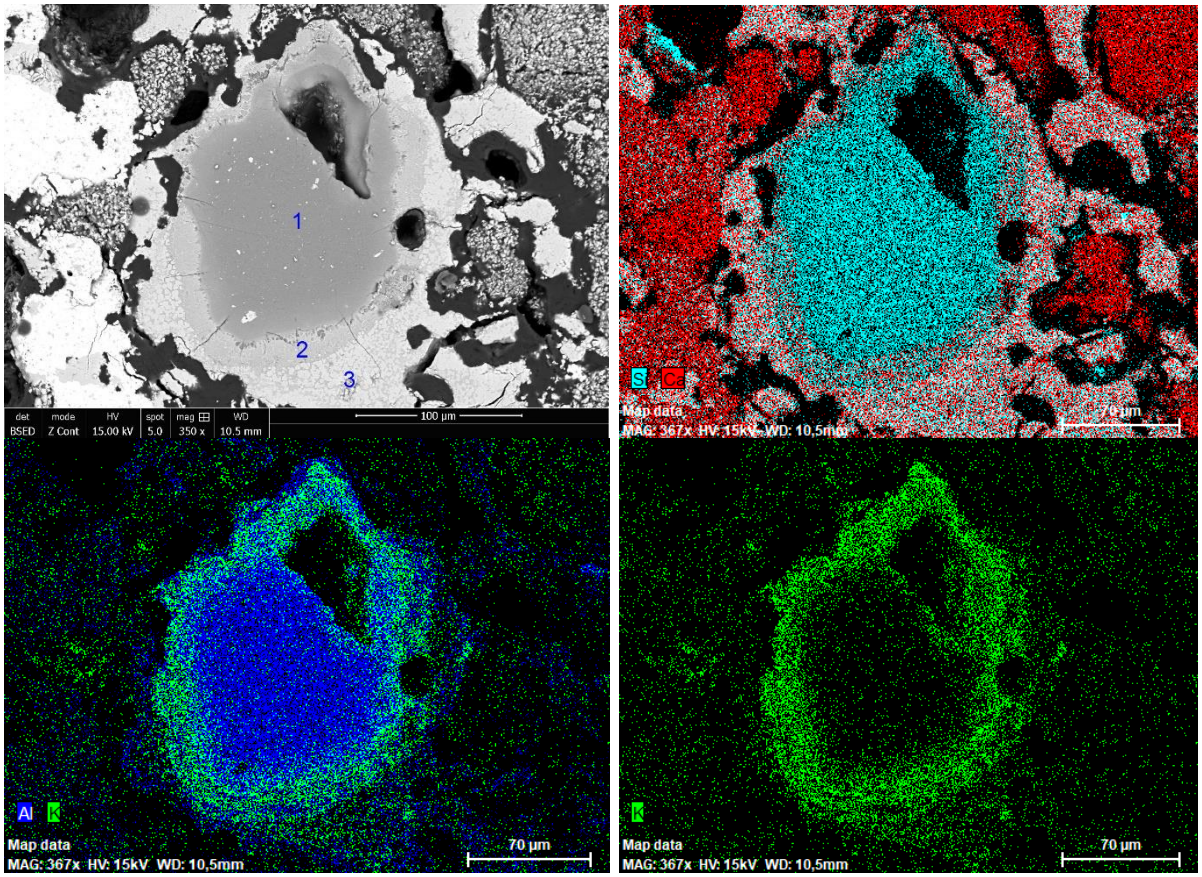


Figure 123. Micrographie d'une particule d'aluminosilicates dans l'échantillon GM1-N à 1200 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments (Si, Al, K et Ca)

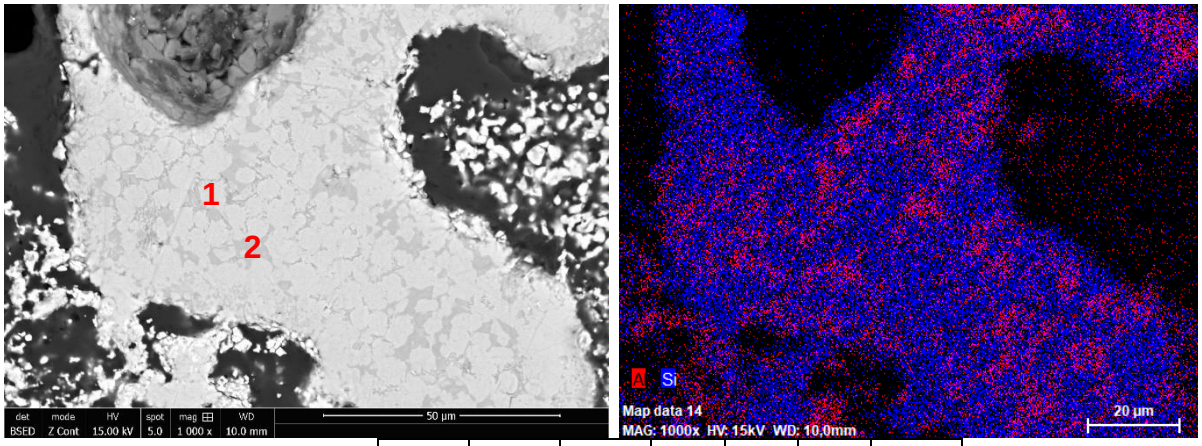
Tableau 40. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1, 2 et 3 du grain d'aluminosilicate (échantillon GM1-N à 1200 °C) (en %atomique)

	Ca	Si	Al	K	Na	Mg	Ti	Fe	O
Point 1	0,6	14,8	19,4	2,1	0,6	0,4	0,4	-	61,8
Point 2	9,7	11,2	10,9	7,6	2,8	0,9	0,1	0,7	56,0
Point 3	12,8	11,3	8,9	5,7	3,0	0,7	0,1	1,4	56,1

Au centre, la formule chimique du grain est $Al_{1,31}K_{0,14}Si_{1,00}O_4$, ce qui correspond à un rapport Si/Al de 0,8 bien plus faible que celui du feldspath d'origine (Si/Al=3). Cette zone résulte donc très probablement de la décomposition à haute température d'un grain de K-feldspath, qui n'a pas (encore) entièrement réagi avec le calcium (Ca<1%).

La couche intermédiaire contient du calcium et du potassium avec des rapports Si/Ca de 1,2, Si/K de 1,5 et Si/Al de 1. Cette couche pourrait résulter d'une réaction incomplète entre l'oxyde de calcium et le produit de décomposition d'un feldspath potassique (CaO-($KAlSiO_4$)).

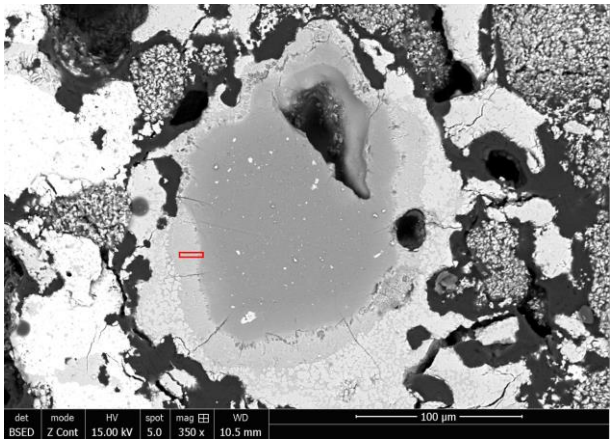
La teneur en calcium augmente encore dans la couche externe (rapport Si/Ca de 0,9) tandis que les rapports Si/Al et Si/K restent assez constants (1,3 et 2,0 respectivement). Une analyse faite sur une autre zone (Figure 124) montre la présente de grains contenant majoritairement du silicium et du calcium dans une solution interstitielle contenant du calcium et de l'aluminium. Les analyses chimiques réalisées sur les points 1 et 2 indiquent que le rapport Ca/Si est de 2,1 aux deux endroits, tandis que le rapport Ca/Al passe de 70 à 1,5 entre le point 1 et le point 2. Cela traduit très probablement la présence de cristaux de bélite au point 2, formés dans une matrice composée d'aluminate, ce qui corrobore les conclusions précédemment données, notamment concernant la formation tardive de la gehlénite dans le cas de l'échantillon GM1-N, due à la réaction tardive des feldspaths.



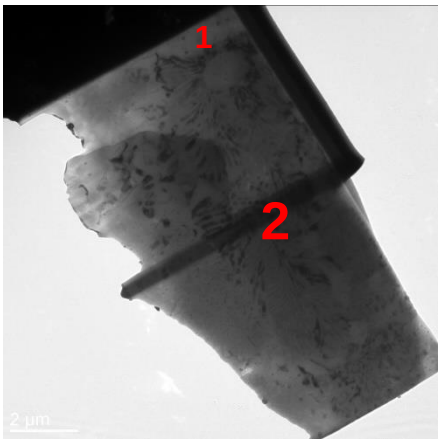
	Ca	Si	Al	K	Na	Mg	O
Point 1	27,9	13,1	0,4	0,5	0,4	1,2	56,4
Point 2	19,2	9,2	12,2	0,3	0,4	1,1	57,5

Figure 124. Résultats de l'analyse microscopique d'une zone riche en silicium et en aluminium dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C

Comme pour les investigations précédentes, une lame mince a été prélevée sur ce grain en vue d'une analyse au MET (Figure 125). Cependant, comme l'épaisseur des zones est importante au regard de la taille de la lame, celle-ci n'a pu concerner que la zone 2 (couche intermédiaire du grain) et une partie minime de la zone 1 (noyau du grain). Une analyse chimique a aussi été effectuée sur ces deux zones (Tableau 41).



Zone de prélèvement de la lame mince observée au MEB



Aspect de la lame mince après prélèvement, observée au MET

Figure 125. Observation de la zone de prélèvement de la lame mince sur un grain d'aluminosilicate présent dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C

Tableau 41. Composition chimique moyenne par analyse EDS au niveau des zones 1 et 2 de la lame mince prélevée sur un grain d'aluminosilicate (échantillon GM1-N à 1200 °C) (en %atomique)

	Zone 1 (3 points d'analyses)		Zone 2 (10 points d'analyses)	
	Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type
Ca	0,5	0,3	9,8	3,1
Si	17,8	1,0	15,4	1,5
Al	19,5	1,5	12,0	1,6
K	4,3	1,6	5,1	3,0
Na	2,4	0,3	2,3	0,9
Fe	0,4	0,1	0,8	0,2
O	55,2	1,1	54,7	2,5

Comme observé au MEB, la zone 1 est composée majoritairement de silicium et d'aluminium donnant la formule chimique $Si_{1.00}Al_{1,10}K_{0,24}O_3$ (rapport Si/Al = 0,9), ce qui correspond à la composition du centre du grain observé précédemment. Le cliché de diffraction obtenu sur cette zone montre la présence d'un mélange de cristaux et d'une phase vitreuse (Figure 126). Cela peut être dû à la décomposition du feldspath qui, comme présenté au Chapitre I, peut entraîner la formation d'une phase liquide.

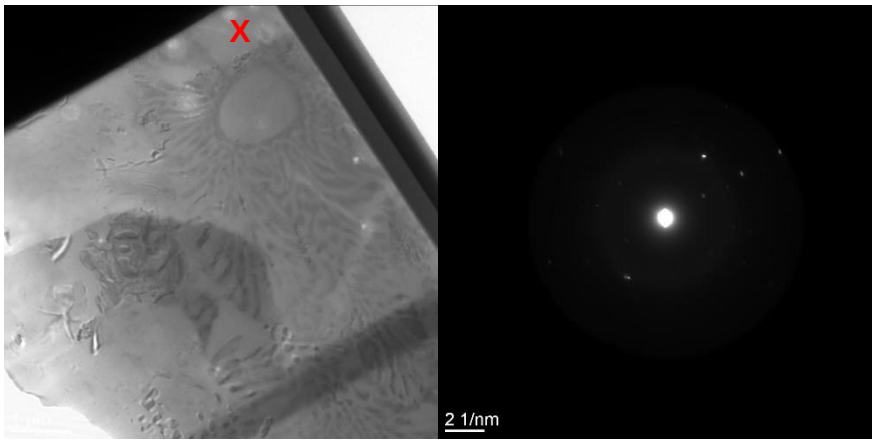


Figure 126. Cliché de diffraction obtenu sur la zone 1 (point X) de la lame mince (aluminosilicate - GM1-N à 1200 °C)

La zone 2 est, quant à elle, riche en calcium et en potassium, comparativement à la zone 1. Le même rapport Si/Al de 0,9 est retrouvé, tandis que les rapports Si/Ca et Si/K ont baissé (1,6 et 3,0 respectivement). Cette composition présente des similitudes avec celle de la zone 2 observée sur le grain de feldspath chauffé à 1050 °C, notamment pour les rapports Si/Al et Si/K. La zone caractérisée peut alors correspondre à un état plus avancé de la réaction du grain de feldspath avec la chaux libre. Cependant, un grossissement sur cette zone montre la présence de petits cristaux qui précipitent dans une solution interstitielle (Figure 127). La composition chimique de ces derniers n'a pu être déterminée et le cliché de diffraction sur cette zone montre la présence d'une phase amorphe.

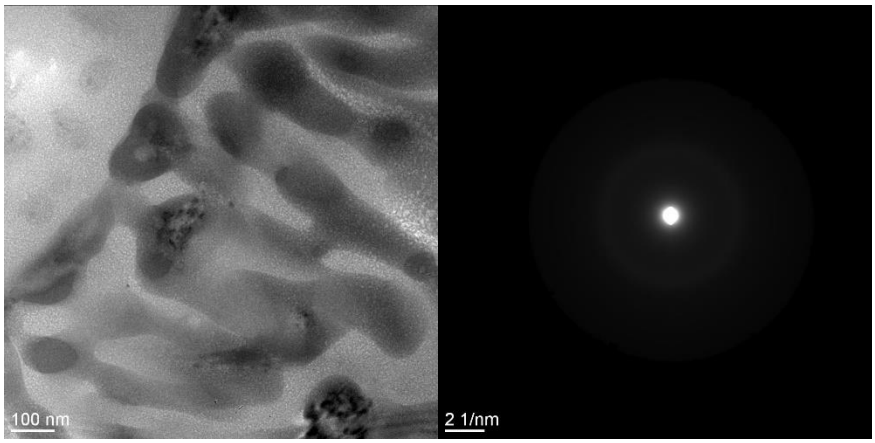


Figure 127. Grossissement sur la zone 2 de l'aluminosilicate (GM1-N 1200 °C) et son cliché de diffraction

En conclusion, ces observations microscopiques montrent la présence d'une phase intermédiaire non cristallisée de plusieurs micromètres autour d'un grain résultant très probablement de la décomposition d'un feldspath potassique. Cette phase présente des similitudes avec celle observée précédemment (grain de feldspath à 1050 °C). Il s'agit

d'une phase dont la composition chimique correspond à un mélange de K-feldspath et de calcium provenant a priori de la diffusion de la chaux dans le grain. Comparée à celle de l'échantillon à 1050 °C, la teneur en calcium est un peu plus élevée. Cette phase contient aussi des petits cristaux qui ont précipité dans une solution interstitielle amorphe.

Les analyses au MEB autour de cette phase intermédiaire ont également montré la formation de bélite dans une solution interstitielle composée d'aluminate ou/et de gehlénite. Cela correspond approximativement à ce qui a été observé à 1050 °C avec, toutefois, des cristaux de bélite de taille plus importante. Ces mécanismes sont schématisés Figure 128.

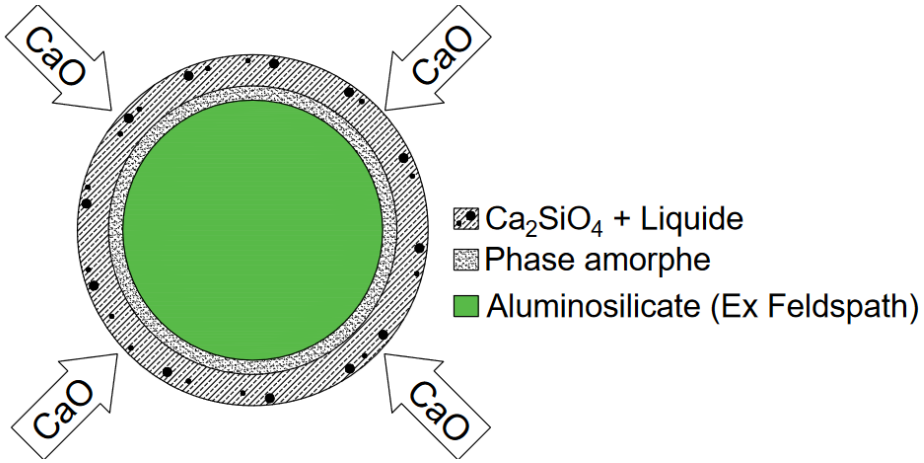


Figure 128. Schéma descriptif des mécanismes réactionnels d'un grain de feldspath décomposé dans le cru cimentier à 1200 °C

1.2.3 Cas des aluminosilicates dans les céramiques de construction

Dans cette section, une étude microscopique est effectuée sur le cru incorporant des DCD céramiques chauffé à 1050 °C (Figure 129 et Tableau 42). Les particules d'aluminosilicates observées ont les mêmes caractéristiques que celles présentes dans le résidu insoluble du carrelage dans l'acide chlorhydrique. On distingue des grains contenant uniquement du silicium, d'autres contenant uniquement de l'aluminium, et une phase « interstitielle » les entourant et contenant ces deux éléments (Si et Al dans le grain). À la surface des grains d'aluminosilicates, la réaction avec le calcium (Si/Ca = 1,2) forme une fine couche (point 1).

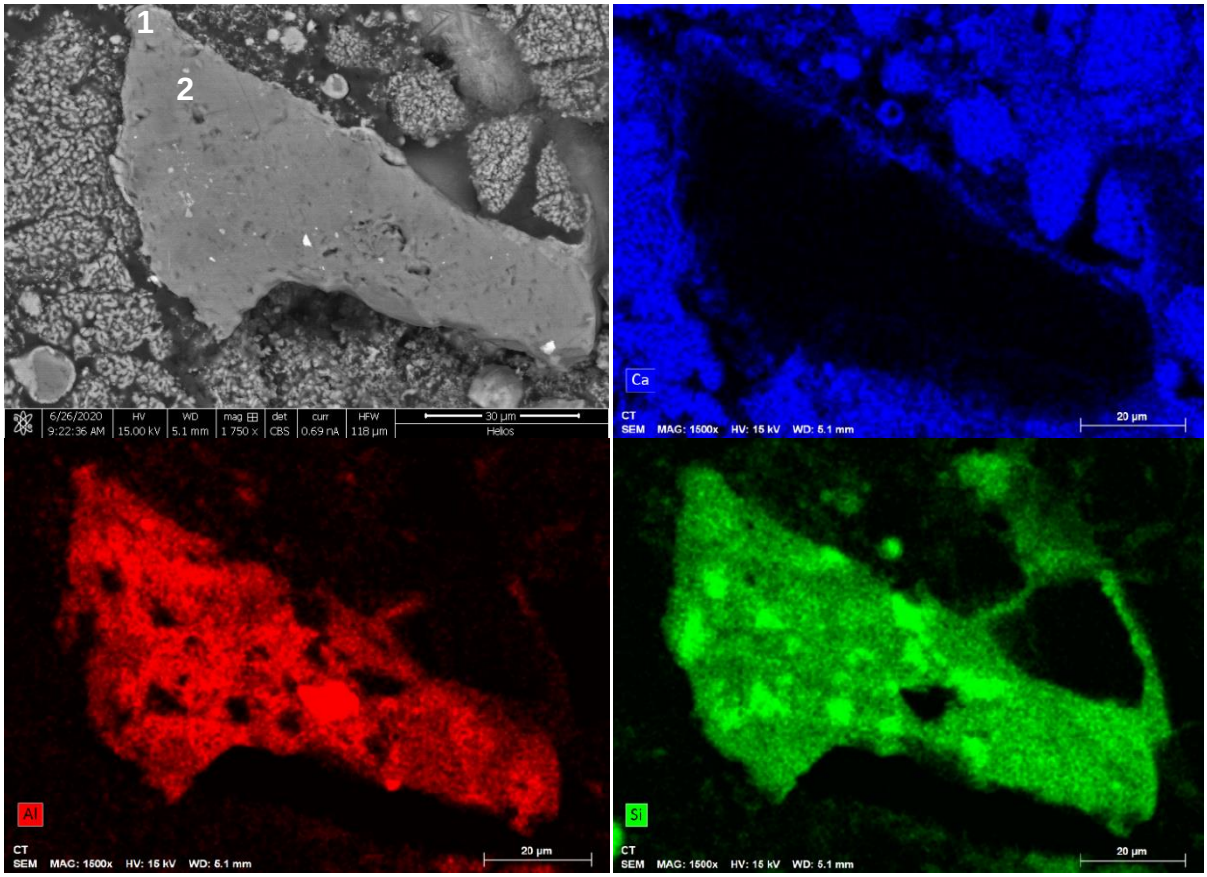


Figure 129. Micrographie d'une particule d'aluminosilicate dans l'échantillon CT à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments Al, Si et Ca

Tableau 42. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 du grain d'aluminosilicate (échantillon CT à 1050 °C) (en %atomique)

	Ca	Si	Al	K	Na	Fe	Ti	Mg	O
Point 1	18,1	22,5	5,1	1,2	1,5	0,2	0,4	0,2	50,9
Point 2	0,4	27,9	14,5	4,0	1,3	0,2	0,4	0,1	51,5

Une autre analyse MEB sur la couche séparant le grain d'aluminosilicate et la chaux libre (point 1, Figure 130) montre bien la présence d'une phase formée par la diffusion du calcium dans le grain de céramique. L'analyse chimique sur cette zone montre aussi la présence d'autres éléments (K, Fe, Na, etc.) (Tableau 43).

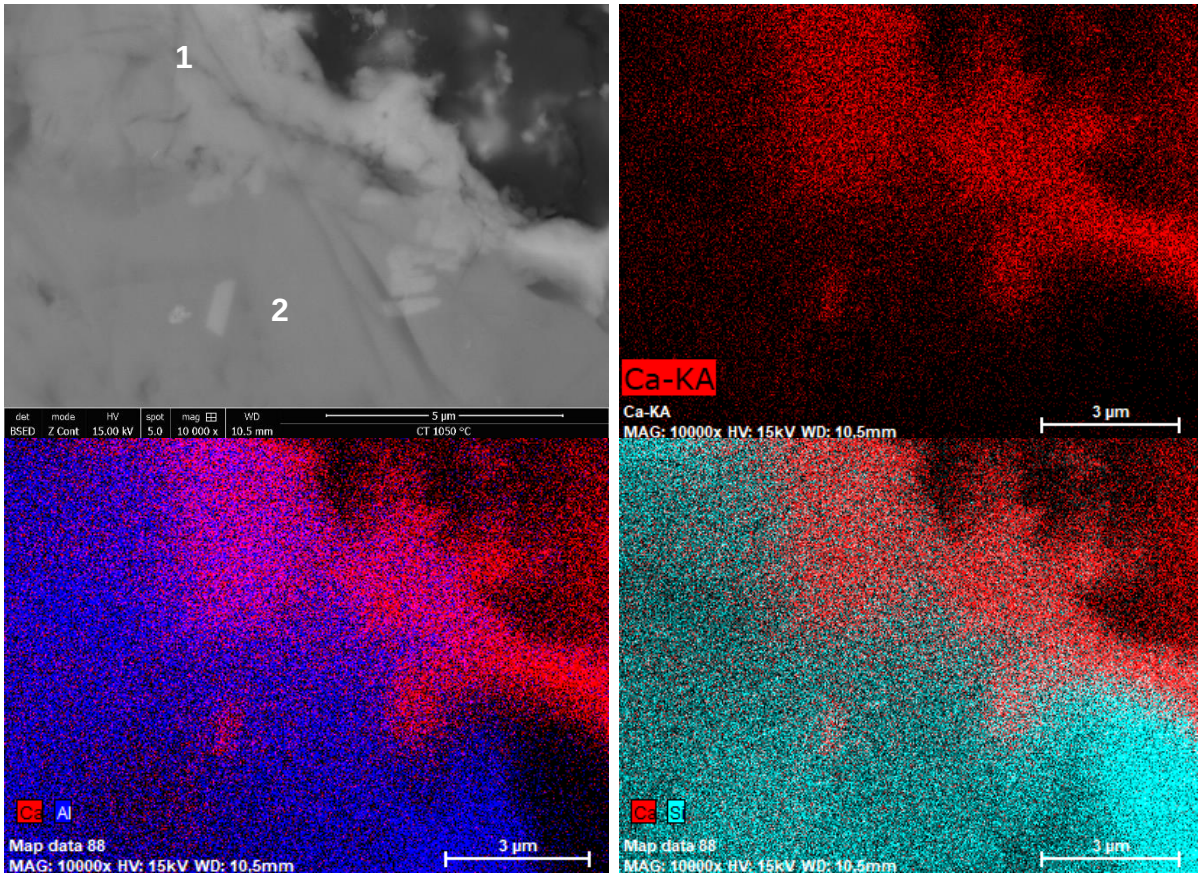


Figure 130. Micrographie de la zone au point 1 de l'aluminosilicate dans l'échantillon CT à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments Ca, Al et Si

Tableau 43. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 situés dans la zone 1 du grain d'aluminosilicate (échantillon GM1-N à 1050 °C) (en %atomique)

	Ca	Si	Al	K	Na	Fe	Mg	P	O
Point 1	16,11	12,14	8,98	0,17	2,39	0,52	1,01	0,50	58,18
Point 2	3,67	20,05	8,05	3,77	3,16	0,41	0,48	-	60,41

Une analyse au MET a été réalisée sur une lame mince prélevée dans la couche intermédiaire (Figure 131). La lame récupérée contient trois zones différentes. Une première zone (1) constituée d'un fragment de l'aluminosilicate (centre du grain), une deuxième zone (2) caractérisée par une inclusion en « bâtonnet » dans ce grain, et une troisième zone (3) située à la bordure du grain.

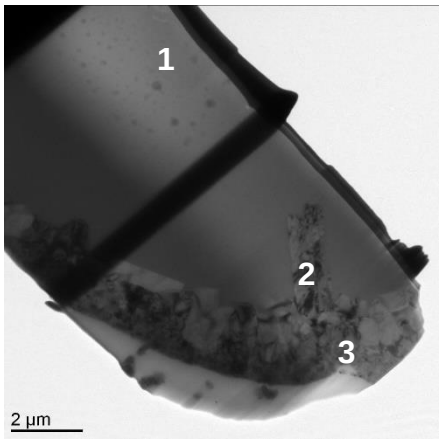
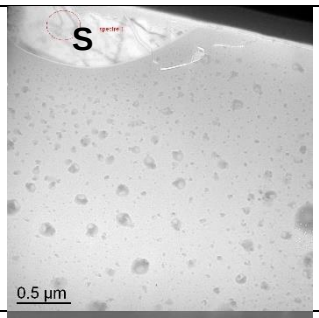
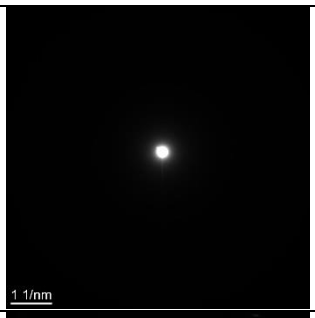
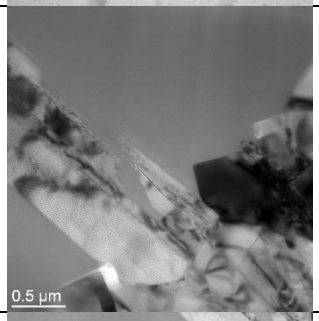
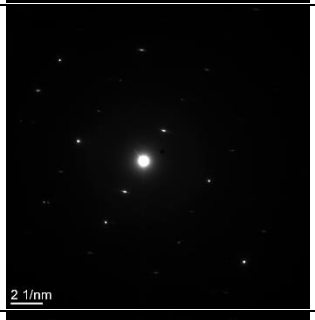
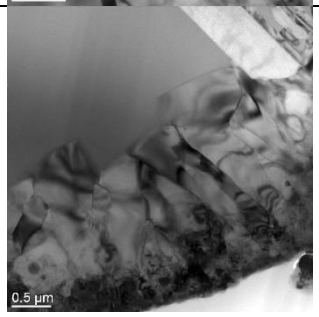
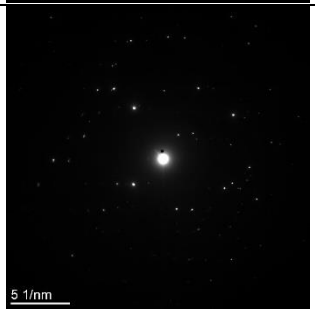


Figure 131. Lame mince prélevée sur le grain d'aluminosilicate présent dans l'échantillon CT chauffé à 1050 °C

Tableau 44. Récapitulatif de l'analyse au microscope électronique à transmission (MET) sur la lame du grain d'aluminosilicate (échantillon CT chauffé à 1050 °C)

Zone		Diffraction	Composition chimique moyenne (%atomique)		
				Moyenne	Écart type
Zone 1 (4 points d' analyse)			O	59,3	2,4
			Na	3,0	1,4
			Al	11,3	2,1
			Si	19,0	0,8
			K	2,5	1,1
			Ca	4,5	0,5
Zone 2 (5 points d' analyse)				Moyenne	Écart type
			O	55,7	2,0
			Na	2,1	0,8
			Al	12,4	3,6
			Si	15,7	1,6
			K	4,4	1,3
			Ca	8,8	5,0
Zone 3 (6 points d' analyse)				Moyenne	Écart type
			O	47,7	4,8
			Na	2,5	1,3
			Al	9,2	2,9
			Si	13,7	1,6
			K	1,0	0,5
			Ca	24,9	7,2

Les analyses chimiques ainsi que les clichés de diffraction de ces trois zones sont présentés Tableau 44.

L'analyse chimique de la zone 1 est comparable à celle obtenue au MEB. Elle confirme la nature aluminosilicate de la particule (Si/Al ≈ 1,7) avec, toutefois, la présence de 5% de calcium (Si/Ca = 4,2). Cela peut être dû à un début de diffusion de calcium vers le noyau du grain. Le cliché de diffraction obtenu sur cette zone montre qu'elle est amorphe.

Remarque *: la composition chimique moyenne de la zone 1 n'inclut pas le point S (Zone 1, Tableau 44). La composition chimique de ce point correspond à celle de la silice (seul le silicium a été détecté lors de l'analyse). Il s'agit, comme observé précédemment (section 3.2 du chapitre III), d'un grain de silice fritté avec les aluminosilicates lors du processus de fabrication de la céramique.*

Au niveau de la zone 2, le rapport Si/Ca baisse à 1,8 traduisant l'apport progressif par diffusion du calcium dans la couche. La composition chimique de cette phase est $Ca_{1,00}Si_{1,79}A_{1,41}K_{0,5}Na_{0,24}O_6$. Le cliché de diffraction obtenu sur cette zone montre la présence d'une phase cristallisée.

Enfin, la zone 3 ($Ca_{2,00}Si_{1,10}Al_{0,74}Na_{0,20}O_{3,83}$), contient plus de calcium au détriment des autres éléments (Al et Si). Le rapport Si/Ca passe ainsi à 0,5. Contrairement à ce qui a été observé au MEB, le rapport Si/Al est de 1,50 (au lieu de 1,87), et il reste relativement constant à tous les endroits du grain. Le cliché de diffraction sur cette zone montre la présence d'un mélange de petits cristaux pouvant être un mélange de cristaux de bélite et d'une phase interstitielle.

En conclusion, à 1050°C, les grains d'aluminosilicates dans les céramiques de construction de plusieurs dizaines de micromètres n'ont pas encore complètement réagi. La diffusion de la chaux libre reste limitée à la surface du grain et conduit à la formation de deux phases : une phase interstitielle avec de petits cristaux de bélite puis une phase Ca-Al-Si amorphe. Ces mécanismes réactionnels sont schématisés Figure 132.

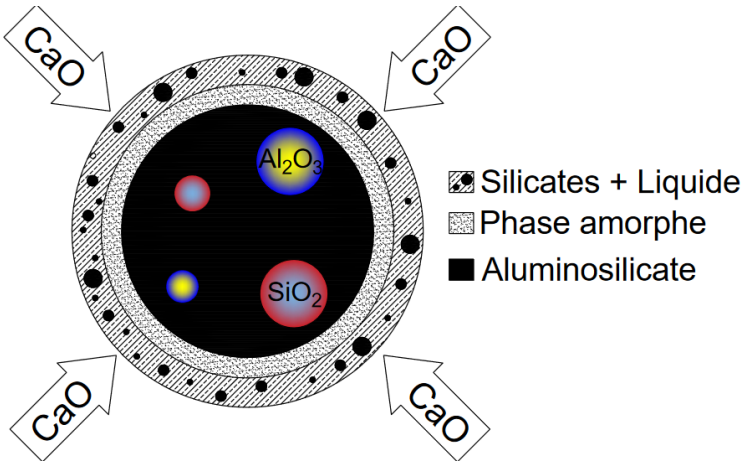


Figure 132. Schéma descriptif des mécanismes réactionnels d'un grain d'aluminosilicate dans un cru cimentier à 1050 °C

2 Synthèses des clinkers

Dans cette section, les résultats des cuissons des différents crus sont présentés en deux parties. La première partie s'intéresse à l'évolution minéralogique des crus lors du processus de clinkérisation. Dans la deuxième partie, la discussion est portée sur la qualité du produit final (composition minéralogique et réactivité hydraulique).

2.1 Aptitude à la cuisson

La synthèse des clinkers a été réalisée sur des crus incorporant une sélection de 8 DCD (les deux GBR, quatre GM et les déchets céramiques RB et CT), plus un mélange de référence. Les déchets GM2-T et GM2-N n'ont pas été étudiés à cause de leurs propriétés chimiques, minéralogiques et physiques similaires à celles des déchets GM1-T et GM1-N. Le cru incorporant le déchet de béton cellulaire (DS-T) n'a non plus pas été étudié en raison de son intérêt écologique limité et de la limitation de son taux d'incorporation (teneur en eau et teneur en soufre très élevées). La composition de ces crus a été donnée précédemment (Tableau 26, section 2.1 du Chapitre III).

Après leur préparation, les crus compactés en pastilles de 20 grammes ont été progressivement chauffés (10°C/min) à différentes températures (1200, 1300, 1400 et 1450 °C), en pratiquant à ces températures un palier de 20 minutes (ou de 120 minutes pour 1450°C), avant trempe à l'air. La Figure 133 illustre l'apparence d'une pastille de cru à température ambiante (avant cuisson) et après cuisson aux différentes températures. Les changements de taille et de coloration sont dus notamment aux conditions oxydantes auxquelles est soumise la pastille (haute température sous air), à la formation de la phase ferrite (C_4AF) et au frittage.

À la fin de chaque cuisson, un dosage de la chaux libre (CaO_l) a été systématiquement effectué sur les produits obtenus. Le résultat de ces dosages (moyenne de 2 mesures) est rapporté dans le Tableau 45.

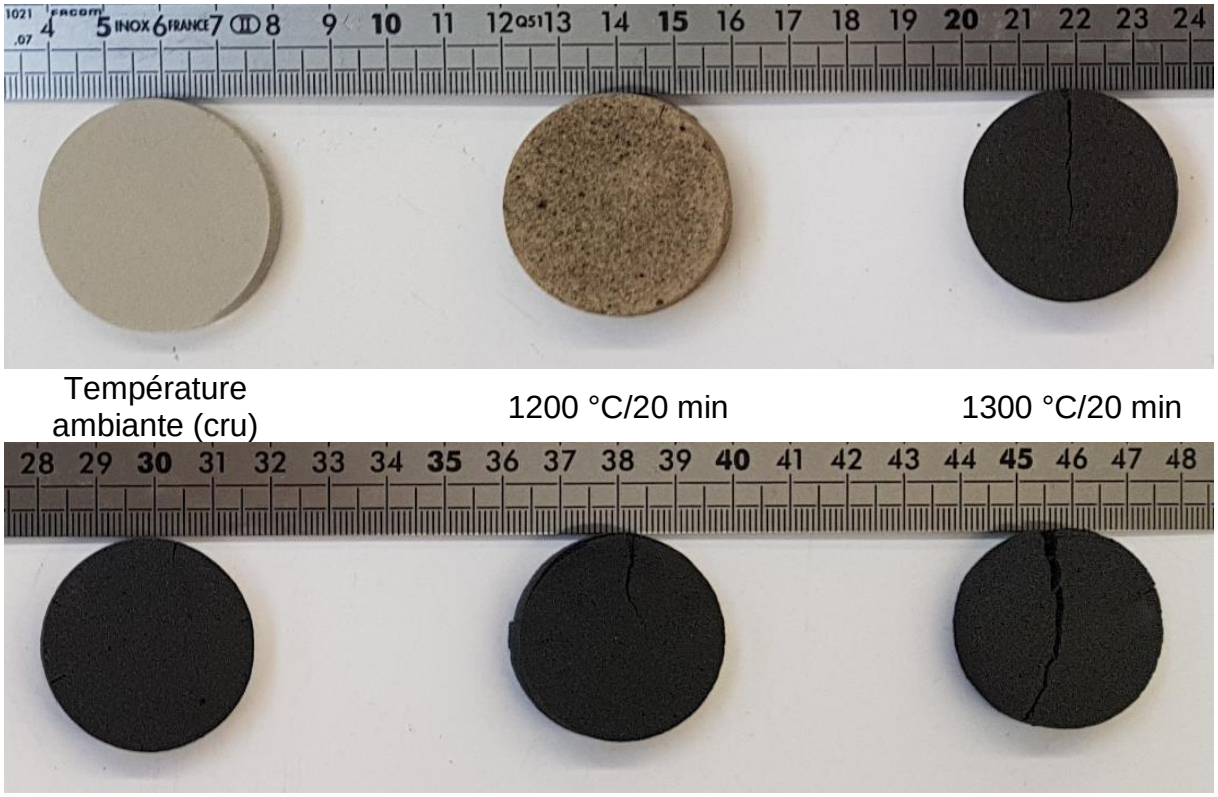


Figure 133. Illustration de l'évolution physique d'une pastille du cru après cuisson aux différentes températures

Tableau 45. Teneurs en chaux libre des crus cuits aux différentes températures

	Ref	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM3-T	GM-V	GM1-N	RB	CT
1200°C/20min	14,87	16,11	16,52	12,25	15,86	15,53	14,76	15,53	16,85
1300°C/20min	6,06	6,99	8,15	5,67	7,32	7,74	6,11	5,84	6,61
1400°C/20min	2,86	3,50	5,56	2,70	3,85	4,49	3,52	3,62	3,72
1450°C/20min	2,53	2,28	4,02	1,50	1,60	3,17	1,54	1,55	1,58
1450°C/120min	0,54	0,69	1,54	0,36	0,74	1,05	0,41	0,52	0,72

Le taux de chaux libre décroit logiquement entre 1200 °C et 1450 °C, puisque le calcium se combine progressivement avec le silicium et l'aluminium dans cette plage de températures. Pour les mélanges incorporant les DCD, ce taux est en moyenne de 15,43±1,44% à 1200 °C, 6,80±0,90% à 1300 °C, 3,87±0,84% à 1400 °C et 2,16±0,95% à 1450 °C. Cette teneur baisse encore plus après le palier de deux heures à 1450 °C pour atteindre une moyenne de 0,75±0,39%. Comparée au mélange de référence, la teneur en chaux libre des mélanges contenant les DCD est légèrement plus élevée, excepté pour le déchet GM1-T. Le mélange contenant ce matériau présente toujours la teneur en CaO_l la plus faible, allant de 12,3% à 1200 °C à 1,5% à 1450 °C. Les différences

restent toutefois peu significatives, ce qui permet d'affirmer que les teneurs en chaux libre sont finalement assez comparables entre les différents échantillons.

Tel qu'illustré Figure 134, les mélanges incorporant les GBR présentent les taux de chaux libre les plus élevés (16,3% à 1200 °C et 3,2% à 1450 °C) comparés aux mélanges incorporant les GM (14,6 à 1200 °C et 2,0% à 1450 °C) ou les céramiques (16,2% à 1200 °C et 1,6 à 1450 °C). Cependant, en considérant les barres d'erreurs, on constate qu'il n'est pas pertinent d'établir une corrélation fiable entre aptitude à la cuisson des crus cimentiers et type de matériaux recyclés qu'ils incorporent.

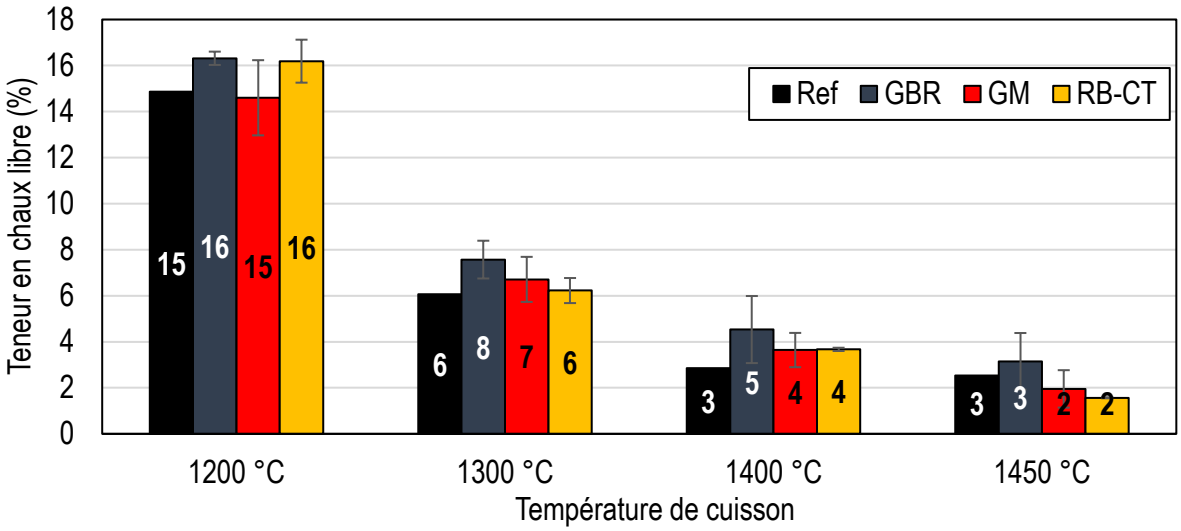


Figure 134. Moyenne des taux de chaux libre des mélanges à différentes températures en fonction des catégories des DCD incorporés

L'évolution de la teneur en chaux libre en fonction de la température de cuisson est aussi illustrée Figure 135. Comme expliqué précédemment, les différences de taux de chaux libre entre les différents mélanges sont bien visibles ici, mais elles restent faibles et suivent le même fuseau (entre Max et Min sur la figure). Cependant, les pentes entre 1200 et 1300 °C et entre 1300 et 1450 °C sont différentes. Elles indiquent que la réactivité de la chaux libre varie avec l'augmentation de la température. Entre 1200 et 1300 °C, elle est plutôt forte grâce à la présence de la phase liquide. Au-delà de 1300 °C la difficulté de la formation d'alite, à cause de la formation de clusters de bélite, ralentit le processus malgré la présence de la phase liquide.

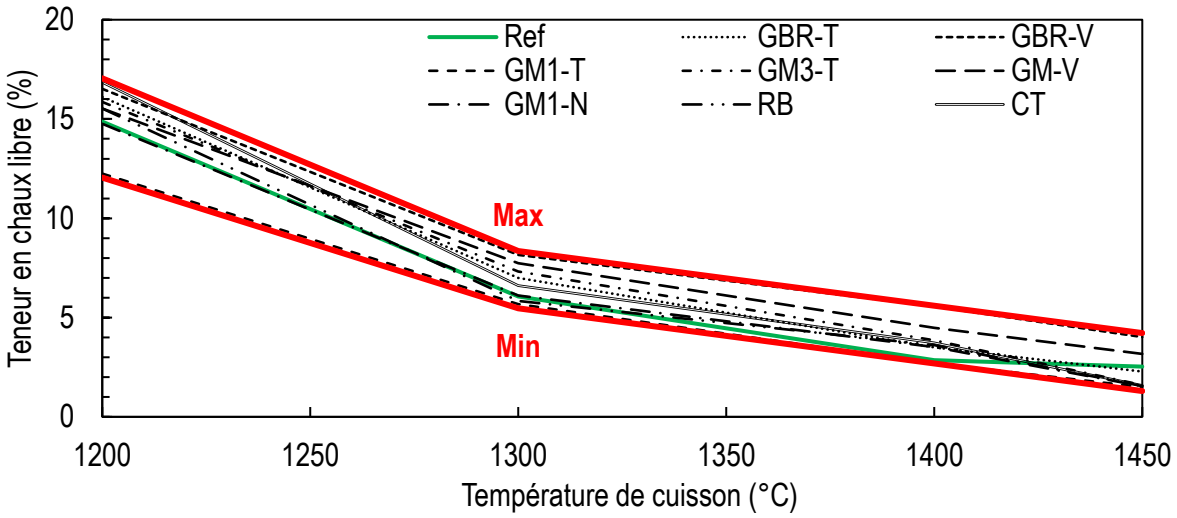


Figure 135. Évolution de la teneur en chaux libre des crus cuits aux différentes températures

Ces résultats montrent qu'il est difficile d'évaluer l'impact de l'incorporation des DCD sur l'aptitude à la cuisson des crus cimentiers à partir de la mesure de la chaux libre. Les valeurs obtenues sont comparables entre les différents mélanges, y compris celui de référence. L'analyse doit alors porter sur l'évolution de la composition minéralogique du mélange lors de la cuisson.

2.2 Évolution de la composition minéralogique

Dans cette partie, l'évolution de la composition minéralogique au cours de la cuisson des crus est discutée. La composition minéralogique est obtenue à partir du traitement des résultats de la diffraction des rayons X sur poudres, après cuisson à 1200, 1300, 1400 et 1450 °C.

- Composition minéralogique à 1200 °C

Les résultats de la diffraction par rayons X sur les crus cuits à 1200 °C sont présentés Figure 136. La composition minéralogique qui en est déduite est donnée Tableau 46. Pour une meilleure lisibilité des diffractogrammes, les résultats sont affichés pour une plage d'angles en 2θ allant de 20° à 45°.

