



Projet National de recherche et développement

## RAPPORT DE RECHERCHE

### Thème 1 Caractérisation des recyclats

Auteurs : Agnès SMITH et Claire PEYRATOUT  
Organisme : GeMH

R/14/RECY/005

LC/13/RECY/25

Septembre 2014

Site internet : [www.pnrecybeton.fr](http://www.pnrecybeton.fr)

Président : Jacques ROUDIER

Directeur : Horacio COLINA

Directeur Scientifique : François DE LARRARD

Gestion administrative et financière : IREX ([www.irex.asso.fr](http://www.irex.asso.fr)), 9 rue de Berri 75008 PARIS, [contact@irex.asso.fr](mailto:contact@irex.asso.fr), tél. : 01 44 13 32 79



Projet National de recherche et développement

## FICHE SIGNALÉTIQUE

TITRE : Caractérisation des recyclats

RAPPORT N° : R/14/RECY/004

DATE D'ÉTABLISSEMENT : septembre 2014

AUTEUR(S) : Agnès SMITH et Claire PEYRATOUT

ORGANISME(S) CHARGE(S) DE L'ACTION :  
Laboratoire Groupe d'Étude des Matériaux Hétérogènes (GEMH)

THEME DE RATTACHEMENT : 1

LETTRE DE COMMANDE : LC/13/RECY/25

Site internet : [www.pnrecybeton.fr](http://www.pnrecybeton.fr)

Président : Jacques ROUDIER

Directeur : Horacio COLINA

Directeur Scientifique : François DE LARRARD

Gestion administrative et financière : IREX ([www.irex.asso.fr](http://www.irex.asso.fr)), 9 rue de Berri 75008 PARIS, [contact@irex.asso.fr](mailto:contact@irex.asso.fr), tél. : 01 44 13 32 79

# Caractérisation des recyclats

## Partie I : caractérisation physico-chimique et comportement thermique

Travail réalisé par Romain TECHER, élève-ingénieur à l'ENSCI, dans le cadre de son projet de fin d'études.

Période : 7 janvier au 15 avril 2013

Encadrantes : Prof. Agnès SMITH et Prof. Claire PEYRATOUT

## Partie II : comportement des recyclats en milieu aqueux ou cimentier

Travail réalisé par Charlotte VANDANGE, élève-ingénieur à l'ENSCI dans le cadre de son projet de fin d'études et master recherche.

Période : 27 février au 20 juin 2013

Encadrante : Prof. Agnès SMITH

Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle

Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Centre Européen de la Céramique

12, rue Atlantis

87068 Limoges cedex

# Résumé de la partie I

---

En France, seule une partie des déchets de chantiers est valorisée, soit en remblais soit en travaux routiers. Les granulats recyclés, quant à eux, ne représentent qu'environ 5% de la production nationale de granulats. L'étude réalisée s'incorpore dans le projet national RECYBETON qui a pour objectif de réutiliser des matériaux issus des bétons de déconstruction en tant que matière première dans l'élaboration du clinker. Les travaux réalisés portent sur la caractérisation de 4 recyclats provenant de différentes régions françaises.

La valorisation des déchets de matériaux de construction nécessite plusieurs analyses préalables. Dans un premier temps, l'étude physique et morphologique de chaque fraction granulométrique des recyclats a été effectuée. Les valeurs de surfaces spécifiques et les photographies microscopiques des recyclats ont montré une rugosité et une porosité élevées. Cette morphologie peut être responsable de la forte absorption d'eau lors de l'hydratation des ciments qui contiendraient des granulats recyclés. Les analyses thermiques complétées par des analyses DRX des recyclats ont permis de suivre le comportement en température de ces recyclats.