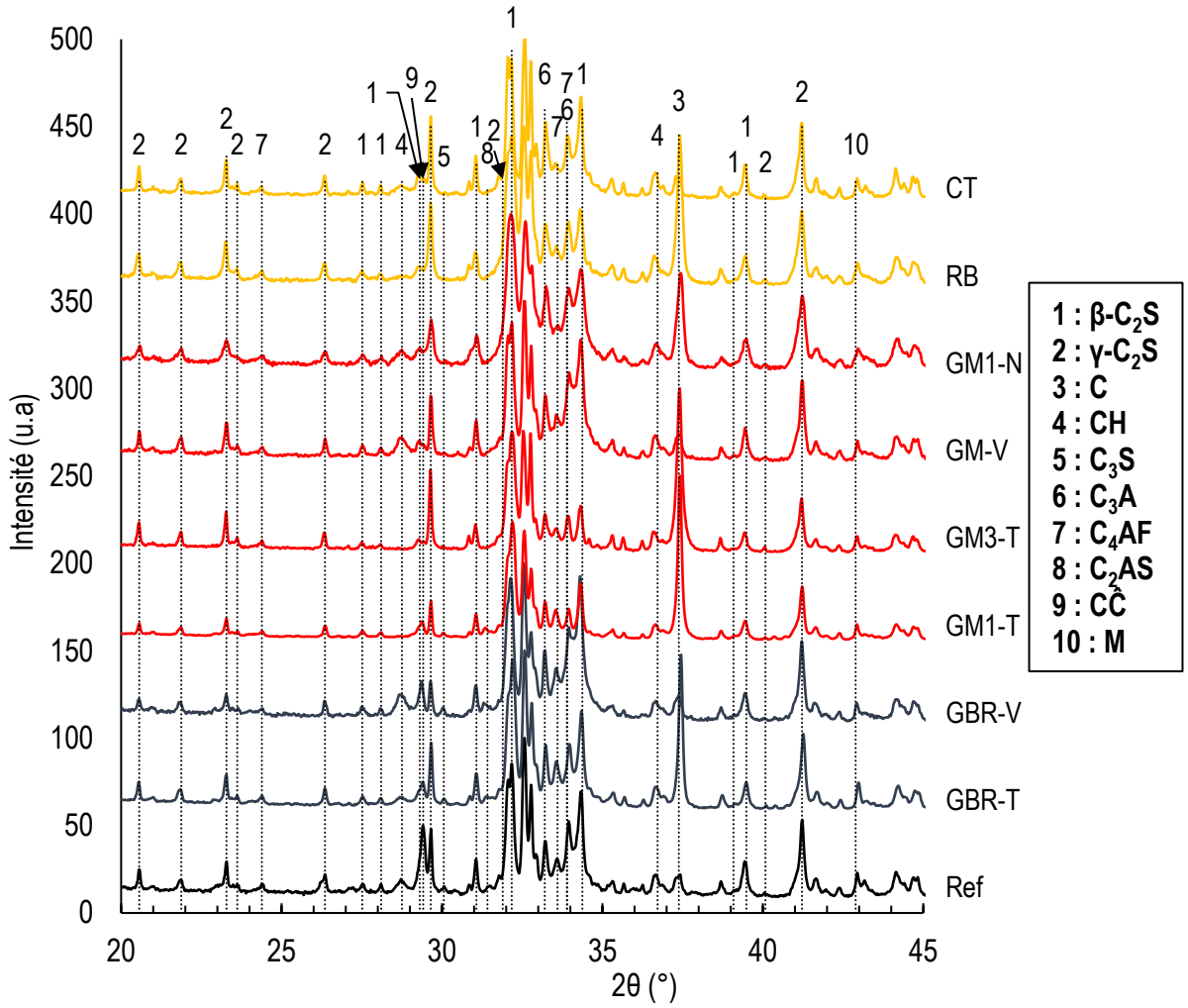


Figure 136. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1200 °C

Tableau 46. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1200 °C

	β-C_2S	γ-C_2S	C	CH	C_3S	C_3A	C_4AF	C_2AS	$C_{12}A_7$	CĈ	M	K$	R_{wp}
Ref	51	13	T	7	1	5	9	-	6	7	2	T	7,3
GBR-T	48	13	8	4	-	5	11	1	5	2	3	T	7,5
GBR-V	52	9	T	13	-	7	6	2	7	2	2	T	10,5
GM1-T	52	11	14	1	1	6	8	2	3	T	2	1	6,8
GM3-T	45	19	17	T	T	4	9	T	4	1	-	2	6,4
GM-V	51	13	1	10	T	5	9	T	7	2	2	T	9,5
GM1-N	48	12	6	5	T	6	12	T	5	2	2	T	6,9
RB	52	19	9	5	T	6	3	T	4	1	T	1	7,7
CT	46	15	T	5	-	6	13	T	7	3	1	1	7,0
Moyenne	49	14	8	6	1	6	9	2	5	3	2	1	-
E.T*	3	3	6	4	0	1	3	0	2	2	1	0	-

T : traces (<0,5%) ; * : écarts-types

À cette température, les diffractogrammes montrent la quasi-similitude des phases minéralogiques formées entre tous les mélanges. Les minéraux d'origine caractérisant les matières premières (quartz, calcite, feldspaths, etc.) ne sont plus détectés. La bélite, la chaux, l'alite, l'aluminate tricalcique et la ferrite et la mayénite sont les phases majoritaires formées. La gehlénite (C_2AS), l'arcanite (K$) et la périclase (M) sont aussi présents dans tous les échantillons en tant que phases mineures.

La bélite est la phase majoritaire dans tous les mélanges. Elle se forme par combinaison de la chaux libre avec les éléments siliceux (tectosilicates, aluminosilicates, etc.) selon des réactions à l'état solide principalement [15], [16]. Elle est présente en deux variétés (β-C_2S et γ-C_2S) avec des teneurs qui varient entre 60 et 70% pour les deux polymorphes. A 1200°C, c'est la variété β de la bélite qui est généralement majoritaire. Cependant, la variété γ peut être présente dans deux cas particuliers. En effet, la présence d'impuretés en faibles quantités, notamment les alcalins (Na et K) ou le phosphore (P), ou bien un refroidissement lent, favorisent la transition polymorphique de la variété β à la variété γ de la bélite (Figure 137) [139]. Dans le cas de cette étude, les teneurs en impuretés sont comprises entre 0,19 et 0,23% pour le phosphore, entre 0,28 et 0,41% pour le sodium et entre 0,50 et 0,92% pour le potassium (Tableau 47). La présence de la variété γ dans le cas des échantillons traités dans la présente étude est, alors, fort probablement due à une vitesse de refroidissement ou trempe à l'air trop lente.

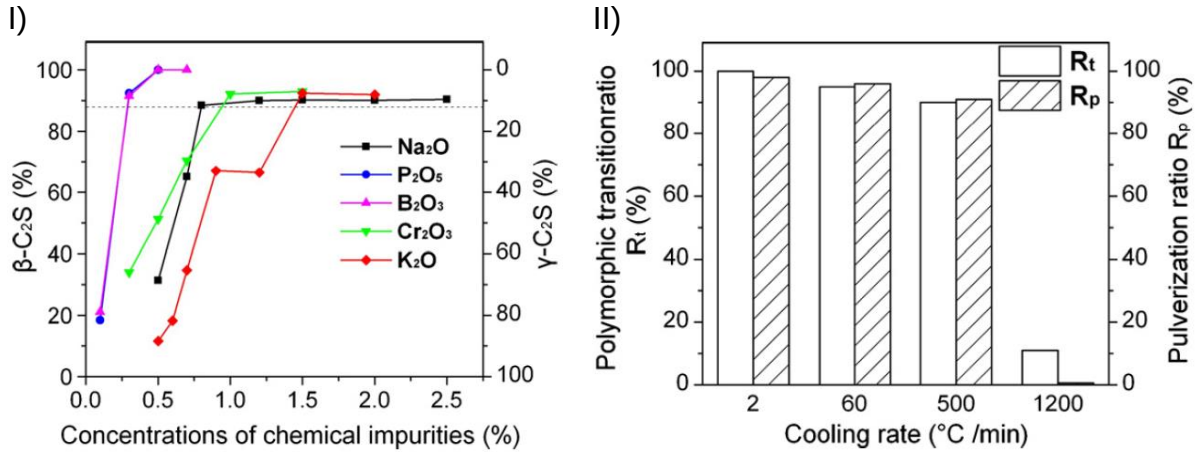


Figure 137. Facteurs de la transition polymorphique de la bélite de sa variété β à la variété γ [139]

Tableau 47. Teneur calculée en impuretés des clinkers synthétisés à partir de la composition des matières premières

	Ref	GBR-T	GBR-V	GM1-T	GM3-T	GM-V	GM1-N	RB	CT
K_2O	0,71	0,63	0,50	0,62	0,71	0,56	0,92	0,78	0,77
Na_2O	0,30	0,28	0,29	0,28	0,30	0,33	0,36	0,33	0,41
P_2O_5	0,23	0,19	0,19	0,21	0,23	0,19	0,20	0,21	0,20

Les mélanges incorporant les céramiques de construction présentent le taux maximum de bélite (65% en moyenne contre 54% pour les autres mélanges incorporant les DCD et 58% pour le mélange de référence).

La chaux libre (C) subsiste également à des teneurs variant entre 0,1 et 17% selon les mélanges. Ces teneurs sont complémentaires à celles de la portlandite (CH, entre 0,3 et 13%) et de la calcite (CĈ, entre 0,5 et 7%). Cette dernière phase résulte de la carbonatation rapide de la chaux libre en contact avec l'air ambiant durant le broyage, le tamisage et l'analyse par diffraction. Les taux (importants) de chaux (CaO ou CH) avaient été repérés par dosage complexométrique. Ils témoignent de l'avancement plus ou moins prononcé des réactions de clinkérisation.

L'alite (C_3S) est détectée en phase trace dans plusieurs échantillons (teneur inférieure à 0,5%).

Les aluminates (l'aluminate tricalcique, la ferrite et la mayénite) ont été détectés dans tous les crus chauffés à 1200 °C. Leurs taux varient entre 2 et 12% pour chacune des trois phases. Leur présence est due à la combinaison de la chaux libre avec l'aluminium (présent dans les aluminosilicates ou dans la bauxite) et avec le fer.

En plus de ces phases majeures, des phases mineures sont aussi présentes (gehlénite, périclase et l'arcanite). Leur taux est inférieur à 3% dans tous les mélanges. Elles sont formées soit par la combinaison de la chaux libre avec les aluminosilicates (cas de la gehlénite), soit par combinaison du soufre et des alcalins présents en éléments mineurs, soit encore par la décomposition de la dolomite (cas de la périclase).

La Figure 138 compare le taux des phases minéralogiques principales du mélange de référence avec celui des mélanges incorporant les DCD. Elle montre que le taux des différentes phases minéralogiques est plutôt aléatoire, sans dépendance évidente à un paramètre particulier. Les différences observées peuvent être dues à la présence de phases amorphes ou mal cristallisées (présentant des défauts de microstructures) ou de dolomite [62]. Ces facteurs peuvent ou non faciliter le processus de réactivité dans le four et ainsi impacter la composition minéralogique des produits.

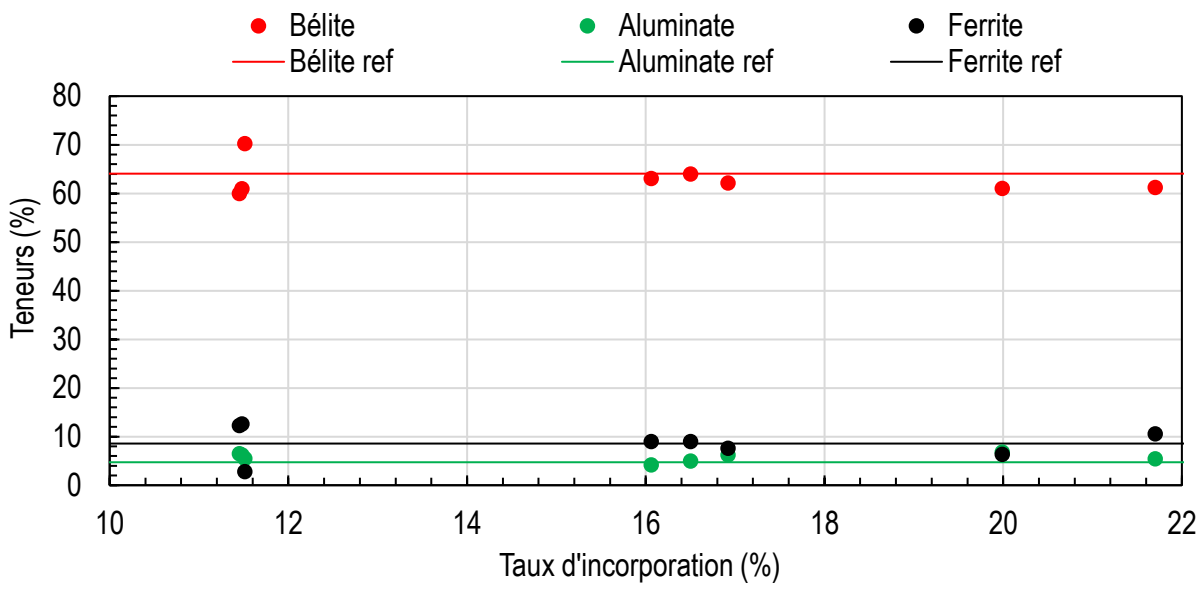


Figure 138. Comparaison de la composition minéralogique des mélanges incorporant ou non les DCD à 1200 °C

- Composition minéralogique à 1300 °C

Les résultats de la diffraction des rayons X sur les crus cuits à 1300 °C sont présentés Figure 139. La composition minéralogique qui en est déduite est donnée Tableau 48.

L'indexation des diffractogrammes montre la présence des mêmes phases majeures que celles observées précédemment à 1200 °C, à savoir l'alite, la bélite, la chaux libre et les phases aluminates. Les phases intermédiaires (principalement la gehlénite, la myénite et la variété γ de la bélite) ont disparu. Les intensités des raies désignent *a priori* l'alite comme phase majoritaire.

La composition minéralogique estimée par affinement Rietveld confirme que l'alite est bien la phase majoritaire, avec un taux de 38±3% en moyenne dans tous les mélanges. La bélite est présente à hauteur de 33±4% en moyenne. Les phases aluminates représentent 19±3% en moyenne. Enfin, la teneur en chaux libre (et en portlandite) varie entre 3 et 7%. Cette composition reste assez constante et comparable entre les différents mélanges, y compris celui de référence.

La comparaison de cette composition avec celle obtenue à 1200 °C (Figure 140), montre des différences importantes en termes d'évolution minéralogique. En effet, de par un séjour dans le four prolongé de 10 minutes et une température augmentée de 100 °C, la teneur en bélite et en chaux libre a été quasiment divisée par deux, tandis que la teneur en alite a brusquement évolué. Cela s'explique par la formation de la phase liquide dans cette plage de température, qui facilite la diffusion de la chaux et la combinaison des

différentes phases. La quantité d'aluminates ne varie pas significativement dans cette plage de températures.

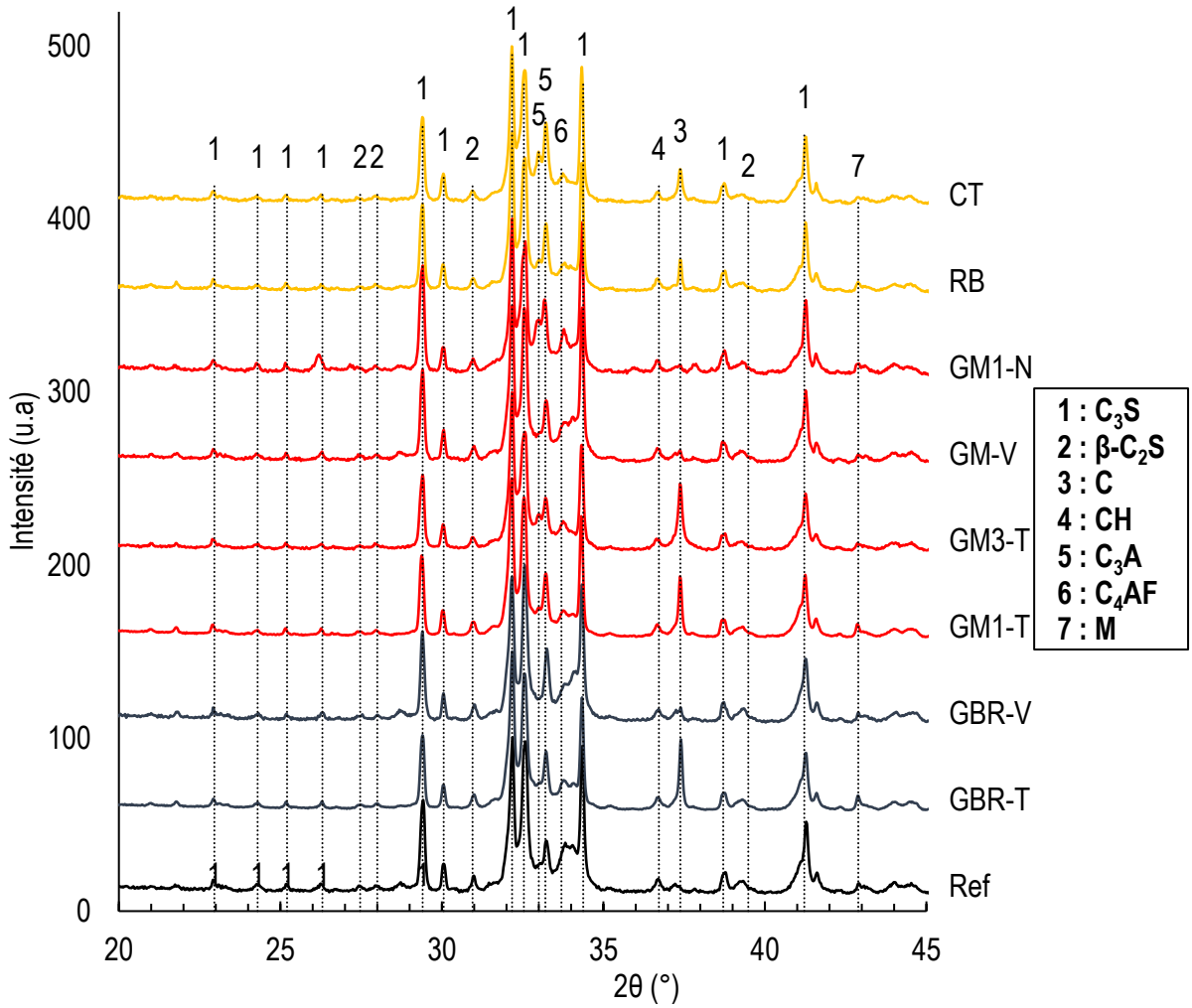


Figure 139. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1300 °C

Tableau 48. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1300 °C (%massique)

	C_3S	β-C_2S	C	CH	C_3A	C_4AF	M	K$	$C_{12}A_7$	CĈ	R_{wp}
Ref	40	33	-	3	7	15	15	0,17	-	-	7,8
GBR-T	34	39	4	1	11	7	7	1	-	-	6,6
GBR-V	36	36	T	6	14	7	7	1	-	-	7,7
GM1-T	35	37	4	1	13	6	6	2	2	-	6,4
GM3-T	38	33	6	1	11	9	9	1	-	-	7,0
GM-V	39	34	T	4	10	13	13	T	-	-	7,9
GM1-N	41	27	T	3	15	8	8	T	-	5	7,3
RB	43	32	2	1	12	9	9	1	-	-	7,2
CT	41	30	3	2	17	7	7	T	-	-	6,9

T : traces (<0,5%)

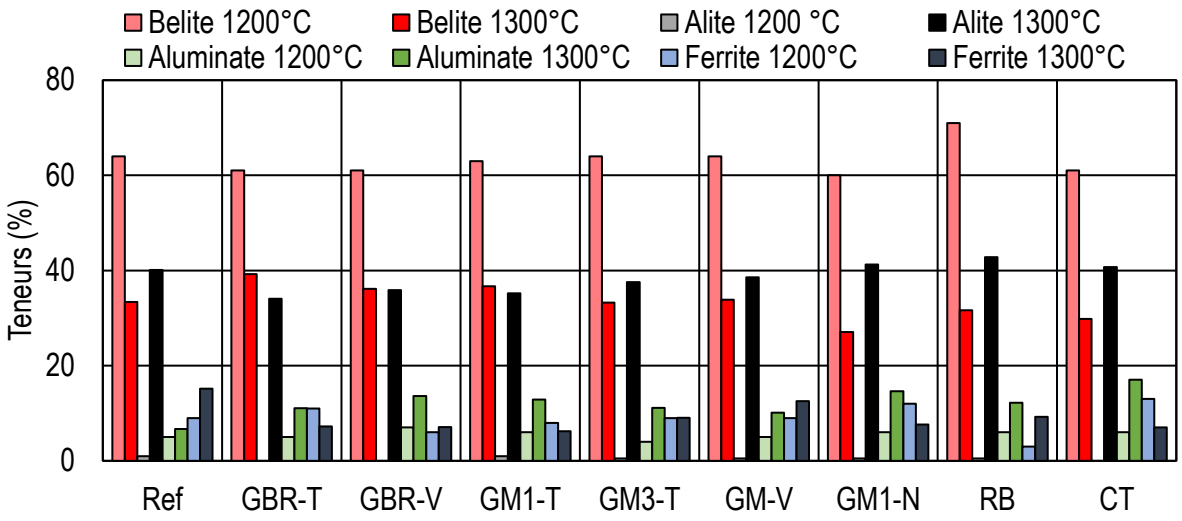


Figure 140. Comparaison de la composition minéralogique des crus chauffés à 1200 et à 1300 °C

- Composition minéralogique à 1400 °C

Les diffractogrammes après cuisson à 1400°C et la composition minéralogique correspondante sont présentés Figure 141 et Tableau 49.

Comparées à celles des crus chauffés à 1300 °C, il n'apparait pas de différences très significatives. La teneur en alite augmente toutefois de 38±3% à 54±6%, alors que la teneur en bélite diminue de 26±3% à 22±6%. Les aluminates conservent une teneur moyenne stable (24±2%). Enfin les taux de chaux libre (et de portlandite) ont diminué de 2 et 3% respectivement. Comme observé pour les températures précédentes, la composition minéralogique des mélanges incorporant les DCD reste comparable à celle du mélange de référence, à l'exception de ceux incorporant les GBR et l'échantillon GM1-T. Ici encore, le taux de bélite est le plus élevé, au détriment de la teneur en alite (30% de bélite et 47% d'alite en moyenne). Enfin, ces résultats corroborent la teneur en chaux libre mesurée par dosage complexométrique à l'EDTA (Tableau 45).

La comparaison de ces compositions avec celles des crus chauffés à 1300 °C (Figure 142) conduit aux même observations que précédemment (entre 1200 et 1300 °C), à savoir en particulier la poursuite de la formation d'alite au détriment de la bélite. On notera aussi que la teneur en ferrite augmente légèrement et que la teneur en aluminate tricalcique baisse légèrement dans la majorité des cas.

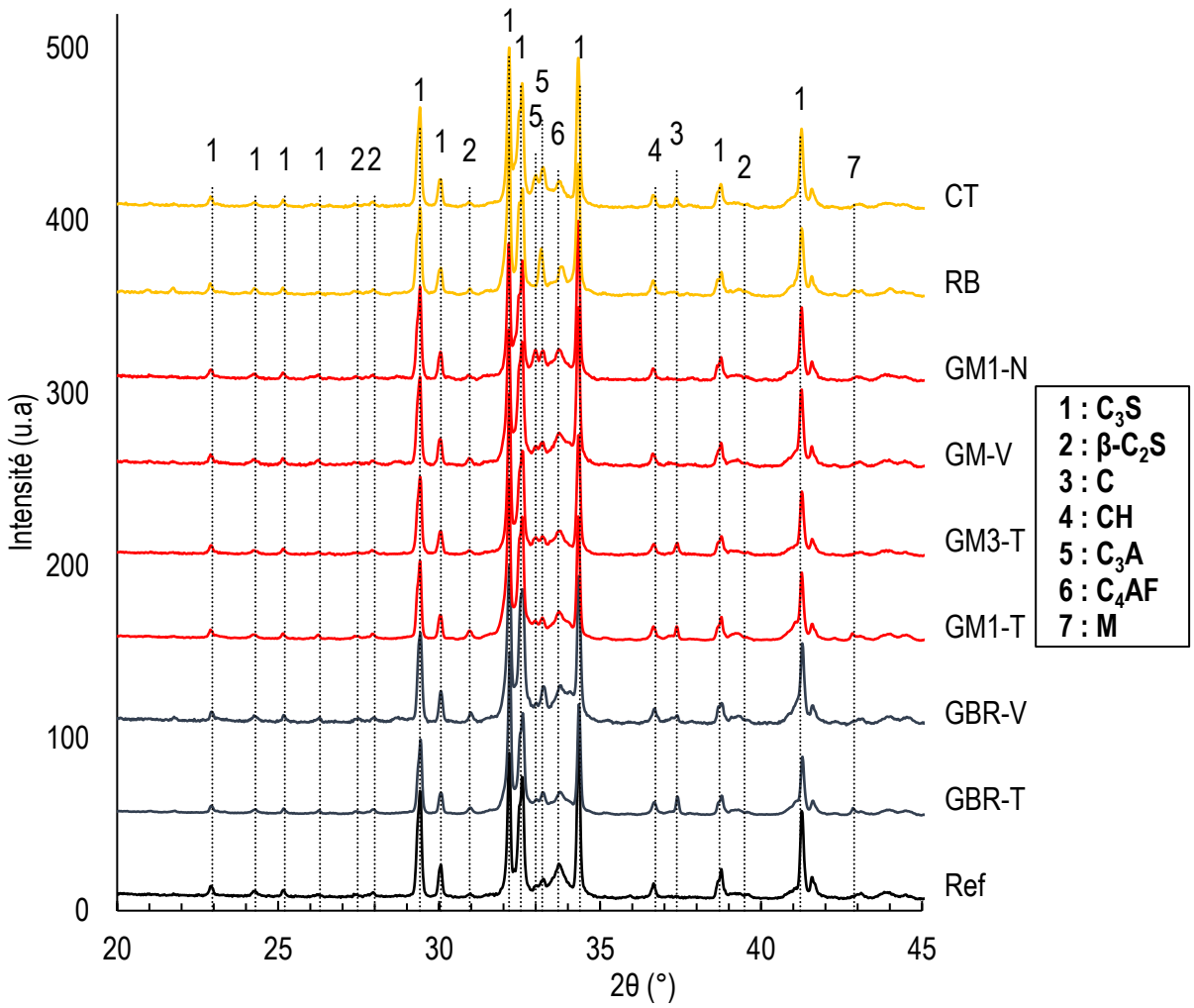


Figure 141. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1400 °C

Tableau 49. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1400 °C

	C_3S	β-C_2S	C	CH	C_3A	C_4AF	M	K$	R_{wp}
Ref	60	16	2	T	4	15	T	1	8,0
GBR-T	49	29	1	-	7	12	1	1	7,8
GBR-V	48	28	T	3	10	11	T	T	7,4
GM1-T	45	33	1	T	9	9	1	1	7,3
GM3-T	59	20	1	T	6	13	T	1	7,6
GM-V	55	21	1	3	8	12	T	T	6,9
GM1-N	58	17	1	2	10	13	T	T	7,1
RB	58	19	T	1	8	12	1	1	7,1
CT	57	18	1	1	12	10	T	1	7,0

T : traces (<0,5%)

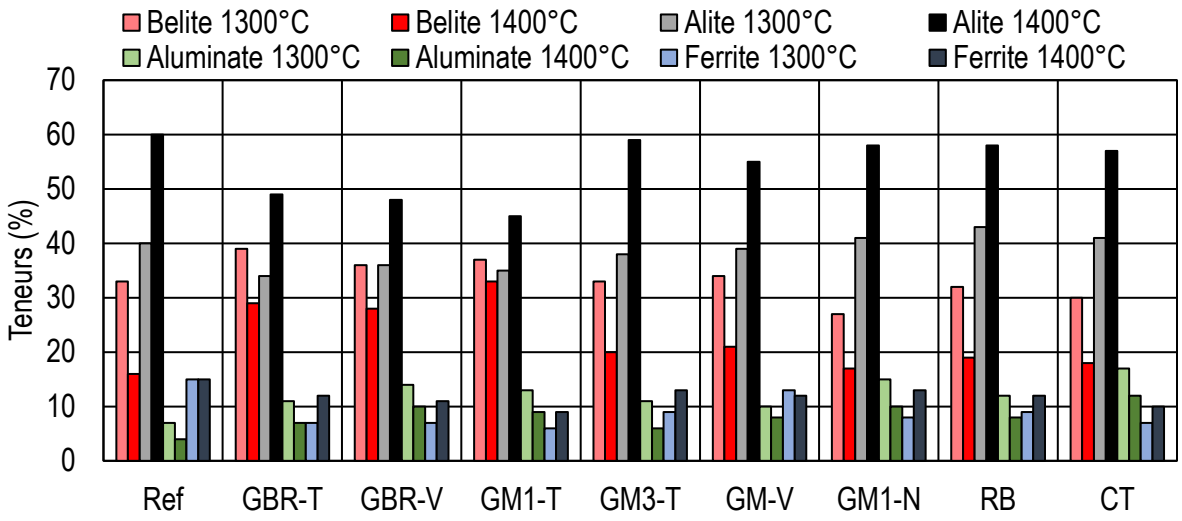


Figure 142. Comparaison de la composition minéralogique des crus chauffés à 1300 et à 1400 °C

- Composition minéralogique à 1450 °C

Les résultats de la diffraction des rayons X sur les crus cuits à 1450 °C sont présentés Figure 143. La composition minéralogique est donnée Tableau 50.

La température de 1450 °C correspond à la température habituelle de clinkérisation à laquelle la composition minéralogique visée pour le clinker doit être réalisée.

La composition minéralogique obtenue par affinement Rietveld montre que l'alite est la phase largement majoritaire, avec un taux moyen de 60±5% pour les clinkers incorporant les DCD dans leur cru, contre 69% pour le cru de référence. La comparaison de deux fenêtres d'angles 2θ a permis de démontrer la présence majoritaire de la variété M3 de cette phase (Figure 144).

La bélite est toujours présente à un taux moyen de 16±5% pour les mélanges contenant les DCD, qui est également de 9% pour le mélange de référence.

Les taux moyens d'alite sont sensiblement plus faibles de ceux de la référence. Ls clinker dont le cru incorpore le DCD GBR-V a une composition minéralogique un peu différente, avec un taux plus élevé en bélite pour le mélange (25%) au détriment de l'alite (53%). On retrouve ici cette particularité déjà constatée pour les différentes températures précédemment étudiées qui est probablement dur à une présence défavorable du quartz dans les crus incorporant les DCD.

Une autre particularité concerne la teneur en périclase « M » (0,9%) présent uniquement dans le clinker incorporant le DCD GBR-T dans son cru. Elle s'explique probablement par la teneur élevée d'oxyde de magnésium dans le cru (1,75% contre 1,13–1,46% pour les autres crus), liée à la présence de dolomite dans le granulat de béton recyclé.

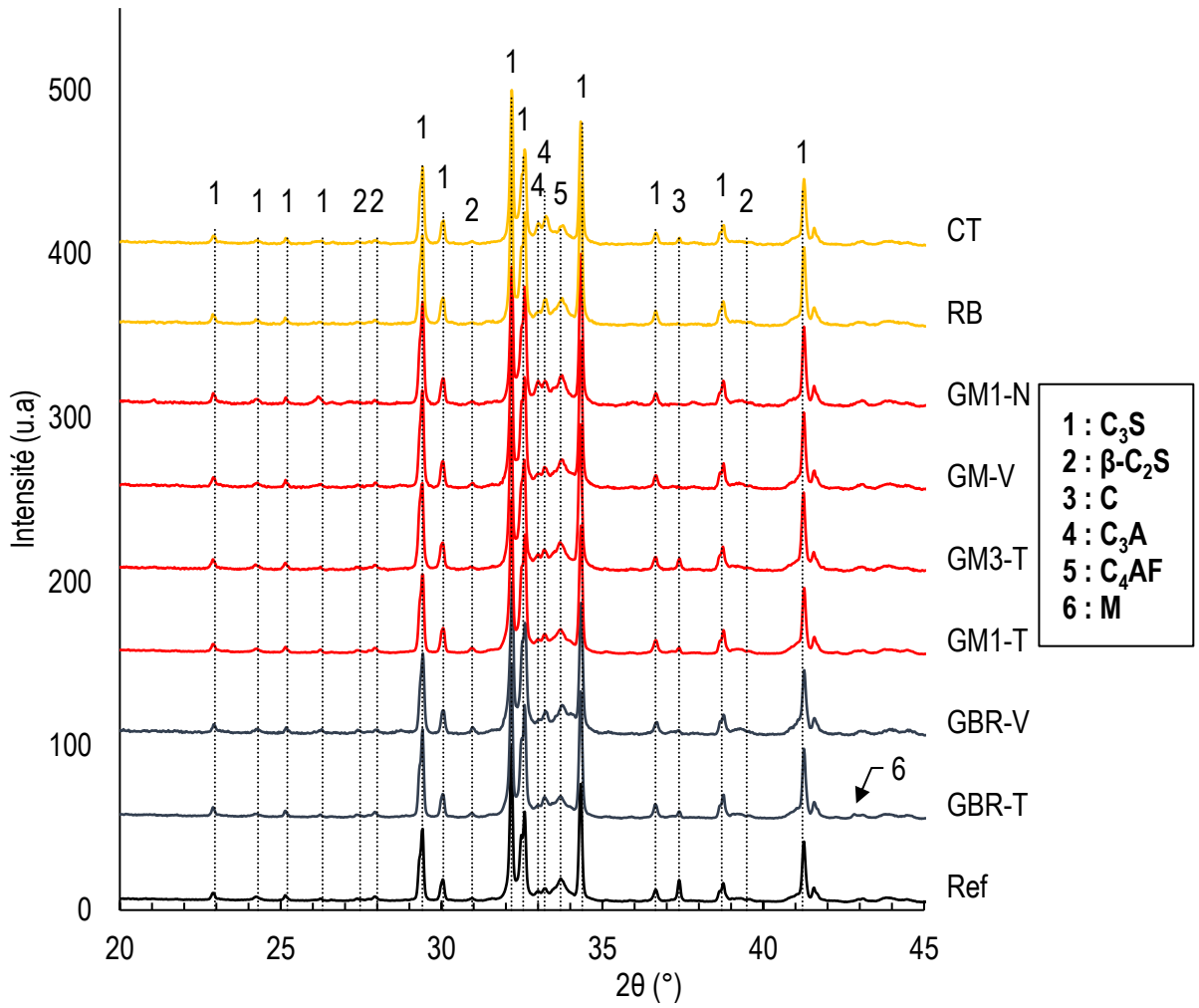
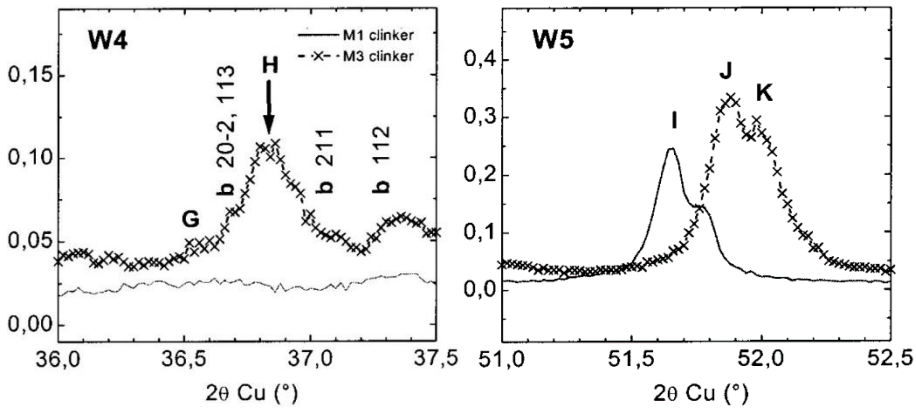


Figure 143. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1450 °C

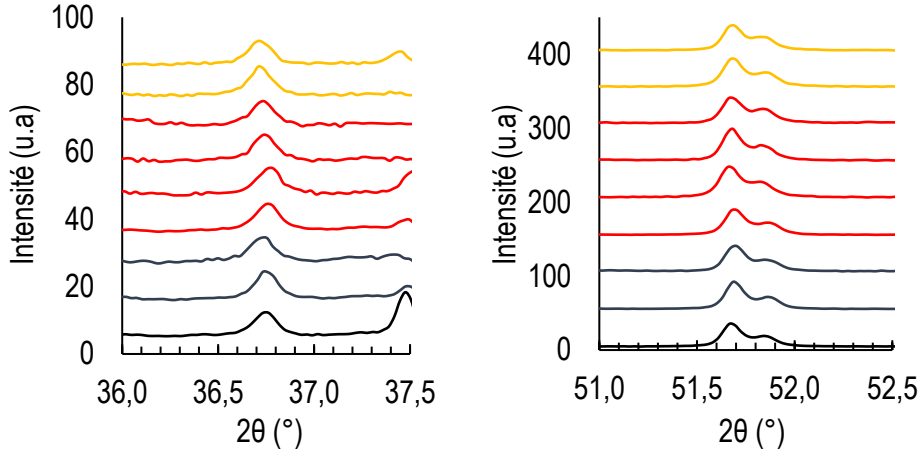
Tableau 50. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1450 °C

	C_3S	β-C_2S	C	CH	C_3A	C_4AF	M	K$	CĈ	R_{wp}
Ref	69	9	T	T	4	18	T	T	-	6,7
GBR-T	58	18	-	T	9	12	1	1	-	7,1
GBR-V	53	25	T	3	8	11	T	T	-	7,4
GM1-T	57	21	T	T	8	13	-	1	-	7,2
GM3-T	64	13	1	T	6	15	T	1	-	6,5
GM-V	62	15	1	1	6	16	T	T	-	7,1
GM1-N	62	10	-	1	9	14	T	1	4	6,9
RB	66	11	T	1	7	13	-	1	-	6,7
CT	62	15	1	T	12	11	T	T	-	7,6

T : traces (<0,5%)



I) Fenêtres (W4 et W5) de distinction entre les polymorphes M1 et M3 de l'alite dans un clinker selon Courtial *et al*. [37]



II) Fenêtres (W4 et W5) des clinkers obtenus au laboratoire

Figure 144. Fenêtres de distinctions entre les polymorphes de l'alite dans un clinker Portland (obtenu après une cuisson à 1450 °C)

La comparaison de la composition des clinkers obtenus à 1400 °C et des clinkers obtenus à 1450 °C (Figure 145) ne montre pas de différences significatives à l'exception d'une légère augmentation du taux d'alite et de ferrite au détriment de la bélite et de l'aluminate tricalcique.

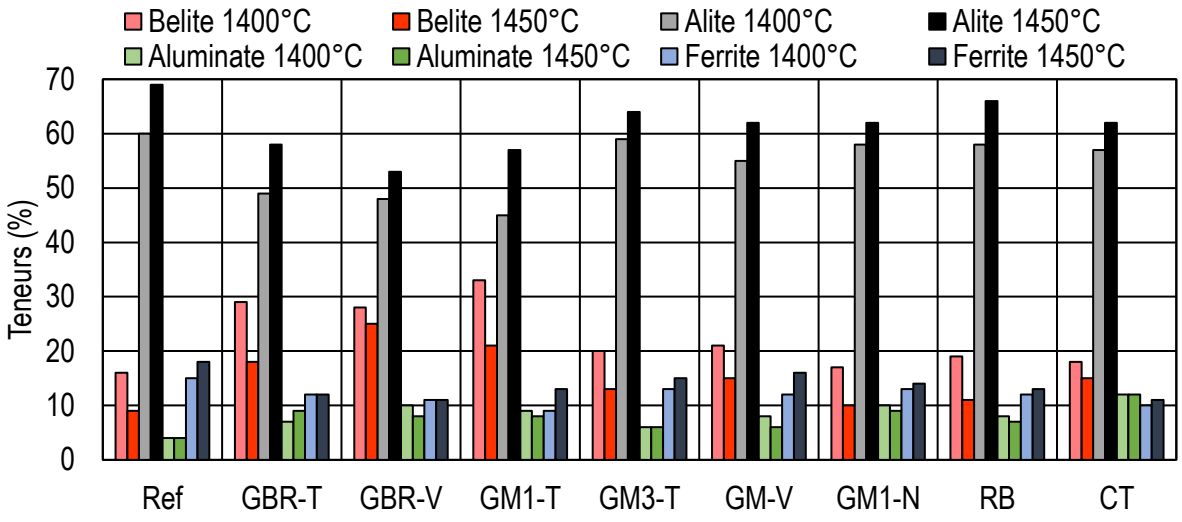


Figure 145. Comparaison de la composition minéralogique des crus chauffés à 1400 et à 1450 °C

L'analyse minéralogique des crus chauffés à différentes températures a montré que l'incorporation des DCD dans le cru cimentier n'avait qu'un faible impact sur les mécanismes réactionnels durant le processus de la clinkérisation. Néanmoins, quelques cas particuliers et de légères différences peuvent être observés. Ces différences paraissent liées à une présence plus importante de particules de tectosilicates (quartz et/ou feldspaths) sous forme grossière, ou bien à la présence de phases amorphes (aluminosilicates dans les céramiques, par exemple).

La section qui suit, s'intéresse à la réactivité hydraulique des clinkers obtenus, et donc à leur qualité.

2.3 Réactivité hydraulique des clinkers

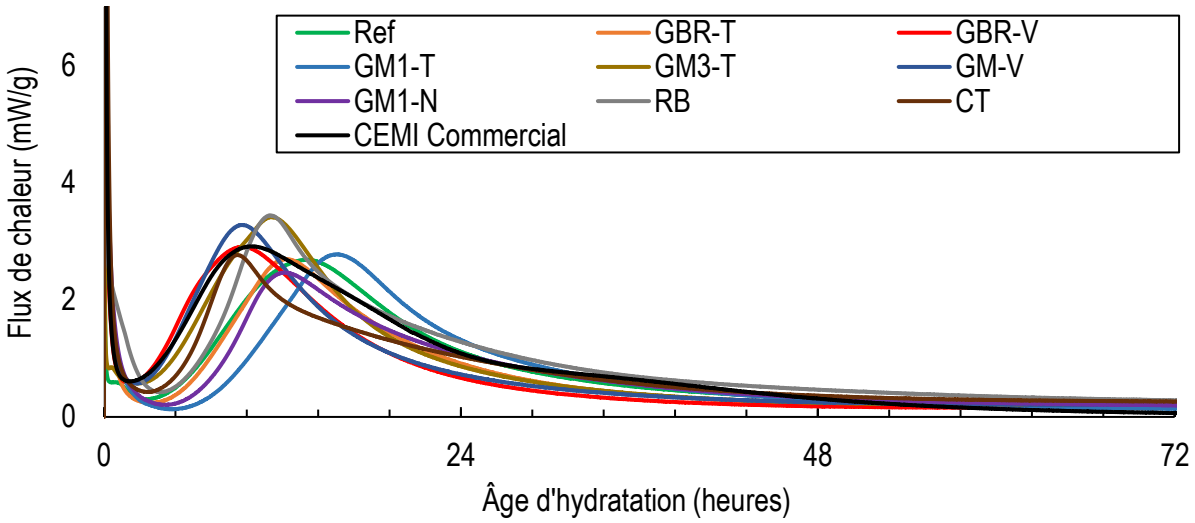
Tel que mentionné au Chapitre II, la réactivité des clinkers a été évaluée par la mesure, à l'aide d'un µ-calorimètre, de la chaleur dégagée lors de l'hydratation du ciment pendant les 72h qui ont suivi le gâchage. Cet essai a été effectué sur les clinkers obtenus à 1450 °C. La composition minéralogique de ces derniers est donnée en Tableau 51. Rappelons que les mélanges ont été conservés pendant 120 minutes à cette température avant la trempe. Ce palier très long à 1450°C a été choisi pour obtenir des clinkers ayant une teneur en chaux libre très faible, inférieure à 2%, comme le confirment les valeurs du Tableau 45. Ils contiennent alors une quantité plus importante d'alite et moins de bélite.

Tableau 51. Composition minéralogique des clinkers utilisés pour les mesures de la chaleur d'hydratation

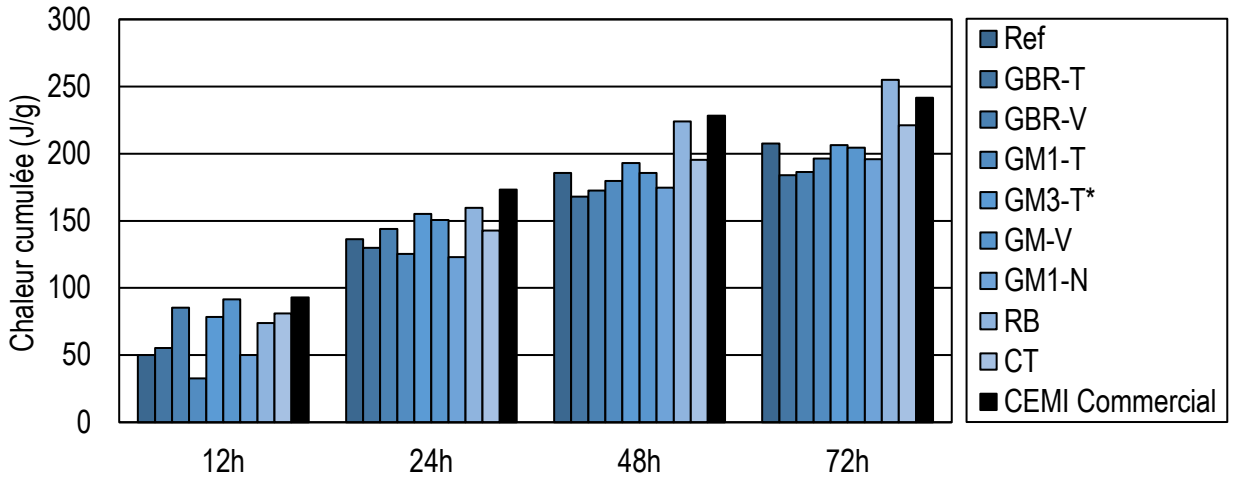
	C_3S	β-C_2S	C	CH	C_3A	C_4AF	M	K$	R_{wp}
Ref	71	10	T	T	4	15	-	1	8,9
GBR-T	70	9			8	11	-	1	8,2
GBR-V	63	16		1	6	14	T	T	6,4
GM1-T	66	12		T	6	14	-	1	6,5
GM3-T	75	5			5	14	-	1	7,5
GM-V	70	11			4	13	-	T	6,8
GM1-N	74	5			6	14	-	T	7,2
RB	74	5			6	14	-	1	7,3
CT	68	11			7	12	-	1	8,3

T : traces (<0,5%)

Ces clinkers ont été broyés jusqu'à l'obtention d'une finesse Blaine de 4000±50 cm^2/g. Ils ont été ensuite mélangés à un filler calcaire (4% en masse totale) et du gypse (3% en masse totale). La chaleur d'hydratation de tous les ciments ainsi obtenue a été comparée à celle d'un ciment commercial de type CEM I (Figure 146).



I) Flux de chaleur dégagée par l'hydratation d'un gramme ciment en fonction de l'âge d'hydratation



II) Chaleur d'hydratation cumulée par gramme de ciment à 12, 24, 48 et 72 heures (* pour l'échantillon GM3-T, la chaleur d'hydratation est cumulée à 65 heures au lieu de 72 heures)

Figure 146. Résultats de la mesure des chaleurs d'hydratation des différents ciments

Les courbes du flux de chaleur dégagée (Figure 146-I) montrent bien les quatre étapes classiques de l'hydratation d'un ciment Portland, à savoir la période initiale, la période dormante, la période d'accélération et la période de post-accélération. Cependant, quelques différences sont observées concernant l'apparition du pic de la phase d'accélération. En effet, le temps correspondant varie entre 9 heures d'hydratation pour le clinker incorporant dans son cru du carrelage (CT) et 16 heures d'hydratation pour le clinker incorporant dans son cru l'échantillon (GM1-T).

La chaleur d'hydratation cumulée (Figure 146-II) montre aussi quelques différences. Elles apparaissent en particulier à court terme (12h d'hydratation) avec une chaleur cumulée variant entre 32,6 et 91,5 J/g pour les clinkers incorporant les DCD dans leur cru (moyenne de 67,1±21,6 J/g). Le clinker de référence (50,2 J/g) et le ciment industriel (93 J/g) se situent dans cette plage. Les clinkers incorporant les DCD de la plateforme V (GBR-V et GM-V) présentent les chaleurs cumulées les plus élevées (85,3 et 91,5 J/g respectivement). Une approximation linéaire (médiocre) est proposée entre chaleur d'hydratation à 12 heures et taux de chaux libre dans l'échantillon (Figure 147).

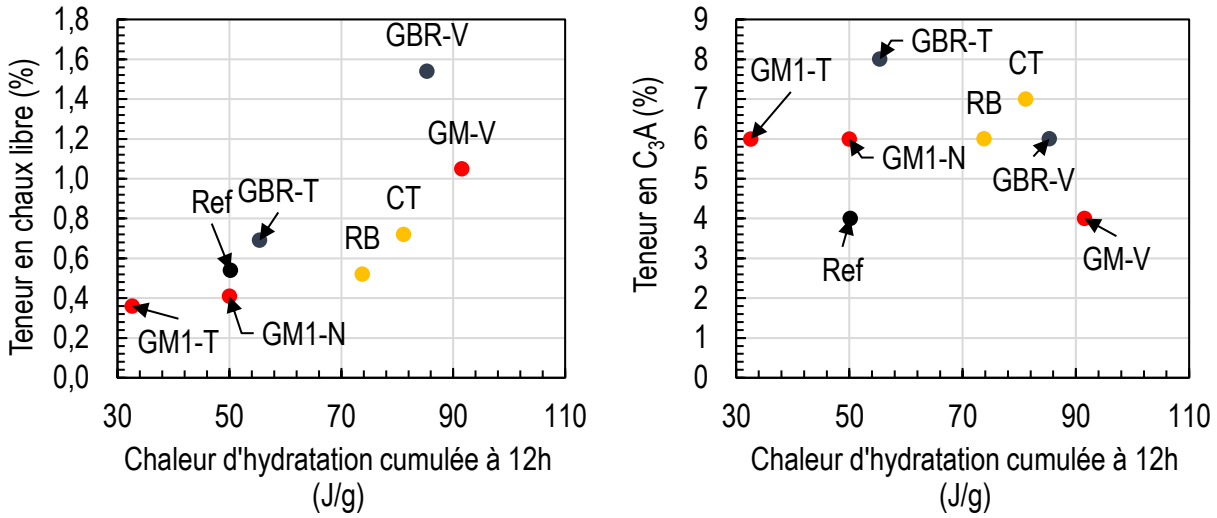


Figure 147. Relation entre chaleur cumulée après 12h d'hydratation et teneur en chaux libre des clinkers

Après 24, 48 et 72 heures d'hydratation, les différences de chaleur cumulée s'estompent. Elles sont (évidemment) maximales après 72 heures d'hydratation, avec une valeur moyenne de 206±25 J/g pour les clinkers incorporant les DCD dans leur cru, 208 J/g pour le cru de référence et 242 J/g pour le ciment industriel. Les valeurs les plus élevées sont observées pour les clinkers incorporant les déchets céramiques RB et CT, avec une chaleur d'hydratation de 255 J/g et de 221 J/g respectivement. Ces valeurs de chaleur d'hydratation ont par exemple été rapprochées des teneurs en alite et en bélite des clinkers (Figure 148). Aucune corrélation n'apparaît clairement et il n'est également pas possible d'établir un lien direct entre chaleurs d'hydratation et catégories ou minéralogie des DCD, notamment en considérant l'incertitude de l'affinement Rietveld.

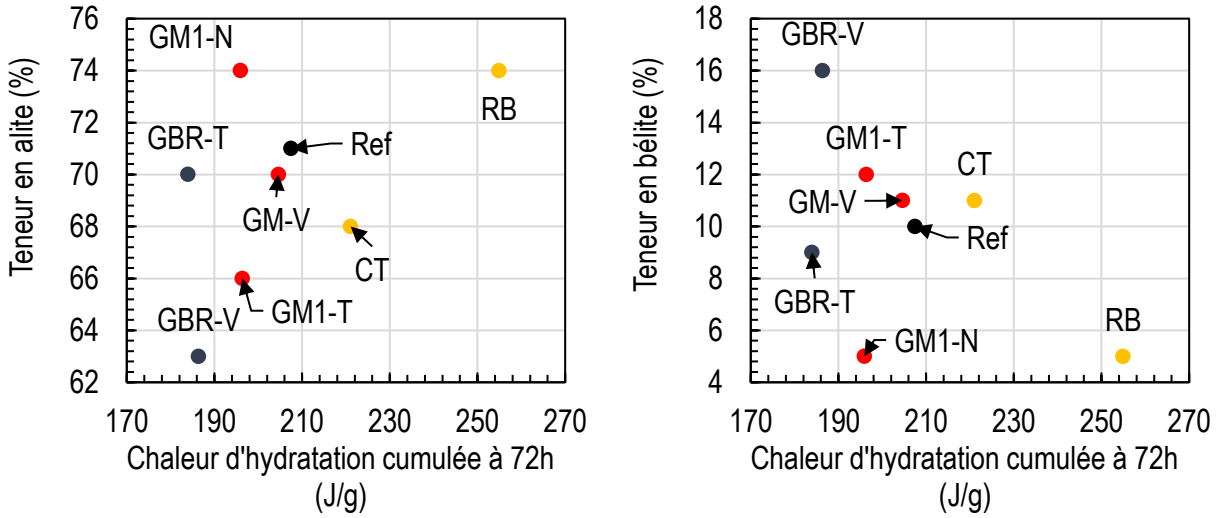


Figure 148. Relation entre la chaleur cumulée après 72h d'hydratation et la minéralogie des clinkers

En conclusion, les chaleurs d'hydratation cumulées sont plutôt comparables entre les différents ciments. Les (faibles) différences qui apparaissent peuvent dépendre de

plusieurs paramètres (taux de chaux libre, taux de sulfates alcalins, teneur en MgO, composition minéralogique, polymorphisme des phases majoritaires, etc.) [140]. Mais il est difficile de distinguer la part de chacun… On retient donc que l'incorporation de DCD dans le cru cimentier ne présente pas un impact significatif sur la qualité de la réactivité hydraulique des produits obtenus, en particulier aux taux d'incorporation maximums étudiés.

2.4 Effet du taux d'incorporation

Les travaux précédents ont porté sur la qualité de la clinkérisation et l'hydraulicité de clinkers/ciments incorporant, à un taux maximum, des DCD dans leur cru. Comme présenté au Chapitre III, dans un contexte industriel, un taux d'incorporation maximum n'est généralement pas judicieux, notamment pour la gestion des carrières et l'utilisation d'autres matériaux valorisables dans le cru cimentier (sables de fonderie, terres d'excavations, etc.). Un taux d'incorporation de 5% a alors été préconisé (Chapitre III). Ce taux permet une exploitation régulière et équilibrée des ressources naturelles et autres coproduits utilisés dans une cimenterie donnée, tout en assurant un débouché intéressant pour les DCD situés dans l'environnement régional.

Dans cette section, on s'intéresse aux propriétés de mélanges optimisés incorporant deux DCD de l'étude (i.e. GM1-T et GM1-N) à hauteur de 5%. Les résultats des optimisations sont donnés Tableau 52, qui rappelle aussi la composition du cru de référence et des deux crus incorporant ces DCD à un taux maximum (section 2.1, du Chapitre III).

L'incorporation des DCD GM1-T et GM1-N dans le cru à un taux limité de 5% permet l'utilisation de la marne à un taux de 10 et 8% respectivement (alors que ce constituant est écarté lorsque ces DCD sont incorporés à un taux maximum). L'utilisation de la marne permet alors de s'affranchir d'une utilisation excessive de bauxite pour la correction en aluminium. Le sable de fonderie n'est plus, quant à lui, incorporé qu'à hauteur de 2% dans les deux crus, soit une utilisation réduite d'un peu plus de moitié, comparé au taux dans le cru de référence. Ces modifications dans la composition du mélange n'induisent pas de changements significatifs dans les paramètres du cru, ni dans la composition minéralogique estimée par les équations de Bogue.

Tableau 52. Résultats des optimisations des crus incorporant les échantillons GM1-T et GM1-N à un taux maximum et à un taux limité de 5%

	Ref	GM1-T	GM1-N	GM1-T (5%)	GM1-N (5%)
Calcaire	82,68	79,79	83,60	81,24	82,73
Marne	11,33	-	-	10,17	7,91
Bauxite	-	1,64	2,19	-	0,10
Fer	0,65	1,02	1,37	0,76	1,16
Plâtre	0,75	0,63	0,72	0,72	0,74
Sable	4,59	-	0,67	2,12	2,36
DCD	**-**	**16,92**	**11,45**	**5,00**	**5,00**
LSF	97,44	97,51	97,00	97,54	97,30
SR	2,40	2,60	2,40	2,40	2,40
AF	1,80	1,50	1,50	1,80	1,50
Liq1450	27,59	25,65	27,12	27,67	27,35
DoS	88,03	111,10	80,00	86,33	80,00
C_3S	59,68	62,62	61,30	59,60	61,06
C_2S	15,87	14,77	15,00	15,85	14,98
C_3A	9,73	7,60	8,13	9,72	8,10
C_4AF	9,62	10,12	10,83	9,60	10,80

Après cuisson à 1400°C et 1450°C, la composition minéralogique des clinkers obtenus a été déterminée par affinement Rietveld et dosage complexométrique à l'EDTA de la chaux libre. Les résultats sont donnés Tableau 53.

Tableau 53. Comparaison de la composition minéralogique de clinkers incorporant dans leur cru des DCD à différents taux et du clinker de référence, à 1400 °C/20 minutes et à 1450 °C/120 minutes

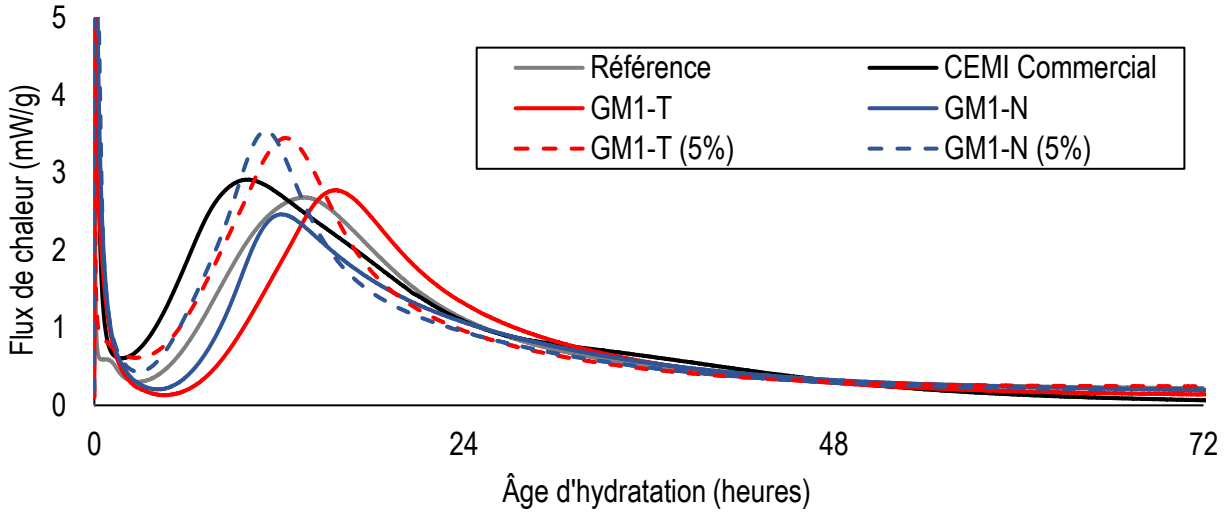
		C_3S	β-C_2S	C	CH	C_3A	C_4AF	M	K$	R_{wp}	C(EDTA)
1400 °C 20 min	Ref	60	16	2	T	4	15	T	1	8,0	2,9
	GM1-T	45	33	1	T	9	9	1	1	7,3	2,7
	GM1-T (5%)	58	18	3	T	8	12	1	1	7,5	3,1
	GM1-N	58	17	1	2	10	13	T	T	7,1	3,5
	GM1-N (5%)	58	17	3	-	6	14	T	1	7,0	3,9
1450 °C 120 min	Ref	71	10	T	T	4	15	-	1	8,9	0,5
	GM1-T	66	12	T	T	6	14	-	1	6,5	0,4
	GM1-T (5%)	72	6	T	T	5	15	-	1	7,8	0,5
	GM1-N	74	5	T	T	6	14	-	T	7,2	0,4
	GM1-N (5%)	70	10	T	T	3	16	-	1	7,2	0,7

Les clinkers incorporant 5% de DCD dans leur cru présentent une composition minéralogique différente de ceux incorporant un taux maximum. Les différences concernent notamment le mélange incorporant le DCD GM1-T, pour lequel le taux d'alite augmente de 45% à 58% à 1400 °C, et de 66% à 72% à 1450 °C. Cette « amélioration » peut provenir du taux de tectosilicates moins important ou des très légères variations du module silicique et du module aluminoferrique (Tableau 52). Les différences restent néanmoins assez minimes au regard de la précision de l'analyse Rietveld [109]. La composition minéralogique des clinkers incorporant dans leur cru 5% de DCD est finalement assez comparable à celle du clinker de référence.

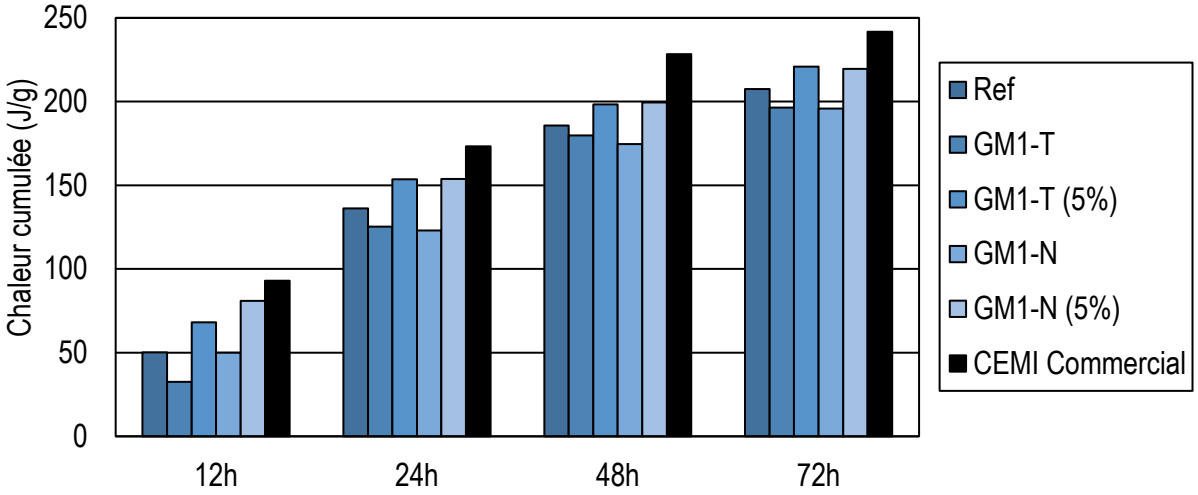
Les résultats de la mesure de la chaleur d'hydratation par µ-calorimétrie sur les clinkers cuits à 1450 °C pendant 120 minutes sont donnés Figure 149. Comme observé précédemment, les principales étapes caractérisant les mécanismes d'hydratation d'un ciment Portland sont bien visibles (Figure 149-I). Elles font apparaître de légères différences entre les mélanges, notamment au niveau du moment du pic de la phase d'accélération.

La comparaison des chaleurs cumulées des différents ciments (Figure 149-II) montre, elle aussi, quelques légères différences avec des valeurs toujours supérieures pour les clinkers incorporant dans leurs crus 5% de DCD. Ces différences minimes peuvent provenir du taux d'alite légèrement plus élevé des mélanges contenant 5% de DCD.

Ces différentes caractérisations permettent de conclure qu'un taux d'incorporation de DCD de 5% dans le cru cimentier ne modifie pas significativement la qualité (composition minéralogique et mécanismes d'hydratation) des clinkers habituellement produits. De plus, ce taux limité permet l'utilisation habituelle des ressources naturelles et autres ressources valorisables dans le cru cimentier. Ce taux permet aussi de limiter la présence de certains minéraux (quartz, feldspaths, etc.), fortement présents dans les DCD, pouvant impacter le processus de clinkérisation du cru.



I) Flux de chaleur dégagée par l'hydratation d'un gramme ciment en fonction de l'âge d'hydratation



II) Chaleur d'hydratation cumulée par gramme de ciment à 12, 24, 48 et 72 heures

Figure 149. Résultats de la mesure des chaleurs d'hydratation cumulées des clinkers incorporant différents taux de DCD dans leur cru (maximum et 5%)

3 Conclusion

Le Chapitre III a permis de décrire l'optimisation des crus incorporant des DCD, et les taux d'incorporation ont été discutés, ainsi que la finesse de certains minéraux après broyage du cru. Les DCD peuvent présenter des teneurs assez importantes en quartz et/ou feldspaths (GM1-N) ou en aluminosilicates (CT).

Dans ce Chapitre IV, l'évolution de ces phases a tout d'abord été étudiée entre 1000 et 1200°C (mélanges incorporant les DCD GM1-N et CT), notamment par microscopie électronique à balayage et à transmission :

- Dans le cas du quartz, à 1200 °C, il a été constaté que la diffusion de la chaux libre se fait progressivement à partir de la périphérie des grains et donne lieu à la formation de deux couches distinctes. La première (interne) est composée de wollastonite ($CaSiO_3$) sous forme de bâtonnets fins présents dans une phase amorphe. La deuxième (externe) résulte de la réaction entre l'oxyde de calcium et la wollastonite pour former la bélite (Ca_2SiO_4) ;
- La réactivité des feldspaths potassiques a été étudiée à deux températures (1050 °C et 1200 °C). A 1050 °C, ces minéraux réagissent avec la chaux et donnent des phases intermédiaires disposées en plusieurs couches. Le contact de la chaux avec le feldspath donne lieu à la formation d'une phase amorphe. La teneur en calcium augmente dans la couche suivante où se forment des petits cristaux de silicates de calcium qui précipitent dans une phase vitreuse. A 1200 °C, la décomposition du feldspath est observée avec formation d'un aluminosilicate. Au contact de ce grain, une phase amorphe est à nouveau observée avec présence de petits cristaux. La teneur en calcium augmente dans la couche externe où se forme un mélange de bélite et d'une phase interstitielle amorphe ;
- Les grains d'aluminosilicates ont été détectés dans le cru incorporant l'échantillon CT à 1050 °C. La diffusion de la chaux dans cette phase conduit tout d'abord à la formation d'une phase amorphe. Cette phase réagit ensuite avec la chaux pour former des petits cristaux de silicates de calcium dans une solution interstitielle.

L'évolution minéralogique des différents mélanges incorporant un taux maximum ou 5% de DCD a ensuite été étudiée pour des températures plus élevées (allant de 1200 °C jusqu'à 1450 °C). La composition minéralogique est légèrement impactée par rapport au mélange de référence, les différences étant attribuées en première hypothèse à la présence de tectosilicates de plusieurs dizaines de micromètres. Le dosage de la chaux libre aux différentes températures a permis d'évaluer l'aptitude à la cuisson des mélanges, qui est peu dépendante de la présence des DCD. La qualité des clinkers obtenus après une cuisson à 1450 °C durant 120 minutes a été confirmée par µ-calorimétrie.

Chapitre V : Expérimentation à échelle industrielle de l’incorporation des DCD dans le cru cimentier

Le chapitre précédent a permis de comprendre et mesurer l’impact de l’incorporation des déchets de construction et de démolition sur la réactivité du cru cimentier. Cependant, cette approche expérimentale réalisée au laboratoire sur quelques grammes de cru ne permet pas d’avoir une connaissance exacte de la réalité industrielle, compte tenu notamment des conditions technologiques différentes (vitesse de chauffe, rotation du four, etc.). À cet effet, deux cuissons à échelle industrielle (≈ 5 000t de cru chacune) ont été réalisées dans le cadre du projet SeRaMCo. Ces essais ont été effectués par le groupe cimentier VICAT en son usine de Créchy (Allier), partenaire du projet. Dans ce Chapitre, les crus incorporant des DCD ainsi que les clinkers et les ciments produits industriellement sont évalués et comparés aux productions usuelles de la cimenterie.

Sommaire du chapitre

1 Déroulement des essais à échelle industrielle 229
1.1 Cimenterie « VICAT – Créchy » 229
1.2 Essais « SeRaMCo » 236

2 Caractérisation des clinkers et ciments 244
2.1 Caractérisation des clinkers industriels 244
2.2 Caractérisation des ciments industriels 257

3 Conclusion 271

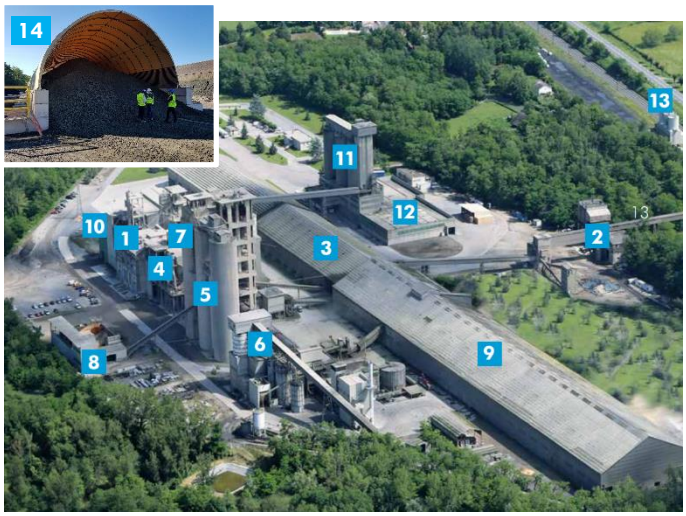
1 Déroulement des essais à échelle industrielle

L'incorporation des DCD dans le cru cimentier au laboratoire a montré que cette voie était possible et que les produits obtenus respectaient les caractéristiques des clinkers usuels. Toutefois, des taux d'incorporation élevés de DCD dans le cru cimentier peuvent affecter légèrement l'aptitude à la cuisson du cru et la composition minéralogique des clinkers. Dans les sections qui suivent, ces paramètres vont être discutés au travers des résultats de deux essais réalisés à échelle industrielle à la cimenterie de Créchy (Allier) du groupe VICAT, au cours desquels des DCD ont été incorporés à hauteur de 14% et 5% dans le cru. Dans cette section sont présentées l'usine, la préparation des crus pour les deux essais industriels et les paramètres relatifs au processus de clinkérisation (taux de chaux libre, minéralogie, chimie, etc.).

1.1 Cimenterie « VICAT – Créchy »

Les deux essais « grandeur nature » ont été réalisés à la cimenterie VICAT de Créchy située non loin de Vichy (Allier – France). Cette cimenterie a été inaugurée en 1968. Elle a connu, depuis, plusieurs modifications permettant d'optimiser le processus de fabrication (valorisation des gaz chauds pour le séchage du cru, installation de filtres à manche sur le broyeur du cru, le four et le refroidisseur, utilisation de combustibles de substitutions dans le four, etc.). Avec ses 70 employés, cette usine a une capacité de production d'environ 450 000 tonnes de clinker par an. Aujourd'hui, l'énergie nécessaire pour la cuisson du clinker est obtenue essentiellement par des combustibles de substitutions (bois broyés, pneus entiers, farines animales, etc.) à hauteur de 80%. Cela permet de réduire d'environ 20 % les émissions de CO_2 par rapport à la voie antérieure utilisant des combustibles fossiles.

La production du clinker dans cette usine se fait par voie sèche. L'usine a été choisie pour son agencement et ses équipements, avec une plateforme de réception de matériaux alternatifs, un hall de préhomogénéisation linéaire et un tunnel de stockage du clinker, permettant de réaliser des essais avec une quantité « limitée » de matériaux et d'isoler la production testée (Figure 150). Cette cimenterie bénéficie aussi d'un retour d'expérience sur la valorisation des DCD dans le cru cimentier suite à sa participation dans le projet français « PN Recybéton » [3].



1 La salle de contrôle
2 Le convoyeur à bande venant de la carrière + tour d'échantillonnage
3 Le hall de préhomogénéisation
4 Le broyeur à cru Polysius rendement 120 T/h
5 Les silos d'homogénéisation
6 Le broyeur charbon
7 Le four rotatif Polysius
8 Les combustibles de substitution
9 Le hall de stockage du clinker
10 Le broyeur à ciment Polysius
11 Les silos de ciment et la livraison en vrac
12 La palettisation
13 Expéditions de ciment en vrac par le train
14 Tunnel permettant le stockage du clinker « SeRaMCo »

Figure 150. Vue aérienne de la cimenterie de Créchy (Vicat©)

1.1.1 Préparation du cru

Comme présenté en Chapitre II, cette cimenterie est alimentée en calcaire et en marne, ressources naturelles qui proviennent majoritairement de carrières avoisinantes. La chaîne de production permet aussi d'incorporer divers correcteurs chimiques (bauxite, oxyde de fer, etc.) pour compenser la variabilité chimique de la carrière. La cimenterie procède aussi à la valorisation de certains déchets ou de sous-produits industriels dans le cru (sable de fonderie, terre d'excavation, etc.). Ces matériaux sont stockés sur le site de la carrière alimentant la cimenterie.

Le processus de préparation du cru dans cette cimenterie est schématisé Figure 151.

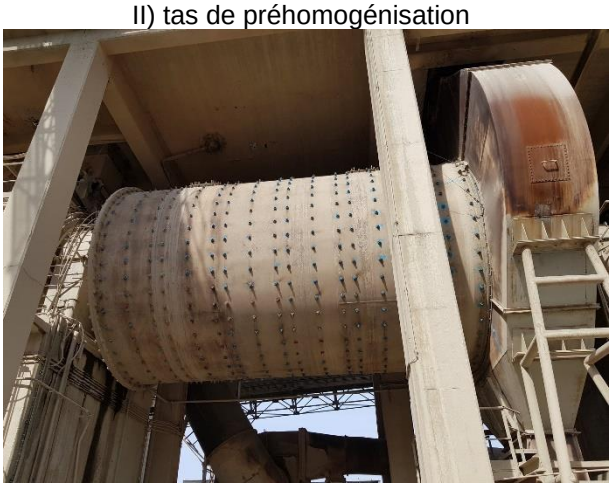
Les constituants issus de la carrière et des stocks entreposés sont introduits en quantités prédéfinies dans un concasseur primaire à marteaux situé en carrière, au point de départ du tapis convoyeur (2) qui transporte le mélange jusqu'à la cimenterie (Figure 151-I). La chimie de ce mélange (LSF, SR, AF, etc.) est vérifiée grâce à une analyse chimique effectuée régulièrement dans le laboratoire situé dans la tour de contrôle (1), après prélèvement dans une tour d'échantillonnage située sur la bande transporteuse. Les matériaux sont acheminés vers un hall de préhomogénéisation (3) afin de constituer le cru cimentier sous forme d'un tas (Figure 151-II). Ce hall peut contenir environ 25 000 tonnes de matières premières concassées formées de couches successives.

Le tas est ensuite repris par un grattoir transversal qui envoie les matériaux vers un broyeur à boulets (Figure 151-III) (4) à l'aide d'un tapis convoyeur. Ce broyeur (Polysius®), d'un rendement de 120 t/h, réduit le cru en une « farine » et sèche la matière grâce aux gaz chauds sortant du four (Figure 151-IV). Lors du broyage, la poudre ayant atteint la finesse souhaitée est récupérée par un séparateur dynamique par aspiration.

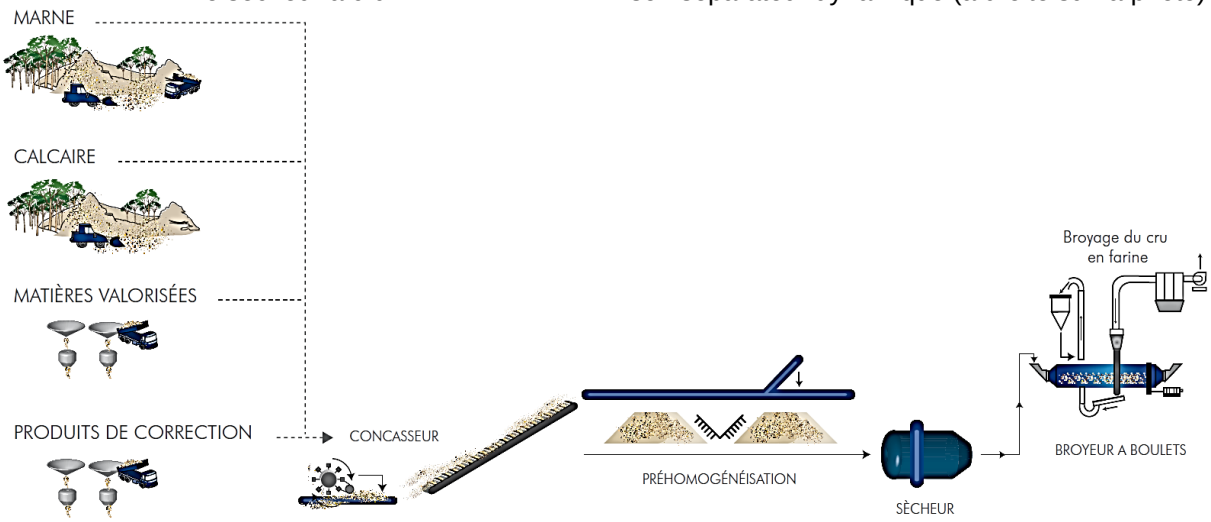
I) arrivée des matériaux

II) tas de préhomogénisation

III) conduits d’acheminement des gaz du four vers le sécheur à cru



IV) broyeur à boulets (Polysius®) pour le cru avec son séparateur dynamique (à droite sur la photo)



V) schéma récapitulatif de la préparation du cru à la cimenterie de Créchy (VICAT®)

Figure 151. Illustration des étapes de préparation du cru à la cimenterie de Créchy

La « farine » obtenue est envoyée vers des silos pour son homogénéisation finale. L'homogénéisation dans ces installations se fait par l'injection d'un jet d'air comprimé pendant une durée déterminée. Ce dernier crée un mouvement aléatoire et circulaire des particules afin de mieux les disperser et éviter des « zonations » chimiques lors du processus de clinkérisation. L'échantillonnage du cru en vue de sa caractérisation peut se faire à l'issue de cette étape.

1.1.2 Cuisson du cru

Le cru broyé, séché et homogénéisé est ensuite cuit par le processus schématisé Figure 152-IV.

Tout d'abord, la farine passe dans une tour de préchauffage (Figure 152-I) constituée de 4 étages d'échangeurs cyclones. En descendant vers le four, la température de la matière augmente très rapidement (quelques dizaines de secondes) pour atteindre 850 °C environ grâce à l'énergie fournie par les gaz chauds provenant du four rotatif. Lors de cette étape, le cru commence à réagir : déshydroxylation des argiles, décomposition d'une partie du calcaire...

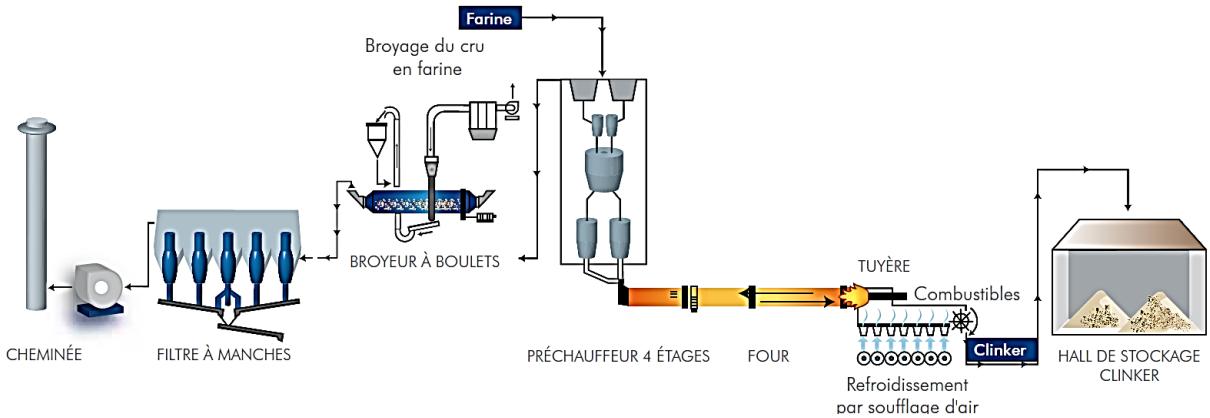
Le mélange passe ensuite dans le four rotatif (Figure 152-II) pour subir les principales étapes du processus de clinkérisation (décarbonatation totale de la calcite, réactions à l'état solide et formation de la phase liquide). Ce four (Polysius®), d'une longueur de 75 m et d'un diamètre de 4,4 m, légèrement incliné, permet de chauffer le cru jusqu'à la température de clinkérisation (environ 1450 °C). Ce four est chauffé par une flamme d'environ 2000 °C générée par un bruleur ou tuyère située à sa base. L'appareil est commandé à partir de la tour de contrôle. L'opérateur peut augmenter la température au sein du four en jouant sur le régime du combustible (celle-ci est suivie grâce notamment à des caméras thermiques installées tout au long du four), ralentir ou accélérer la rotation du four, etc. Ces paramètres dépendent du combustible utilisé, des propriétés du cru (chimie, minéralogie, finesse, etc.), du rendement maximum possible, etc.

Une fois la clinkérisation effectuée, la matière incandescente subit une trempe par soufflage d'air frais pour atteindre très rapidement une température avoisinant les 100 °C. Un contrôle de la qualité du clinker produit est réalisé ponctuellement à ce niveau à partir d'une petite station automatisée d'échantillonnage. Il consiste à mesurer sa teneur en chaux libre par conductimétrie après extraction à l'éthylène glycol et à analyser sa minéralogie par diffraction des rayons X. Si la qualité attendue n'est pas satisfaite (taux trop élevé de chaux libre et/ou défauts dans la minéralogie), ce clinker est « déclassé » et est remis dans la chaîne de production (incorporé dans un nouveau cru). Ces analyses permettent aussi à l'opérateur en tour de contrôle d'optimiser la cuisson.

I) tour de préchauffage

II) four rotatif (Polysius®)

III) « Batibulle » pour le stockage des clinkers « SeRaMCo »



IV) schéma récapitulatif de la cuisson du cru et du cycle des gaz chauds à la cimenterie de Créchy (VICAT®)

Figure 152. Illustration des étapes du processus de clinkérisation à la cimenterie de Créchy

Dans le schéma normal, le clinker refroidi est acheminé vers un hall de stockage abrité avant d'être co-broyé avec d'autres matériaux (gypse, calcaire, etc.) pour la fabrication

des ciments produits par l'usine. Le processus de cuisson du cru dans cette cimenterie est schématisé Figure 152-IV.

Dans le cadre du projet SeRaMCo, l'usine a été équipée d'un « Batibulle » (Figure 152-III) afin de stocker et d'isoler les deux clinkers incorporant les DCD dans leur cru.

1.1.3 Élaboration du ciment

L'élaboration du ciment, schématisée Figure 153, est l'étape finale avant commercialisation.

Le clinker stocké est envoyé vers un broyeur à boulets où il est co-broyé avec du gypse, voire aussi avec du calcaire ou de la pouzzolane naturelle, en fonction du type de ciment souhaité (CEM I, CEM II/A LL, etc.). Le broyeur à boulets (Figure 153-I) est constitué de deux chambres et d'un séparateur dynamique. Il contient 180 tonnes de boulets. Son rendement varie de 50 à 120 tonnes par heure en fonction de divers paramètres (finesse souhaitée, variété de ciment selon types d'ajouts, etc.).

Une fois le ciment produit, il est commercialisé par différentes voies. Une partie est ensachée (sacs de 25 ou 35 kg) et palettisée automatiquement (Figure 153-III). Le reste du ciment est expédié en vrac par voie terrestre (camions) ou par voir ferroviaire (trains) (Figure 153-IV).

Dans le cadre du projet SeRaMCo, le ciment n'a pas été obtenu avec ce broyeur : le clinker SeRaMCo a été broyé sur une autre plateforme R&D du groupe cimentier. Cette plateforme est équipée d'un broyeur à boulet de 3 m de longueur (Figure 153-II) constitué, lui aussi, de deux chambres et d'un séparateur dynamique. Son débit de sortie est de 500 kg/h, ce qui permet de produire de « petites » quantités de ciments spécifiques.

C'est grâce à ses installations spécifiques à Créchy (plateforme de stockage des constituants du cru, mobilisation d'un four pendant plusieurs jours, cellule de stockage spécifique, etc.), à sa plateforme R&D de broyage à Chambéry et à son expérience du projet RECYBETON que le groupe VICAT a pu produire industriellement divers ciments incorporant des DCD.

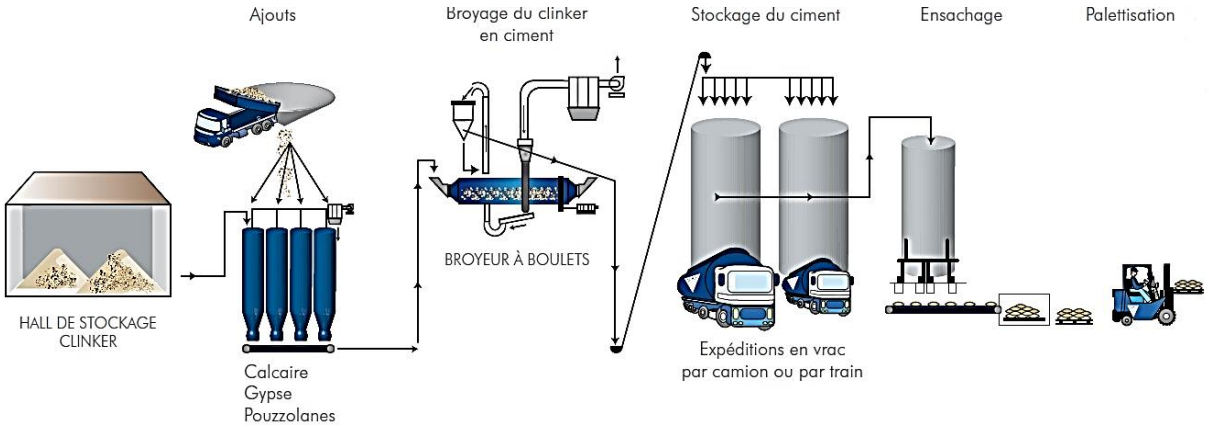
Le déroulement de ces essais (constitution des crus, consommation du four, évolution de la minéralogie, etc.) est présenté dans la section qui suit.

I) broyeur à boulets (Cimenterie de Créchy)

II) broyeur à boulets (Plateforme R&D)

III) ensachage et palettisation du ciment

IV) livraison de ciment en vrac par voie ferroviaire



V) schéma récapitulatif de l'élaboration du ciment à la cimenterie de Créchy

Figure 153. Illustration des étapes de l'élaboration du ciment à la cimenterie de Créchy (VICAT©)

1.2 Essais « SeRaMCo »

Dans le cadre du projet SeRaMCo, deux essais à échelle industrielle ont été réalisés à la cimenterie de Créchy.

Le premier essai SeRaMCo-1 s'est déroulé en septembre 2018. 730 tonnes de DCD ont été utilisées pour la constitution du cru industriel. Ces DCD ont tout d'abord été acheminés et stockés à la plateforme de la carrière. Un tas de préhomogénisation de 5137 tonnes a ensuite été constitué en y incorporant ces matériaux, ce qui équivaut à un taux d'incorporation des DCD dans le cru de 14%. Ces DCD ont été fournis par les plateformes « T » et « N » présentées précédemment dans ce manuscrit (section 1.1, Chapitre II). 150 tonnes (3% du tas formé) ont été fournies par la plateforme « T ». Il s'agit d'un autre lot de granulats de béton recyclé de type GBR-T que celui étudié précédemment (Chapitre 3). Les 580 tonnes restantes (11% du tas formé) ont été fournies par la plateforme « N » et elles correspondent aux matériaux GM1-N et GM2-N.

Le deuxième essai SeRaMCo-2 s'est déroulé en juillet 2019. Il a permis l'utilisation de 271 tonnes de DCD mixtes. Après leur acheminement jusqu'à l'usine, 5231 tonnes de cru ont été constituées en incorporant ces DCD, ce qui équivaut à un taux d'incorporation de **5%**. Ce déchet a été fourni par la plateforme « T » dont le lot correspond à l'échantillon GM1-T.

Les résultats des analyses chimiques effectuées respectivement en cimenterie et par notre laboratoire sur ces matériaux sont comparés Tableau 54 (GBR-T, GM1-N et GM1-T, Chapitre III).

On constate que la composition ne varie pas significativement entre époques et opérateurs (prélèvement avant les essais pour notre laboratoire ; prélèvement à l'usine lors des essais). Les légères différences observées (teneur en eau, perte au feu, quelques oxydes, etc.) peuvent être attribuées à plusieurs facteurs : hétérogénéité du batch, conditions de transport et du stockage (ségrégation), échantillonnage, etc.

Les caractéristiques observées dans les sections précédentes sont bien retrouvées :

- les granulats mixtes sont plus siliceux ;
- les déchets en provenance de la plateforme « N » ont des teneurs en alcalins plus importantes ;
- les déchets en provenance de la plateforme « T » ont un taux de MgO plus élevé.

Ces lots ont été alors incorporés dans chacun des crus cimentiers constitués des matières habituelles (calcaire, correctifs et/ou marne, sable de fonderie).

Tableau 54. Composition chimique des mêmes DCD mesurée par notre laboratoire et par la cimenterie

	GBR-T		GM1-N		GM1-T	
	Usine	Laboratoire	Usine	Laboratoire	Usine	Laboratoire
H_2O*	9,1	10,5	10,7	7,5	11,8	10,0
PAF**	17,5	22,3	6,9	7,0	12,9	16,2
SiO_2	47,2	42,2	64,7	69,2	49,0	52,1
Al_2O_3	5,4	5,3	9,2	8,9	7,1	6,5
Fe_2O_3	2,1	2,1	2,2	1,5	3,5	2,8
CaO	22,7	22,4	9,7	7,2	13,7	12,9
MgO	2,0	3,5	0,9	0,5	1,1	2,4
K_2O	1,1	1,1	3,3	3,5	1,3	1,2
Na_2O	0,5	0,3	1,2	0,8	0,4	0,3
SO_3	0,8	0,7	1,1	0,5	1,6	0,6
Cl	0,0	-	0,0	-	0,1	-

* Teneur en eau des échantillons (%)
**Perte au feu (%)

1.2.1 Composition du cru et évolution de sa chimie

La composition des crus ayant servi aux deux expérimentations industrielles est donnée Tableau 55.

Tableau 55. Composition des crus (%) pour les deux expérimentations industrielles SeRaMCo1 et 2, indiquée par VICAT.

	Calcaire	Marne	Sable de fonderie	Terres d'excavation	Correctifs	DCD
Ref-industriel	51	36	6	5	2	-
SeRaMCo-1	84	-	-	-	2	14
SeRaMCo-2	56	33	3,5	0,5	2	5

Le cru classique élaboré à la cimenterie est composé majoritairement de calcaire et de marne (au total 87%) et il permet la valorisation de 11% de sous-produits industriels ou de déchets (sables de fonderie, sols d'excavation). Il contient également environ 2% de correctifs (minerai de fer et bauxite).

Le cru SeRaMCo-1 n'est, quant à lui, composé que de calcaire (84%) et de DCD (14%), plus 2% de matériaux correctifs (comme pour le cru Ref-industriel). La stratégie adoptée ici était d'incorporer un taux maximum de DCD dans le cru cimentier. Comme indiqué au

Chapitre 3, cette stratégie engendre la substitution totale de la marne, du sable de fonderie et des terres d'excavation par le calcaire et les DCD.

Le cru SeRaMCo-2 a une composition bien plus proche du cru Ref-industriel. Il est composé de calcaire et de marne comme constituants majeurs (89%), et il contient toujours les autres produits valorisés par la cimenterie (sable de fonderie et terres d'excavation), à hauteur de 4% au total, avec environ 2% de correctifs nécessaires pour affiner sa chimie. Le taux de DCD incorporé est de 5%. Pour ce deuxième essai, la stratégie adoptée était de baisser le taux d'incorporation afin de ne pas trop « perturber » l'exploitation habituelle de la carrière (utilisation de la marne et valorisation des autres sous-produits).

Des analyses sur un mélange de plusieurs échantillons prélevés régulièrement au niveau de la tour d'homogénéisation, tant sur le cru de référence que sur les deux crus SeRaMCo, ont été effectuées au laboratoire à Nancy (en parallèle de ceux réalisés à la cimenterie). Les compositions chimiques correspondantes ainsi que les paramètres des crus sont donnés Tableau 56. Les compositions chimiques sont très comparables avec seulement de légères différences au niveau des alcalins (cas du lot GM1-N / SeRaMCo-1).

La conformité de la composition chimique est aussi observable via les paramètres des crus. Le facteur de saturation en chaux (LSF=99±2%), le module silicique (SR) et le module alumino-ferrique (AF) sont très comparables.

Tableau 56. Composition chimique et paramètres des crus industriels (%) déterminés au laboratoire

	Ref-Industriel	SeRaMCo-1	SeRaMCo-2
PAF*	36,01	35,74	37,14
SiO_2	13,90	13,88	13,30
Al_2O_3	3,34	3,30	3,29
Fe_2O_3	1,72	1,66	1,64
CaO	42,32	42,75	42,19
MgO	0,90	0,95	0,71
MnO	0,08	0,08	0,06
SO_3	0,51	0,52	0,45
K_2O	0,64	0,76	0,62
Na_2O	0,13	0,15	0,17
TiO_2	0,10	0,12	0,10
P_2O_5	0,20	0,14	0,20
SrO	0,05	0,06	0,04
LSF	97,78	99,12	101,26
SR	2,74	2,80	2,70
AF	1,94	1,99	2,01

* Perte au feu (à 1000 °C)

Comparés à ceux préparés au laboratoire (Chapitre 3), les crus industriels réalisés à Créchy ont un LSF plus élevé (99±2% contre 97±0,5%).

Une analyse granulométrique simplifiée a également été effectuée sur les crus, par voie humide sur les tamis de 40 µm et 125 µm (Figure 154). Ces résultats sont également comparables à la moyenne des mesures sur les crus incorporant les DCD préparés au laboratoire (Moyenne laboratoire).