Mots clés : granulats, recyclage, analyse thermique, DRX, analyse microstructurale

# Summary of part I

---

In France, only a portion of the building waste is recovered, either in embankment or in road works. Recycled aggregates represent only about 5% of the national production of aggregates. This study is part of the national RECYBETON project that aims to reuse all the materials from deconstruction concrete as a raw material for the preparation of clinker. This work focuses on the characterization of 4 recyclates from different French regions, as well as their thermal behavior.

Waste recycling building materials requires several preliminary analyzes. In a first step, physical and morphological studies of each size fraction of recyclate was performed. The values of specific surface area and microscopic photographs of recyclates showed high porosity and roughness. This morphology is likely to be responsible for the strong absorption of water if such recyclates are mixed with cement. Thermal analysis coupled with XRD analyzes of recyclates permits to understand the chemical reactions that take place during a sintering treatment.

Keywords: concrete, aggregate, recycling, thermal analysis, XRD, microstructural analysis

## Résumé de la partie II

---

Ce projet s'inscrit dans le cadre du programme RECYBETON visant le recyclage ou la réutilisation des matériaux issus du béton de déconstruction. Cependant, malgré la quantité importante de déchets de chantier produite par an, aucune étude n'a été faite sur le comportement en milieu aqueux ou cimentier des « granulats recyclés » ou « recyclats » qui sont issus de leur broyage. Seules des questions de standardisation des processus de traitement ont été abordées. Aussi, l'objectif de cette étude est de pouvoir caractériser le comportement des recyclats en présence d'eau, d'une part, mais également en mélange avec du ciment, d'autre part, en examinant notamment leur influence sur le phénomène d'hydratation des ciments.

Pour cela, des méthodes de suivi de ce phénomène ont été mises en place et leur fiabilité a été évaluée. Elles concernent en particulier la mesure de la conductivité électrique en fonction du temps sur des eaux qui ont été en contact des granulats recyclés, seuls ou en mélange avec du ciment dans une premier temps, et les dosages de certains ions contenus dans les eaux résiduelles dans un second temps.

Mots clés : ciment, recyclats, hydratation, conductimétrie, dosage

## Summary of part II

---

This report deals with the issue envisaged by members of the French RECYBETON program about recycling or re-use of materials resulting from the scrap yards. Despite the huge amount of construction wastes collected per year, no study has been done regarding the reactivity in water or a cementitious medium of these “recycled aggregates” or “recyclates” obtained after grinding. Only few questions about standardization processes were discussed. Then, the aim of this study is to be able to characterize the behavior of the recyclates in the presence of water, on one hand, but also in admixture with cement on the other hand, in particular by examining their influence on the cement hydration phenomenon.

The methods implemented to follow the latter have been presented and their reliability estimated. They concern the measure of the electrical conductivity of waters which have been in contact with the recyclates, either alone or in admixture with the cement, and the measurements of ionic concentrations in residual waters.

Keywords: cement, recyclates, hydration, conductivity, measurement of ionic concentrations