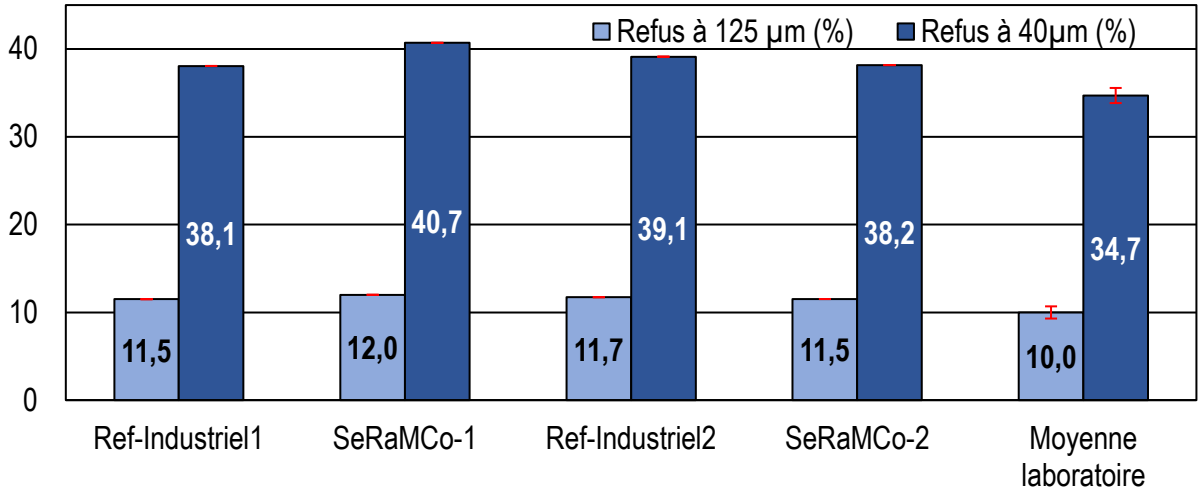


Figure 154. Analyse granulométrique sur les tamis de 40 et 125 µm des crus

Avec un refus à 125µm de 11,7±0,3% et à 40µm de 39±2%, la finesse des crus industriels avec DCD est similaire à celle de la référence. Les crus préparés au laboratoire sont légèrement plus fins car ils présentent un refus moins important au tamis de 40 µm (3 à 5%) et au tamis de 125 µm (1 à 2%).

En complément, une analyse minéralogique par diffraction des rayons-X sur les refus à 40 µm a permis de quantifier (Figure 155) les tectosilicates (quartz et feldspaths) présents dans la fraction 0,040/D. Une valeur « Moyenne laboratoire » a aussi été calculée à partir des résultats présentés précédemment (Chapitre IV).

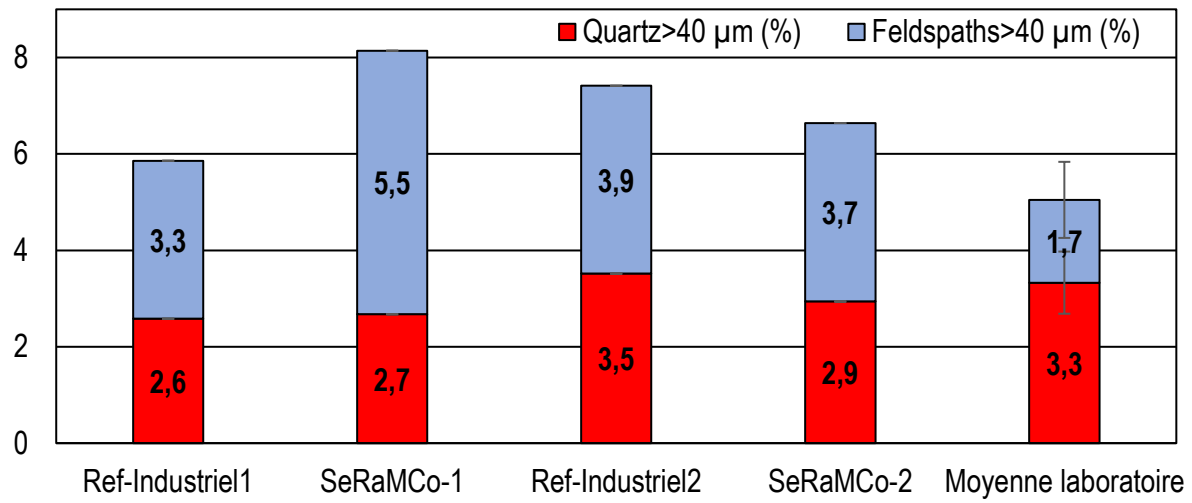


Figure 155. Teneurs en tectosilicates (quartz et feldspaths) des crus industriels comparés à la moyenne des crus préparés au laboratoire

La teneur en quartz dans la fraction 0,040/D varie peu entre les différents crus industriels (≈2,9%). En revanche, la teneur en feldspaths dans cette fraction, similaire dans les crus Ref-industriel (1 et 2) et le cru SeRaMCo-2 (≈3,7%), est nettement supérieure dans le cru SeRaMCo-1 (5,5%). Cette particularité est manifestement attribuable à la forte teneur en feldspaths du DCD GM1-N et à son taux d'incorporation élevé (11%).

Les crus préparés au laboratoire contiennent globalement moins de tectosilicates dans la fraction 0,040/D (5% contre 6-8% pour les crus industriels). Le ratio quartz/feldspaths dans cette coupure est cependant plus élevé dans les crus préparés au laboratoire, comparés aux crus industriels.

Les crus obtenus au laboratoire et en cimenterie ont des finesses et compositions chimiques similaires, mais la composition minéralogique de la fraction >40µm n'est pas la même, le cru industriel contenant plus de feldspaths dans sa fraction grenue. Le mode de broyage différent entre laboratoire et cimenterie est probablement à l'origine de ces variations de composition minéralogique. En effet, le broyage au laboratoire a été effectué séparément sur chaque constituant et jusqu'à l'obtention d'un refus nul à 250 µm, tandis que dans le procédé industriel, le broyage est réalisé par co-broyage sur le mélange complet (calcaire, marne, ajouts) et un séparateur dynamique permet de récupérer les particules broyées une fois qu'elles ont atteint la finesse souhaitée, indifféremment de leur origine ou minéralogie.

Les crus homogénéisés sont ensuite envoyés vers l'appareil de cuisson (tour de préchauffage et four rotatif) pour le processus de clinkérisation.

1.2.2 Clinkérisation des crus préparés en cimenterie

Comme présenté en section 1.1.2 de ce chapitre, la farine correspondant aux deux essais industriels a été homogénéisée puis chauffée jusqu'à 1450°C environ. Il aura fallu environ 3 jours pour transformer à chaque fois les 5200 tonnes de crus SeRaMCo-1 et SeRaMCo-2 en clinker. Ce temps a permis de bien ajuster les paramètres de cuisson (débit du cru, rotation du four, température de la tuyère, etc.) en contrôlant régulièrement la qualité du clinker produit.

Durant l'essai n°1, une partie de la production initiale a été déclassée car le taux de chaux libre était trop élevé, indiquant une mauvaise réactivité du cru. Ce taux a nécessité d'augmenter la consommation d'énergie du four d'environ 20% (par kg de clinker).

Afin de confirmer la cuisson plus difficile du cru SeRaMCo-1, des synthèses ont été effectuées au laboratoire à partir des farines industrielles, aux températures de 1400 et 1450 °C, en appliquant une vitesse de chauffe de 10°C/min et un palier de 20 minutes. Un dosage de la chaux libre a ensuite été effectué. Les résultats (Figure 156) ont été comparés au taux de chaux libre moyen des crus incorporant les DCD préparés au laboratoire (Chapitre 4).

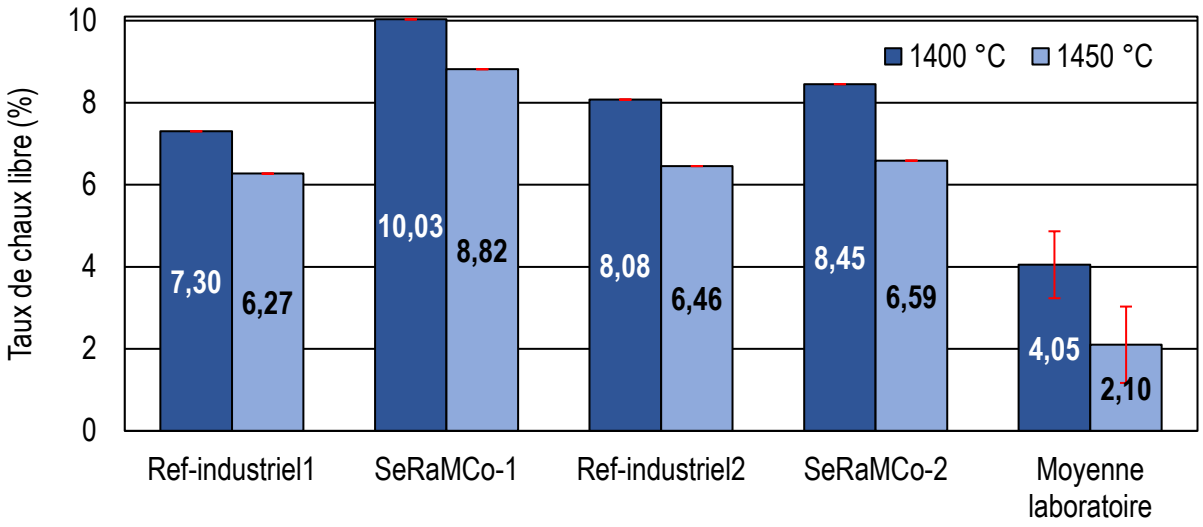


Figure 156. Teneur en chaux libre des crus industriels et de laboratoire incorporant les DCD, cuits au laboratoire à 1400 et 1450 °C

Les clinkers obtenus avec le cru Ref-industriel 1 et 2, et le cru SeRaMCo-2 présentent des teneurs en chaux libre comparables. En revanche, le taux de chaux libre après cuisson du cru SeRaMCo-1 est de 10% à 1400 °C et de 9% à 1450 °C et il est nettement supérieur (2-3% de plus) à celui des autres crus.

Ces essais de cuisson en laboratoire sur des crus préparés en cimenterie témoignent bien d'une plus grande difficulté de cuisson du cru SeRaMCo-1 et confirment les observations du partenaire industriel. Dans le cru SeRaMCo-1, le taux important de particules de feldspath de tailles supérieures à 40µm (Figure 155) apparaît alors être la cause principale du (fort) taux de chaux résiduelle et de la surconsommation énergétique nécessaire. La réduction du taux d'incorporation (cru SeRaMCo-2) permet, comme présenté précédemment, de réduire les quantités de ces minéraux dans le cru cimentier et d'éviter une surconsommation énergétique voire un déclassement du clinker. Cela confirme l'intérêt pratique et écologique de viser un taux d'incorporation limité de DCD dans le cru cimentier, inférieur au taux d'incorporation maximum possible.

Enfin, la teneur en chaux libre des clinkers obtenus avec les crus préparés en cimenterie est supérieure de 4 à 6% à celle des crus préparés au laboratoire. Deux paramètres sont incriminés. D'une part, le facteur de saturation en chaux LSF des crus industriels est plus élevé (101% contre 97% pour les crus « laboratoire »). D'autre part, les crus préparés au laboratoire sont légèrement plus fins que ceux obtenus en industrie, et le taux de tectosilicates (notamment les feldspaths) sont différents dans la fraction supérieure à 40µm (Figure 154 et Figure 155). La réactivité de ces minéraux contenus dans les DCD a bien été étudiée au laboratoire (Chapitre IV) et les essais industriels ont révélé leur « nocivité » lorsqu'ils n'atteignaient pas une finesse suffisante.

Au niveau industriel, l'ajustement en temps réel des paramètres de cuisson a cependant permis de produire deux clinkers ayant des taux de chaux libre et une minéralogie conformes aux productions classiques. Le clinker refroidi a donc été stocké séparément dans la cellule « batibulle » dédiée avant d'être co-broyé avec du gypse et/ou du calcaire pour élaborer des ciments.

1.2.3 Élaboration des ciments « recyclés »

Dans le cadre du projet SeRaMCo, trois ciments « recyclés » et deux ciments de référence ont été produits. Un des deux ciments de référence a été broyé à la cimenterie à Créchy selon la voie habituelle et les autres ciments ont été traités dans le broyeur d'une plateforme R&D. Cinq ciments de nuances CEM I et CEM II/A-LL ont ainsi été produits (Tableau 4).

Tableau 57. Récapitulatif des ciments élaborés dans le cadre de l'expérimentation industrielle

<table>
<tr><th></th><th>Référence</th><th>Type de ciment</th><th>Clinker</th><th>Ajouts</th><th>Centre de broyage</th></tr>
<tr><td rowspan="3">Essai 1</td><td>CEM I Rec1</td><td>CEM I</td><td>SeRaMCo-1</td><td>5% de gypse</td><td rowspan="4">R&D</td></tr>
<tr><td>CEM II Ref1</td><td rowspan="2">CEM II/A-LL</td><td>Ref-industriel1</td><td rowspan="2">7 % de gypse
+ 13% de filler calcaire</td></tr>
<tr><td>CEM II Rec1</td><td>SeRaMCo-1</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Essai 2</td><td>CEM I Rec2</td><td rowspan="2">CEM I</td><td>SeRaMCo-2</td><td rowspan="2">5% de gypse</td></tr>
<tr><td>CEM I Ref2</td><td>Ref-industriel 2</td><td>Créchy</td></tr>
</table>

Ces clinkers et ciments ont été étudiés au laboratoire à Nancy. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont discutées dans la partie suivante de ce Chapitre.

2 Caractérisation des clinkers et ciments

Afin d'évaluer la qualité des clinkers et des ciments « recyclés » (incorporant des DCD dans leur cru), leurs propriétés ont été comparées à celles des produits « classiques » de la même cimenterie fabriqués aux mêmes périodes.

Dans une première partie, les caractéristiques chimiques et minéralogiques des clinkers vont être discutées (analyse chimique, minéralogique et microscopique). Dans une seconde partie, les propriétés physiques des ciments (densité, finesse et granulométrie), des pâtes (temps de prise, chaleur d'hydratation) et des mortiers (résistance, stabilité dimensionnelle) vont être évaluées.

2.1 Caractérisation des clinkers industriels

Les clinkers industriels ont été reçus bruts, sous forme de granules (Figure 157), par lots de 3 kg environ dans des bocaux hermétiques en plastique. Au laboratoire, les quantités nécessaires aux analyses ont été broyées à la demande, dans un broyeur à anneaux jusqu'à refus nul à 100 µm.

Figure 157. Aspect d'un clinker industriel

2.1.1 Analyse chimique et minéralogique

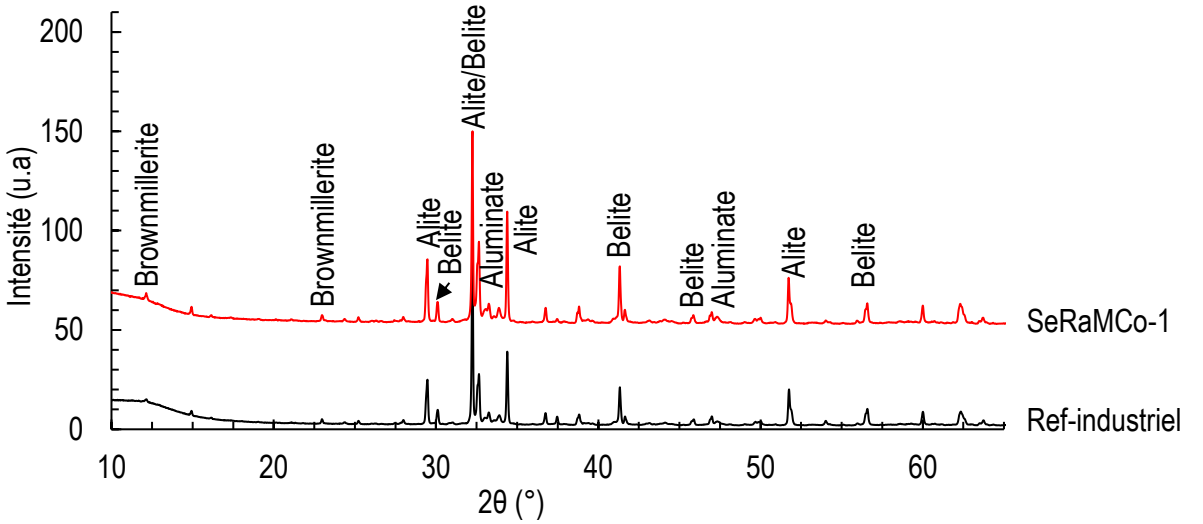
Tout comme les DCD, la composition chimique des clinkers a été obtenue par fluorescence des rayons X sur perles fondues (Tableau 58). Cette analyse diffère des essais faits à la cimenterie de Créchy (analyse chimique sur poudre pastillée). La composition chimique de ces différents clinkers est très comparable (écart-type faible).

Tableau 58. Composition chimique des clinkers industriels par fluorescence X sur perles fondues

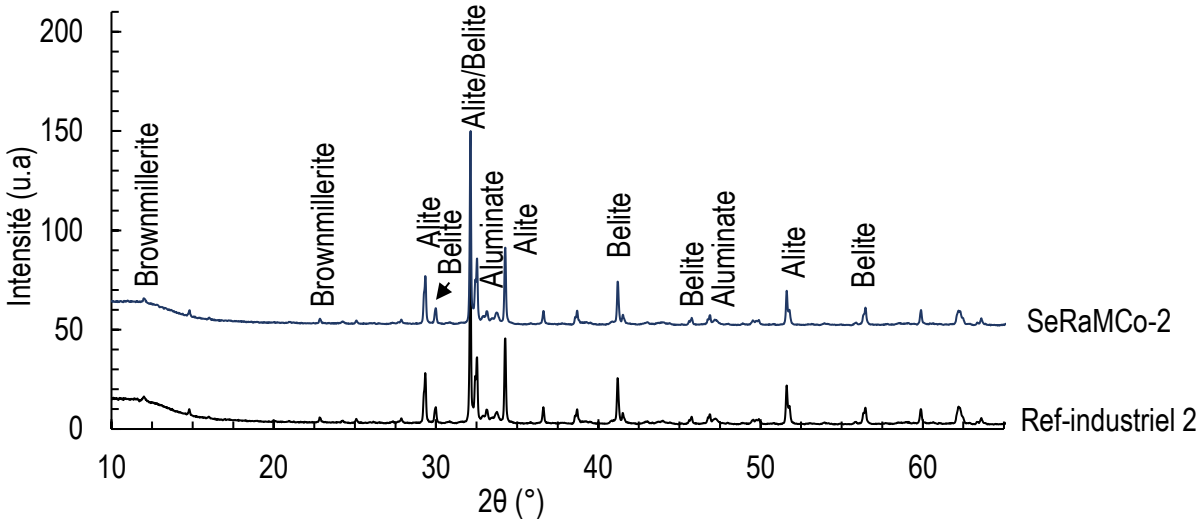
	Ref-industriel1	SeRaMCo-1	Ref-industriel2	SeRaMCo-2	Moyenne	Écart type
PAF*	-	1,01	0,31	0,20	0,51	0,44
SiO_2	22,43	22,09	22,28	22,20	22,25	0,14
Al_2O_3	4,81	4,92	5,17	5,32	5,06	0,23
Fe_2O_3	2,92	3,14	2,99	3,17	3,06	0,12
CaO	64,99	63,46	65,18	65,18	64,70	0,83
MgO	1,47	1,13	1,55	1,54	1,42	0,20
MnO	0,12	0,10	0,13	0,13	0,12	0,01
SO_3	1,17	1,32	0,82	0,86	1,04	0,24
K_2O	1,09	1,34	0,85	0,99	1,07	0,21
Na_2O	0,24	0,30	0,25	0,25	0,27	0,03
P_2O_5	0,22	0,32	0,21	0,21	0,24	0,05
TiO_2	0,17	0,16	0,17	0,19	0,17	0,01
SrO	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,01

* Perte eu feu (à 1000 °C)

Afin de vérifier la composition minéralogique des divers produits, une analyse a été effectuée par diffraction des rayons X sur les clinkers broyés (poudres). Les diffractogrammes sont présentés Figure 158 et la composition minéralogique estimée par analyse Rietveld est donnée (Tableau 59).



I) Clinkers du 1er essai



II) Clinkers du 2nd essai

Figure 158. Diffractogrammes des clinkers industriels

<u>Remarque :</u> *lors de l'analyse Rietveld (tableau ci-dessous), de l'orientation préférentielle a été observée sur la raie principale de l'alite (2θ ≈ 32°), en particulier pour les clinkers du 2nd essai. La correction de ce paramètre permettrait d'obtenir des facteurs de fiabilité pondérée (R_{wp}) plus faibles, ce qui témoigne d'un meilleur affinement. Cependant, cela conduirait à l'obtention de teneurs en bélite très basses pour certains échantillons (jusqu'à 3%, cas de l'échantillon SeRaMCo-2).*

Tableau 59. Composition minéralogique des clinkers industriels obtenue par analyse Rietveld (%massique)

	Ref-industriel 1	SeRaMCo-1	Ref-industriel 2	SeRaMCo-2
Alite (M3)	67	66	70	68
Bélite (β)	12	13	14	14
Aluminate tricalcique	6	6	3	3
Ferrite	11	11	11	12
Chaux libre	1	1	1	1
Arcanite	2	2	1	1
Quartz	0,41	-	-	-
Périclase	0,35	0,11	0,23	0,36
R_{wp}	8,2	8,0	13,5	13,3
Alite/Bélite	5,5	5,0	5,1	5,0
Silicates/Aluminates	4,8	4,4	5,9	5,3

L'alite est la phase minéralogique principale observée dans tous les clinkers : 67% pour les clinkers du 1er essai (Ref-industriel 1 et SeRaMCo-1, 2018) et 69% pour les clinkers du 2nd essai (Ref-industriel 2 et SeRaMCo-2, 2019). La bélite est présente à un taux similaire dans tous les clinkers (13% en moyenne).

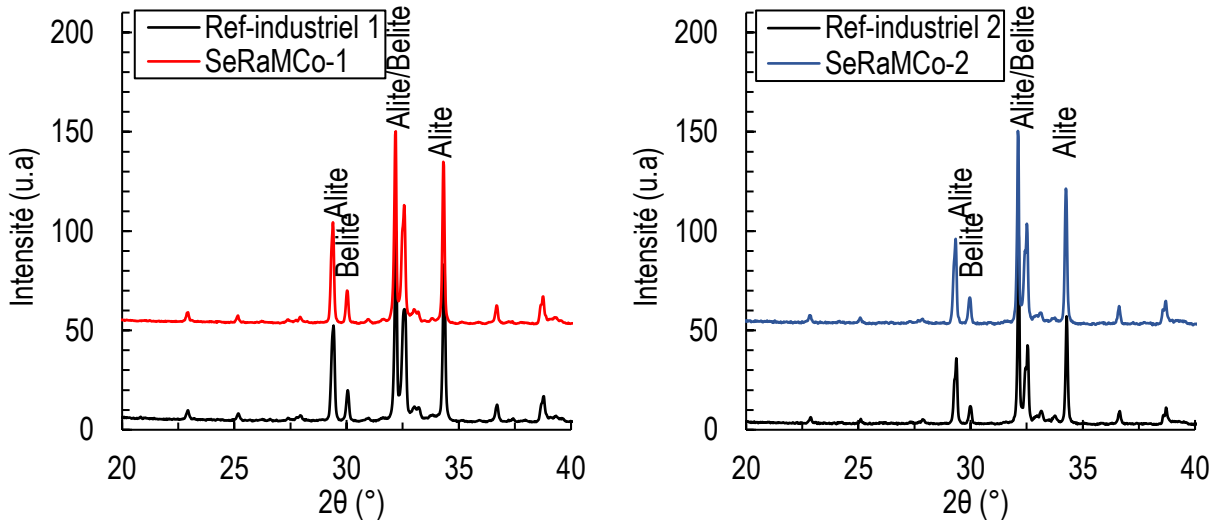
Pour les aluminates, la quantité de C_3A présente des différences plus marquées. Elle est plus élevée dans les clinkers du 1er essai (6%) et est divisée par 2 au 2nd essai (3%). La quantité de ferrite est similaire entre les différents clinkers. Le ratio ferrite/aluminate passe alors de 1,7 pour les clinkers du premier essai à 3,3 pour ceux du deuxième essai, et le ratio silicates/aluminates passe de 4,6% à 5,6%.

Des essais complémentaires ont été réalisés afin de confirmer ces résultats. Les phases silicates (alite et bélite) et les phases aluminates (aluminate tricalcique et ferrite) ont été dosées par gravimétrie après dissolution sélective au KOH-saccharose (dissolution des phases aluminates) et à l'acide salicylique (dissolution des phases silicates). Les résultats sont donnés Tableau 60.

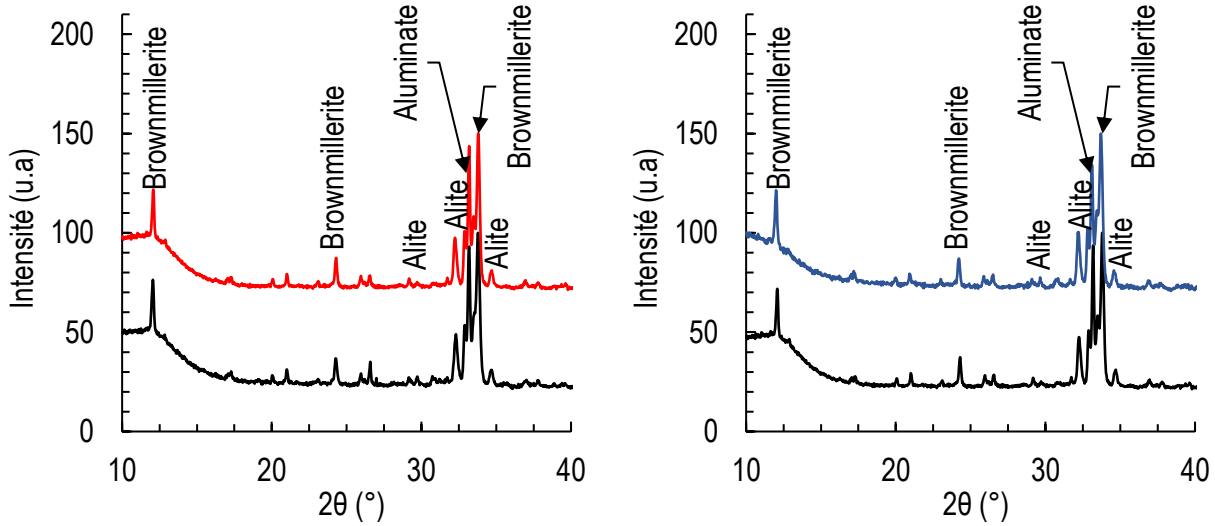
Tableau 60. Résultats des dissolutions sélectives des clinkers industriels

	Ref-industriel	SeRaMCo-1	Ref-industriel 2	SeRaMCo-2
Silicates (%)	84,03	80,43	85,75	85,20
Aluminates (%)	16,19	17,71	17,20	17,85
Total (%)	100,22	98,13	102,95	103,05
Silicates/Aluminates	5,2	4,5	5,0	4,8

L'analyse minéralogique des résidus par rayons X (Figure 159) confirme la dissolution des phases concernées par les différentes méthodes (présence majeure des phases silicates dans le résidu après traitement au KOH-saccharose et des phases aluminates dans le résidu après traitement à l'acide salicylique). Le taux de silicates varie alors entre 80 à 85% et celui des aluminates se situe à 17% en moyenne pour tous les clinkers. Le ratio silicates/aluminates est de 5 en moyenne pour les deux productions. Globalement, ces teneurs sont comparables et ne présentent pas de différences majeures. La somme des teneurs en ces phases est comprise entre 98 et 103% (au lieu des 100% théoriques). Cette faible différence est due à plusieurs paramètres (sensibilités instrumentales, présence de phases traces non dissoutes, etc.).



I) Diffractogrammes des résidus insolubles des clinkers industriels après traitement au KOH-saccharose

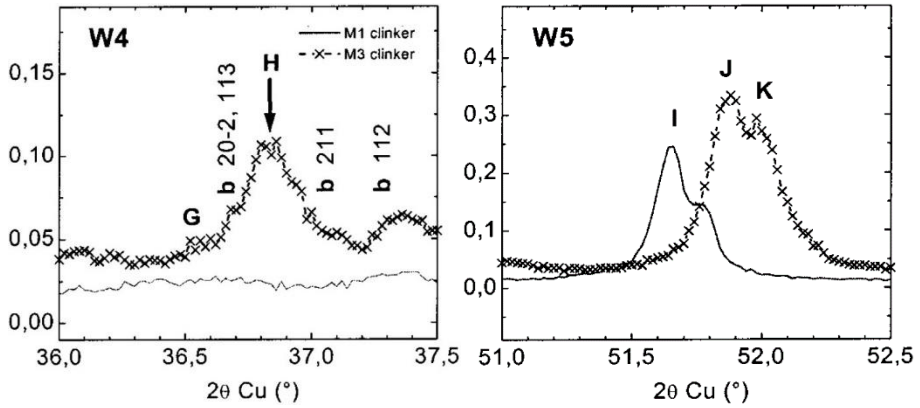


II) Diffractogrammes des résidus insolubles des clinkers industriels après traitement à l'acide salicylique

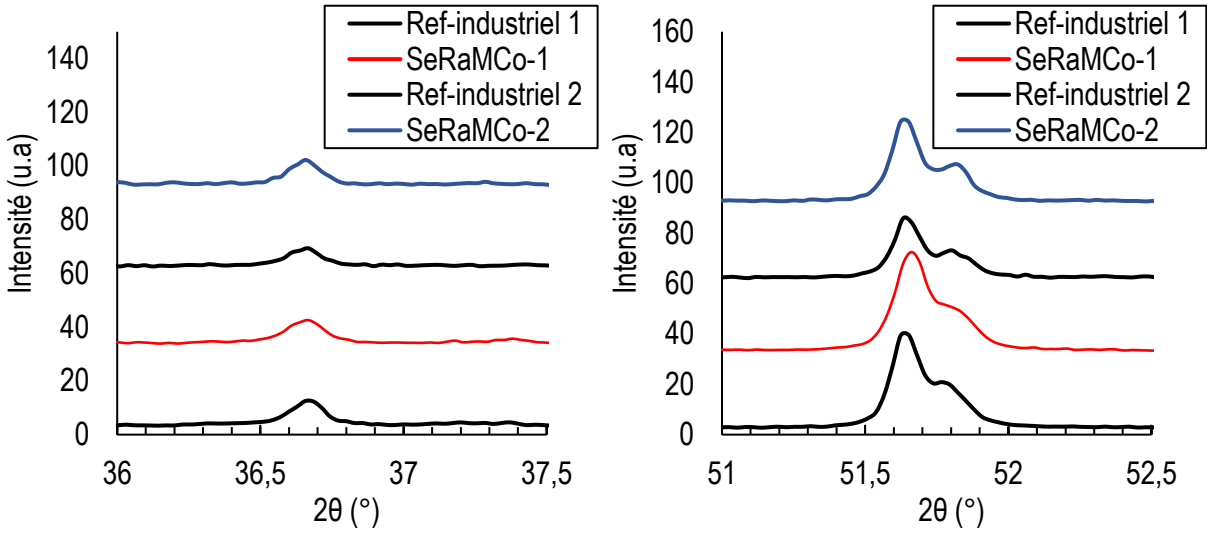
Figure 159. Diffractogrammes des résidus des clinkers après traitements chimiques

La comparaison des diffractogrammes des résidus insolubles après traitement au KOH-saccharose dans les plages d'angles (2θ) allant de 36 à 37,5° et de 51 à 52,5° est

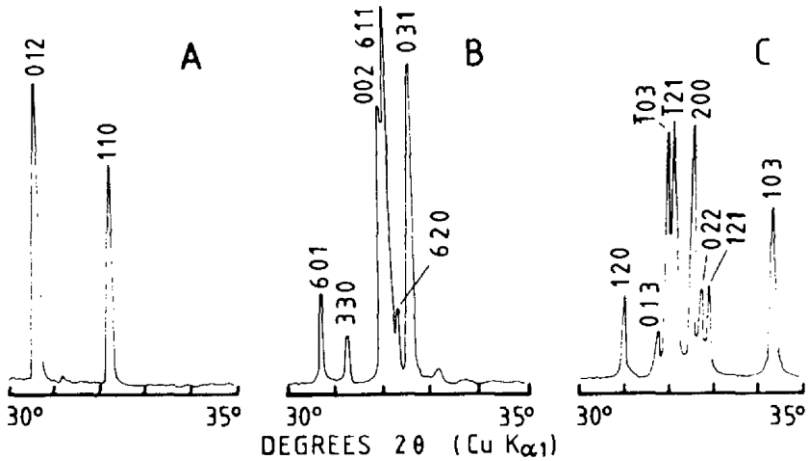
présentée Figure 160-I et II. Ces deux fenêtres permettent, selon *Courtial et al* [37], la détermination du polymorphisme de l'alite (polymorphes M1 et M3). Ces analyses montrent la présence du polymorphe M3 comme variété majoritaire de l'alite dans tous ces clinkers industriels. La comparaison sur la plage d'angle 2θ variant entre 30 et 35° (Figure 160-III et IV) permettrait, en première approche, de différencier les différents polymorphes de la bélite présents à très haute température [15]. La présence d'une raie vers 34° permet alors de confirmer la présence de la variété β de la bélite dans ces clinkers.



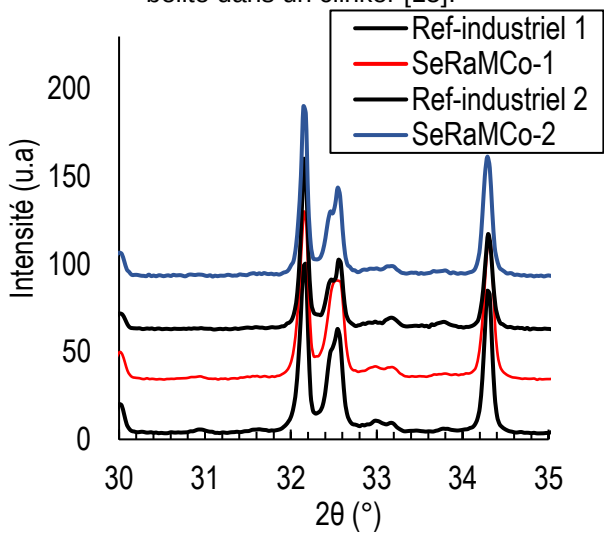
I) Fenêtres (W4 et W5) de disctinction entre les polymorphes M1 et M3 de l'alite dans un clinker selon Courtial *et al*. [37]



II) Fenêtres (W4 et W5) des clinkers industriels



III) Fenêtre de disctinction entre les différents polymorphes (α-C_2S (A), α'$_L$-C_2S (B) et β-C_2S (C)) de de la bélite dans un clinker [15].



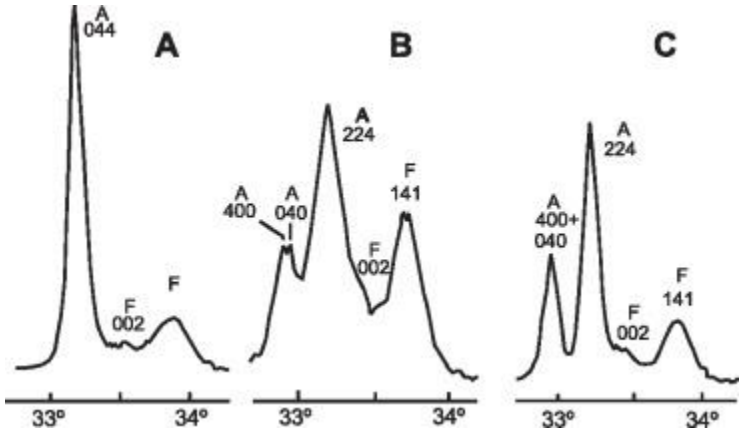
IV) Portion des diffractogrammes permettant la distinction des polymorphes de la bélite dans les clinkers industriels

Figure 160. Fenêtre de distinction des polymorphes M1 et M3 de l'alite et les variétés α et β de la bélite dans les clinkers industriels après traitement au KOH-saccharose

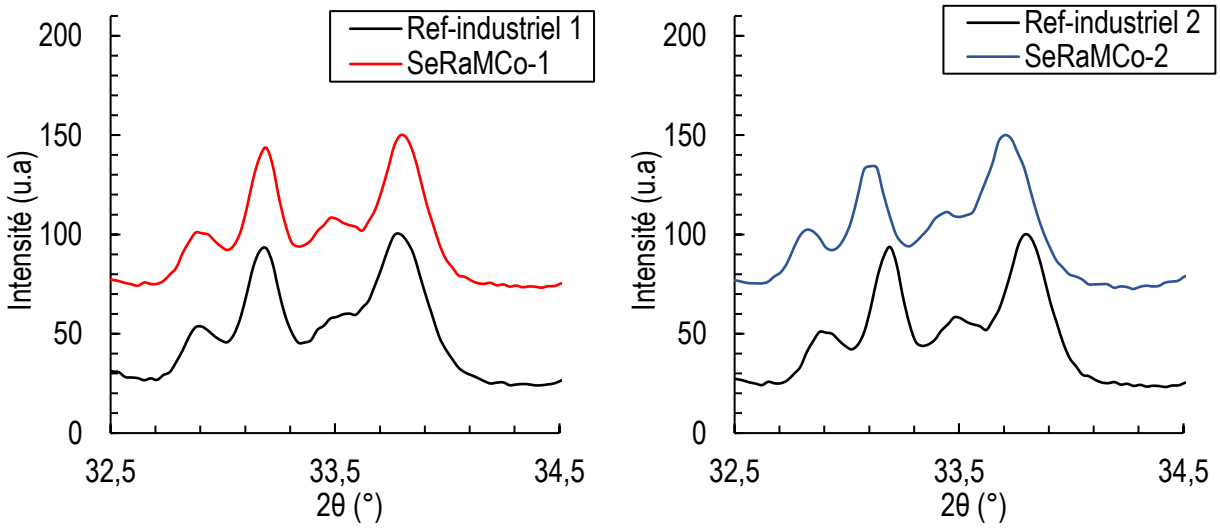
La même analyse (Figure 161) a permis d'identifier la variété orthorhombique comme étant la phase aluminate tricalcique majoritaire dans tous les clinkers industriels de l'étude. Cette analyse a été effectuée sur les clinkers traités à l'acide salicylique afin d'isoler les phases aluminates.

Aucune différence n'a pu être observée en matière de polymorphisme entre les différents clinkers. Comme expliqué au Chapitre I, la présence de polymorphes dans le clinker dépend notamment de la teneur en éléments mineurs (alcalins Na_2O et K_2O et en phosphore). L'analyse chimique obtenue par fluorescence des rayons X des clinkers (Tableau 58) montre des teneurs en ces « impuretés » assez comparables entre les

différents échantillons. Cela expliquerait alors l'absence de différences de polymorphismes entre les clinkers.



I) Fenêtre de disctinction entre les différents polymorphes (cubique (A), orthorhombic (B) et monoclinique (C)) de l'aluminate tricalcique dans un clinker [141]. Les pics désignés par A et F correspondent respectivement à l'aluminate tricalcique et à la phase ferrite



II) Portion des diffractogrammes permettant la distinction des polymorphes du C_3A des clinkers industriels

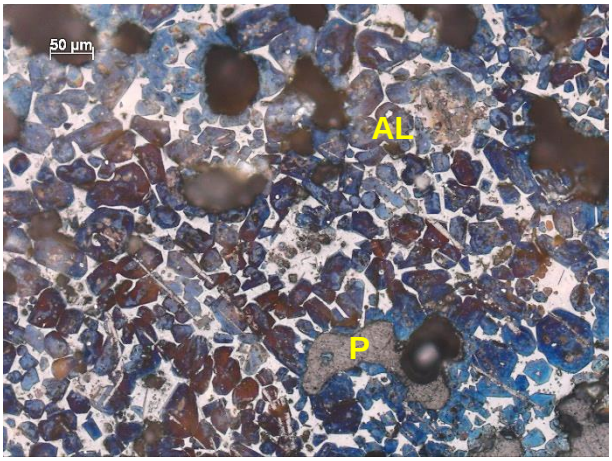
Figure 161. Fenêtre de distinction des polymorphes de l'aluminate tricalcique dans les clinkers industriels après traitement à l'acide salicylique

2.1.2 Observations microscopiques

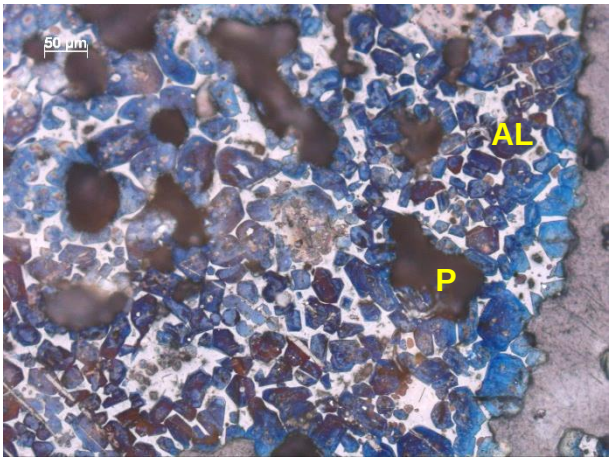
L'analyse microscopique des différents clinkers industriels a également été réalisée sur des sections polies. Le but était de vérifier, principalement, la morphologie des cristaux (taille des phases minéralogiques), leur répartition, ainsi que celle de la porosité du clinker.

Les analyses (Figure 162) confirment la présence des phases principales, à savoir l'alite (AL), la bélite (BL), et les phases aluminates (LQ). Quelques pores (P) ont aussi été observés sur les différentes sections polies. Ceux-ci sont dûs aux différentes réactions produites lors du processus de clinkérisation.

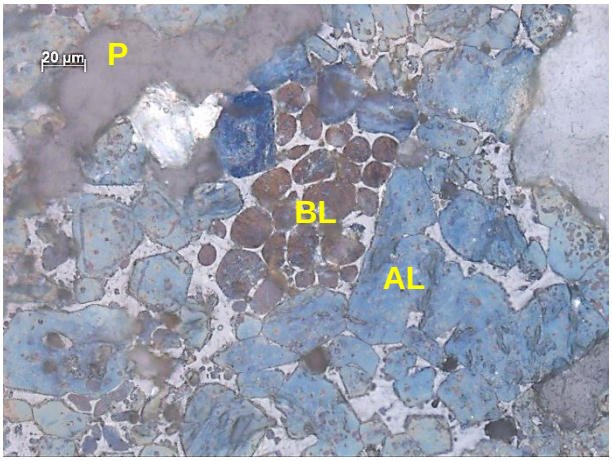
Ref-industriel1



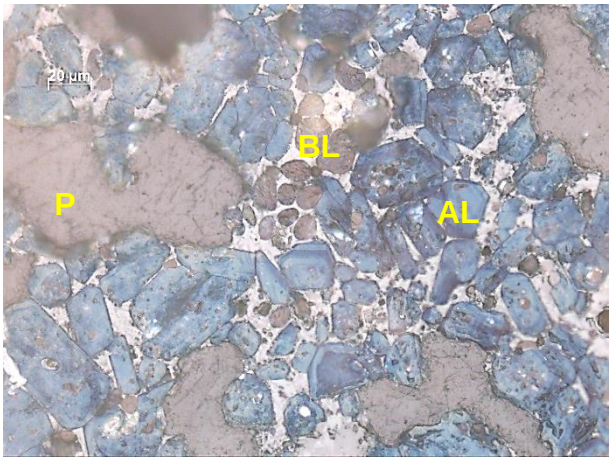
Section du champ : (750x560) µm²



Section du champ : (300x225) µm²

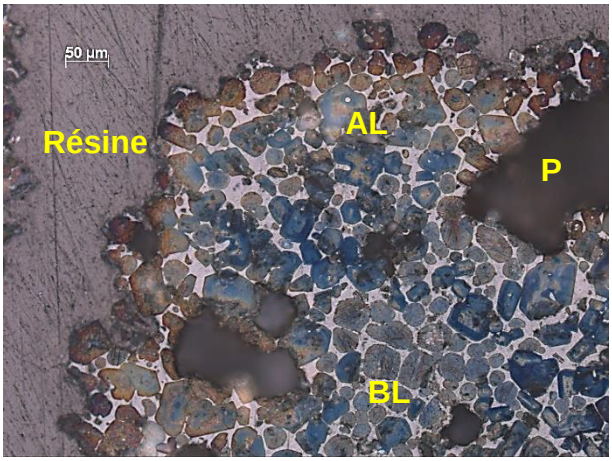


Section du champ : (300x225) µm²

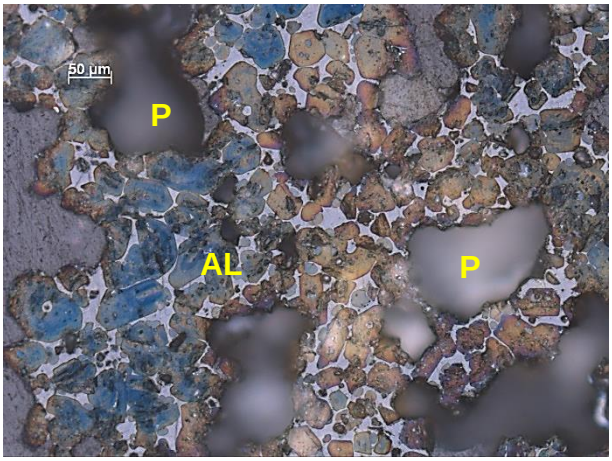


Section du champ : (300x225) µm²

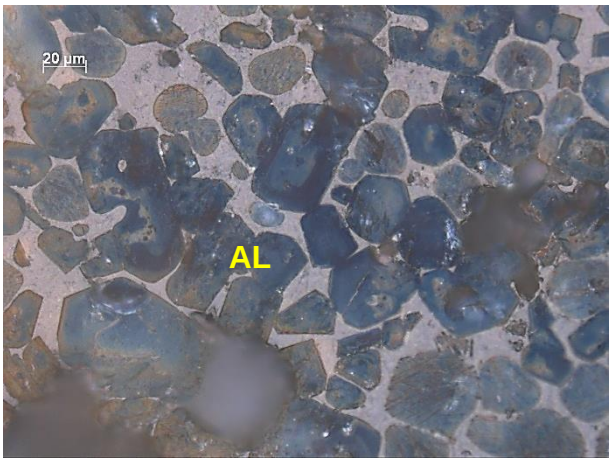
SeRaMCo-1



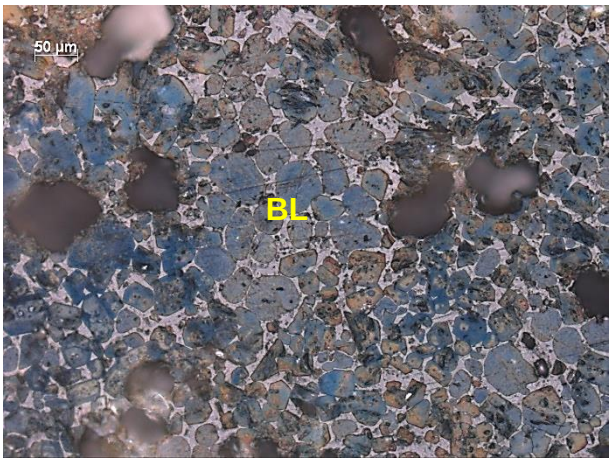
Section du champ : (750x560) µm²



Section du champ : (750x560) µm²

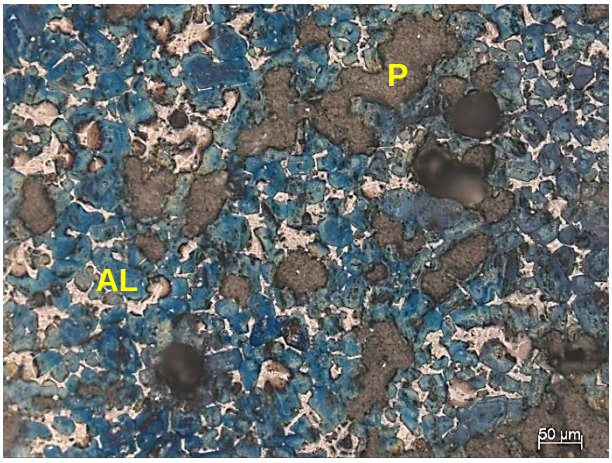


Section du champ : (300x225) µm²

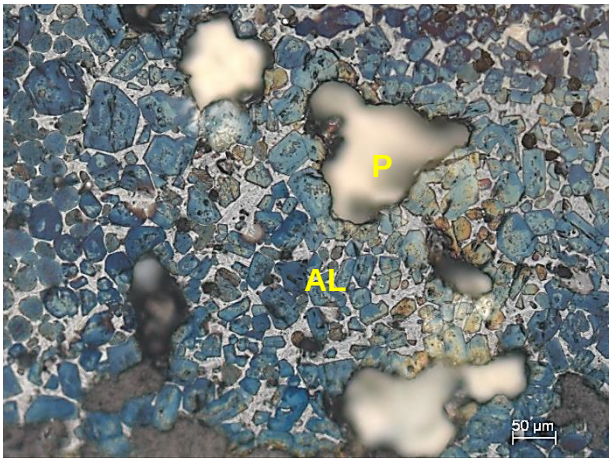


Section du champ : (750x560) µm²

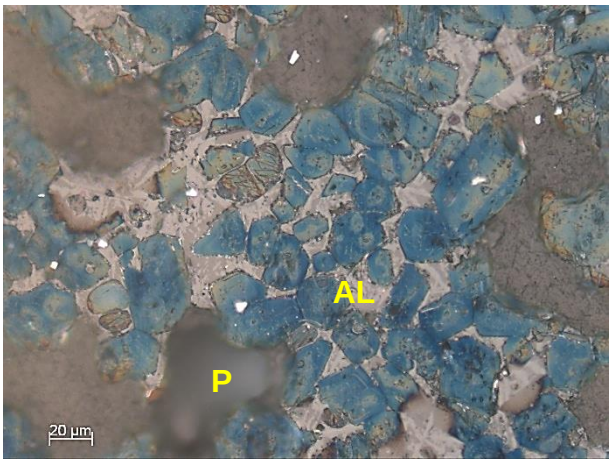
Ref-industriel2



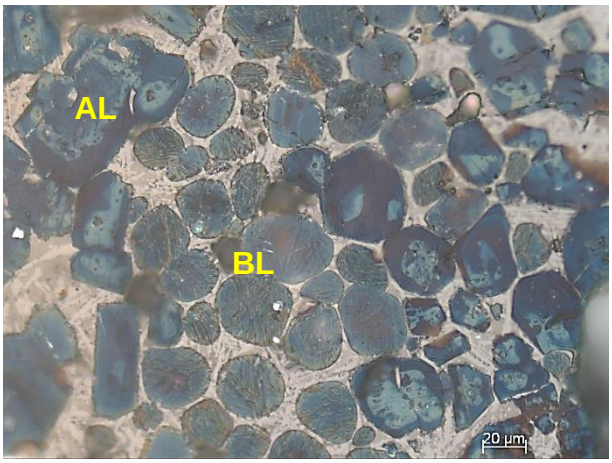
Section du champ : (750x560) µm²



Section du champ : (750x560) µm²

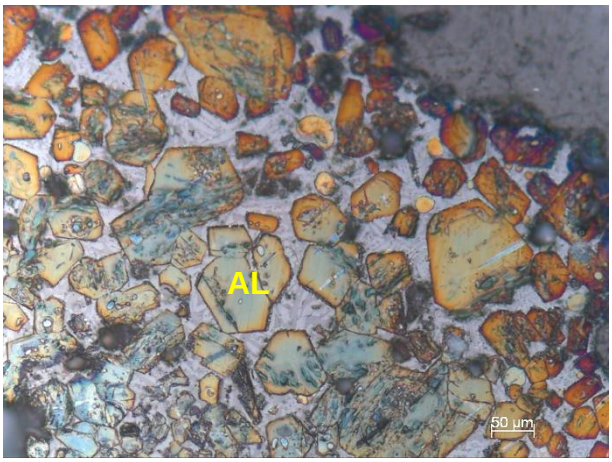


Section du champ : (300x225) µm²

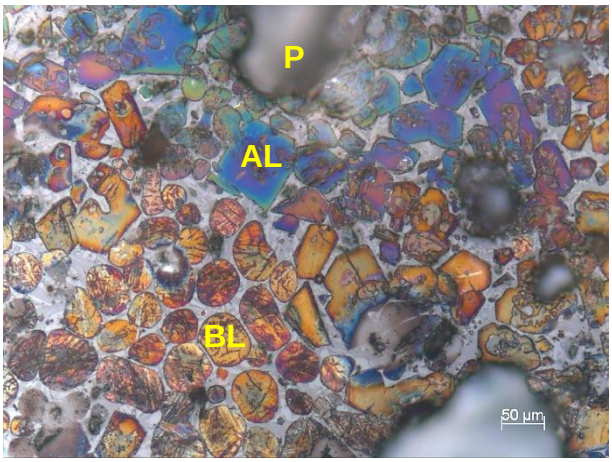


Section du champ : (300x225) µm²

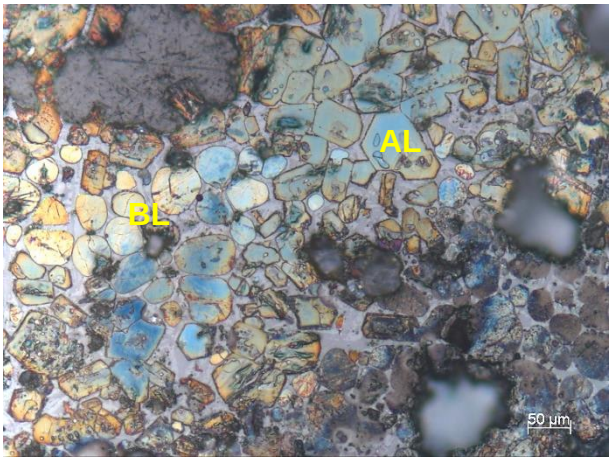
SeRaMCo-2



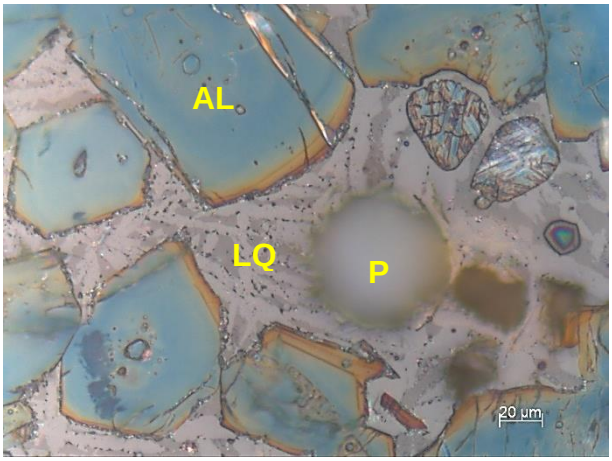
Section du champ : (750x560) µm²



Section du champ : (750x560) µm²



Section du champ : (750x560) µm²



Section du champ : (300x225) µm²

Figure 162. Micrographies des clinkers industriels

La phase majoritairement observée est l'alite (AL). Elle se présente sous forme de cristaux « anguleux » entourés d'une solution interstitielle composée d'aluminate tricalcique et de ferrite (LQ). Quelques cristaux de bélite (BL) peuvent être observés sous forme de grains « arrondis et striés » individuels au sein de cette même phase interstitielle ou, très rarement, sous forme de « clusters ». Les cristaux d'alite sont majoritairement colorés en bleu, à l'exception d'une fraction très minoritaire qui peut apparaitre en jaune. Cette couleur serait due à la présence de traces d'autres polymorphes de cette phase, non détectables par DRX [112].

Visuellement, la taille de cristaux des phases minéralogiques principales (alite et bélite), semble présenter quelques différences selon le clinker. Afin de confirmer ces observations, un traitement d'image a été effectué sur les micrographies à l'aide du logiciel Image J®. Il a consisté à mesurer la longueur des différents cristaux (en moyenne 20 cristaux par clinker et par phase) après avoir calibré la taille de l'échelle sur les images. Les résultats de cette analyse sont présentés Figure 163.

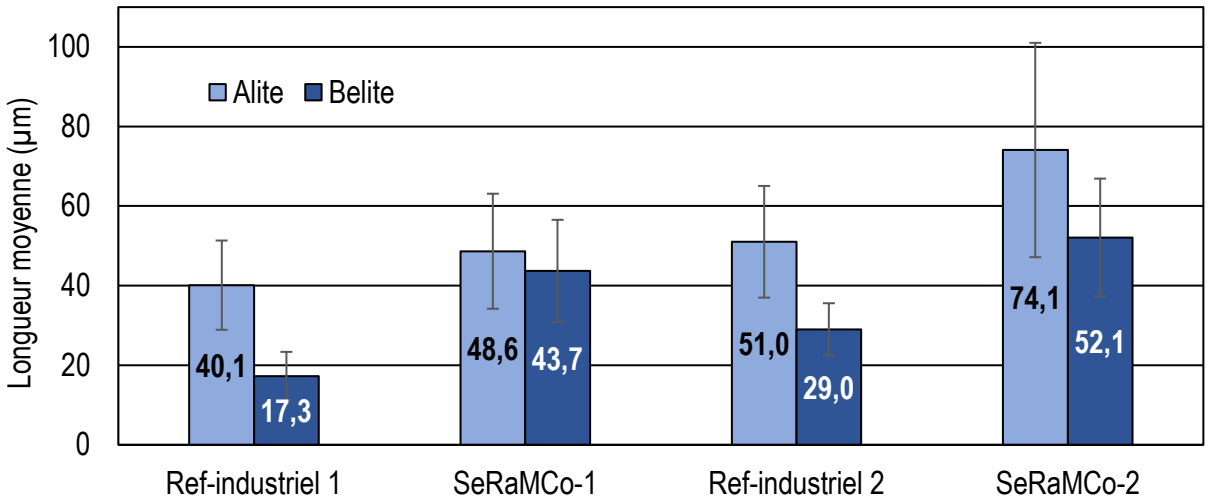


Figure 163. Taille moyenne (longueur) des cristaux d'alite et de bélite dans les clinkers industriels

La distribution de la longueur des cristaux observés dans tous les clinkers varie largement, comme le montrent les barres d'erreurs. La dispersion est la plus importante pour le clinker SeRaMCo-2. Il peut s'agir ici d'un effet lié à l'emplacement des cristaux mesurés (en couronne ou au cœur des grains de clinkers).

Selon la méthode d'Ono (Tableau 61) [112], la taille des cristaux dépend essentiellement des paramètres de cuisson (vitesse de chauffe, temps de séjour dans le four, température de cuisson et importance du refroidissement).

Pour les clinkers de l'étude, la taille des cristaux d'alite comprise entre 40 et 120 µm témoigne alors d'une vitesse de chauffe plutôt lente. Celle des cristaux de bélite comprise

entre 20 et 60 µm est synonyme d'une température de cuisson élevée. Ce « pilotage » peut trouver sa source dans la nécessité de régulariser la teneur en chaux libre.

Finalement, la caractérisation des clinkers industriels montre que la présence des granulats recyclés dans le cru n'a pas provoqué de conséquences remarquables en termes de composition chimique et minéralogique. Ce résultat s'explique aussi par la stratégie adoptée lors du premier essai industriel, qui était de conserver une composition du cru similaire au cru standard, en visant un taux de chaux libre faible au détriment d'une température de cuisson plus élevée. Ce choix a entrainé un surcoût économique et environnemental, mais il n'a affecté que légèrement la microstructure du clinker.

Tableau 61. Conditions de cuisson et caractère microscopique de l'alite et de la bélite selon la méthode d'Ono [112]

Burning condition	Hydraulic activity			
	4 Excellent (+)	3 Good (vv)	2 Average (v)	1 Poor (-)
Heating Rate Size of alite (µm)	Quick 15-20	— 20-30	— (25) 30-40	Slow 40-60 (120)
Maximum Temperature Birefringence of alite	High 0.010-0.008	— 0.007-0.006	— 0.006-0.005	Low 0.005-0.002
Burning Time Size of belite (µm)	Long (20) 25-40 (60)	— (15) 20-25	— (10) 15-20	Short 5-10
Cooling Rate Color of belite	Quick Clear (C)	— Faint yellow (FY)	— Yellow (Y)	Slow Amber (A)
Birefringence of belite	0.012	0.015	0.017	0.018
Content of alpha	Abundant (40%)	Medium (20%)	Few (10%)	Nil (0%)

2.2 Caractérisation des ciments industriels

Après leur élaboration à la cimenterie de Créchy et leur broyage à la plateforme R&D VICAT, les cinq ciments ont été reçus au laboratoire (fûts hermétiques de 200 kg environ à l'exception de l'échantillon CEM I Ref2 qui a été reçu en sacs de 35 kg). L'évaluation des propriétés chimico-minéralogiques, physiques et mécaniques de ces produits, sous forme anhydre, de pâtes (eau + ciment) et de mortier (eau + ciment + sable normal) est discutée dans cette partie du manuscrit.

2.2.1 Caractérisation des ciments anhydres

2.2.1.1 Caractérisation chimique et minéralogique

La composition chimique des ciments obtenue par fluorescence des rayons-X sur perles fondues est présentée Tableau 62.

Tableau 62. Composition chimique des ciments industriels

	1er essai			2nd essai	
	CEM II Ref1	CEM II Rec1	CEM I Rec1	CEM I Ref2	CEM I Rec2
PAF*	8,45	7,21	1,91	1,52	1,67
SiO_2	17,39	17,79	20,63	20,66	20,77
Al_2O_3	4,19	4,33	5,22	4,85	4,95
Fe_2O_3	2,52	2,75	3,20	3,16	3,06
CaO	60,54	60,76	62,20	62,65	62,80
MgO	1,30	1,14	1,29	1,47	1,53
MnO	0,10	0,09	0,10	0,12	0,13
SO_3	2,96	2,71	3,40	3,12	3,15
K_2O	0,83	0,66	0,61	0,97	0,89
Na_2O	0,21	0,23	0,24	0,22	0,22
TiO_2	0,15	0,14	0,17	0,16	0,18
P_2O_5	0,22	0,25	0,29	0,25	0,21
SrO	0,08	0,07	0,09	0,09	0,10

* Perte au feu (à 1000 °C)

Comparées à celles des clinkers (Tableau 58), les teneurs en oxydes de calcium, silicium, aluminium et fer sont légèrement plus faibles, alors que les valeurs de perte au feu (environ 8% pour les CEM II et 2% pour les CEM I) et de teneur en soufre (3% en moyenne pour tous les ciments) sont plus élevées. Cela est dû aux ajouts réalisés dans les ciments (calcaire et/ou gypse en fonction des nuances).

La composition des ciments de même nuance (CEM I ou CEM II) est comparable et aucune différence majeure n'apparaît.

La diffraction des rayons X (Figure 164) a permis de déterminer la composition minéralogique obtenue par analyse Rietveld (Tableau 63).

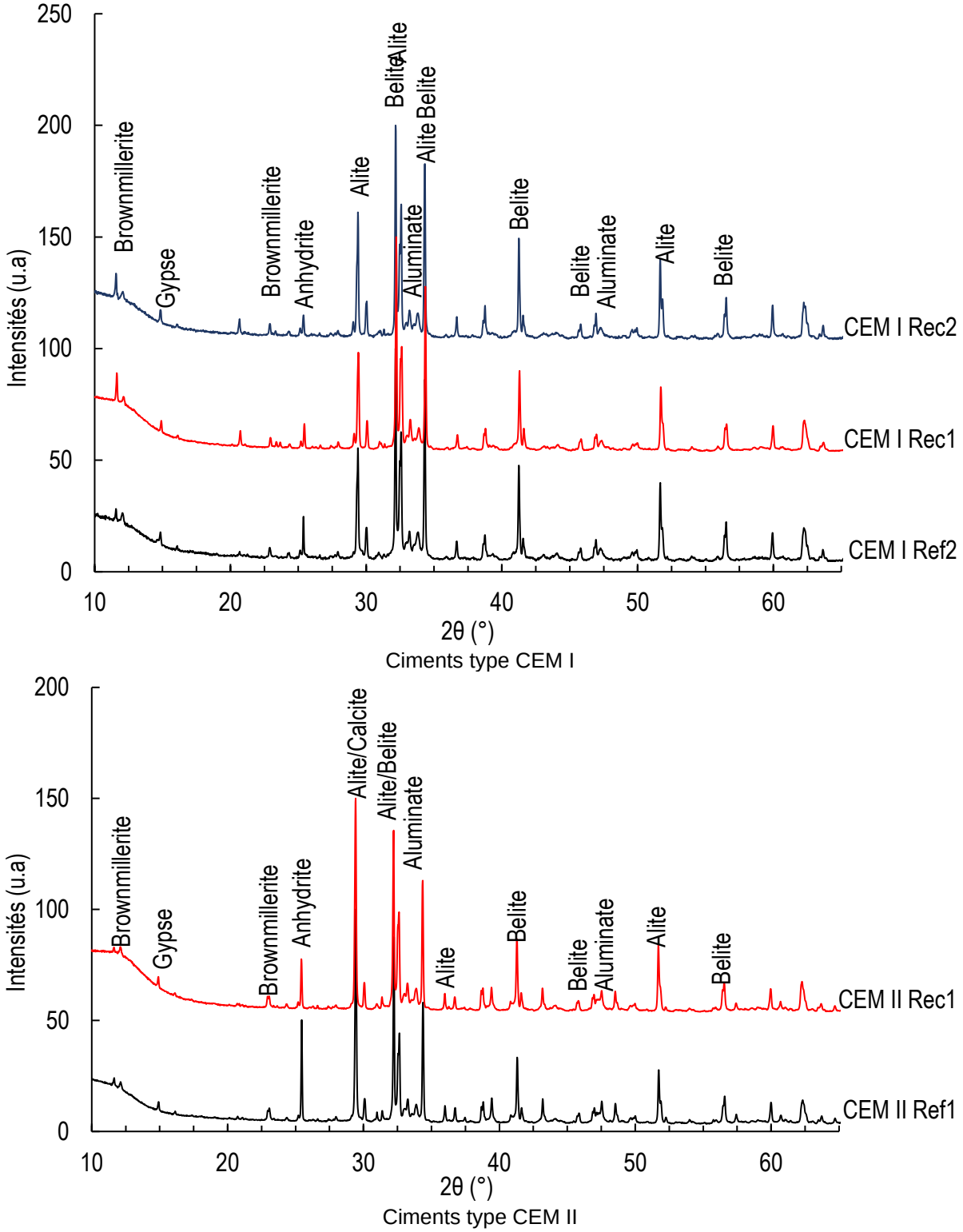


Figure 164. Diffractogrammes des ciments industriels

Tableau 63. Composition minéralogique des ciments industriels obtenue par analyse Rietveld

	1er essai			2nd essai	
	CEM II Ref1	CEM II Rec1	CEM I Rec1	CEM I Ref2	CEM I Rec2
Alite	52	53	66	66	71
Belite	10	10	9	10	5
Aluminate	4	5	6	5	6
Ferrite	8	9	10	12	10
Arcanite	1,0	1,1	0,4	1,4	1,4
Régulateur de prise*	8	7	8	5	7
Calcite	16	14	-	-	-
R_{wp}	11,0	8,8	9,6	8,6	8,7
Alite/Belite	5,4	5,2	7,2	6,4	13,7

* Gypse + anhydrite

Les ciments CEM II (Ref1 et Rec1) ont des teneurs comparables en alite (52,5% en moyenne). Elles sont plus faibles que celle du CEM I Rec1 (66%), en raison de l'ajout de calcaire dans les CEM II (environ 15%). Contrairement aux clinkers (Tableau 59), ces analyses confirment que la teneur en alite est plus élevée dans le cas du CEM I Rec2 (71% contre 66% pour les autres CEM I). Cette différence entre teneur en alite des ciments du second essai (moins significative dans l'analyse des clinkers) peut être due au fait que ce n'est pas le même prélèvement de clinker « recyclé » qui a servi à caractériser le clinker et à fabriquer le ciment CEM I Rec2.

La quantité de bélite évolue à l'inverse de l'alite : la teneur est plus faible dans le cas du CEM I Rec2 mais est similaire pour tous les autres ciments.

Les teneurs en aluminates (12 à 17%) ne sont pas en accord avec les observations faites sur les clinkers (taux plus important en aluminate tricalcique pour les produits du 1er essai). Ces teneurs semblent être similaires dans le cas des ciments.

Le taux de régulateur de prise (gypse, anhydrite et hémi hydrate) est en moyenne de 7% pour l'ensemble des ciments.

Enfin, de l'arcanite est observée en phase trace. Ses teneurs sont très faibles (<2%) et similaires entre les différents ciments, ce qui ne présente pas d'inconvénients particuliers.

2.2.1.2 Masse volumique absolue et finesse

La masse volumique absolue (Mv_a) a été mesurée avec un pycnomètre à hélium. La finesse a été évaluée avec le perméabilimètre de Blaine (EN 196-6) et par granulométrie laser. Les résultats sont récapitulés Tableau 64.

Tableau 64. Propriétés génériques des ciments industriels

		Mv_a (g/cm^3)	Surface Blaine (cm^2/g)		Granulométrie laser (µm)		
			Moyenne	Écart type	d_{10}	d_{50}	d_{90}
1er essai	CEM II Ref1	3,073	4488	26	1,22	9,11	27,38
	CEM II Rec1	3,127	4111	59	1,38	9,75	27,32
	CEM I Rec1	3,151	3963	54	1,34	10,59	29,84
2nd essai	CEM I Ref2	3,173	4187	20	0,98	9,07	29,66
	CEM I Rec2	3,159	3885	39	1,60	10,54	26,90

Les ciments produits à l'issue des deux essais industriels ont des masses volumiques absolues (3,073 à 3,173 g/cm^3) « typiques » des ciments commerciaux. Logiquement, les CEM I ont une Mv_a plus élevée (3,16 g/cm^3) que les CEM II (3,10 g/cm^3) en raison de la présence de la calcite qui a une densité plus faible que le clinker.

La finesse Blaine des différents ciments varie entre 3900 et 4500 cm^2/g. Leur distribution granulométrique (Figure 165) ne montre pas de différences significatives, les courbes étant plutôt toutes confondues. Le diamètre médian des particules (d_{50}) varie légèrement (entre 9,1 et 10,6 µm).

Cependant, le CEM II de référence du 1er essai (Ref1) (S = 4500 cm^2/g, d50 = 9,1µm) est légèrement plus fin que le CEM II « recyclé » du 1er essai (Rec1) (S=4100 cm^2/g et d50= 9,8µm). Ce paramètre peut modifier la réactivité des ciments, mais il est difficile de comprendre son origine (peut provenir de la qualité et de la granulométrie du filler calcaire utilisé, ou de la minéralogie des clinkers ou du broyage…). Les différences restent toutefois minimes et ne sont pas spécifiques au ciment « recyclé ».

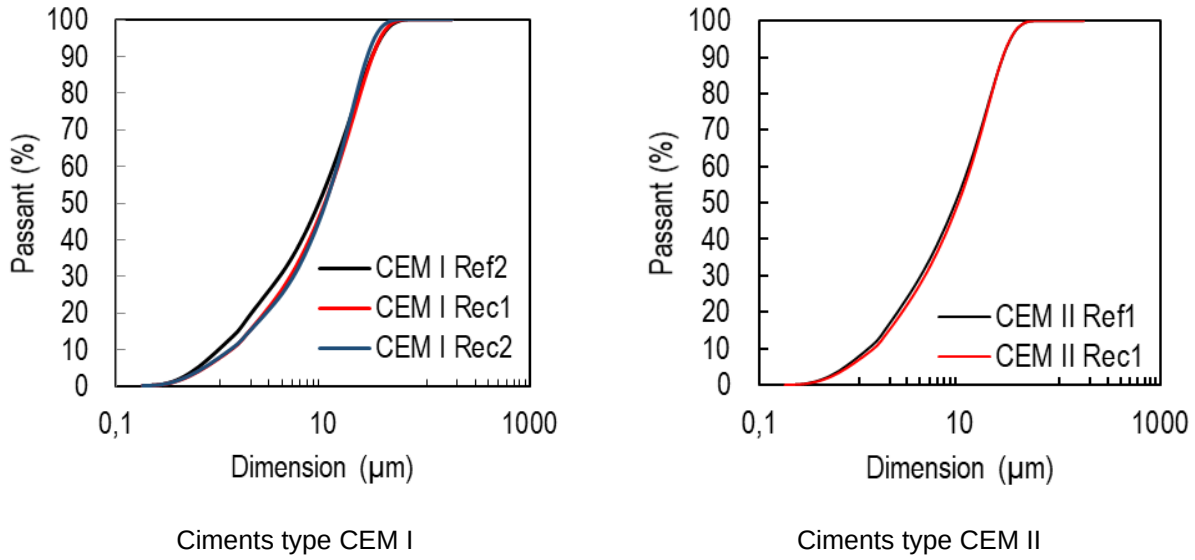


Figure 165. Distribution granulométrique des ciments obtenue par granulométrie laser

2.2.2 Caractérisation des pâtes de ciment

2.2.2.1 Demande en eau et temps de prises

La demande en eau du ciment correspond à la quantité d'eau dont il a besoin pour atteindre la consistance « normale ». Cette consistance est déterminée quatre minutes après le début du malaxage, par la profondeur d'enfoncement de la sonde de consistance dans une pâte de ciment placée dans un moule spécifique. Cette demande en eau sert à fabriquer la pâte de ciment qui est soumise à l'essai de prise à l'aiguille de Vicat (détermination des temps de début et de fin de prise). La demande en eau et la mesure des temps de début et de fin de prise sont encadrées par la norme EN 196-3. Les résultats de ces essais sont récapitulés Tableau 65.

Tableau 65. Demande en eau et temps de prises des ciments industriels

	1er essai			2nd essai	
	CEM II Ref1	CEM II Rec1	CEM I Rec1	CEM I Ref2	CEM I Rec2
Demande en eau (g d'eau /500g de ciment)	173	173	158	150	175
Demande en eau (ratio eau/ciment)	0,346	0,346	0,316	0,300	0,350
Début de prise (min)	330	245	290	233	267
Fin de prise (min)	405	324	325	318	359

La demande en eau des ciments présente des différences importantes, notamment entre nuances cimentaires. Les CEM II ont une demande en eau plus élevée (E/C=0,346) que les CEM I Ref2 et Rec1 (E/C moyen = 0,308), qui peut être attribuée à leur finesse un peu plus grande diminuant la compacité, voire aussi à la probable absorption d'eau du (fillers) calcaire.

Le ciment CEM I Rec2 présente une demande en eau plus élevée (E/C=0,35), alors qu'il n'est pas plus fin. Ce comportement peut dépendre de plusieurs facteurs, tels la nature et la quantité du régulateur de prise [142], ou encore du procédé/qualité du broyage.

Le temps de début de prise (273±38 minutes, soit 4,6±0,6h) est plutôt variable, mais a priori sans lien rationnel avec la nature du ciment. La fin de prise se produit à 73±22 min après le début de prise. Ces valeurs sont conformes à celles des ciments courants.

2.2.2.2 Chaleur d'hydratation

La chaleur d'hydratation des ciments a été déterminée par microcalorimétrie (Figure 166), comme pour les clinkers produits au laboratoire.

Les courbes des flux de chaleur dégagée des ciments industriels montrent bien la présence des 4 phases caractéristiques de l'hydratation d'un ciment Portland, à savoir la phase d'induction, la phase dormante, la phase d'accélération et la phase de poste accélération. Le pic de la phase d'accélération intervient pratiquement au même instant pour tous les ciments avec des chaleurs plus importantes dans le cas des CEM I. Les courbes et les chaleurs cumulées aux différentes périodes suivent la même tendance pour tous les ciments et aucune différence majeure ou particularité n'est à noter pour les ciments recyclés.

A trois jours, la chaleur cumulée est un peu plus importante pour les CEM I que pour les CEM II, en raison de la teneur plus élevée en clinker dans les CEM I.

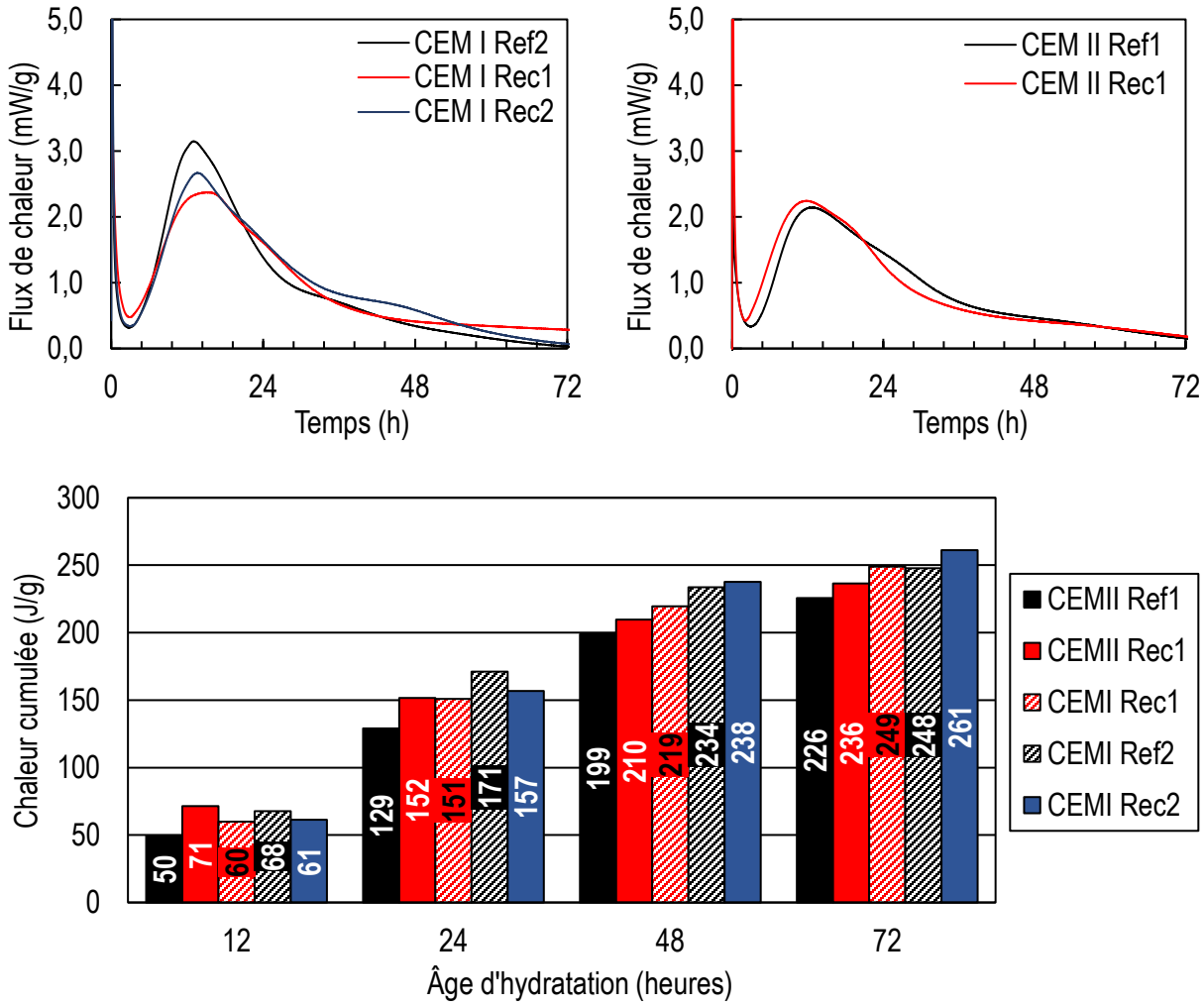


Figure 166. Flux de chaleur dégagée (mW/g) et chaleur cumulée à 12, 24, 48 et 72h lors de l'hydratation des pâtes des ciments industriels

Comme pour la composition chimique ou minéralogique, et la finesse, ces résultats sur pâte de ciment montrent que les ciments « recyclés » ont a priori des propriétés comparables à celles des ciments de référence. Aucune variation ou remarque particulière n'est à signaler sur la réactivité hydraulique (temps de prise et chaleur d'hydratation) de ces matériaux.

2.2.3 Caractérisation sur mortiers

2.2.3.1 État frais

La maniabilité (et son maintien) est un paramètre crucial des composites à bases de ciments à l'état frais. Elle dépend de plusieurs facteurs, dont notamment la composition du liant, sa finesse et sa demande en eau. Ces paramètres n'étant pas parfaitement les mêmes pour les ciments industriels fabriqués dans le cadre de cette étude, il a été jugé nécessaire de vérifier sur mortiers si l'incorporation de DCD dans le cru cimentier modifiait la maniabilité.

La maniabilité des mortiers frais est évaluée par l'essai de l'étalement à la table à secousses, encadré par la norme EN 1015-3. Les résultats sont présentés Figure 167.

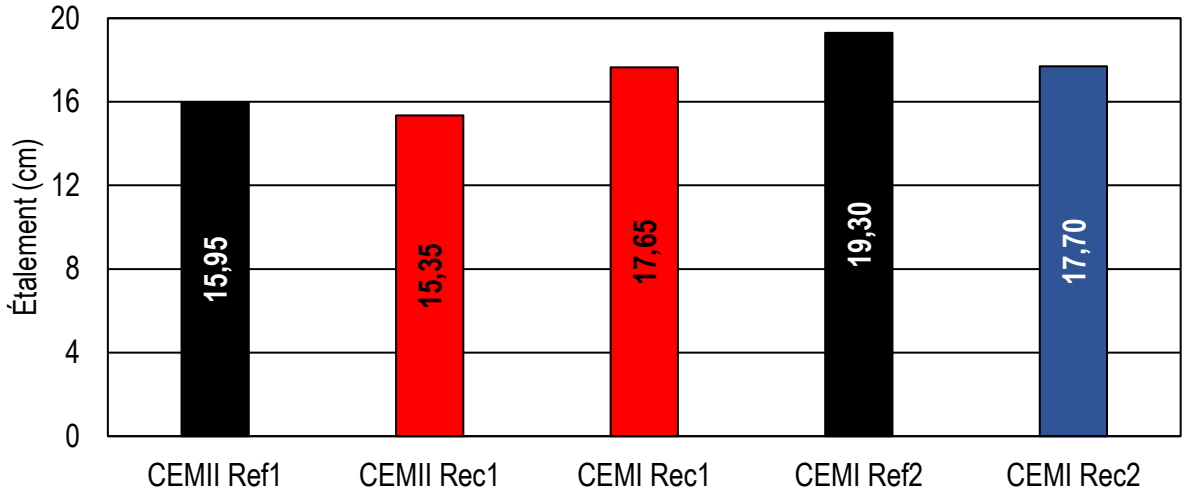


Figure 167. Diamètre moyen de la galette de mortier à base des ciments industriels

Plus la valeur d'étalement est faible, plus le mortier correspondant est ferme. C'est le cas des mortiers à base des CEM II, puisque le diamètre moyen de la galette est de 15,7 cm, contre 17-19cm pour les CEM I (le mortier à base du CEM I Ref2 est celui qui présente l'étalement le plus élevé). Ces résultats corroborent les essais de consistance normalisée (demande en eau), à l'exception du CEM I Rec2 (Figure 168).

La comparaison entre les ciments de référence et les ciments « recyclés » ne fait pas apparaitre des différences réellement significatives.

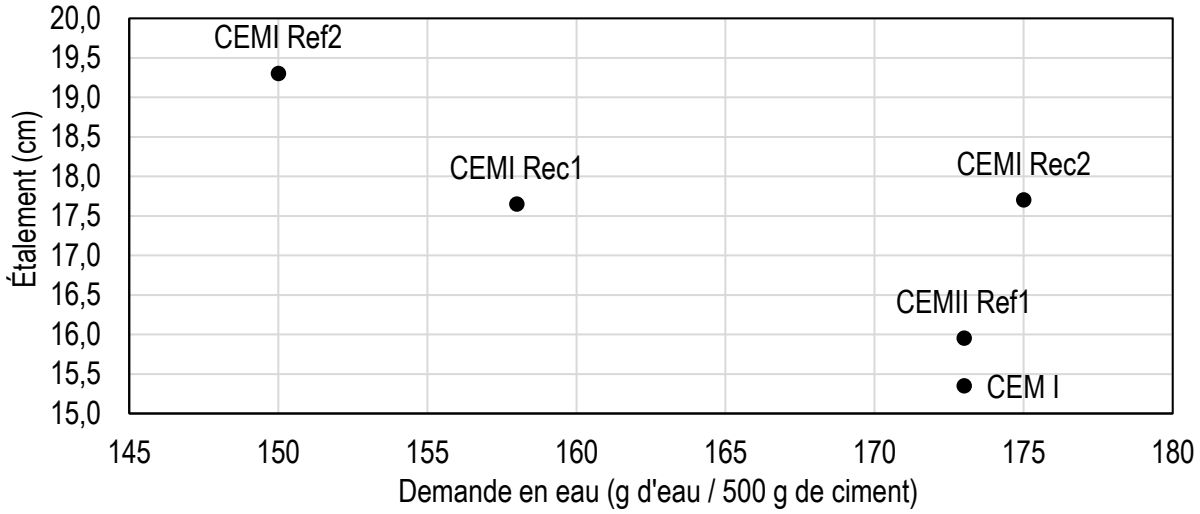


Figure 168. Comparaison entre l'essai d'étalement sur mortier et l'essai de consistance normalisée sur pâte de ciment

<u>Remarque :</u> *la maniabilité des mortiers a été évaluée également en mesurant leur affaissement à l'aide du mini cône d'Abrams (Figure 169). L'essai a été réalisé sur les mortiers ayant servi au préalable à mesurer l'étalement. Les résultats confirment les observations précédentes.*

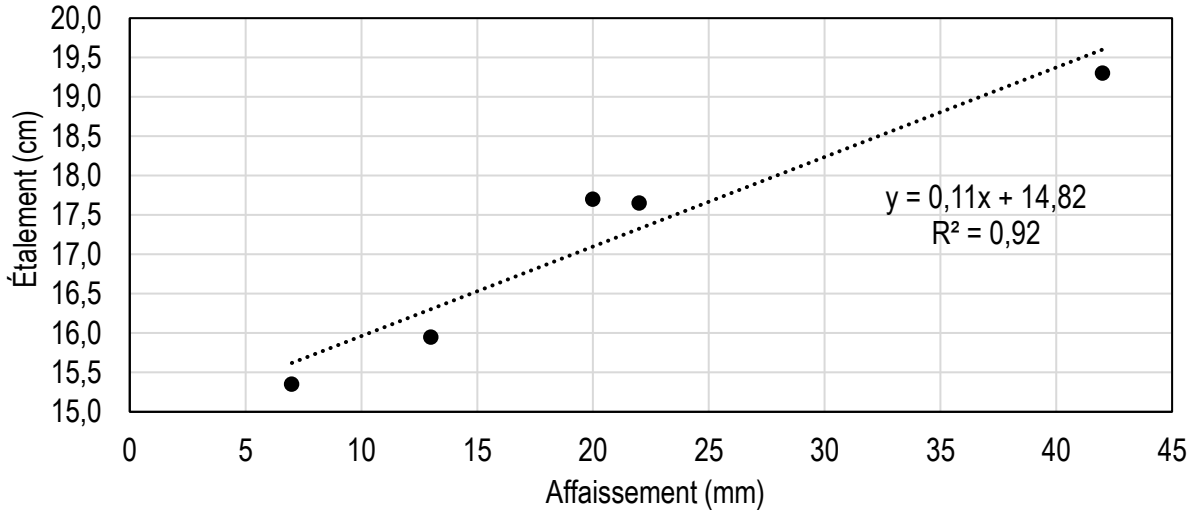


Figure 169. Comparaison entre l'essai d'étalement et l'affaissement au mini cône d'Abrams de mortiers frais à base des ciments industriels

2.2.3.2 Chaleur d'hydratation (calorimètre Langavant)

Les mécanismes d'hydratation sur mortier ont été évalués par la mesure de la chaleur d'hydratation à l'aide d'un calorimètre Langavant. L'essai a été réalisé pour chaque ciment durant sept jours. Les résultats (Figure 170) montrent la différence de température mesurée entre sur les deux cellules (ΔT en °C) et la chaleur cumulée (J/g de ciment), en fonction de la durée d'hydratation.

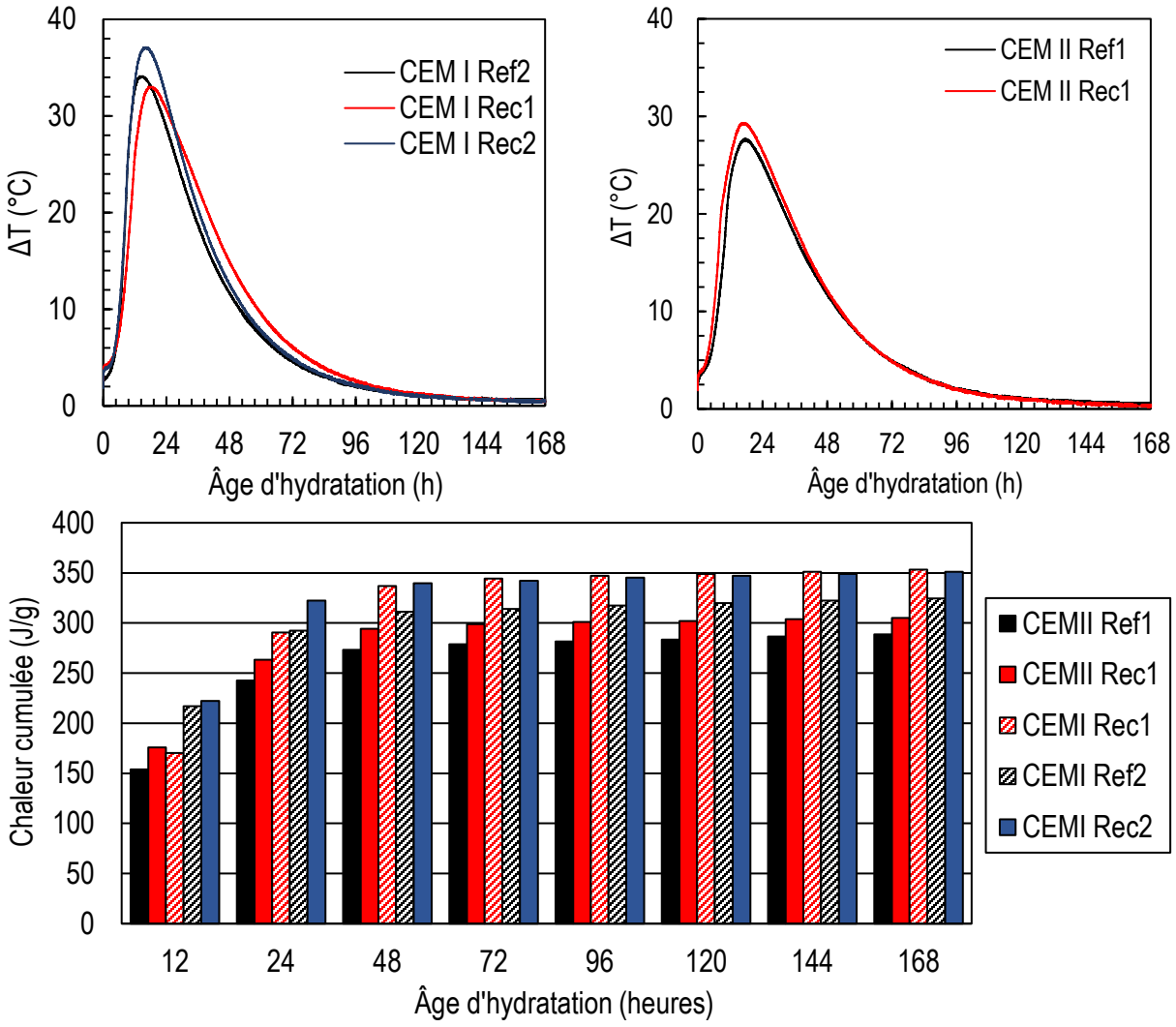


Figure 170. Résultats de la calorimétrie Langavant sur les ciments industriels

À la différence de la microcalorimétrie où le mélange eau-ciment se fait dans le microcalorimètre, le calorimètre Langavant ne permet pas de suivre l'hydratation dès l'instant t_0. Par conséquent, seules trois phases d'hydratation sont observables avec cette méthode (période dormante, phase d'accélération et phase post accélération). A l'issue

des essais, il a été constaté que ces trois phases interviennent aux mêmes échéances pour tous les ciments sans aucun décalage.

Tout comme pour les pâtes de ciments, les courbes de la chaleur dégagée présentent un pic de la phase d'accélération plus important pour les CEM I.

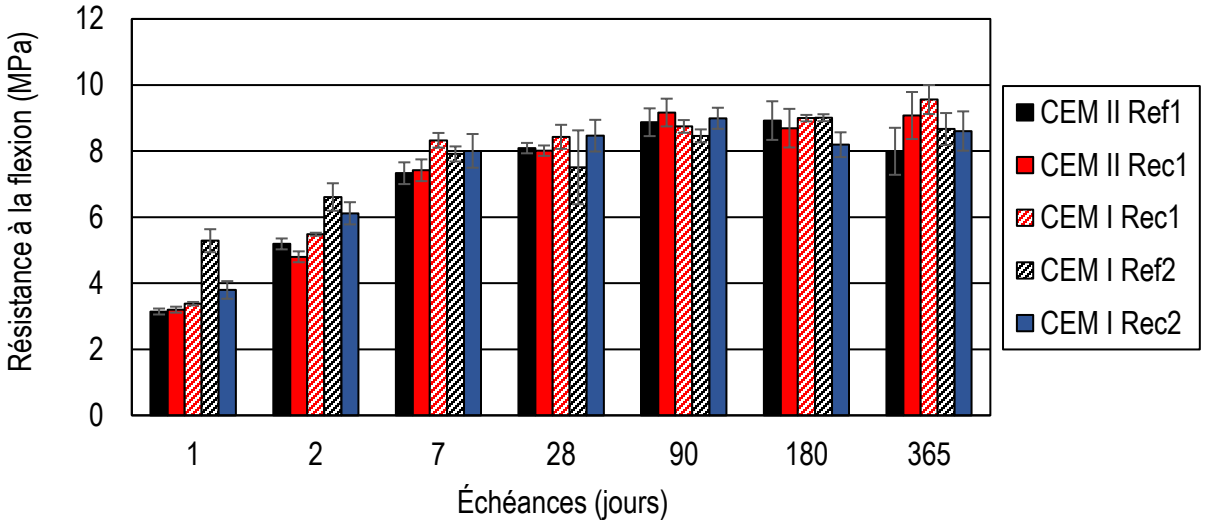
La chaleur dégagée par les CEM I est supérieure à celle observée pour les CEM II, à cause de leur teneur plus élevée en clinker. Pour les CEM I issus du deuxième essai, les résultats montrent que la chaleur d'hydratation cumulée est plus importante à court terme, mais plus au-delà de 48 heures.

Les ciments « recyclés » (CEM II Rec1, CEM I Rec1 et CEM I Rec2) dégagent systématiquement un peu plus de chaleur que les ciments de référence (delta moyen de 24 J/g). Mais il est difficile d'expliquer ces légères différences qui peuvent être dues à plusieurs facteurs (composition minéralogique, finesse, répétabilité de l'essai, etc.). Ces différences étant marginales, on peut, toutefois, conclure que les mécanismes de réactivité des ciments « recyclés » n'ont rien de particulier.

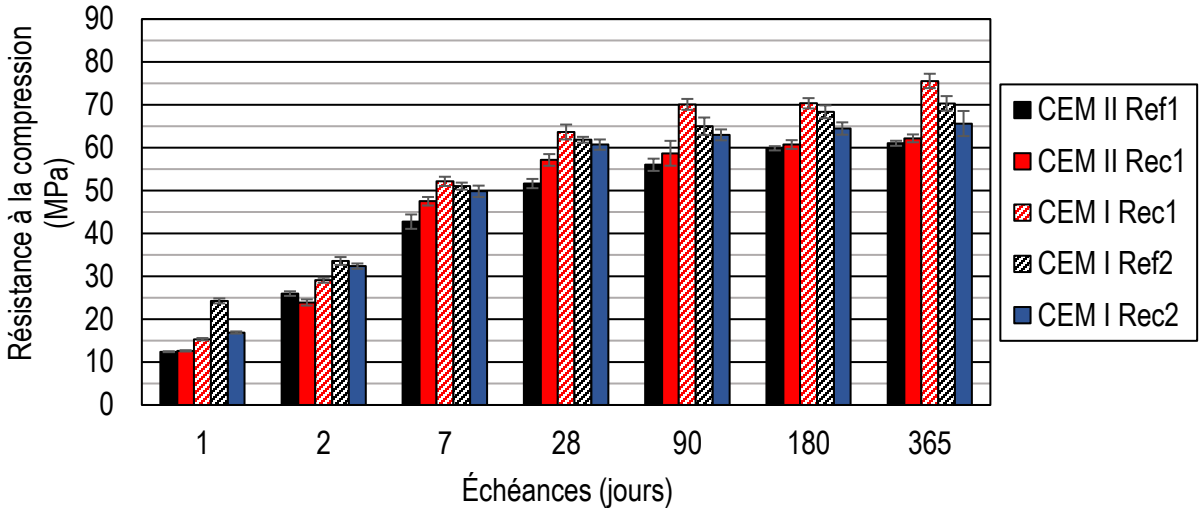
2.2.3.3 Résistances mécaniques

La mesure de la résistance à la flexion et à la compression permet d'évaluer les performances mécaniques des ciments. Pour cette étude, le suivi de l'évolution des résistances mécaniques a été réalisé sur des éprouvettes prismatiques de mortier normalisé (4x4x16cm^3), à différentes échéances (1, 2, 7, 28, 90, 180 et 365 jours).

Les résultats présentés Figure 25 correspondent à la moyenne de trois mesures pour la flexion et de six mesures pour la compression, par échéance et par ciment.



I) Résistance à la flexion des mortiers



II) Résistance à la compression des mortiers

Figure 171. Résultats de la caractérisation mécanique de mortiers à base des ciments industriels

La résistance à la flexion de toutes les éprouvettes augmente progressivement entre 1 et 28 jours pour passer de 4 à 8 MPa en moyenne. À très court terme (1 et 2 jours), le mortier à base du CEM I Ref2 du 2nd essai présente une résistance à la flexion plus élevée, comparée à celle des autres ciments (4,5 MPa contre 3,2 MPa en moyenne). Au-delà de 28 jours, les résistances à la flexion évoluent très lentement et se stabilisent à une valeur de 9 MPa à 90 jours, comparable pour tous les ciments.

La résistance à la compression des éprouvettes suit les mêmes tendances. À très court terme, les éprouvettes contenant le ciment CEM I Ref2 ont une résistance plus élevée (24 MPa à 1 jour et 33 MPa à 2 jours) que celles contenant le CEM I Rec1 (15 MPa à 1 jour et 29 MPa à 2 jours). À partir de 7 jours, les performances ont tendance à s'égaler. A 28 jours, la résistance à la compression de tous les mortiers atteint 60 MPa en moyenne. Ensuite, les résistances augmentent encore légèrement jusqu'à un an.

Les CEM I affichent toujours des résistances plus élevées que les CEM II, à toutes les échéances. Comme expliqué précédemment, la différence provient de la plus faible teneur en clinker des CEM II (le calcaire n'ayant pas la même activité liante que le clinker, surtout à dosage important).

Toutefois, aucune singularité ne permet d'attribuer un rôle particulier, vis-à-vis des résistances mécaniques, au fait d'incorporer des DCD dans le cru cimentier. Les performances des ciments classiques et des ciments « recyclés » sont, au contraire, très similaires.

2.2.3.4 Stabilité dimensionnelle

Comme pour les résistances mécaniques, les variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortiers normaux ont été suivies sur une durée d'un an, pour les ciments du premier essai uniquement. Elles ont été mesurées sous trois conditions de cure :

- sous eau pour la mesure du gonflement ;
- à l'air libre pour la mesure du retrait total (température de 20±2 °C et humidité relative de 50±5 %) ;
- enveloppée dans de l'aluminium pour la mesure du retrait endogène.

Les résultats (en µm/m) sont présentés Figure 172.

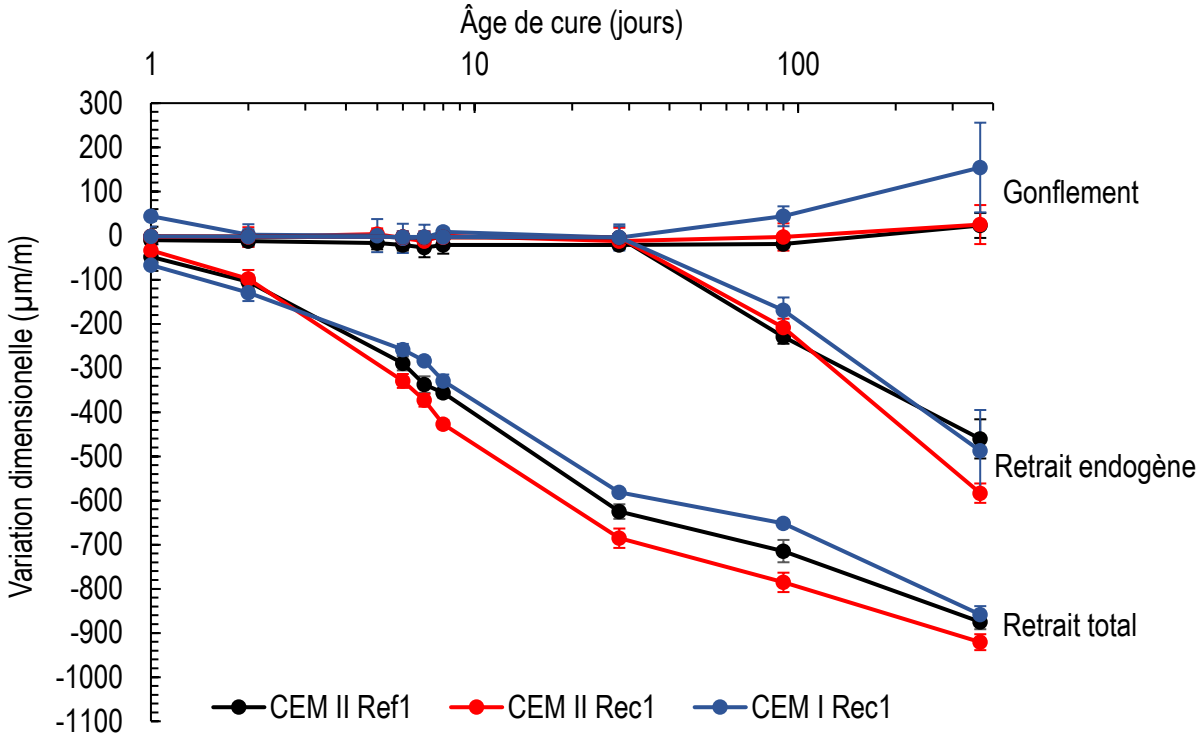


Figure 172. Résultats du suivi des variations dimensionnelles des éprouvettes de mortier

Durant les 28 premiers jours de cure dans l'air, les éprouvettes subissent un retrait total important (620 µm/m en moyenne pour les 3 ciments). Au-delà, ce retrait évolue plus lentement pour atteindre 830 µm/m en moyenne après 365 jours.

Pour les autres modes de conservation (gonflement et retrait endogène), les variations sont très faibles, du moins jusqu'à 28 jours. Ensuite, pour le retrait endogène, elles évoluent étonnamment probablement en raison des difficultés inhérentes à cet essai.

Toutefois, aucune différence significative n'est à noter entre les ciments classiques et les ciments « recyclés ».

Parallèlement à la mesure des variations dimensionnelles, un suivi de la masse des éprouvettes a été effectué. Les résultats pour les éprouvettes conservées à l'air libre et celles conservées sous eau sont donnés Figure 173.

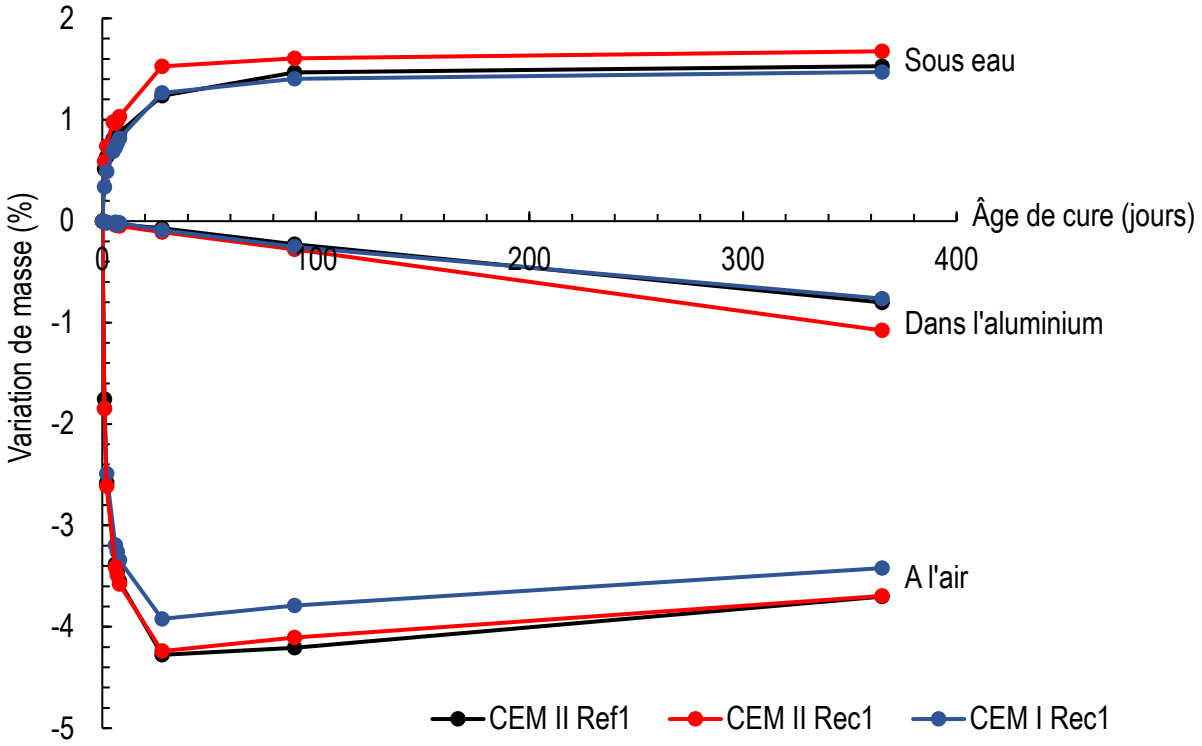


Figure 173. Variation de masse des éprouvettes de mortier conservées sous eau, dans l'aluminium et à l'air libre

Pour celles conservées sous eau, la masse augmente rapidement durant les premiers jours de cure et se stabilise au-delà de 28 jours. Cette prise de masse est essentiellement due à une pénétration d'eau par les éprouvettes de mortiers. La comparaison entre les différents ciments montre un léger avantage pour le mortier à base du CEM II Rec1 (prise de masse un peu plus élevée que celle des deux autres ciments).

Les éprouvettes destinées à la mesure du retrait endogène présentent une variation de masse très lente mais qui évolue constamment dans le temps. Cette variation n'a, normalement, pas lieu d'être vu le scellage des échantillons. Ce changement de masse témoigne alors d'une étanchéité défaillante des éprouvettes ayant servi à la mesure du retrait endogène et explique ainsi les résultats anormaux observés en stabilité dimensionnelle (variation importante au-delà de 28 jours).

Inversement, les éprouvettes conservées à l'air libre présentent une perte de masse importante jusqu'à 28 jours (-4% environ). Au-delà, elles affichent une légère reprise de masse qui progresse très lentement. Cette reprise atteint 0,5% en moyenne pour les 3

mortiers après 1 an de cure. Ce phénomène est fort probablement dû à la carbonatation de la matrice cimentaire des éprouvettes. En effet, à court et moyen terme, le départ de l’eau libre présente dans les mortiers est le principal mécanisme responsable de la perte de masse. À plus long terme, un équilibre hydrique est atteint au sein des mortiers poreux et l’effet de la carbonatation induit une reprise de masse progressive. La comparaison entre les différents échantillons ne montre pas de différence significative entre les ciments classiques et les ciments « recyclés ».

3 Conclusion

L'expérimentation à échelle industrielle de la valorisation des déchets de construction et de démolition dans le cru cimentier a été discutée dans ce chapitre. Elle a pu être menée dans le cadre du projet SeRaMCo grâce au concours du groupe cimentier VICAT, qui a accepté de réaliser deux cuissons expérimentales en sa cimenterie de Créchy (Allier). Pour ces essais, des DCD ont été fournis par des plateformes de traitement de déchets du BTP, partenaires ou non du projet. Le taux d'incorporation des DCD dans le cru (classique) a été fixé à 14% pour le premier essai et à 5% pour le second, en utilisant divers types de DCD. Environ 1000 tonnes de DCD ont ainsi été utilisées au total, pour former avec les matériaux habituels de la cimenterie environ 10 500 tonnes de cru. Les deux essais ont permis d'obtenir après plusieurs jours de production quelques 7 000 tonnes de clinkers « recyclés ».

Lors de la première cuisson où le cru incorporant 14% de DCD a été traité, une surconsommation énergétique a été nécessaire pour maintenir le taux de chaux libre dans le clinker à une valeur acceptable, à débit de production constant, bien que tous les paramètres de cru (LSF, SR, AF) et les combustibles utilisés aient été les mêmes que pour la production classique. Lors de la deuxième cuisson, le cru incorporant 5% de DCD n'a pas montré cette difficulté.

Des cuissons effectuées au laboratoire sur les (mêmes) crus préparés industriellement ont confirmé que la cuisson était plus difficile en présence de 14% de DCD. L'analyse de la finesse et de la minéralogie des crus a alors montré que la teneur en particules de quartz de tailles supérieures à 40 µm été la même pour les deux préparations (cuissons), alors que la teneur en particule de feldspath de tailles supérieures à 40 µm était de 70% plus importante dans le cru incorporant 14% de DCD. Ce constat montre l'intérêt de limiter le taux de granulat recyclé dans le cru cimentier (par exemple ≈5%) afin d'éviter une trop forte présence de feldspath et/ou de quartz non finement broyés, qui peuvent compliquer la clinkérisation (Chapitre IV).

La qualité chimique, minéralogique et physique des clinkers et ciments élaborés lors de ces essais a été vérifiée au laboratoire. Quatre clinkers et cinq ciments ont permis de comparer ciments « recyclés » incorporant des DCD dans le cru et ciments usuellement fabriqués par la même cimenterie. Les ciments recyclés respectent bien les standards des clinkers/ciments Portland et seules quelques différences marginales (taille et taux d'alite, etc.), pouvant être attribuées au procédé industriel, ont été observées.

Une étude de la durabilité de bétons incorporant ces ciments est en cours avec le CEREMA, partenaire du projet SeRaMCo. Ces ciments ont été aussi utilisés dans des bétons préfabriqués produits pour l'un des sites pilotes du projet SeRaMCo.

Conclusion générale et perspectives

Actuellement, les déchets de construction et de démolition (DCD) inertes générés par le secteur du BTP sont réutilisés principalement dans les travaux publics, la réhabilitation des carrières, ou bien mis en décharge. Les gravillons issus des bétons de construction commencent à être réutilisés dans de nouveaux bétons (chapitre I). Par contre, les sables et les fines ne sont pas valorisés pour cet usage car ils pénalisent les propriétés du béton à l'état frais et durci. Plusieurs travaux de recherche ont toutefois montré que ces fractions pouvaient être incorporées dans le cru cimentier. Cette réutilisation participerait alors à la préservation de ressources naturelles et éviterait le stockage définitif de DCD.

Cependant, cette valorisation peut poser trois difficultés, notamment :
- la diversité de la composition des DCD peut imposer des taux d'incorporation très faibles non viables ou, à l'inverse, permettre des taux d'incorporation très élevés qui écarteraient l'utilisation d'autres co-produits industriels déjà valorisés en cimenterie ;
- une incorporation à des taux importants pourrait altérer la qualité de la cuisson, en raison de la présence abondante de certains minéraux problématiques (quartz, feldspaths, etc.) ;
- la qualité des clinkers et des ciments fabriqués à échelle industrielle, en présence de DCD dans le cru, pourrait être différente des produits obtenus en laboratoire.

Ces trois problématiques ont été traitées dans le cadre du présent travail. Les principales conclusions obtenues sont résumées ci-après.

Variabilité chimique

Les analyses par diffraction des rayons X, fluorescence X, dissolution sélective et analyse thermogravimétrique ont permis une analyse quantitative complète de la composition de 9 DCD provenant de trois plateformes. Ces DCD contiennent majoritairement du quartz et de la calcite, mais des différences importantes sont observées selon le type de DCD (mixte ou béton) et selon la plateforme d'origine. Les granulats mixtes sont plus siliceux et, pour certaines plateformes, de la dolomite ou des feldspaths potassiques sont observés.

Ces résultats, complétés par des compositions indiquées dans la littérature, ont permis le calcul du taux d'incorporation maximum de chaque DCD dans un cru standard de ciment Portland (Figure 174). Ce taux varie entre 5% et 94%, la moyenne étant de 21,6% avec un écart type important de ±19,6%, soulignant la grande variabilité chimique de ces matériaux. Le pourcentage de DCD utilisable est faible si le matériau est très siliceux. La présence d'autres éléments (magnésium, soufre et alcalins), dont le taux est limité dans le clinker ou le cru, peut être aussi un facteur limitant le taux d'incorporation.

Un taux d'incorporation important a généralement pour effet de rejeter partiellement ou totalement l'utilisation de la marne ou des argiles normalement utilisées pour la production du ciment. La composition des DCD n'est donc pas le seul paramètre à prendre en compte, le type de ciment à produire mais surtout la disponibilité des matières premières naturelles (mélanges d'argiles et de calcaire) doivent également être pris en compte pour définir un taux d'incorporation rationnel de DCD dans un cru cimentier. Enfin, les crus incorporant des taux importants de DCD présentent très généralement une

teneur élevée en quartz, et parfois en feldspaths ou en céramiques, dans la fraction 40-250 µm.

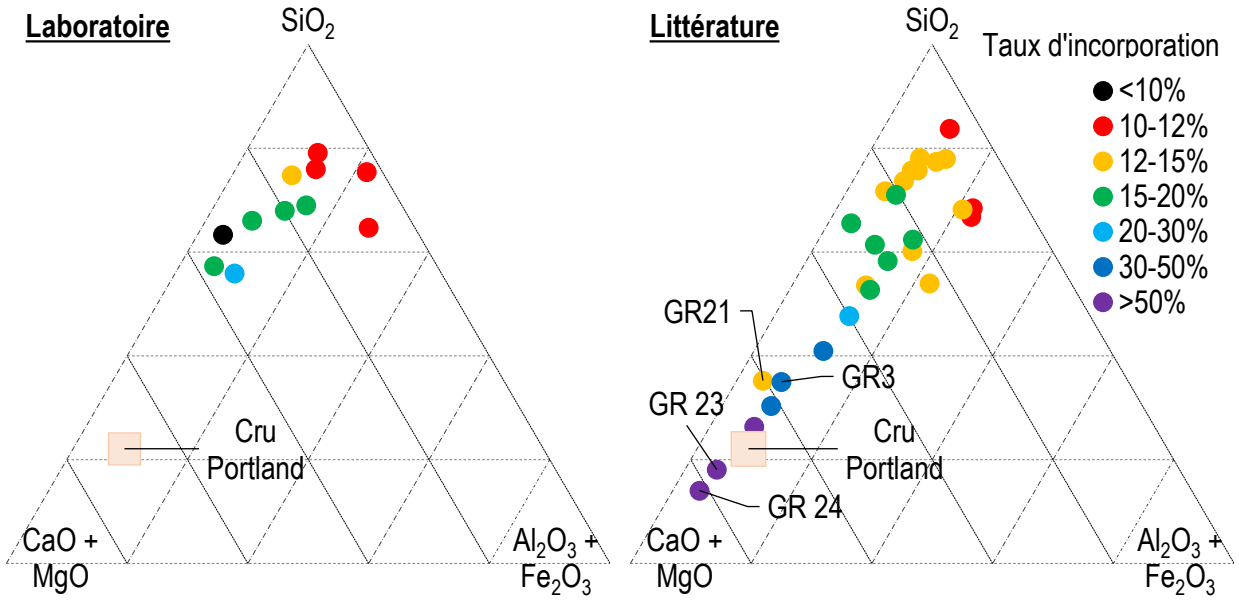


Figure 174. Variation du taux d'incorporation des DCD dans le cru d'un clinker Portland classique (OPC)

À l'issue des divers caractérisations et calculs, et en accord avec la littérature, il paraît souhaitable de recommander un taux d'incorporation de DCD d'environ 5% dans un cru cimentier destiné à fabriquer un clinker Portland. Ce taux est un (bon) compromis permettant de valoriser d'autres matières secondaires (sables de fonderie…), de ne pas déséquilibrer les carrières (utilisation de la marne) et de limiter la teneur en quartz, feldspaths et céramiques dans la fraction 40-250µm. De plus, ce taux permettrait d'utiliser de l'ordre de 45 000 tonnes de DCD par an et par cimenterie, ce qui constitue déjà une quantité importante de matériaux à valoriser dans un rayon viable économiquement et écologiquement.

Les principaux résultats de cette problématique ont fait l'objet d'une publication dans la revue Construction and Building Materials (Krour et al. [143]*).*

Réactivité du quartz, des feldspaths et des aluminosilicates

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X et dissolutions sélectives des crus chauffés entre 1000 et 1200°C a montré que la présence des DCD augmentait la teneur en chaux libre, par comparaison à un cru de référence. La formation de certaines phases (bélite et gehlénite) semble aussi retardée et certains minéraux (quartz et feldspaths potassiques) sont encore présents à 1100-1200°C, avant la formation de la phase liquide dans le clinker.

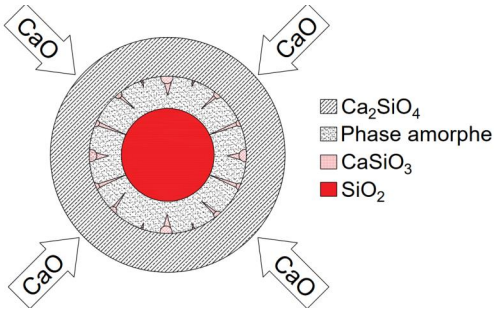
Les investigations complémentaires effectuées par microscopie électronique à balayage ont permis d'observer les produits issus de la réaction entre la chaux vive et les grains de quartz, de feldspath potassique ou d'aluminosilicate, à différentes températures. Ces analyses ont confirmé la présence de ces grains jusqu'à 1050°C, et au-delà pour le quartz.

Des lames minces préparées avec une sonde ionique focalisée ont permis d'observer au microscope électronique à transmission, avec une grande précision, l'évolution de la composition chimique et minéralogique des phases formées au contact de la chaux vive et des minéraux sus-cités, à différentes températures de cuisson (Figure 175). La diffusion de l'oxyde de calcium provenant de la décarbonatation du calcaire conduit à la formation systématique du silicate de calcium (bélite) en périphérie des grains. Entre le noyau des grains de quartz, feldspath potassique ou aluminosilicate et cette bélite, une phase vitreuse est toujours observée. Elle présente une composition chimique proche des grains d'origine mais contient cependant de la chaux.

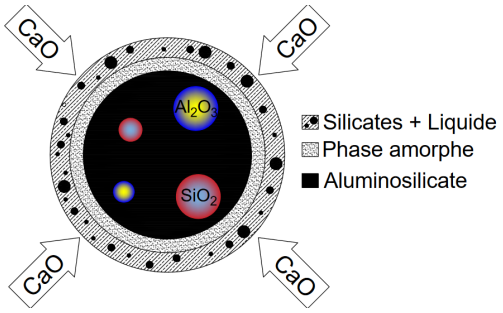
Pour les grains de quartz, à 1200°C (Figure 175-I), de la wollastonite est observée dans cette couche intermédiaire amorphe, entre le silicium n'ayant pas encore réagi et la bélite formée en périphérie.

Les feldspaths potassiques sont encore présents à 1050°C (Figure 175-III) et ils n'ont que très peu réagi en surface. A 1200°C (Figure 175-IV), ils se sont décomposés et leur la chimie ne correspond plus à celle d'un feldspath, même en absence de chaux. En surface, la bélite est entourée d'une phase vitreuse riche en calcium, silicium et aluminium.

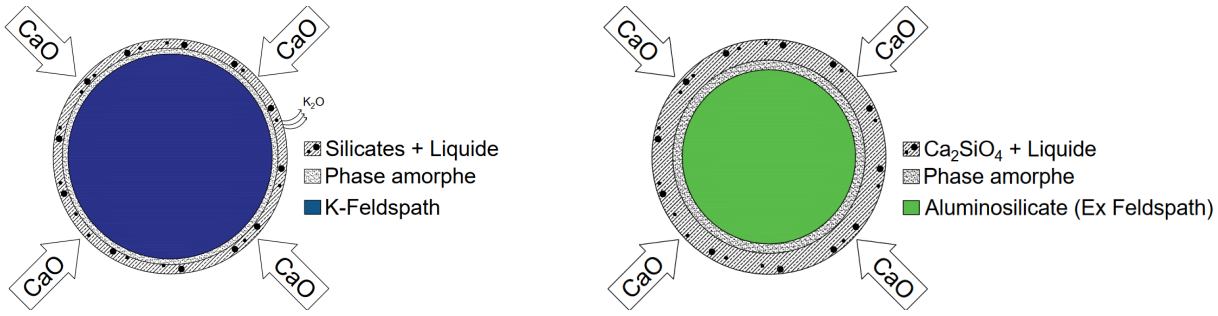
Les grains d'aluminosilicates dans les céramiques de construction sont également visibles à 1050°C (Figure 175-II). À cette température, le centre du grain à la même composition que celle observée dans le cru. En revanche, des grains de silicates entourés d'une phase alumineuse amorphe sont visibles à la surface.



I) Grain de quartz à 1200 °C



II) Grain d'aluminosilicate à 1050 °C



III) Grain d'un feldspath potassique à 1050 °C IV) Grain d'un feldspath potassique à 1200 °C

Figure 175. Schémas récapitulant la réactivité d'un grain d'aluminosilicate, de quartz et de feldspath potassique dans un cru cimentier à 1050 et à 1200 °C

La présence de particules de quartz, de feldspaths et d'aluminosilicates de plusieurs dizaines de micromètres peut donc modifier la nature ou la cinétique de formation des minéraux jusqu'à 1000-1200°C à cause de leur décomposition tardive comparée à celle des minéraux argileux. Cependant, au laboratoire, ce changement n'induit pas de différence significative de la composition des clinkers formés à 1400 et 1450°C.

Propriétés des crus, clinkers et ciments produits en cimenterie

Deux essais à échelle industrielle ont été réalisés par le groupe cimentier VICAT. Ces essais ont permis la préparation de deux tas de crus d'environ 5 000 tonnes chacun contenant respectivement 14% et 5% de DCD de différentes qualités et provenances. Le processus de fabrication du cru lors du 1er essai (14% de DCD) a été marqué par une surconsommation énergétique pour maintenir un taux de chaux libre suffisamment faible lors de la cuisson.

Des synthèses de ce cru au laboratoire ont confirmé des teneurs en chaux plus élevées, ce cru ayant des teneurs en quartz et feldspath de tailles supérieures à 40µm bien plus élevées que dans le cru habituel de référence. Ce résultat est donc à rapprocher du taux élevé de DCD (i.e. de feldspath ou de quartz) dans ce mélange. En revanche, cette particularité n'est pas retrouvée pour le cru incorporant 5% de DCD, argument pour limiter le taux d'incorporation à cette valeur.

S'agissant de la réactivité des clinkers et des ciments produits à l'issue de ces deux essais, leur évaluation n'a montré aucune différence significative en comparaison des clinkers et ciments produits dans la même usine. Les légères variations observées entre les différents produits sont avant tout inhérentes aux légères variations du procédé industriel (broyage, combustibles, etc.) et ne permettent pas d'établir un lien entre l'incorporation des DCD dans le cru et une modification de qualité.

Perspectives

Le présent travail a permis d'améliorer les connaissances concernant l'utilisation des granulats recyclés dans le cru cimentier. Cependant, plusieurs points nécessitent de plus amples investigations.

Les essais réalisés à échelle industrielle ont permis la production de ciments actuellement utilisés pour des essais sur bétons et pour la production d'éléments préfabriqués. Les essais entamés avec le Cerema d'Ile-de-France, partenaire du projet SeRaMCo, permettront de confirmer la durabilité de ces ciments produits avec des granulats recyclés. De plus, une analyse du cycle de vie et une analyse économique devront être réalisées pour confirmer ou infirmer la viabilité écologique et économique de cette voie de valorisation.

L'utilisation de DCD dans un cru cimentier « bélitique » a été évoquée au chapitre III car ce type de ciment permet d'augmenter le taux d'incorporation et de réduire la température de clinkérisation. La synthèse de ce type de ciment a été initiée dans le cadre d'un stage de Master 2. L'étude des mécanismes réactionnels et de l'hydratation de ces ciments moins énergivores doit être poursuivie.

Enfin, la procédure sur lames minces et microscopie électronique en transmission utilisée pour étudier l'évolution minéralogique des grains, et comprendre les réactions au cours de la cuisson, sera reconduite pour d'autres minéraux potentiellement présents dans le cru cimentier (anorthite, laitiers, etc.).

Références Bibliographiques

[1] « European Commission ». https://ec.europa.eu/ (consulté le avr. 06, 2020).

[2] F. P. Torgal, Éd., *Handbook of recycled concrete and demolition waste / edited by F. Pacheco-Torgal, V. W. Y. Tam, J.A. Labrincha, Y. Ding, J. de Brito*. Cambridge ; Philadelphia: Woodhead Pub, 2013.

[3] F. de Larrard, H. Colina, et H. Colina, *Concrete Recycling : Research and Practice*. CRC Press, 2019.

[4] M. C. Limbachiya, E. Marrocchino, et A. Koulouris, « Chemical–mineralogical characterisation of coarse recycled concrete aggregate », *Waste Management*, vol. 27, nº 2, p. 201-208, janv. 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.005.

[5] S. C. Angulo, C. Ulsen, V. M. John, H. Kahn, et M. A. Cincotto, « Chemical–mineralogical characterization of C&D waste recycled aggregates from São Paulo, Brazil », *Waste Management*, vol. 29, nº 2, p. 721-730, févr. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.07.009.

[6] S. Rémond,J.M. Mechling, E. Garcia-Diaz, R. Lavaud, R. Trauchessec, B. Cazacliu « Characterization of recycled concrete aggregates », *Concrete Recycling*, mars 04, 2019. https://www.taylorfrancis.com/ (consulté le avr. 07, 2020).

[7] J. Aspadin, « Aspadins's Improvements in the Modes of Producing an Artificial Stone », BP 5022, 1824.

[8] F. Arago, *Oeuvres complètes de François Arago, Tome 1*, Gide et T.O. Weigel., vol. 13. Paris, 1854.

[9] S. Telschow, F. Frandsen, K. Theisen, et K. Dam-Johansen, « Cement Formation—A Success Story in a Black Box: High Temperature Phase Formation of Portland Cement Clinker », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, nº 34, p. 10983-11004, août 2012, doi: 10.1021/ie300674j.

[10] F. Schorcht, I. Kourti, B. M. Scalet, S. Roudier, L. Delgado Sancho, et Institute for Prospective Technological Studies, *Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium oxide: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control).* Luxembourg: Publications Office, 2013.

[11] « European Cement Association (Cembureau) ». https://cembureau.eu/ (consulté le avr. 06, 2020).

[12] E. A. R. Trout, « The History of Calcareous Cements », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 2019, p. 1-29.

[13] J. G. J. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean, et J. A. H. W. Peters, « Trends in global CO_2 emissions: 2016 Report », Text, 2016. Consulté le: avr. 29, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-emissions-2016-report.

[14] M. S. Imbabi, C. Carrigan, et S. McKenna, « Trends and developments in green cement and concrete technology », *International Journal of Sustainable Built Environment*, vol. 1, nº 2, p. 194-216, déc. 2012, doi: 10.1016/j.ijsbe.2013.05.001.

[15] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd ed. London: T. Telford, 1997.

[16] F. M. Lea et P. C. Hewlett, *Lea's chemistry of cement and concrete*. Oxford; MA: Elservier Butterworth- Heinemann, 2008.

[17] A. K. Chatterjee, « Chemistry and engineering of the clinkerization process — Incremental advances and lack of breakthroughs », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, nº 7, p. 624-641, juill. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.020.
[18] A. M. Harrisson, « Constitution and Specification of Portland Cement », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 2019, p. 87-155.
[19] T. K. Chatterjee, « Burnability and Clinkerization of Cement Raw Mixes », in *Advances in Cement Technology*, S. N. Ghosh, Éd. Pergamon, 1983, p. 69-113.
[20] A. K. Chatterjee, *Cement Production Technology: Principles and Practice*. 2018.
[21] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche, et N. De Belie, « Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production », *Cement and Concrete Composites*, vol. 58, p. 70-80, avr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.01.003.
[22] C. Diliberto, A. Lecomte, J.-M. Mechling, L. Izoret, et A. Smith, « Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production », *Materials and Structures*, vol. 50, nº 2, avr. 2017, doi: 10.1617/s11527-017-0996-8.
[23] P.-C. Aïtcin, « Portland cement », in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Elsevier, 2016, p. 27-51.
[24] W. Kurdowski, *Cement and concrete chemistry*. Dordrecht: New York : Springer, 2014.
[25] H. M. Zhou, X. C. Qiao, et J. G. Yu, « Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite », *Applied Clay Science*, vol. 80-81, p. 176-181, août 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.04.004.
[26] K. S. Meyers et R. F. Speyer, « Chapter 6 - Thermal Analysis of Clays », in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 2, M. E. Brown et P. K. Gallagher, Éd. Elsevier Science B.V., 2003, p. 261-306.
[27] V. S. Ramachandran, Éd., *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Norwich, N.Y: Noyes Publications/William Andrew Pub, 2003.
[28] W. Weisweiler, E. J. Osen, et H. Höfer, « Kinetic studies in the CaO□SiO2 - system part II reaction rate constants and activation energies of selected diffusion couples », *Cement and Concrete Research*, vol. 18, nº 1, p. 55-62, janv. 1988, doi: 10.1016/0008-8846(88)90121-4.
[29] D. Herfort et D. E. Macphee, « Components in Portland Cement Clinker and Their Phase Relationships », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 2019, p. 57-86.
[30] M. Benchanaa et A. Kamali, « Étude de la réactivité de crus de cimenterie en fonction des paramètres d'optimisation du procédé de clinkérisation », p. 22.
[31] S. A. Alimmaryi et F. D. Tamás, « Burnability of cement raw materials at rapid calcination conditions », *Cement and Concrete Research*, vol. 10, nº 6, p. 739-752, nov. 1980, doi: 10.1016/0008-8846(80)90002-2.
[32] G. C. Bye, *Portland Cement: Composition, Production and Properties*. Thomas Telford, 1999.
[33] M. Galimberti, « Advances in ordinary Portland cement clinker: reducing the environmental impact of the production process », Università Degli Studi Di Milano, 2016.

[34] G. Kakali, G. Parissakis, et D. Bouras, « A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide », *Cement and Concrete Research*, vol. 26, nº 10, p. 1473-1478, oct. 1996, doi: 10.1016/0008-8846(96)00143-3.
[35] A. Bouregba, A. Diouri, B. Elghattas, A. Boukhari, et T. Guedira, « Influence of Fluorine on Clinker burnability and mechanical properties of CPA Moroccan cement », *MATEC Web Conf.*, vol. 149, p. 01075, 2018, doi: 10.1051/matecconf/201814901075.
[36] I. Maki, K. Fukuda, T. Imura, H. Yoshida, et S. Ito, « Formation of belite clusters from quartz grains in portland cement clinker », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, nº 4, p. 835-840, mai 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00074-M.
[37] M. Courtial, M.-N. de Noirfontaine, F. Dunstetter, G. Gasecki, et M. Signes-Frehel, « Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure », *Powder Diffr.*, vol. 18, nº 1, p. 7-15, mars 2003, doi: 10.1154/1.1523079.
[38] G. Le Saoût, V. Kocaba, et K. Scrivener, « Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, nº 2, p. 133-148, févr. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.10.003.
[39] I. Maki et K. Goto, « Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker », *Cement and Concrete Research*, vol. 12, nº 3, p. 301-308, mai 1982, doi: 10.1016/0008-8846(82)90078-3.
[40] T. Staněk et P. Sulovský, « The influence of phosphorous pentoxide on the phase composition and formation of Portland clinker », *Materials Characterization*, vol. 60, nº 7, p. 749-755, juill. 2009, doi: 10.1016/j.matchar.2008.11.013.
[41] R. Trauchessec, J.-M. Mechling, A. Lecomte, A. Roux, et B. Le Rolland, « Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends », *Cement and Concrete Composites*, vol. 56, p. 106-114, févr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.005.
[42] L. Oksri-Nelfia, P.-Y. Mahieux, O. Amiri, Ph. Turcry, et J. Lux, « Reuse of recycled crushed concrete fines as mineral addition in cementitious materials », *Materials and Structures*, vol. 49, nº 8, p. 3239-3251, août 2016, doi: 10.1617/s11527-015-0716-1.
[43] M. Tonelli, F. Martini, L. Calucci, M. Geppi, S. Borsacchi, et F. Ridi, « Traditional Portland cement and MgO-based cement: a promising combination? », *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 99, p. 158-167, juin 2017, doi: 10.1016/j.pce.2017.01.011.
[44] M. De Schepper, K. De Buysser, I. Van Driessche, et N. De Belie, « The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation », *Construction and Building Materials*, vol. 38, p. 1001-1009, janv. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.061.
[45] Z. Tahar, T.-T. Ngo, E. H. Kadri, A. Bouvet, F. Debieb, et S. Aggoun, « Effect of cement and admixture on the utilization of recycled aggregates in concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 149, p. 91-102, sept. 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.152.
[46] AFNOR, « NF EN 197-1 : Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants », avr. 01, 2012.

[47] European cement association (Cembureau), « Cements for a low-carbon Europe », janv. 2013. Consulté le: avr. 06, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://cembureau.eu/media/1501/cembureau_cementslowcarboneurope.pdf.
[48] D. Shang, M. Wang, Z. Xia, S. Hu, et F. Wang, « Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties », *Construction and Building Materials*, vol. 146, p. 344-349, août 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.129.
[49] X.-W. Ma, H.-X. Chen, et P.-M. Wang, « Effect of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, nº 12, p. 1681-1687, déc. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.08.009.
[50] L. S. Dent Glasser et N. Kataoka, « The chemistry of 'alkali-aggregate' reaction », *Cement and Concrete Research*, vol. 11, nº 1, p. 1-9, janv. 1981, doi: 10.1016/0008-8846(81)90003-X.
[51] T. F. Newkirk, « Effect of SO3 on the alkali compounds of portland cement clinker », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 47, nº 5, p. 349-356, nov. 1951.
[52] J. E. GILLOTT, « alkali-aggregate reactions in concrete », *Engineering Geology*, vol. 9, p. 24, 1975.
[53] G.-S. Choi et F. P. Glasser, « The sulphur cycle in cement kilns: Vapour pressures and solid-phase stability of the sulphate phases », *Cement and Concrete Research*, vol. 18, nº 3, p. 367-374, mai 1988, doi: 10.1016/0008-8846(88)90071-3.
[54] X. Li, H. Huang, J. Xu, S. Ma, et X. Shen, « Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO_3 and MgO », *Construction and Building Materials*, vol. 37, p. 548-555, déc. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.099.
[55] F. Sorrentino, « Chemistry and engineering of the production process: State of the art », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, nº 7, p. 616-623, juill. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.013.
[56] A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, F. Puertas, et T. Vazquez, « Stable Ca_3SiO_5 solid solution containing manganese and phosphorus », *Cement and Concrete Research*, vol. 27, nº 8, p. 1203-1212, août 1997, doi: 10.1016/S0008-8846(97)00110-5.
[57] I. A. Altun, « Effect of CaF2 and MgO on sintering of cement clinker », *Cement and concrete research*, vol. 29, nº 11, p. 1847–1850, 1999.
[58] N.H. Christensen et F.L. Smidth & Co., « Burnability of cement raw mixes at 1400°C II the effect of the fineness », *Cement and Concrete Research*, vol. 9, nº 3, p. 285-294, mai 1979, doi: 10.1016/0008-8846(79)90120-0.
[59] F. M. Miller et F. L. Smidth, « Microscopy as an Aid in Evaluation of Mix Burnability and Clinker Formation », *Ciments, Bétons, Plâtres et Chaux*, vol. 4/81, nº 731, p. 212-218, 1981.
[60] L. M Hills, J. Vagn, et M. MacGregor, « Burning the mix », *International Cement Review*, p. 79-84, sept. 2002.
[61] A. M. Harrisson, H. F. W. Taylor, et N. B. Winter, « Electron-optical analyses of the phases in a portland cement clinker, with some observations on the calculation of quantitative phase composition », *Cement and Concrete Research*, vol. 15, nº 5, p. 775-780, sept. 1985, doi: 10.1016/0008-8846(85)90142-5.
[62] *Advances in Cement Technology*. Elsevier, 1983.

[63] V. Johansen, « Model for Reaction Between CaO Particles and Portland Cement Clinker », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, nº 9, p. 450-454, 1973, doi: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12521.x.
[64] N. N. Greenwood et A. Earnshaw, Éd., « 9 - Silicon », in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, p. 328-366.
[65] J. F. Schairer et N. L. Bowen, « the system anorthite-leucite-silica », *Comptes Rendus de la Société Géologique de Finlande*, vol. 20, 1947.
[66] « Entreprises du BTP : 227,5 millions de tonnes de déchets en 2014 | Données et études statistiques ». https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/entreprises-du-btp-2275-millions-de-tonnes-de-dechets-en-2014 (consulté le avr. 06, 2020).
[67] « Taux de récupération des déchets de construction et de démolition - Eurostat ». https://ec.europa.eu/eurostat/fr/web/products-datasets/product?code=cei_wm040 (consulté le avr. 06, 2020).
[68] Ministère de la Transition écologique et solidaire, « Engagement pour la croissance verte relatif à la valorisation et au recyclage des déchets inertes du BTP », France, avr. 2016. Consulté le: avr. 06, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/sites/default/files/ECV%20-%20UNICEM.pdf.
[69] « Concrete Recycling: Research and Practice », *CRC Press*. https://www.crcpress.com/Concrete-Recycling-Research-and-Practice/Larrard-Colina/p/book/9781138724723 (consulté le avr. 07, 2020).
[70] « Commission européenne, site web officiel », *Commission européenne - European Commission*. https://ec.europa.eu/info/index_fr (consulté le avr. 06, 2020).
[71] E. Vazquez et RILEM Technical Committee 217-PRE, Éd., *Progress of recycling in the built environment: final report of the RILEM Technical Committee 217-PRE*. New York ; Dordrecht: Springer, 2013.
[72] C. Medina, W. Zhu, T. Howind, M. Frías, et M. I. Sánchez de Rojas, « Effect of the constituents (asphalt, clay materials, floating particles and fines) of construction and demolition waste on the properties of recycled concretes », *Construction and Building Materials*, vol. 79, p. 22-33, mars 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.070.
[73] H.-J. Chen, T. Yen, et K.-H. Chen, « Use of building rubbles as recycled aggregates », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, nº 1, p. 125-132, janv. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00938-9.
[74] AFNOR, « NF EN 933-11 : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 11 : essai de classification des constituants de gravillons recyclés », juill. 01, 2009.
[75] AFNOR, « NF EN 12620 : Granulats pour béton », juin 01, 2008.
[76] AFNOR, « NF EN 206 : Béton - Spécification, performances, production et conformité », nov. 02, 2016.
[77] F. Agrela, M. Sánchez de Juan, J. Ayuso, V. L. Geraldes, et J. R. Jiménez, « Limiting properties in the characterisation of mixed recycled aggregates for use in the manufacture of concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 25, nº 10, p. 3950-3955, oct. 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.027.

[78] G. Bianchini, E. Marrocchino, R. Tassinari, et C. Vaccaro, « Recycling of construction and demolition waste materials: a chemical–mineralogical appraisal », *Waste Management*, vol. 25, nº 2, p. 149-159, janv. 2005, doi: 10.1016/j.wasman.2004.09.005.
[79] M. Stefanidou, E. Anastasiou, et K. Georgiadis Filikas, « Recycled sand in lime-based mortars », *Waste Management*, vol. 34, nº 12, p. 2595-2602, déc. 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.09.005.
[80] « Matériaux de terre cuite », *Techniques de l'Ingénieur*. https://www-techniques-ingenieur-fr.bases-doc.univ-lorraine.fr/base-documentaire/42224210-les-materiaux-de-construction/download/c905/materiaux-de-terre-cuite.html (consulté le sept. 18, 2020).
[81] « Les céramiques silicatées », *Techniques de l'Ingénieur*. https://www-techniques-ingenieur-fr.bases-doc.univ-lorraine.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-42578210/les-ceramiques-silicatees-n4800/ (consulté le sept. 18, 2020).
[82] T. C. Hansen, « Recycled aggregates and recycled aggregate concrete second state-of-the-art report developments 1945–1985 », *Materials and structures*, vol. 19, nº 3, p. 201–246, 1986.
[83] C. Ulsen, E. Tseng, S. Cirelli Angulo, M. Landmann, R. Contessotto, J. Tadeau Balbo, H. Kahn, « Concrete aggregates properties crushed by jaw and impact secondary crushing », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, nº 1, p. 494-502, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.04.008.
[84] L. Evangelista, M. Guedes, J. de Brito, A. C. Ferro, et M. F. Pereira, « Physical, chemical and mineralogical properties of fine recycled aggregates made from concrete waste », *Construction and Building Materials*, vol. 86, p. 178-188, juill. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.03.112.
[85] Z. Zhao, S. Remond, D. Damidot, et W. Xu, « Influence of hardened cement paste content on the water absorption of fine recycled concrete aggregates », *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, vol. 2, nº 3-4, p. 186-203, déc. 2013, doi: 10.1080/21650373.2013.812942.
[86] F. Pacheco-Torgal et S. Jalali, « Reusing ceramic wastes in concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 24, nº 5, p. 832-838, mai 2010, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.023.
[87] J. M. Khatib, « Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, nº 4, p. 763-769, avr. 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.017.
[88] Z. Zhao, S. Remond, D. Damidot, et W. Xu, « Influence of fine recycled concrete aggregates on the properties of mortars », *Construction and Building Materials*, vol. 81, p. 179-186, avr. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.037.
[89] H. Mefteh, O. Kebaïli, H. Oucief, L. Berredjem, et N. Arabi, « Influence of moisture conditioning of recycled aggregates on the properties of fresh and hardened concrete », *Journal of Cleaner Production*, vol. 54, p. 282-288, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.05.009.
[90] M. S. de Juan et P. A. Gutiérrez, « Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate », *Construction and Building*

Materials, vol. 23, nº 2, p. 872-877, févr. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.04.012.
[91] AFNOR, « NF EN 1097-6 : Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau », janv. 04, 2014.
[92] L. Evangelista et J. de Brito, « Concrete with fine recycled aggregates: a review », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 18, nº 2, p. 129-172, févr. 2014, doi: 10.1080/19648189.2013.851038.
[93] T. C. Hansen, *Recycling of Demolished Concrete and Masonry*. CRC Press, 1992.
[94] M. Souleyman, « Classification of recycled sands and their applications asfine aggregates forconcrete and bituminous mixtures », Université de Kassel, Kassel, Allemagne, 2005.
[95] R. V. Silva, J. de Brito, et R. K. Dhir, « The influence of the use of recycled aggregates on the compressive strength of concrete: a review », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, vol. 19, nº 7, p. 825-849, août 2015, doi: 10.1080/19648189.2014.974831.
[96] A. Naceri et M. C. Hamina, « Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar », *Waste Management*, vol. 29, nº 8, p. 2378-2384, août 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.03.026.
[97] Y. J. Kim et Y. W. Choi, « Utilization of waste concrete powder as a substitution material for cement », *Construction and Building Materials*, vol. 30, p. 500-504, mai 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.11.042.
[98] J. Topič, Z. Prošek, et T. Plachý, « Influence of increasing amount of recycled concrete powder on mechanical properties of cement paste », *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 236, p. 012094, sept. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/236/1/012094.
[99] M. Fridrichova et J. Gemrich, « Use of recycled concrete constituents as raw materials components for producing Portland and belite cement clinker », *Cement International*, vol. 4, nº 5, p. 110-116, 2006.
[100] C.-T. Galbenis et S. Tsimas, « Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production », *China Particuology*, vol. 4, nº 2, p. 83–85, 2006.
[101] F. Puertas, I. Garcia-Diaz, A. Barba, M.F. Gazulla, M. Palacios, M.P. Gomez, S. Martinez-Ramirez, « Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production », *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, nº 9, p. 798-805, oct. 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003.
[102] D. Gastaldi, F. Canonico, L. Capelli, L. Buzzi, E. Boccaleri, et S. Irico, « An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste », *Cement and Concrete Composites*, vol. 61, p. 29-35, août 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.04.010.
[103] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche, et N. De Belie, « Feasibility study on the use of cellular concrete as alternative raw material for Portland clinker production », *Construction and Building Materials*, vol. 48, p. 725-733, nov. 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.083.
[104] F. Puertas, I. Garcia-Diaz, A. Barba, M.F. Gazulla, M. Palacios, M.P. Gomez, S. Martinez-Ramirez, « Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland

cement clinker production », *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, nº 9, p. 798-805, oct. 2008, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2008.06.003.
[105] AFNOR, « NF EN 933-1 : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 1 : détermination de la granularité - Analyse granulométrique par tamisage », mai 01, 2012.
[106] AFNOR, « NF EN 933-9 : Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 9 : qualification des fines - Essai au bleu de méthylène », juin 08, 2013.
[107] AFNOR, « NF EN 1744-1 : Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 1 : analyse chimique », févr. 01, 2014.
[108] H. M. Rietveld, « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures », *J Appl Cryst*, vol. 2, nº 2, Art. nº 2, juin 1969, doi: 10.1107/S0021889869006558.
[109] L. Leon-Reina, A. G. De la Torre, J. M. Porras-Vazquez, M. Cruz, L. M. Ordonez, X. Alcobe, F. Gispert-Guirado, A. Larranaga-Varga, M. Paul, T. Fuellmann, R. Schmidt, M. A. G. Aranda, « Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, nº 5, p. 906-916, 2009, doi: 10.1107/S0021889809028374.
[110] M. A. G. Aranda, A. G. De la Torre, et L. Leon-Reina, « Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 74, nº 1, p. 169-209, janv. 2012, doi: 10.2138/rmg.2012.74.5.
[111] P. E. Stutzman, P. Feng, et J. W. Bullard, « Phase Analysis of Portland Cements by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy », vol. 121, p. 47-107, avr. 2016.
[112] D. H. Campbell, *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker*. Skokie, Ill: Construction Technology Laboratories, 1986.
[113] A. Bazzoni, M. Cantoni, et K. L. Scrivener, « Impact of Annealing on the Early Hydration of Tricalcium Silicate », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, nº 2, p. 584-591, 2014, doi: 10.1111/jace.12691.
[114] AFNOR, « NF EN 196-2 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 2 : analyse chimique des ciments », sept. 07, 2013.
[115] M. Signes-Frehel, P. Maes, et C. Haehnel, « Etude des phases d'un clinker par diffractométrie des rayons X : vers la quantification », *Le Journal de Physique IV*, vol. 06, nº C4, p. C4-135-C4-142, juill. 1996, doi: 10.1051/jp4:1996414.
[116] W. A. Gutteridge, « On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 9, nº 3, p. 319-324, mai 1979, doi: 10.1016/0008-8846(79)90124-8.
[117] AFNOR, « NF P94-048 : Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode du calcimètre », oct. 01, 1996.
[118] AFNOR, « NF EN 196-1 : Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances », sept. 24, 2016.
[119] AFNOR, « NF EN 196-9 : Méthodes d'essai des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique », déc. 01, 2010.
[120] AFNOR, « NF P15-433 : Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement », févr. 01, 1994.

[121] J. Schoon, K. De Buysser, I. Van Driessche, et N. De Belie, « Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production », *Cement and Concrete Composites*, vol. 58, p. 70-80, avr. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.01.003.
[122] C. Diliberto, A. Lecomte, J.-M. Mechling, L. Izoret, et A. Smith, « Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production », *Materials and Structures*, vol. 50, nº 2, avr. 2017, doi: 10.1617/s11527-017-0996-8.
[123] E. Mokrzycki, « Alternative fuels for the cement industry », *Applied Energy*, p. 6, 2003.
[124] S. C. Angulo, C. Ulsen, V. M. John, H. Kahn, et M. A. Cincotto, « Chemical–mineralogical characterization of C&D waste recycled aggregates from São Paulo, Brazil », *Waste Management*, vol. 29, nº 2, p. 721-730, févr. 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.07.009.
[125] A. Abbaspour, B. F. Tanyu, et B. Cetin, « Impact of aging on leaching characteristics of recycled concrete aggregate », *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, nº 20, p. 20835-20852, oct. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7217-9.
[126] M. C. Limbachiya, E. Marrocchino, et A. Koulouris, « Chemical–mineralogical characterisation of coarse recycled concrete aggregate », *Waste Management*, vol. 27, nº 2, p. 201-208, janv. 2007, doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.005.
[127] P. Saiz Martínez, M. González Cortina, F. Fernández Martínez, et A. Rodríguez Sánchez, « Comparative study of three types of fine recycled aggregates from construction and demolition waste (CDW), and their use in masonry mortar fabrication », *Journal of Cleaner Production*, vol. 118, p. 162-169, avr. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.059.
[128] G. Bianchini, E. Marrocchino, R. Tassinari, et C. Vaccaro, « Recycling of construction and demolition waste materials: a chemical–mineralogical appraisal », *Waste Management*, vol. 25, nº 2, p. 149-159, janv. 2005, doi: 10.1016/j.wasman.2004.09.005.
[129] A. Katz et D. Kulisch, « Performance of mortars containing recycled fine aggregate from construction and demolition waste », *Materials and Structures*, vol. 50, nº 4, août 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1067-x.
[130] M. Stefanidou, E. Anastasiou, et K. Georgiadis Filikas, « Recycled sand in lime-based mortars », *Waste Management*, vol. 34, nº 12, p. 2595-2602, déc. 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.09.005.
[131] C. Alexandridou, G. N. Angelopoulos, et F. A. Coutelieris, « Mechanical and durability performance of concrete produced with recycled aggregates from Greek construction and demolition waste plants », *Journal of Cleaner Production*, vol. 176, p. 745-757, mars 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.081.
[132] M. Kornmann, « Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication », *Techniques de l'ingénieur*, p. 29, 2009.
[133] N. Isu, H. Ishida, et T. Mitsuda, « Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (I) tobermorite formation », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, nº 2, p. 243-248, févr. 1995, doi: 10.1016/0008-8846(95)00003-8.

[134] T. Mitsuda et C. F. Chan, « Anomalous tobermorite in autoclaved aerated concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 7, nº 2, p. 191-194, mars 1977, doi: 10.1016/0008-8846(77)90030-8.
[135] L. Gaugain, J.-G. Bréheret, J.-M. Mechling, et D. Prigent, « Pierres, mortiers et parements de la tour des Minimes au regard du compte de construction de 1495-1496, des investigations archéologiques et des analyses pétrographiques », *ArcheoSciences. Revue d'archéométrie*, nº 41-1, Art. nº 41-1, juin 2017, doi: 10.4000/archeosciences.4868.
[136] D. C. Engbrecht et D. A. Hirschfeld, « Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate sources used to manufacture gypsum wallboard », *Thermochimica Acta*, vol. 639, p. 173-185, sept. 2016, doi: 10.1016/j.tca.2016.07.021.
[137] S. Sahu, « Developments in low energy cement », *Ceramics - Silikaty*, p. 191-200, 1994.
[138] W. Weisweiler, E. Osen, J. Eck, et H. Höfer, « Kinetic studies in the CaO-SiO_2 — System Part I Mechanism and kinetic data of the reactions between CaO- and SiO_2-powder compacts », *Cement and Concrete Research*, vol. 16, nº 3, p. 283-295, mai 1986, doi: 10.1016/0008-8846(86)90103-1.
[139] X. Zhang, M. Zhao, et Y. Zhang, « Preparation and properties of self-pulverizing calcium sulfoaluminate cement », *Construction and Building Materials*, vol. 34, p. 107-113, sept. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.006.
[140] H. Uchikawa, K. Ogawa, et S. Uchida, « Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 15, nº 4, p. 561-572, juill. 1985, doi: 10.1016/0008-8846(85)90053-5.
[141] L. Gobbo, L. Sant'Agostino, et L. Garcez, « C_3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, nº 4, p. 657-664, avr. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.020.
[142] S. Mohammed et O. Safiullah, « Optimization of the SO_3 content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties », *Construction and Building Materials*, vol. 164, p. 362-370, mars 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218.
[143] H. Krour, R. Trauchessec, A. Lecomte, C. Diliberto, L. Barnes-Davin, B. Bolze, A. Delhay, « Incorporation rate of recycled aggregates in cement raw meals », *Construction and Building Materials*, vol. 248, p. 118217, juill. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118217.
[144] C. T. Prewitt, S. Sueno, et J. J. Papike, « The crystal structure sof high albite and monalbite at high temperatures », *American mineralogist*, vol. 61, p. 13, 1976.
[145] Á. G. De La Torre, S. Bruque, J. Campo, et M. A. G. Aranda, « The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, nº 9, p. 1347-1356, sept. 2002, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00796-2.
[146] P. Mondal et J. W. Jeffery, « The crystal structure of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$ », *Acta Cryst B*, vol. 31, nº 3, Art. nº 3, mars 1975, doi: 10.1107/S0567740875003639.

[147] Y. Takéuchi et F. Nishi, « Crystal-chemical characterization of the $3CaO \cdot Al_2O_3$—Na_2O solid-solution series », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 152, nº 1-4, p. 259-308, nov. 1980, doi: 10.1524/zkri.1980.152.14.259.
[148] A. Kirfel et G. Will, « Charge density in anhydrite, $CaSO_4$, from X-ray and neutron diffraction measurements », *Acta Cryst B*, vol. 36, nº 12, Art. nº 12, déc. 1980, doi: 10.1107/S0567740880010461.
[149] E. Bruno, G. Chiari, et A. Facchinelli, « Anorthite quenched from 1530°C. I. Structure refinement », *Acta Crystallographica Section B*, vol. 32, nº 12, p. 3270-3280, 1976, doi: 10.1107/S056774087601008X.
[150] K. Ojima, Y. Nishihata, et A. Sawada, « Structure of potassium sulfate at temperatures from 296 K down to 15 K », *Acta Cryst B*, vol. 51, nº 3, Art. nº 3, juin 1995, doi: 10.1107/S0108768194013327.
[151] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye, et E. R. Segnit, « Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases », 1995, Consulté le: oct. 06, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://publications.csiro.au/rpr/pub?pid=procite:b92740f2-4eed-4faa-af7e-c09b5777274c.
[152] A. A. Colville et S. Geller, « The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5 », *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*, vol. 27, nº 12, p. 2311-2315, déc. 1971, doi: 10.1107/S056774087100579X.
[153] E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, et N. Ishizawa, « Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $MnCO_3$ », *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 51, nº 6, p. 929-939, déc. 1995, doi: 10.1107/S0108768195006434.
[154] D. K. Smith et H. R. Leider, « Low-temperature thermal expansion of LiH, MgO and CaO », *J Appl Cryst*, vol. 1, nº 4, Art. nº 4, nov. 1968, doi: 10.1107/S0021889868005418.
[155] H. Zheng, « Structures of Intergrown Triclinic and Monoclinic IIb Chlorites from Kenya », *Clays and Clay Minerals*, vol. 37, nº 4, p. 308-316, 1989, doi: 10.1346/CCMN.1989.0370403.
[156] A. L. Penelope, « Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment », *American mineralogist*, vol. 62, p. 12, 1977.
[157] S. J. Louisnathan, « Refinement of the crystal structure of a natural gehlenite, Ca_2 Al $(Al,Si)_2$ O_7 », *Canadian Mineralogist*, vol. 10, p. 16, 1971.
[158] Á. G. D. la Torre, M.-G. López-Olmo, C. Álvarez-Rua, S. García-Granda, et M. A. G. Aranda, « Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses », *Powder Diffraction*, vol. 19, nº 3, p. 240-246, sept. 2004, doi: 10.1154/1.1725254.
[159] « An electron density residual study of α-ferric oxide », *Materials Research Bulletin*, vol. 31, nº 2, p. 141-146, févr. 1996, doi: 10.1016/0025-5408(95)00183-2.
[160] A. F. Gualtieri, « Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, nº 2, p. 267-278, 2000, doi: 10.1107/S002188989901643X.

[161] D. L. Bish, « Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K », *Clays and Clay Minerals*, vol. 41, nº 6, p. 738-744, 1993, doi: 10.1346/CCMN.1993.0410613.
[162] L. Palacios, Á. G. De La Torre, S. Bruque, J. L. García-Muñoz, S. García-Granda, D. Sheptyakov, M. A. G. Aranda, « Crystal Structures and in-Situ Formation Study of Mayenite Electrides », *Inorg. Chem.*, vol. 46, nº 10, p. 4167-4176, mai 2007, doi: 10.1021/ic0700497.
[163] P. H. Ribbe, « The structure of a strained intermediate microcline in cryptoperthitic association with twinned plagioclase », *American mineralogist*, vol. 64, p. 7, 1979.
[164] R. Sadanaga, M. Tokonami, et Y. Takéuchi, « The structure of mullite, $2Al_2O_3.SiO_2$, and relationship with the structures of sillimanite and andalusite », *Acta Crystallographica*, vol. 15, nº 1, p. 65-68, 1962, doi: 10.1107/S0365110X62000134.
[165] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, et A. Pavese, « Powder neutron diffraction study of 2M1 muscovite at room pressure and at 2 GPa », *European Journal of Mineralogy*, vol. 6, nº 2, p. 171-178, mars 1994, doi: 10.1127/ejm/6/2/0171.
[166] S. Sasaki, S. S, F. K, et T. Y, « X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms », 1979.
[167] H. E. Petch, « The hydrogen positions in portlandite, $Ca(OH)_2$, as indicated by the electron distribution », *Acta Crystallographica*, vol. 14, nº 9, p. 950-957, sept. 1961, doi: 10.1107/S0365110X61002771.
[168] G. Will, M. Bellotto, W. Parrish, et M. Hart, « Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, nº 2, p. 182-191, avr. 1988, doi: 10.1107/S0021889887011567.
[169] S. Merlino, E. Bonaccorsi, et T. Armbruster, « The real structure of tobermorite 11Å normal and anomalous forms, character and polytypic modifications », *European Journal of Mineralogy*, vol. 13, nº 3, p. 577-590, mai 2001, doi: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0577.
[170] N. J. Calos, C. H. L. Kennard, A. K. Whittaker, et R. L. Davis, « Structure of calcium aluminate sulfate Ca4Al6O16S », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 119, nº 1, p. 1-7, oct. 1995, doi: 10.1016/0022-4596(95)80002-7.

Annexes

Annexe 1 : Composition des ciments selon la norme EN 197-1

Tableau 66. Composition des principaux ciments produits en Europe selon la norme EN 197-1 [46]

Principaux types	Notations des produits		Composition (%massique)										
			CP [a]										CS [b]
			K	S	D [c]	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciments Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé [d]	CEM II/A-M	80-88	<---------- 12-20 ---------->									0-5
		CEM II/B-M	65-79	<---------- 21-35 ---------->									0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	—	<---------- 11-35 ---------->					—	—	—	0-5
		CEM IV/B	45-64	—	<---------- 36-55 ---------->					—	—	—	0-5
CEM V	Ciment composé [d]	CEM V/A	40-64	18-30	—	<----- 18-30 ----->				—	—	—	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	—	<----- 31-49 ----->				—	—	—	0-5

a) Constituants principaux
b) Constituants secondaires
c) La proportion de fumées de silice est limitée à 10%
d) Dans les cas des ciments Portland composés CEM II/A-M et CEM II/B-M, des ciments pouzzolaniques CEM IV/A et CEM IV/B et des ciments composés CEM V/A et CEM V/B, les constituants principaux autres que le clinker doivent être déclarés dans la désignation du ciment

Annexe 2 : Références des fiches PDF et ICSD utilisées pour l'analyse Rietveld

Tableau 67. Fiches PDF et ICSD utilisées pour l'analyse Rietveld

Phases minéralogiques	Matériaux*	Fiche PDF	Fiche ICSD	Références bibliographiques
Albite	DCD, CCh, MP	10-393	9829	[144]
Alite-M3	CCh, Ck	85-1378	94742	[145]
Aluminate tricalcique (cubique)	CCh, Ck	38-1429	1841	[146]
Aluminate tricalcique (orthorhombique)	CCh, Ck	83-1359	100220	[147]
Anhydrite	CCh, Ciments	37-1496	16382	[148]
Anorthite	DCD, MP	41-486	654	[149]
Arcanite	CCh, Ck	5-613	79777	[150]
Bélite – β	CCh, Ck	33-302	81096	[151]
Bélite – γ	CCh, Ck	24-34	81095	
Brownmillerite	CCh, Ck	30-226	9197	[152]
Calcite	Tous	5-586	80869	[153]
Chaux libre	CCh, Ck	37-1497	52783	[154]
Chlorite	DCD, MP	24-506	63193	[155]
Dolomite	DCD	36-426	10404	[156]
Gehlénite	CCh	25-123	27427	[157]
Gypse	Ciments	31-0311	151692	[158]
Hématite	Autres	33-664	82904	[159]
Illite	DCD, MP	26-911	90144	[160]
Kaolinite	DCD, MP	14-164	84263	[161]
Mayénite	CCh	70-2144	241243	[162]
Microcline	DCD, CCh, MP	19-932	100495	[163]
Mullite	DCD	15-776	23867	[164]
Muscovite	DCD, MP	6-263	74608	[165]
Périclase	CCh, Ck	41-1022	9863	[166]
Portlandite	DCD, CCh, Ck	72-156	15471	[167]
Quartz	DCD, CCh, MP	33-1161	41414	[168]
Tobermorite	DCD	45-1480	40048	[169]
Ye'elimite	CCh	85-2210	80361	[170]

* DCD : granulats recyclés ; CCh : cru chauffé ; Ck : clinker ; MP : matières premières classiques et correcteurs chimiques

Annexe 3 : Protocoles des dosages chimiques et des dissolutions sélectives

Dosage de la chaux libre

Le protocole du dosage de la chaux libre adopté lors du présent travail est le suivant :

- Peser entre 1 g à 2 g de clinker broyé jusqu'à refus nul à 100 µm ;
- Mettre le clinker dans 25 ml d'éthylène glycol dans un bécher de 100 ml puis agiter à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à défloculation de toute la poudre (environs 30 sec) ;
- Chauffer la solution dans une étuve à 110 °C pendant 10 min en protégeant le bécher à l'aide d'un verre de montre ;
- Répéter l'agitation et la mise à 110 °C une deuxième fois ;
- Dans un erlenmeyer, mettre 200 ml d'eau déminéralisée et 5 ml d'acide chlorhydrique en plus de quelques gouttes de méthylorange ;
- À l'aide d'un Büchner, filtrer sous vide le contenu du bécher (poudre + éthylène glycol) dans l'erlenmeyer ;
- Ajouter ensuite 4 ml d'ammoniaque et une solution d'hydroxyde de sodium à 2M jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 13 ;
- Ajouter quelques milligrammes du réactif Patton et Reeder, puis procéder au dosage complexométrique à l'aide d'une solution d'EDTA de concentration C_{EDTA} (mol/l) jusqu'à l'obtention d'un volume V_{EDTA} (ml) qui correspond au point d'équilibre (obtention d'un virage de couleur pourpre au bleu turquoise) (Figure 176).

La teneur de chaux libre dans l'échantillon est ensuite calculée selon l'Équation 26.

$$\mathrm{CaO_{libre}} = \frac{\mathrm{C_{EDTA}} \times \mathrm{V_{EDTA}} \times 5608}{\mathrm{m_e} \times 1000}$$ Équation 26

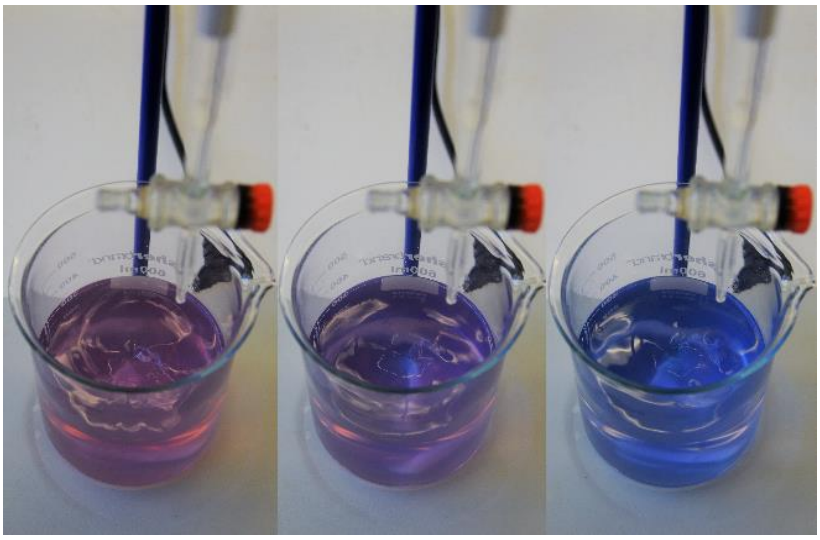


Figure 176. Observation du changement de couleur correspondant à l'équilibre durant le dosage complexométrique à l'EDTA

Résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique (dissolution des carbonates, micas et pâte de ciment durci)

Le protocole du traitement des matériaux avec l'acide chlorhydrique est résumé Figure 177.

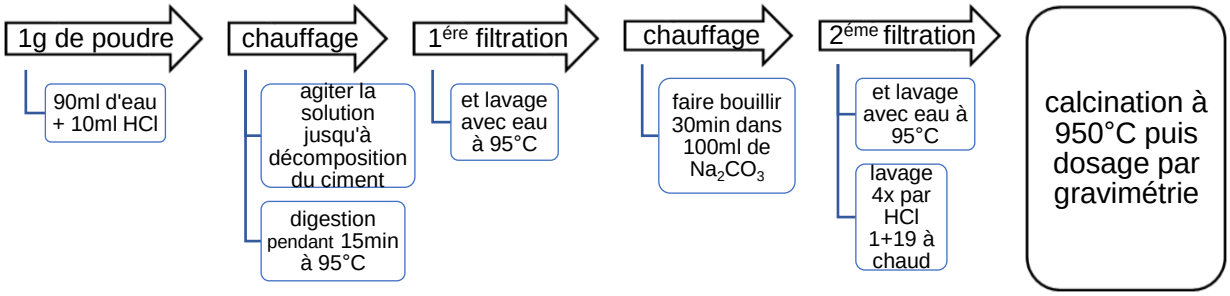


Figure 177. Protocole du traitement avec acide chlorhydrique (résidu insoluble)

Résidu insoluble dans l'acide salicylique (dissolution des silicates et de la pâte de ciment durci)

Le protocole du traitement des matériaux avec l'acide chlorhydrique est résumé Figure 178.

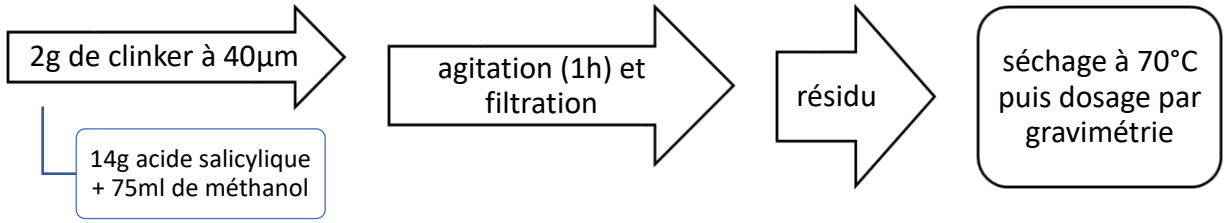


Figure 178. Protocole du traitement à l'acide salicylique et méthanol

Résidu insoluble dans l'hydroxyde de potassium et le saccharose (dissolution des aluminates)

Le protocole du traitement des matériaux avec l'hydroxyde de potassium et le saccharose est résumé Figure 179.

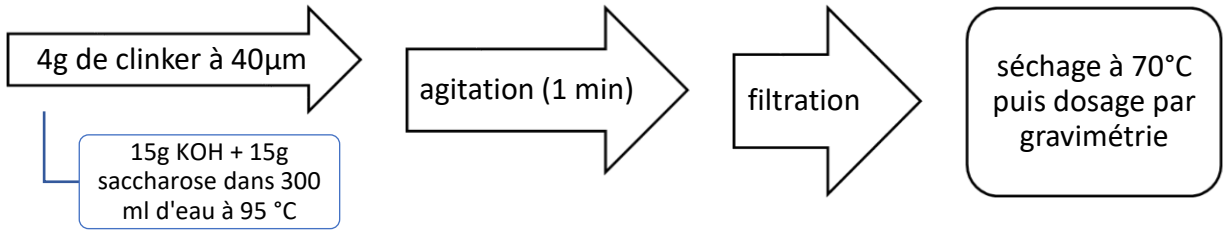


Figure 179. Protocole du traitement à l'hydroxyde de potassium et au saccharose

Annexe 4 : Caractéristiques des crus contenant les granulats recyclés dont la composition est indiquée dans la littérature

Au Chapitre III, la composition chimique de divers DCD indiquée dans la littérature est utilisée pour calculer le taux d'incorporation des granulats recyclés dans le cru cimentier. Ces taux sont présentés dans les diagrammes ternaires et les graphiques de la section 2, du Chapitre III. Dans cette annexe, les caractéristiques de ces crus sont détaillées dans les Tableau 68,Tableau 69,Tableau 70Tableau 71,Tableau 72,Tableau 73Tableau 74Tableau 75.

Tableau 68. Optimisation pour un cru Portland ordinaire

GR	Calcaire	Marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	80,42	-	2,50	1,11	0,72	-	15,26	97,05	2,60	1,50	25,31	114,86	62,95	14,84	7,64	10,18
GR2	77,07	-	2,30	0,92	0,58	-	19,13	97,12	2,60	1,50	25,31	120,00	62,92	14,84	7,63	10,17
GR3	58,34	4,33	0,64	1,20	-	-	35,50	97,22	2,44	1,50	26,64	120,00	61,71	15,01	8,03	10,70
GR4	83,31	-	1,71	1,19	0,76	-	13,02	97,11	2,60	1,50	25,63	83,27	62,76	14,80	7,61	10,15
GR5	83,70	-	1,59	1,12	0,74	-	12,85	97,07	2,60	1,50	25,51	95,27	62,87	14,82	7,63	10,16
GR6	84,70	-	2,13	1,16	0,76	-	11,25	97,03	2,60	1,50	25,34	112,39	62,99	14,85	7,64	10,18
GR7	80,71	-	0,47	0,58	0,76	2,98	14,50	97,85	2,40	1,50	27,64	80,00	60,95	14,95	8,09	10,78
GR8	82,17	-	2,53	1,14	0,82	-	13,34	97,26	2,60	1,50	25,47	105,81	62,81	14,81	7,62	10,16
GR9	82,89	-	2,53	1,12	0,81	-	12,65	97,45	2,60	1,50	25,55	115,43	62,72	14,79	7,61	10,14
GR10	81,44	-	3,06	1,11	0,82	-	13,57	97,41	2,60	1,50	25,49	118,60	62,72	14,79	7,61	10,14
GR11	80,54	-	1,16	1,15	0,04	2,86	14,25	97,29	2,40	1,50	27,30	80,00	61,13	15,00	8,11	10,81
GR12	82,67	-	2,05	1,25	0,23	-	13,79	97,00	2,60	1,50	25,42	98,20	62,91	14,80	7,63	10,17
GR13	83,13	-	2,20	1,30	0,49	-	12,88	97,00	2,60	1,50	25,36	104,99	62,99	14,78	7,63	10,17
GR14	84,28	-	0,22	1,24	0,80	2,72	10,74	97,25	2,40	1,50	27,27	80,00	61,14	15,00	8,11	10,81
GR15	83,93	-	-	1,29	0,80	1,15	12,83	97,00	2,40	1,80	27,15	96,59	60,17	15,87	9,79	9,67
GR16	84,20	-	0,49	1,07	0,80	3,18	10,25	97,38	2,40	1,50	27,38	80,00	61,04	14,97	8,10	10,79
GR17	77,85	-	1,57	1,10	0,83	0,79	17,86	98,02	2,40	1,50	27,74	80,00	60,70	14,89	8,05	10,73
GR18	77,98	-	2,07	1,03	0,81	3,19	14,92	98,33	2,40	1,50	27,85	86,54	60,52	14,85	8,03	10,70
GR19	80,16	-	1,34	1,07	0,82	1,07	15,53	97,79	2,40	1,50	27,59	80,00	60,82	14,92	8,07	10,75
GR20	78,71	-	3,37	1,19	0,25	-	16,48	97,74	2,60	1,50	25,67	120,00	62,82	14,81	7,62	10,16
GR21	75,90	-	3,50	0,90	0,44	6,45	12,82	98,30	2,40	1,50	27,58	120,00	61,02	14,97	8,10	10,79
GR22	71,20	-	1,03	0,73	0,88	-	26,16	97,51	2,60	1,50	25,87	84,57	62,65	14,77	7,60	10,13
GR23	-	-	3,00	0,27	-	3,18	93,56	98,38	2,56	1,80	25,00	94,71	67,12	11,53	9,31	9,20
GR24	-	-	3,79	0,17	-	6,28	89,76	98,20	2,53	1,80	25,00	114,85	67,16	11,63	9,44	9,33
GR25	63,09	-	0,88	1,05	0,78	0,17	34,04	97,82	2,40	1,50	27,62	80,00	60,87	14,93	8,08	10,76
GR26	32,81	-	1,51	1,02	0,85	0,97	62,84	98,09	2,40	1,50	27,81	80,00	60,79	14,91	8,07	10,75
GR27	75,63	-	1,66	0,99	0,76	1,61	19,36	97,26	2,40	1,50	27,23	80,00	61,16	15,00	8,12	10,82
GR28	48,74	-	1,70	1,02	0,66	1,68	46,19	97,37	2,40	1,50	27,33	80,00	61,17	15,01	8,12	10,82

Tableau 69. Optimisation pour un cru "bélitique"

GR	Calcaire	Marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	74,96	-	3,49	1,33	0,44	-	19,78	78,00	2,60	1,50	28,87	80,00	12,15	63,07	8,85	11,79
GR2	70,64	-	3,23	1,08	0,24	-	24,81	78,00	2,60	1,50	28,90	80,00	11,91	63,28	8,85	11,80
GR3	51,66	9,84	-	1,44	-	0,27	36,79	78,00	2,40	1,50	31,00	95,29	9,67	63,51	9,40	12,52
GR4	78,47	-	3,31	1,48	0,79	1,21	14,73	78,00	2,40	1,50	30,86	80,00	10,50	62,91	9,40	12,53
GR5	78,30	-	2,16	2,21	0,67	-	16,66	77,00	2,30	1,10	31,51	80,00	9,75	63,88	6,29	15,65
GR6	80,47	-	3,01	1,40	0,52	-	14,60	78,00	2,60	1,50	28,90	80,00	12,23	63,04	8,85	11,80
GR7	76,21	-	1,66	0,66	0,78	5,76	14,92	78,37	2,40	1,50	31,35	80,00	9,62	63,36	9,37	12,49
GR8	77,01	-	3,56	1,38	0,65	-	17,40	78,00	2,60	1,50	29,09	80,00	11,40	63,52	8,84	11,78
GR9	78,04	-	3,56	1,35	0,55	-	16,50	78,13	2,60	1,50	29,23	80,00	11,12	63,70	8,83	11,77
GR10	76,15	-	4,25	1,33	0,53	-	17,74	78,08	2,60	1,50	29,16	80,00	11,12	63,73	8,84	11,78
GR11	76,12	-	2,35	1,24	0,04	5,58	14,66	78,00	2,40	1,50	30,99	80,00	10,01	63,21	9,39	12,52
GR12	77,69	-	2,91	1,51	-	-	17,89	78,00	2,60	1,50	28,94	82,10	12,32	62,69	8,82	11,75
GR13	78,37	-	3,11	1,57	0,24	-	16,71	78,00	2,60	1,50	28,90	80,00	12,40	62,75	8,83	11,77
GR14	79,92	-	1,39	1,34	0,82	5,47	11,06	78,00	2,40	1,50	30,95	80,00	10,11	63,12	9,39	12,51
GR15	79,13	-	-	1,62	0,84	1,30	17,12	78,00	2,40	1,80	30,90	87,38	9,37	63,65	11,30	11,17
GR16	79,81	-	1,68	1,17	0,82	5,97	10,55	78,00	2,40	1,50	31,08	80,00	9,74	63,35	9,38	12,50
GR17	73,32	-	2,78	1,19	0,85	3,47	18,38	78,52	2,40	1,50	31,43	80,00	9,58	63,10	9,33	12,44
GR18	72,89	-	3,16	1,15	0,84	5,40	16,56	78,88	2,40	1,50	31,61	83,72	9,54	62,82	9,29	12,38
GR19	75,69	-	2,54	1,17	0,85	3,77	15,98	78,32	2,40	1,50	31,28	80,00	9,60	63,22	9,35	12,46
GR20	72,45	-	4,65	1,44	-	-	21,47	78,44	2,60	1,50	29,35	95,69	11,12	63,73	8,84	11,78
GR21	70,52	-	4,76	1,00	0,44	9,04	14,24	78,85	2,40	1,50	31,36	120,00	9,62	63,38	9,38	12,49
GR22	63,95	-	2,51	0,97	0,93	0,87	30,78	78,14	2,40	1,50	31,21	80,00	9,65	63,55	9,40	12,53
GR23	-	-	3,63	0,59	-	6,90	88,89	78,13	2,60	1,50	28,19	90,48	14,51	61,89	8,92	11,89
GR24	-	0,35	4,18	0,48	-	9,79	85,19	78,00	2,60	1,50	28,01	103,56	14,56	62,11	8,96	11,93
GR25	58,13	-	2,06	1,14	0,80	2,84	35,02	78,34	2,40	1,50	31,32	80,00	9,61	63,28	9,36	12,47
GR26	26,98	-	2,71	1,11	0,87	3,66	64,66	78,58	2,40	1,50	31,50	80,00	9,59	63,19	9,35	12,46
GR27	71,05	-	2,86	1,08	0,78	4,31	19,92	78,00	2,40	1,50	30,91	80,00	10,08	63,18	9,40	12,52
GR28	43,36	-	2,91	1,12	0,68	4,40	47,53	78,00	2,40	1,50	31,03	80,00	9,78	63,47	9,40	12,53

Tableau 70. Optimisation pour un cru d'un clinker résistant aux sulfates

GR	Calcaire	Marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	80,17	-	0,09	2,62	0,41	-	16,72	97,06	2,50	0,64	25,00	80,00	69,03	10,66	-	16,25
GR2	76,57	-	-	2,32	0,24	-	20,88	97,13	2,51	0,67	25,00	80,00	68,73	10,88	0,41	15,90
GR3	64,53	1,43	-	2,18	-	3,68	28,16	97,12	2,40	0,79	25,94	120,00	66,80	11,73	2,00	15,37
GR4	83,03	-	-	2,37	0,78	-	13,82	97,11	2,46	0,79	25,82	81,30	66,76	11,69	2,00	14,91
GR5	83,38	-	-	2,36	0,75	-	13,51	97,07	2,40	0,79	26,16	93,90	66,55	11,69	2,00	15,29
GR6	84,88	-	-	2,45	0,47	-	12,20	97,03	2,53	0,72	25,00	80,00	68,29	11,27	1,09	15,33
GR7	83,08	-	-	1,74	0,76	7,25	7,17	97,44	2,40	0,79	26,27	105,01	66,43	11,67	2,00	15,27
GR8	82,03	-	0,06	2,64	0,58	-	14,68	97,29	2,52	0,64	25,00	80,00	68,94	10,63	-	16,08
GR9	82,92	-	0,04	2,60	0,50	-	13,94	97,51	2,54	0,64	25,00	80,00	68,94	10,63	-	15,99
GR10	81,34	-	0,62	2,60	0,49	-	14,95	97,45	2,53	0,64	25,00	80,00	68,92	10,63	-	16,04
GR11	82,29	-	-	2,08	0,30	6,19	9,14	97,20	2,40	0,79	26,19	96,43	66,45	11,68	2,00	15,28
GR12	82,58	-	-	2,48	0,02	-	14,93	97,00	2,54	0,74	25,00	80,00	67,93	11,38	1,38	15,00
GR13	83,11	-	-	2,65	0,24	-	14,01	97,00	2,52	0,70	25,00	80,00	68,44	11,05	0,83	15,51
GR14	84,89	-	-	2,05	0,78	7,39	4,89	97,13	2,40	0,79	26,06	107,62	66,56	11,69	2,00	15,31
GR15	84,89	-	-	2,14	0,73	7,51	4,73	97,00	2,40	0,79	25,89	120,00	66,75	11,72	2,00	15,35
GR16	84,80	-	-	1,99	0,78	7,34	5,09	97,21	2,40	0,79	26,14	104,86	66,48	11,68	2,00	15,29
GR17	79,55	-	-	2,10	0,82	3,64	13,90	97,80	2,40	0,79	26,63	89,41	66,00	11,61	2,00	15,17
GR18	77,98	-	-	2,14	0,82	4,07	14,99	98,34	2,40	0,77	26,96	86,41	65,73	11,43	1,80	15,20
GR19	81,78	-	-	2,05	0,81	4,60	10,76	97,56	2,40	0,79	26,43	93,61	66,18	11,63	2,00	15,21
GR20	78,19	-	0,96	2,65	-	-	18,19	97,82	2,55	0,64	25,00	88,54	69,07	10,64	-	15,91
GR21	75,88	-	0,82	2,34	0,45	7,61	12,90	98,31	2,40	0,64	26,43	120,00	67,80	10,53	-	16,64
GR22	74,57	-	-	1,93	0,85	3,03	19,61	97,40	2,40	0,79	26,34	95,27	66,44	11,67	2,00	15,28
GR23	-	-	0,30	2,07	-	4,40	93,24	97,54	2,40	0,64	25,00	93,00	72,13	8,23	-	16,91
GR24	-	-	1,61	1,62	-	7,23	89,54	97,67	2,40	0,79	25,00	112,84	71,49	8,67	2,00	15,49
GR25	78,16	-	-	2,27	0,77	7,76	11,04	97,29	2,40	0,64	25,81	117,59	68,21	10,59	-	16,75
GR26	45,88	-	-	2,03	0,83	4,02	47,25	97,83	2,40	0,79	26,65	90,66	66,10	11,62	2,00	15,19
GR27	77,57	-	-	2,03	0,76	4,08	15,56	97,22	2,40	0,79	26,24	88,21	66,39	11,67	2,00	15,26
GR28	55,23	-	-	2,06	0,69	3,98	38,05	97,32	2,40	0,79	26,34	87,33	66,38	11,66	2,00	15,26

Tableau 71. Optimisation pour une carriere avec le sénario 1

GR	Calcaire + marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C3S	C2S	C3A	C4AF
GR1	91,20	-	0,87	0,74	0,43	6,76	97,43	2,40	1,80	27,63	83,31	59,65	15,86	9,72	9,61
GR2	90,06	-	0,76	0,70	1,02	7,46	97,45	2,40	1,80	27,61	86,21	59,65	15,86	9,72	9,61
GR3	72,44	-	0,89	0,19	-	26,48	97,36	2,44	1,80	27,13	99,16	60,13	15,84	9,62	9,51
GR4	93,44	-	0,71	0,75	3,64	1,46	97,44	2,40	1,80	27,62	84,84	59,66	15,86	9,73	9,61
GR5	93,51	-	0,70	0,75	3,75	1,29	97,43	2,40	1,80	27,61	86,37	59,68	15,87	9,73	9,62
GR6	93,57	-	0,73	0,75	3,18	1,77	97,43	2,40	1,80	27,60	86,58	59,68	15,87	9,73	9,62
GR7	93,48	-	0,64	0,75	4,44	0,69	97,47	2,40	1,80	27,62	87,17	59,67	15,87	9,73	9,61
GR8	92,24	-	0,86	0,78	0,87	5,26	97,51	2,40	1,80	27,69	81,76	59,60	15,85	9,72	9,60
GR9	92,67	-	0,83	0,78	1,24	4,49	97,58	2,40	1,80	27,71	84,30	59,57	15,84	9,71	9,60
GR10	91,56	-	0,85	0,79	-	6,80	97,61	2,48	1,80	27,07	83,35	60,19	15,70	9,44	9,33
GR11	93,39	-	0,67	0,71	4,34	0,89	97,44	2,40	1,80	27,61	86,54	59,67	15,87	9,73	9,61
GR12	93,20	-	0,75	0,67	3,16	2,22	97,42	2,40	1,80	27,61	85,14	59,67	15,87	9,73	9,61
GR13	93,20	-	0,78	0,70	2,87	2,45	97,42	2,40	1,80	27,61	85,29	59,67	15,87	9,73	9,61
GR14	93,67	-	0,67	0,75	4,46	0,45	97,44	2,40	1,80	27,60	87,38	59,68	15,87	9,73	9,62
GR15	93,67	-	0,67	0,75	4,47	0,44	97,43	2,40	1,80	27,58	88,30	59,69	15,87	9,73	9,62
GR16	93,66	-	0,66	0,75	4,46	0,47	97,44	2,40	1,80	27,60	87,21	59,67	15,87	9,73	9,61
GR17	93,04	-	0,67	0,76	4,05	1,49	97,51	2,40	1,80	27,66	85,77	59,63	15,85	9,72	9,61
GR18	92,77	-	0,68	0,76	4,03	1,76	97,58	2,40	1,80	27,70	85,18	59,58	15,84	9,71	9,60
GR19	93,33	-	0,67	0,76	4,18	1,07	97,48	2,40	1,80	27,63	86,29	59,65	15,86	9,72	9,61
GR20	89,85	-	0,86	0,61	-	8,67	97,79	2,57	1,80	26,49	90,92	60,82	15,57	9,17	9,06
GR21	86,05	-	0,98	0,67	2,99	9,30	98,32	2,40	1,56	27,97	90,73	60,28	15,06	8,41	10,45
GR22	92,08	-	0,65	0,76	3,79	2,71	97,47	2,40	1,80	27,63	85,78	59,66	15,86	9,73	9,61
GR23	-	3,00	0,27	-	3,18	93,56	98,38	2,56	1,80	25,00	94,71	67,12	11,53	9,31	9,20
GR24	-	3,79	0,17	-	6,28	89,76	98,20	2,53	1,80	25,00	114,85	67,16	11,63	9,44	9,33
GR25	91,70	-	0,67	0,75	4,07	2,82	97,48	2,40	1,80	27,63	86,28	59,65	15,86	9,72	9,61
GR26	69,30	-	0,88	0,79	2,42	26,61	97,78	2,40	1,62	27,75	80,00	60,25	15,32	8,80	10,24
GR27	92,72	-	0,67	0,75	4,04	1,82	97,45	2,40	1,80	27,62	85,42	59,66	15,86	9,73	9,61
GR28	80,43	-	0,76	0,72	2,81	15,27	97,49	2,40	1,75	27,66	80,00	59,83	15,72	9,47	9,79

Tableau 72. Optimisation pour une carriere avec le sénario 2

GR	Calcaire + marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	88,84	-	0,89	0,73	-	9,53	97,35	2,60	1,71	25,93	86,94	61,63	15,35	8,68	9,32
GR2	86,49	-	0,75	0,67	-	12,09	97,39	2,60	1,74	25,94	90,58	61,49	15,42	8,82	9,22
GR3	66,88	-	0,89	0,07	-	32,15	97,30	2,60	1,73	25,74	108,37	61,75	15,44	8,79	9,29
GR4	91,02	-	1,07	0,76	1,67	5,48	97,38	2,40	1,57	27,46	80,00	60,70	15,20	8,51	10,50
GR5	90,93	-	0,88	0,75	-	7,44	97,37	2,44	1,80	27,30	80,09	60,03	15,80	9,59	9,48
GR6	91,67	-	0,87	0,76	-	6,70	97,35	2,54	1,80	26,46	85,84	60,85	15,67	9,29	9,19
GR7	90,46	-	0,55	0,75	3,62	4,61	97,60	2,40	1,80	27,74	82,65	59,61	15,85	9,72	9,60
GR8	90,04	-	0,90	0,79	-	8,26	97,48	2,60	1,72	26,04	83,47	61,51	15,35	8,72	9,28
GR9	90,53	-	0,88	0,79	-	7,79	97,61	2,60	1,73	26,10	86,90	61,40	15,37	8,76	9,23
GR10	89,49	-	1,07	0,80	-	8,64	97,58	2,60	1,52	25,91	88,10	62,32	14,77	7,67	10,02
GR11	90,04	-	0,80	0,47	3,14	5,55	97,44	2,40	1,76	27,65	80,00	59,78	15,75	9,54	9,74
GR12	90,35	-	0,92	0,44	-	8,29	97,32	2,54	1,80	26,52	80,79	60,78	15,66	9,29	9,18
GR13	90,67	-	0,94	0,60	-	7,79	97,31	2,57	1,80	26,27	83,24	61,02	15,63	9,21	9,10
GR14	91,73	-	0,75	0,76	3,74	3,02	97,41	2,40	1,80	27,60	83,82	59,68	15,87	9,73	9,62
GR15	91,70	-	0,80	0,76	3,80	2,94	97,33	2,40	1,80	27,49	89,87	59,77	15,89	9,74	9,63
GR16	91,67	-	0,71	0,77	3,71	3,14	97,46	2,40	1,80	27,65	82,79	59,63	15,86	9,72	9,61
GR17	88,84	-	0,88	0,78	2,40	7,10	97,73	2,40	1,65	27,74	80,00	60,09	15,40	8,95	10,12
GR18	88,26	-	0,93	0,78	2,90	7,13	97,96	2,40	1,60	27,83	80,00	60,17	15,21	8,64	10,30
GR19	89,87	-	0,81	0,78	2,48	6,06	97,64	2,40	1,72	27,73	80,00	59,85	15,60	9,30	9,88
GR20	87,37	0,24	1,15	0,58	-	10,66	97,80	2,60	1,50	25,97	99,24	62,38	14,71	7,57	10,09
GR21	83,92	0,62	1,02	0,66	3,74	10,04	98,32	2,40	1,50	27,84	98,32	60,65	14,88	8,05	10,73
GR22	84,47	-	0,77	0,82	1,18	12,76	97,56	2,40	1,67	27,65	80,00	60,18	15,50	9,07	10,08
GR23	-	3,00	0,27	-	3,18	93,56	98,38	2,56	1,80	25,00	94,71	67,12	11,53	9,31	9,20
GR24	-	3,79	0,17	-	6,28	89,76	98,20	2,53	1,80	25,00	114,85	67,16	11,63	9,44	9,33
GR25	81,29	-	0,78	0,76	1,91	15,26	97,67	2,40	1,74	27,76	80,00	59,76	15,68	9,43	9,79
GR26	57,48	0,33	1,01	0,81	2,02	38,35	97,88	2,40	1,50	27,70	80,00	60,83	14,92	8,07	10,76
GR27	87,82	-	0,87	0,75	2,73	7,83	97,43	2,40	1,62	27,51	80,00	60,41	15,36	8,81	10,27
GR28	71,80	0,13	1,01	0,71	2,65	23,70	97,46	2,40	1,50	27,43	80,00	61,04	14,97	8,10	10,79

Tableau 73. Optimisation d'un cru contenant des matières premieres (calcaire et argile) différentes [122]

GR	Calcaire	Marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	75,14	-	4,05	0,60	0,06	-	20,15	97,00	2,52	1,50	25,00	80,00	65,97	13,01	7,93	10,57
GR2	70,97	-	3,70	0,37	-	-	24,96	97,00	2,53	1,50	25,00	100,06	65,54	13,30	7,90	10,53
GR3	23,61	59,47	0,54	-	-	1,74	14,65	97,00	2,31	1,50	27,47	120,00	61,61	14,66	8,45	11,26
GR4	78,39	-	2,94	0,66	0,51	-	17,51	97,00	2,56	1,50	25,00	80,00	65,75	12,95	7,77	10,35
GR5	79,05	-	2,84	0,56	0,29	-	17,26	97,00	2,55	1,50	25,00	80,00	66,02	12,89	7,84	10,45
GR6	80,48	-	3,66	0,63	0,12	-	15,11	97,00	2,52	1,50	25,00	80,00	66,29	12,83	7,95	10,60
GR7	77,02	-	3,27	-	0,64	7,33	11,75	97,00	2,40	1,50	28,26	120,00	61,29	14,64	8,81	11,75
GR8	77,18	-	4,06	0,61	0,27	-	17,87	97,00	2,55	1,50	25,00	80,00	65,35	13,52	7,84	10,45
GR9	78,15	-	4,03	0,57	0,17	-	17,08	97,00	2,57	1,50	25,00	80,00	64,85	14,03	7,79	10,38
GR10	76,35	-	4,72	0,57	0,16	-	18,20	97,00	2,57	1,50	25,00	80,00	64,87	13,96	7,81	10,41
GR11	76,70	-	2,92	0,37	-	6,83	13,17	97,00	2,40	1,50	26,20	113,69	64,05	13,45	8,20	10,92
GR12	67,59	13,23	2,74	0,55	-	0,55	15,35	97,00	2,54	1,50	25,00	120,00	65,50	12,97	7,83	10,43
GR13	78,29	-	3,72	0,82	-	-	17,16	97,00	2,52	1,50	25,00	99,88	66,13	12,68	7,92	10,55
GR14	79,34	-	-	0,75	0,73	2,43	16,75	97,00	2,40	1,51	26,57	80,00	63,49	13,60	8,22	10,84
GR15	79,44	-	-	0,87	0,36	1,46	17,87	97,00	2,40	1,80	26,23	80,00	63,87	13,68	9,88	9,77
GR16	79,44	-	0,34	0,50	0,73	3,00	15,98	98,50	2,40	1,50	26,53	80,00	66,33	10,75	8,07	10,75
GR17	70,38	-	1,68	0,51	0,78	-	26,64	97,51	2,55	1,50	26,28	80,00	62,24	14,81	7,71	10,27
GR18	68,62	-	2,41	0,60	0,78	1,59	26,01	98,33	2,40	1,50	27,93	80,78	60,54	14,85	8,03	10,70
GR19	73,32	-	1,74	0,55	0,77	0,04	23,58	97,15	2,40	1,50	27,21	80,00	61,31	15,04	8,13	10,84
GR20	40,95	44,35	1,73	0,13	-	-	12,84	97,02	2,60	1,50	25,30	120,00	63,26	14,92	7,68	10,23
GR21	56,81	12,25	3,99	0,31	-	6,00	20,64	98,28	2,40	1,50	27,58	120,00	61,37	15,06	8,14	10,85
GR22	63,60	-	1,77	0,16	0,68	-	33,79	97,00	2,60	1,50	25,34	80,00	63,91	14,47	7,68	10,23
GR23	-	-	3,00	0,27	-	3,18	93,56	98,38	2,56	1,80	25,00	94,71	67,12	11,53	9,31	9,20
GR24	-	-	3,79	0,17	-	6,28	89,76	98,20	2,53	1,80	25,00	114,85	67,16	11,63	9,44	9,33
GR25	53,25	-	0,63	0,52	0,70	-	44,91	97,32	2,60	1,50	25,79	80,00	62,76	14,80	7,61	10,15
GR26	22,98	-	1,66	0,85	0,84	0,63	73,04	97,94	2,40	1,50	27,73	80,00	60,94	14,95	8,09	10,78
GR27	67,31	-	2,14	0,47	0,68	0,85	28,55	97,00	2,40	1,50	26,61	80,00	63,10	13,90	8,16	10,88
GR28	37,07	-	1,99	0,75	0,60	1,31	58,28	97,00	2,40	1,50	27,06	80,00	61,64	14,96	8,16	10,87

Tableau 74. Optimisation d'un cru contenant des matières premieres (calcaire et argile) différentes [121]

GR	Calcaire	Marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	78,10	-	4,82	1,11	0,20	-	15,76	97,00	2,54	1,50	25,00	80,00	65,85	13,38	7,92	10,55
GR2	74,76	-	4,51	0,91	0,05	-	19,77	97,00	2,54	1,50	25,00	80,00	65,60	13,60	7,90	10,52
GR3	74,15	7,19	4,96	1,11	-	-	12,59	97,00	2,52	1,50	25,00	120,00	65,87	13,40	7,97	10,62
GR4	80,71	-	3,99	1,18	0,55	-	13,57	97,00	2,57	1,50	25,00	80,00	65,68	13,34	7,79	10,39
GR5	81,24	-	3,92	1,10	0,38	-	13,35	97,00	2,56	1,50	25,00	80,00	65,89	13,30	7,85	10,46
GR6	82,38	-	4,56	1,16	0,26	-	11,64	97,00	2,53	1,50	25,00	80,00	66,09	13,26	7,93	10,57
GR7	75,47	-	0,30	0,33	0,90	-	23,00	97,45	2,60	1,50	25,95	80,00	62,96	14,85	7,64	10,18
GR8	79,75	-	4,85	1,13	0,37	-	13,90	97,00	2,56	1,50	25,00	80,00	65,37	13,77	7,85	10,46
GR9	80,52	-	4,83	1,10	0,29	-	13,25	97,00	2,58	1,50	25,00	80,00	64,99	14,17	7,81	10,41
GR10	79,08	-	5,36	1,09	0,28	-	14,18	97,00	2,57	1,50	25,00	80,00	65,00	14,11	7,82	10,43
GR11	76,67	1,74	2,16	1,18	-	-	18,25	97,00	2,60	1,50	25,09	94,79	64,68	13,78	7,67	10,22
GR12	80,07	-	4,41	1,25	-	-	14,27	97,00	2,54	1,50	25,00	104,12	65,85	13,15	7,88	10,50
GR13	80,76	-	4,59	1,30	0,04	-	13,32	97,00	2,54	1,50	25,00	80,00	66,07	13,15	7,91	10,54
GR14	81,17	-	0,24	1,33	0,91	-	16,35	97,00	2,60	1,50	25,18	80,00	64,68	13,74	7,66	10,21
GR15	81,39	-	0,27	1,67	0,51	-	16,16	97,00	2,55	1,50	25,00	80,00	66,00	13,04	7,86	10,48
GR16	80,82	-	0,31	1,12	0,98	-	16,77	97,00	2,60	1,50	25,47	80,00	63,86	14,20	7,64	10,18
GR17	74,14	-	2,79	1,00	0,77	-	21,29	97,34	2,60	1,50	25,74	80,00	63,04	14,86	7,65	10,19
GR18	70,96	-	2,67	1,06	0,99	-	24,31	98,31	2,59	1,50	26,44	88,84	62,09	14,67	7,56	10,08
GR19	76,57	-	2,49	0,98	0,78	-	19,17	97,08	2,60	1,50	25,56	80,00	63,17	14,90	7,66	10,21
GR20	78,09	2,91	5,60	1,15	-	-	12,25	97,00	2,57	1,50	25,00	120,00	64,87	14,38	7,83	10,44
GR21	67,55	4,69	5,46	1,22	0,15	-	20,93	98,27	2,40	1,50	27,57	120,00	61,63	15,12	8,18	10,90
GR22	68,38	-	2,88	0,69	0,68	-	27,36	97,00	2,60	1,50	25,26	80,00	64,22	14,50	7,71	10,28
GR23	-	-	3,00	0,27	-	3,18	93,56	98,38	2,56	1,80	25,00	94,71	67,12	11,53	9,31	9,20
GR24	-	-	3,79	0,17	-	6,28	89,76	98,20	2,53	1,80	25,00	114,85	67,16	11,63	9,44	9,33
GR25	59,06	-	1,77	0,92	0,70	-	37,55	97,21	2,60	1,50	25,65	80,00	63,11	14,88	7,66	10,20
GR26	23,02	-	1,29	0,94	0,90	-	73,84	98,01	2,60	1,50	26,27	80,00	62,38	14,71	7,57	10,09
GR27	70,56	-	2,55	0,90	0,75	-	25,23	97,00	2,60	1,50	25,12	80,00	64,55	13,93	7,67	10,22
GR28	36,92	-	1,69	0,97	0,71	-	59,72	97,05	2,60	1,50	25,63	80,00	62,96	14,85	7,64	10,18

Tableau 75. Optimisation avec le maintien du taux d'incorporation des DCD à 5%

GR	Calcaire	Marne	Bauxite	Fer	Plâtre	Sable	DCD	LSF	SR	AF	Liq 1450	DoS	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
GR1	81,10	10,83	-	0,81	0,74	1,51	5,00	97,43	2,40	1,80	27,62	84,49	59,65	15,86	9,72	9,61
GR2	80,57	10,79	-	0,73	0,72	2,20	5,00	97,45	2,40	1,80	27,61	86,80	59,66	15,86	9,72	9,61
GR3	79,13	10,85	-	0,70	0,65	3,68	5,00	97,43	2,40	1,80	27,57	89,76	59,70	15,87	9,73	9,62
GR4	82,32	9,14	-	0,99	0,76	1,79	5,00	97,39	2,40	1,63	27,53	80,00	60,38	15,40	8,88	10,23
GR5	82,31	9,77	-	0,82	0,75	1,35	5,00	97,40	2,40	1,80	27,64	81,92	59,67	15,87	9,73	9,61
GR6	82,55	10,21	-	0,88	0,76	0,61	5,00	97,40	2,40	1,80	27,62	84,06	59,69	15,87	9,73	9,62
GR7	81,77	8,39	-	0,55	0,75	3,54	5,00	97,62	2,40	1,80	27,75	82,23	59,60	15,85	9,72	9,60
GR8	81,52	10,80	-	0,85	0,78	1,05	5,00	97,51	2,40	1,80	27,69	82,05	59,60	15,85	9,72	9,60
GR9	81,75	10,77	-	0,85	0,78	0,86	5,00	97,59	2,40	1,80	27,72	83,89	59,56	15,84	9,71	9,60
GR10	81,15	11,35	-	0,84	0,78	0,88	5,00	97,58	2,40	1,80	27,72	83,20	59,55	15,83	9,71	9,59
GR11	81,55	9,00	-	0,76	0,50	3,20	5,00	97,45	2,40	1,80	27,67	80,32	59,63	15,85	9,72	9,61
GR12	81,85	10,34	-	0,87	0,56	1,37	5,00	97,39	2,40	1,80	27,64	81,77	59,65	15,86	9,72	9,61
GR13	81,93	10,43	-	0,91	0,65	1,07	5,00	97,39	2,40	1,80	27,63	82,62	59,66	15,86	9,73	9,61
GR14	83,20	7,03	-	0,81	0,77	3,19	5,00	97,39	2,40	1,80	27,61	81,28	59,67	15,87	9,73	9,62
GR15	83,16	6,92	-	0,90	0,77	3,25	5,00	97,25	2,40	1,80	27,42	91,19	59,83	15,91	9,75	9,64
GR16	83,10	7,19	-	0,74	0,77	3,20	5,00	97,46	2,40	1,80	27,69	80,00	59,61	15,85	9,71	9,61
GR17	80,95	9,79	-	0,73	0,77	2,76	5,00	97,66	2,40	1,80	27,80	80,88	59,50	15,82	9,70	9,59
GR18	80,54	9,94	-	0,73	0,77	3,02	5,00	97,83	2,40	1,80	27,90	80,40	59,38	15,79	9,68	9,57
GR19	81,48	9,35	-	0,73	0,77	2,67	5,00	97,62	2,40	1,80	27,77	80,46	59,52	15,83	9,70	9,59
GR20	80,46	11,60	-	0,84	0,67	1,43	5,00	97,67	2,40	1,80	27,76	87,36	59,54	15,83	9,71	9,59
GR21	78,94	11,25	-	0,72	0,71	3,37	5,00	97,94	2,40	1,80	27,93	87,44	59,41	15,80	9,68	9,57
GR22	80,18	10,27	-	0,66	0,78	3,12	5,00	97,50	2,40	1,80	27,67	83,98	59,65	15,86	9,72	9,61
GR23	78,09	11,25	-	0,65	0,74	4,29	5,00	97,40	2,40	1,80	27,57	88,49	59,71	15,88	9,73	9,62
GR24	77,86	11,35	-	0,64	0,74	4,40	5,00	97,39	2,40	1,80	27,56	88,88	59,72	15,88	9,74	9,62
GR25	79,67	10,24	-	0,68	0,76	3,66	5,00	97,52	2,40	1,80	27,67	84,97	59,63	15,85	9,72	9,61
GR26	78,61	10,87	-	0,67	0,76	4,09	5,00	97,51	2,40	1,80	27,66	85,91	59,64	15,86	9,72	9,61
GR27	78,85	10,77	-	0,67	0,74	3,96	5,00	97,46	2,40	1,80	27,63	85,00	59,66	15,86	9,72	9,61
GR28	78,85	10,77	-	0,67	0,74	3,96	5,00	97,46	2,40	1,80	27,63	85,00	59,66	15,86	9,72	9,61

Liste des illustrations

Figure 1. Organisation du projet européen SeRaMCo 14
Figure 2. Comparaison de l'évolution de la production de ciments dans certains pays membres du G20 entre 2001 et 2017 (Cembureau) 20
Figure 3. Estimation de la production mondiale de ciment dans la période allant de 2010 à 2050 21
Figure 4. Évolution de la production et des d'émissions en CO_2 de l'industrie cimentaire de 2010 à 2015 [13] 21
Figure 5. Représentation schématique de la répartition des émissions de CO_2 (taux en bleu) lors de la production de ciment [14] 22
Figure 6. Schéma simplifié du processus de fabrication du ciment [11] 23
Figure 7. Préchauffage de la farine crue dans des cimenteries opérant I) par voie semi-sèche et II) par voie sèche (photographies personnelles) 24
Figure 8. Influence du facteur de saturation en chaux, du module silicique et du module alumino-ferrique sur la température de clinkérisation [18] 26
Figure 9. Exemple de l'interface d'un programme d'optimisation d'un cru cimentier [20] 28
Figure 10. Évolution du processus de clinkérisation dans un fou rotatif [23] 29
Figure 11. I) Courbes ATD de plusieurs types de minéraux argileux. La déshydroxylation est caractérisée par un pic endothermique aux environs de 600 ± 100 °C [26]. II) schéma de l'évolution de la composition d'une kaolinite en fonction de la température [22] 30
Figure 12. Diagramme d'équilibre de phases quaternaire dans un système $CaO–SiO_2–Al_2O_3–Fe_2O_3$ 31
Figure 13. Récapitulatif des températures de formation et/ou de décomposition des matières premières puis des phases intermédiaires et finales du clinker Portland 32
Figure 14. Polymorphisme de l'alite dans un clinker Portland en fonction des teneurs de SO_3 et MgO [39] 34
Figure 15. Polymorphisme du C_3A en fonction de la teneur en Na_2O et Fe_2O_3 dans le clinker [16] 35
Figure 16. Micrographie d'un clinker avec l'observation de grains d'alite (C_3S), de bélite (C_2S) et de chaux (C). L'aluminate tricalcique (C_3A) et la ferrite sont présents en solution interstitielle [40] 36
Figure 17. Taux de livraisons de ciments par nuance entre 2000 et 2010 [47] 38
Figure 18. Description de l'influence de la taille des particules sur la réactivité du cru.I) par la composition chimique, II) description de l'évolution dans les zones A5, A4 et A2 41
Figure 19. Diagramme de phases ternaire pour les feldspaths [64] 43
Figure 20. Diagrammes de phases binaires du système Feldspaths-Silice [65] 44
Figure 21. Composition et répartition des déchets inertes en France en 2014 [66] 47
Figure 22. Taux de revalorisation des déchets de construction et de démolition en Europe en 2016 [67] 48
Figure 23. Production et utilisation des déchets de construction et de démolition en France en 2014 [66] 49
Figure 24. Taux de réutilisation des DCD pour les pays membres de l'UE en 2011 en fonction du type de valorisation [70] 50
Figure 25. Exemples de stations de traitements de DCD, de gauche à droite : mobile (Le Moniteur©), semi-mobile et fixe (photographie personnelle) 51
Figure 26. Installation de traitement de DCD par voie humide (Tradecowall©, partenaire du projet SeRaMCo) 53
Figure 27. Image en microscopie optique d'un gravillon de granulat recyclé [69] 53
Figure 28. I) Évolution de la minéralogie dans le four lors de la fabrication de céramiques silicatées et II) l'observation de la microstructure des produits finaux en microscopie électronique à balayage (MEB) [81] 56
Figure 29. Teneur en pâte de ciment durci en fonction de la distribution granulométrique d'un sable de granulat recyclé [85] 57
Figure 30. Teneur en pâte de ciment durci en fonction de la fraction granulométrique [5] 58

Figure 31. Effet du taux de remplacement de sable naturel par des sables recyclés sur la maniabilité du béton [94] 61
Figure 32. Effet du remplacement d'un sable naturel par un sable recyclé sur la maniabilité d'un mortier [88] 62
Figure 33. Influence du taux de gravillons recyclés dans les formulations de bétons sur leur résistance à la compression [95] 63
Figure 34. Influence du remplacement du sable naturel par du sable recyclé sur les performances mécaniques de mortiers [88] 63
Figure 35. Influence des granulats recyclés en additions minérales sur la masse volumique apparente du liant [98] 65
Figure 36. Influence des granulats recyclés en additions minérales sur la résistance à la compression à 28 jours de mortiers [98] 66
Figure 37. Taux de chaux libre relatif des crus incorporant des granulats recyclés, synthèse de différentes études 69
Figure 38. Déchets traités par les plateformes de la société Tradecowall (photographie personnelle) 78
Figure 39. Schématisation du procédé de traitement des DCD par voie humide de la société Tradecowall 79
Figure 40. Schématisation de l'économie circulaire de la plateforme de Villeurbanne (Groupe VICAT©) 80
Figure 41. Déchets traités à la plateforme "Granulats VICAT" à Villeurbanne (photographie personnelle) 81
Figure 42. Granulats recyclés produits par la plateforme (V) (photographie personnelle) 82
Figure 43. Déchets traités à la plateforme "Agrégats du centre" à Nevers et grave recyclée produite par la plateforme (N) (Photographie : Patrice Natin, société VICAT) 83
Figure 44. Déchets céramiques (fragments de cloison et de carrelage) et un bloc de béton 84
Figure 45. Carrière de calcaire et de marne exploitée par la cimenterie VICAT à Créchy (photographie personnelle) 85
Figure 46. Plateforme de stockage des déchets industriels (sables de fonderie, etc.) utilisés par la cimenterie VICAT à Créchy (photographie personnelle) 86
Figure 47. Échantillonneur utilisé pour le l'échantillonnage 87
Figure 48. Granulomètre laser Sympatec Helos® 88
Figure 49. Distribution granulométrique des granulats recyclés 89
Figure 50. Échantillons sous forme de perles fondues pour l'analyse chimique 93
Figure 51. Diffractomètre Bruker D8 Advance ayant servi pour les analyses DRX 95
Figure 52. Valeurs moyennes et écarts types de la composition minéralogique d'un clinker gris, obtenue par plusieurs laboratoires [109] 96
Figure 53. Courbe caractéristique de la chaleur d'hydratation d'un ciment Portland [20], [27] 98
Figure 54. Micro calorimètre utilisé pour la mesure des chaleurs d'hydratation 99
Figure 55. Micrographie d'un clinker industriel obtenue avec un microscope optique à lumière réfléchie avant et après traitement au Nital 100
Figure 56. Exemple d'image obtenue sur un clinker de laboratoire et cartographies obtenues par analyse chimique en EDS 102
Figure 57. Exemples d'analyses effectuées par microscopie électronique à transmission sur une lame mince d'un grain d'alite [113] 103
Figure 58. Illustration simplifiée du protocole de la préparation de lames minces 104
Figure 59. Diffractogrammes de l'échantillon GBR-T avant et après traitement à l'acide chlorhydrique 106
Figure 60. Diffractogrammes d'un mortier normalisé avant et après traitement à l'acide salicylique 107
Figure 61. Matériel de laboratoire nécessaire pour la confection des éprouvettes de mortier normalisé 109
Figure 62. Dispositif d'écrasement des mortiers normalisés 109
Figure 63. Dispositif pour l'essai de la calorimétrie semi-adiabatique [119] 110
Figure 64. Éprouvette de mortier servant à la mesure du retrait endogène et appareillage de mesure des variations dimensionnelles. 111
Figure 65. Feuille de calcul de l'optimisation du cru de référence 115

Figure 66. Diffractogrammes de l'oxyde de fer avant et après calcination à 1000 °C 116
Figure 67. Programme de chauffe des crus cimentiers 118
Figure 68. I) Programme de chauffe pour l'étude de réactivité de certaines phases. II) Profil de températures dans un four de cimenterie [123] 118
Figure 69. Matériels de laboratoire pour la synthèse de clinkers 119
Figure 70. Teneur moyenne en oxydes majeurs des catégories des granulats recyclés analysés 124
Figure 71. Corrélation entre les teneurs en oxyde de calcium et les valeurs de pertes au feu des échantillons analysés 125
Figure 72. Composition chimique simplifiée des granulats recyclés reçus au laboratoire comparée à celle de granulats recyclés décrits dans la littérature, dans un système ternaire ($CaO+MgO–SiO_2–Al_2O_3+Fe_2O_3$) de composition chimique 127
Figure 73. Diffractogrammes des granulats recyclés 129
Figure 74. Diffractogrammes du déchet de béton cellulaire (DS-T) et des déchets céramiques (brique rouge "RB" et carrelage "CT") 130
Figure 75. Teneur moyenne en calcite et en quartz en fonction de la catégorie des granulats recyclés. 132
Figure 76. Relation entre la teneur en oxydes (SFX) et la teneur en phases majeures (DRX) mesurées pour les granulats recyclés 132
Figure 77. Courbes d'analyses thermiques. I) analyse thermogravimétrique (ATG) et II) analyse thermodifférentielle (ATD), des granulats recyclés (GBR et GM) 134
Figure 78. Courbe ATG-ATD d'un grain bitumineux contenu dans l'échantillon GM1-T 135
Figure 79. Courbes d'analyses thermiques. I) analyse thermogravimétrique (ATG) et II) analyse thermodifférentielle (ATD), des déchets céramiques (RB et CT) et du béton cellulaire (DS-T) 136
Figure 80. Relation entre les teneurs en carbonates obtenues par DRX et ATG 138
Figure 81. Résultats des traitements aux acides sur les granulats recyclés de l'étude 139
Figure 82. Comparaison entre les résultats des dissolutions sélectives et ceux obtenus par calcimétrie et ATG 140
Figure 83. Comparaison des résultats de la calcimètrie et de l'ATG des échantillons GBR-V, GM-V et GM-N 141
Figure 84. Variation des teneurs en oxydes de calcium et de silicium dans les granulats recyclés 142
Figure 85. Variation du taux d'incorporation des granulats recyclés en fonction de leur teneur en calcite et en résidu insoluble, déterminées par traitement à l'acide chlorhydrique 146
Figure 86. Variation des paramètres et de la composition minéralogique selon Bogue des crus optimisés en fonction du taux d'incorporation 147
Figure 87. Variation du taux d'incorporation des DCD dans le cru d'un clinker Portland classique 148
Figure 88. Variation du taux d'incorporation des DCD dans un cru Portland classique en fonction des teneurs en CaO, SiO_2 et $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 149
Figure 89. Variation du taux d'incorporation des DCD dans le cru d'un clinker bélitique et d'un clinker pour un ciment résistant aux sulfates 151
Figure 90. Comparaison du taux d'incorporation des granulats recyclés dans les clinkers Portland classique, bélitique et résistant aux sulfates 152
Figure 91. Variation du taux d'incorporation des DCD dans un cru de clinker bélitique en fonction des teneurs en CaO+MgO et en SiO_2 152
Figure 92. Variation du taux d'incorporation des DCD dans un cru de clinker résistant aux sulfates en fonction de leur teneur en Al_2O_3 des DCD. 153
Figure 93. Impact de la variabilité chimique des 28 DCD sur leur taux d'incorporation en fonction de la chimie de la carrière cimentière. 154
Figure 94. Impact de la teneur en oxyde d'aluminium des DCD sur leur taux d'incorporation dans le cas d'une carrière conforme au "scénario 1" 155
Figure 95. Influence de la composition chimique des matières premières sur le taux d'incorporation des DCD dans le cru cimentier. 157
Figure 96. Granulomètrie simplifiée (125 et 40 µm) des poudres (0-250 µm) utilisées pour la constitution des crus 158

Figure 97. Taux calculés de quartz, de feldspaths et de mullite dont la taille est supérieure à 40 µm dans le cru 160
Figure 98. Image du résidu insoluble de l'échantillon GM1-N, obtenue au MEB en mode BSE (électrons rétrodiffusés) avec une cartographie pour les éléments (Si, Al, K, Na) 161
Figure 99. Image d'un grain de feldspath dans le résidu insoluble de l'échantillon GM1-N 162
Figure 100. Image du résidu insoluble de l'échantillon CT, obtenue au MEB en mode BSE (électrons rétrodiffusés) avec une cartographie pour les éléments (Si et Al) 163
Figure 101. Image d'un grain d'aluminosilicate dans le résidu insoluble de l'échantillon CT 164
Figure 102. Variation des proportions des matières premières dans le cru en fonction de la composition chimique des DCD avec un taux d'incorporation fixé à 5% 166
Figure 103. Diffractogrammes des crus (Ref, GM1-N et CT) chauffés à 1000, 1050, 1100 et 1200 °C .. 172
Figure 104. Comparaison des taux de bélite dans les différents crus aux différentes températures 174
Figure 105. Comparaison des taux des phases aluminates dans les différents crus aux différentes températures 175
Figure 106. Quantités des résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique des échantillons chauffés aux différentes températures 175
Figure 107. Teneur en chaux libre des mélanges (Ref et GM1-N) aux « basses températures » 176
Figure 108. Comparaison du taux de chaux libre obtenu par affinement Rietveld et par dosage compléxométrique à l'EDTA 177
Figure 109. Quantités de résidus insolubles dans l'acide salicylique des échantillons traités aux différentes températures 177
Figure 110. Comparaison de la minéralogie entre les résidus insolubles dans l'acide salicylique des différents mélanges aux différentes températures (Geh. : gehlénite ; Alum. : aluminate tricalcique ; Fer. : ferrite) 179
Figure 111. Comparaison du taux de gehlénite dans le résidu insoluble dans l'acide salicylique des différents mélanges aux différentes températures 180
Figure 112. Micrographies de particules de quartz dans l'échantillon GM1-N aux différentes températures, obtenues au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments Ca et Si 182
Figure 113. Observation de la lame mince sur le grain de quartz présent dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C 183
Figure 114. Analyse de la zone 2 de la lame mince du quartz (échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C) avec un cliché de diffraction obtenu sur le point 1 185
Figure 115. Micrographie optique de cristaux de wollastonite en forme d'aiguilles dans une phase liquide [138] 185
Figure 116. Schéma de principe décrivant les mécanismes réactionnels d'un grain de quartz dans le cru cimentier à 1200 °C 186
Figure 117. Micrographie d'une particule de feldspaths dans l'échantillon GM1-N à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une cartographie pour les éléments (Ca, Si et K) à 1050 °C 187
Figure 118. Micrographie au point 2 du feldspath dans l'échantillon GM1-N à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec analyse EDS pour les éléments (Ca, Al, et K) 188
Figure 119. Composition chimique par analyse EDS entre les points 1, 2 et 3 au niveau de la zone correspondant à la zone 2 (surface) du grain de feldspath (échantillon GM1-N à 1050 °C) (en %atomique) 188
Figure 120. Observation de la zone de prélèvement de la lame mince sur le grain de feldspath présent dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1050 °C 189
Figure 121. Micrographie au microscope électronique à transmission sur le grain de feldspaths de l'échantillon GM1-N chauffé à 1050 °C, montrant des petits cristaux dans la zone 3 191
Figure 122. Schéma descriptif des mécanismes réactionnels d'un grain de feldspath dans le cru cimentier à 1050 °C 192
Figure 123. Micrographie d'une particule d'aluminosilicates dans l'échantillon GM1-N à 1200 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments (Si, Al, K et Ca) 193

Figure 124. Résultats de l'analyse microscopique d'une zone riche en silicium et en aluminium dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C 194
Figure 125. Observation de la zone de prélèvement de la lame mince sur un grain d'aluminosilicate présent dans l'échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C 195
Figure 126. Cliché de diffraction obtenu sur la zone 1 (point X) de la lame mince (aluminosilicate - GM1-N à 1200 °C) 196
Figure 127. Grossissement sur la zone 2 de l'aluminosilicate (GM1-N 1200 °C) et son cliché de diffraction 196
Figure 128. Schéma descriptif des mécanismes réactionnels d'un grain de feldspath décomposé dans le cru cimentier à 1200 °C 197
Figure 129. Micrographie d'une particule d'aluminosilicate dans l'échantillon CT à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments Al, Si et Ca 198
Figure 130. Micrographie de la zone au point 1 de l'aluminosilicate dans l'échantillon CT à 1050 °C, obtenue au MEB en mode BSE avec une analyse EDS pour les éléments Ca, Al et Si 199
Figure 131. Lame mince prélevée sur le grain d'aluminosilicate présent dans l'échantillon CT chauffé à 1050 °C 200
Figure 132. Schéma descriptif des mécanismes réactionnels d'un grain d'aluminosilicate dans un cru cimentier à 1050 °C 202
Figure 133. Illustration de l'évolution physique d'une pastille du cru après cuisson aux différentes températures 204
Figure 134. Moyenne des taux de chaux libre des mélanges à différentes températures en fonction des catégories des DCD incorporés 205
Figure 135. Évolution de la teneur en chaux libre des crus cuits aux différentes températures 206
Figure 136. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1200 °C 207
Figure 137. Facteurs de la transition polymorphique de la bélite de sa variété β à la variété γ [139] 208
Figure 138. Comparaison de la composition minéralogique des mélanges incorporant ou non les DCD à 1200 °C 210
Figure 139. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1300 °C 211
Figure 140. Comparaison de la composition minéralogique des crus chauffés à 1200 et à 1300 °C 212
Figure 141. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1400 °C 213
Figure 142. Comparaison de la composition minéralogique des crus chauffés à 1300 et à 1400 °C 214
Figure 143. Diffractogrammes obtenus par DRX sur les crus cuits à 1450 °C 215
Figure 144. Fenêtres de distinctions entre les polymorphes de l'alite dans un clinker Portland (obtenu après une cuisson à 1450 °C) 216
Figure 145. Comparaison de la composition minéralogique des crus chauffés à 1400 et à 1450 °C 217
Figure 146. Résultats de la mesure des chaleurs d'hydratation des différents ciments 219
Figure 147. Relation entre chaleur cumulée après 12h d'hydratation et teneur en chaux libre des clinkers 220
Figure 148. Relation entre la chaleur cumulée après 72h d'hydratation et la minéralogie des clinkers 220
Figure 149. Résultats de la mesure des chaleurs d'hydratation cumulées des clinkers incorporant différents taux de DCD dans leur cru (maximum et 5%) 224
Figure 150. Vue aérienne de la cimenterie de Créchy (Vicat©) 230
Figure 151. Illustration des étapes de préparation du cru à la cimenterie de Créchy 231
Figure 152. Illustration des étapes du processus de clinkérisation à la cimenterie de Créchy 233
Figure 153. Illustration des étapes de l'élaboration du ciment à la cimenterie de Créchy (VICAT©) 235
Figure 154. Analyse granulométrique sur les tamis de 40 et 125 µm des crus 239
Figure 155. Teneurs en tectosilicates (quartz et feldspaths) des crus industriels comparés à la moyenne des crus préparés au laboratoire 240
Figure 156. Teneur en chaux libre des crus industriels et de laboratoire incorporant les DCD, cuits au laboratoire à 1400 et 1450 °C 241
Figure 157. Aspect d'un clinker industriel 244
Figure 158. Diffractogrammes des clinkers industriels 246

Figure 159. Diffractogrammes des résidus des clinkers après traitements chimiques 248
Figure 160. Fenêtre de distinction des polymorphes M1 et M3 de l'alite et les variétés α et β de la bélite dans les clinkers industriels après traitement au KOH-saccharose 250
Figure 161. Fenêtre de distinction des polymorphes de l'aluminate tricalcique dans les clinkers industriels après traitement à l'acide salicylique 251
Figure 162. Micrographies des clinkers industriels 254
Figure 163. Taille moyenne (longueur) des cristaux d'alite et de bélite dans les clinkers industriels 255
Figure 164. Diffractogrammes des ciments industriels 258
Figure 165. Distribution granulométrique des ciments obtenue par granulométrie laser 260
Figure 166. Flux de chaleur dégagée (mW/g) et chaleur cumulée à 12, 24, 48 et 72h lors de l'hydratation des pâtes des ciments industriels 262
Figure 167. Diamètre moyen de la galette de mortier à base des ciments industriels 263
Figure 168. Comparaison entre l'essai d'étalement sur mortier et l'essai de consistance normalisée sur pâte de ciment 264
Figure 169. Comparaison entre l'essai d'étalement et l'affaissement au mini cône d'Abrams de mortiers frais à base des ciments industriels 264
Figure 170. Résultats de la calorimétrie Langavant sur les ciments industriels 265
Figure 171. Résultats de la caractérisation mécanique de mortiers à base des ciments industriels 267
Figure 172. Résultats du suivi des variations dimensionnelles des éprouvettes de mortier 268
Figure 173. Variation de masse des éprouvettes de mortier conservées sous eau, dans l'aluminium et à l'air libre 269
Figure 174. Variation du taux d'incorporation des DCD dans le cru d'un clinker Portland classique (OPC) 276
Figure 175. Schémas récapitulant la réactivité d'un grain d'aluminosilicate, de quartz et de feldspath potassique dans un cru cimentier à 1050 et à 1200 °C 278
Figure 176. Observation du changement de couleur correspondant à l'équilibre durant le dosage complexométrique à l'EDTA 298
Figure 177. Protocole du traitement avec acide chlorhydrique (résidu insoluble) 298
Figure 178. Protocole du traitement à l'acide salicylique et méthanol 299
Figure 179. Protocole du traitement à l'hydroxyde de potassium et au saccharose 299

Liste des tableaux

Tableau 1. Production annuelle de ciment en millions de tonnes dans les pays membres du G20 [11] ... 19
Tableau 2. Composition chimique des matériaux typiquement utilisés en cimenterie [10] ... 24
Tableau 3. Valeurs typiques des paramètres des crus pour un clinker Portland [18], [19] ... 27
Tableau 4. Composition minéralogique typique d'un clinker Portland [10] ... 32
Tableau 5. Composition chimique typique des phases minéralogiques d'un clinker Portland [15] ... 37
Tableau 6. Récapitulatif des propriétés des phases minéralogiques présentes dans un clinker Portland [18] ... 37
Tableau 7. Composition chimique de ciments Portland type CEM I (composé à 95% minimum de clinker) ... 38
Tableau 8. Récapitulatif de l'impact des éléments mineurs présents dans le cru, d'après [19] ... 39
Tableau 9. Impact de la finesse du quartz, feldspaths et calcite sur la qualité du clinker final [9], [17], [19], [58], [59] ... 45
Tableau 10. Classification des gravillons recyclés en fonction de leur composition, selon la norme NF EN 206 [76] ... 54
Tableau 11. Teneurs des constituants principaux et secondaires de divers granulats recyclés. ... 55
Tableau 12. Exemples de valeurs d'absorption d'eau des granulats naturels et des granulats recyclés... 57
Tableau 13. Compositions minéralogiques des granulats recyclés [5], [6], [78], [84] ... 59
Tableau 14. Composition minéralogique de clinkers incorporant des granulats recyclés dans leur cru, résultats issus de différentes études ... 70
Tableau 15. Revue bibliographique de la valorisation des DCD dans les crus cimentiers ... 70
Tableau 16. Récapitulatif des matériaux fournis ou produits pour l'étude ... 86
Tableau 17. Propriétés génériques des granulats recyclés ... 91
Tableau 18. Récapitulatif des phénomènes courants pouvant survenir dans les analyses thermiques de matériaux de construction (adapté à partir de [5], [27]) ... 97
Tableau 19. Critères adoptés pour l'optimisation du cru cimentier correspondant au clinker Portland fabriqué au laboratoire. ... 113
Tableau 20. Composition chimique des matières premières classiques ... 116
Tableau 21. Composition du cru de référence et ses paramètres ... 117
Tableau 22. Composition chimique des granulats recyclés ... 123
Tableau 23. Composition chimique de granulats recyclés tirée de la littérature ... 126
Tableau 24. Composition minéralogique des DCD, obtenue par affinement Rietveld ... 131
Tableau 25. Pertes mesurées sur les courbes ATG et calcul de la teneur en carbonate de calcium en %massique ... 137
Tableau 26. Résultats des optimisations des crus incorporant les DCD analysés ... 144
Tableau 27. Classes de granulats recyclés pour une incorporation dans un cru cimentier établies à partir des résultats d'un traitement à l'acide chlorhydrique ... 146
Tableau 28. Composition chimique des carrières selon les scénarios envisagés ... 154
Tableau 29. Composition chimique de matières premières tirées de la littérature ... 156
Tableau 30. Teneurs en tectosilicates (quartz et feldspaths) des constituants majeurs des crus sur la fraction (40-250 µm), obtenus par affinement Rietveld ... 159
Tableau 31. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 du grain de feldspath (échantillon GM1-N) (en %atomique) ... 162
Tableau 32. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1, 2 et 3 du grain d'aluminosilicate (échantillon CT) (en %atomique) ... 164
Tableau 33. Composition minéralogique des crus (Ref, GM1-N et CT) chauffés à 1000, 1050, 1100 et 1200 °C ... 173
Tableau 34. Composition minéralogique des résidus insolubles dans l'acide salicylique ... 178

Tableau 35. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1, 2 et 3 du grain de quartz (échantillon GM1-N à 1200 °C) (en %atomique) 183
Tableau 36. Analyse chimique (EDS) sur les zones 1, 2 et 3 de la lame mince prélevée sur le grain de quartz (échantillon GM1-N chauffé à 1200 °C) (%atomique) 184
Tableau 37. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 du grain de feldspath (échantillon GM1-N à 1050 °C) (en %atomique) 187
Tableau 38. Rapports atomiques du silicium sur les autres éléments majeurs au niveau des points 1, 2 et 3 de la zone correspondante au point 2 du grain de feldspath (échantillon GM1-N à 1050 °C) 189
Tableau 39. Récapitulatif de l'analyse au microscope électronique à transmission (MET) sur une lame du grain de feldspath (échantillon GM1-N chauffé à 1050 °C) 190
Tableau 40. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1, 2 et 3 du grain d'aluminosilicate (échantillon GM1-N à 1200 °C) (en %atomique) 193
Tableau 41. Composition chimique moyenne par analyse EDS au niveau des zones 1 et 2 de la lame mince prélevée sur un grain d'aluminosilicate (échantillon GM1-N à 1200 °C) (en %atomique) 195
Tableau 42. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 du grain d'aluminosilicate (échantillon CT à 1050 °C) (en %atomique) 198
Tableau 43. Composition chimique par analyse EDS au niveau des points 1 et 2 situés dans la zone 1 du grain d'aluminosilicate (échantillon GM1-N à 1050 °C) (en %atomique) 199
Tableau 44. Récapitulatif de l'analyse au microscope électronique à transmission (MET) sur la lame du grain d'aluminosilicate (échantillon CT chauffé à 1050 °C) 200
Tableau 45. Teneurs en chaux libre des crus cuits aux différentes températures 204
Tableau 46. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1200 °C 207
Tableau 47. Teneur calculée en impuretés des clinkers synthétisés à partir de la composition des matières premières 208
Tableau 48. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1300 °C (%massique) 211
Tableau 49. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1400 °C 213
Tableau 50. Composition minéralogique des crus après une cuisson à 1450 °C 215
Tableau 51. Composition minéralogique des clinkers utilisés pour les mesures de la chaleur d'hydratation 217
Tableau 52. Résultats des optimisations des crus incorporant les échantillons GM1-T et GM1-N à un taux maximum et à un taux limité de 5% 222
Tableau 53. Comparaison de la composition minéralogique de clinkers incorporant dans leur cru des DCD à différents taux et du clinker de référence, à 1400 °C/20 minutes et à 1450 °C/120 minutes 222
Tableau 54. Composition chimique des mêmes DCD mesurée par notre laboratoire et par la cimenterie 237
Tableau 55. Composition des crus (%) pour les deux expérimentations industrielles SeRaMCo1 et 2, indiquée par VICAT. 237
Tableau 56. Composition chimique et paramètres des crus industriels (%) déterminés au laboratoire 238
Tableau 57. Récapitulatif des ciments élaborés dans le cadre de l'expérimentation industrielle 243
Tableau 58. Composition chimique des clinkers industriels par fluorescence X sur perles fondues 245
Tableau 59. Composition minéralogique des clinkers industriels obtenue par analyse Rietveld (%massique) 247
Tableau 60. Résultats des dissolutions sélectives des clinkers industriels 247
Tableau 61. Conditions de cuisson et caractère microscopique de l'alite et de la bélite selon la méthode d'Ono [112] 256
Tableau 62. Composition chimique des ciments industriels 257
Tableau 63. Composition minéralogique des ciments industriels obtenue par analyse Rietveld 259
Tableau 64. Propriétés génériques des ciments industriels 260
Tableau 65. Demande en eau et temps de prises des ciments industriels 261
Tableau 66. Composition des principaux ciments produits en Europe selon la norme EN 197-1 [46] 295
Tableau 67. Fiches PDF et ICSD utilisées pour l'analyse Rietveld 296
Tableau 68. Optimisation pour un cru Portland ordinaire 300

Tableau 69. Optimisation pour un cru "bélitique" 301
Tableau 70. Optimisation pour un cru d'un clinker résistant aux sulfates 302
Tableau 71. Optimisation pour une carriere avec le sénario 1 303
Tableau 72. Optimisation pour une carriere avec le sénario 2 304
Tableau 73. Optimisation d'un cru contenant des matières premieres (calcaire et argile) différentes [122] 305
Tableau 74. Optimisation d'un cru contenant des matières premieres (calcaire et argile) différentes [121] 306
Tableau 75. Optimisation avec le maintien du taux d'incorporation des DCD à 5% 307

Résumé

Le projet Européen « SeRaMCo » vise à la fabrication d'éléments préfabriqués en béton contenant des granulats recyclés et du ciment « recyclé ». Ce ciment est fabriqué en incorporant des déchets de construction et de démolition dans le cru cimentier, notamment la fraction fine qui est la plus riche en pâte de ciment durci. Cette thèse de doctorat a permis de mieux comprendre l'impact de la variabilité chimique et minéralogique des granulats recyclés sur le taux d'incorporation et sur la proportion des autres constituants du cru. Les synthèses en laboratoire et caractérisations associées ont permis de suivre l'évolution de la minéralogie au cours de l'élévation de la température et pour plusieurs types et taux de granulats recyclés. Les essais ont aussi montré, notamment par microscopie électronique en transmission, que pour un taux élevé d'incorporation, la présence de quartz, de feldspath et de céramique peut altérer l'aptitude à la cuisson du cru et les mécanismes réactionnels. En partenariat avec le cimentier VICAT, les travaux ont prouvé qu'il est possible de produire un ciment « recyclé » industriel aux propriétés usuelles en ajustant au besoin le procédé de fabrication ou en réduisant le taux d'incorporation. Un taux d'incorporation même limité permet de valoriser sans difficultés les déchets disponibles à l'échelle régionale d'une cimenterie en préservant ses ressources naturelles. Ces travaux offrent également de nouvelles perspectives quant à la valorisation d'autres matériaux en cimenterie et l'étude de leur réactivité.

Abstract

The European "SeRaMCo" project aims to manufacture precast concrete elements containing recycled aggregates and "recycled" cement. This cement is obtained by incorporating construction and demolition waste into its raw material, in particular the fine fraction which is the richest in hardened cement paste. This PhD thesis provided a better understanding of the impact of the chemical and mineralogical variability of recycled aggregates on the incorporation rate and on the proportion of other raw materials. Laboratory syntheses and associated characterizations allowed to follow the evolution of the mineralogy during the rise in temperature and for several types and rates of recycled aggregates. Tests, including transmission electron microscopy, have also shown that for a high rate of incorporation, the presence of quartz, feldspar and ceramic can affect the burnability of the cement raw meal and the reaction mechanisms. In partnership with the cement manufacturer VICAT, the work has shown that it is possible to produce an industrial "recycled" cement with usual properties by adjusting the manufacturing process as needed or by reducing the rate of incorporation. Even a limited incorporation rate allows to recover easily the waste available on a regional scale from a cement plant while preserving its natural resources. This work also offers new perspectives for the recovery of other materials in cement works and the study of their reactivity.