# Table des Matières

<b>Partie I – Caractérisation physico-chimique et comportement thermique des recyclats</b>	<b>Page</b>
Abréviations	6
<b>I-1 Introduction</b>	<b>7</b>
I-1-1 Contexte de l'étude	7
I-1-2 Objectifs	7
<b>I-2 Méthodes expérimentales</b>	<b>9</b>
I-2-1 Calcul théorique de la composition du cru	9
I-2-1-1 Matières premières utilisées	9
I-2-1-2 Facteur de saturation de chaux, module de silice et module alumino-ferrique	10
I-2-2 Synthèse des matériaux	11
I-2-2-1 Broyage et homogénéisation du cru de cimenterie	11
I-2-2-2 Préchauffage	11
I-2-2-3 Précalcination	12
I-2-2-4 Clinkérisation	12
I-2-3 Caractérisations structurales et morphologiques	13
I-2-3-1 Préparation des poudres de granulats recyclés	13
I-2-3-2 Pycnomètre à hélium	13
I-2-3-3 Surface spécifique BET	13
I-2-3-4 Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD et ATG)	14
I-2-3-5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	14
I-2-3-6 Microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ	15
I-2-3-7 Diffraction des rayons X (DRX)	15
I-2-3-8 Granulomètre laser en voie sèche	15
I-2-3-9 Dilatométrie	15
<b>I-3 Résultats</b>	<b>16</b>
I-3-1 Formulation du cru	16
I-3-2 Caractérisation des granulats recyclés	17
I-3-2-1 Propriétés physiques	17
I-3-2-2 Etude topographique	21
I-3-2-3 Analyse thermique	27
I-3-3 Analyse dilatométrique d'un cru cimentier	30
<b>I-4 Conclusion de la partie I</b>	<b>31</b>
<b>I-5 Bibliographie de la partie I</b>	<b>32</b>
<b>I-6 Annexes</b>	<b>33</b>
I-6-1 Annexe 1 : ATD – ATG du plâtre	33
I-6-2 Annexe 2 : ATD – ATG des fractions fines et grossières	34
I-6-3 Annexe 3 : caractérisation de la surface spécifique par la méthode Blaine	37

<b>Partie II – Comportement des recyclats en milieu aqueux ou cimentier</b>	<b>Page</b>
<b>II-1 Introduction</b>	<b>38</b>
II-1-1 Le programme RECYBETON	38
II-1-2 Objectif du projet de fin d'études	38
<b>II-2 Etat de l'Art</b>	<b>40</b>
II-2-1 Hydratation des ciments	40
II-2-1-1 Composition chimique et minéralogique	40
II-2-1-2 Mécanismes	40
II-2-1-3 Méthodes de suivi du phénomène d'hydratation	42
II-2-2 Caractérisation de la réactivité des recyclats de matériaux de déconstruction	46
<b>II-3 Matériaux et méthodes employés</b>	<b>47</b>
II-3-1 Matières premières	47
II-3-1-1 Un ciment de type Portland	47
II-3-1-2 Des recyclats de différentes régions de France	47
II-3-2 Méthodes de caractérisation	48
II-3-2-1 Caractérisation des matières premières	48
II-3-2-2 Caractérisation des solutions	49
<b>II-4 Résultats et analyse</b>	<b>52</b>
II-4-1 Mise au point des méthodes de dosage des éléments	52
II-4-1-1 Dosage du calcium par complexation et titrage colorimétrique	52
II-4-1-2 Dosage des sulfates à partir d'une réaction de précipitation	53
II-4-1-3 Dosage du silicium par titrage direct colorimétrique et réaction acido-basique	53
II-4-1-4 Dosage de l'aluminium par titrage indirect colorimétrique et réaction de complexation	54
II-4-1-5 Dosage du potassium, des chlorures et des hydroxydes au moyen d'électrodes spécifiques	55
II-4-1-6 Dosage du fer par spectrophotométrie dans le visible	56
II-4-1-7 Dosage des carbonates par titrage direct avec réaction acido-basique	56
II-4-2 Caractérisation des poudres et de leur réactivité	57
II-4-2-1 Caractérisation des poudres	57
II-4-2-2 Reproductibilité des essais de mesures de conductivité électrique	58
II-4-2-3 Conductivité électrique de solutions contenant des recyclats : effet de la granulométrie, du broyage et de l'évènement	59
II-4-2-4 Conductivité électrique des mélanges ciment + recyclats	61
II-4-2-5 Résultats des dosages des eaux résiduelles	63
<b>II-5 Conclusion de la partie II</b>	<b>66</b>
<b>II-6 Bibliographie de la partie II</b>	<b>67</b>
<b>II- 7 Annexes de la partie II</b>	<b>69</b>
II-7-1 Présentation des voies possibles d'incorporation des recyclats	69
II-7-2 Calculs d'erreur sur les dosages	70

# Abréviations

---

## **Notations des granulats recyclés**

BRA : Béton Recyclât d'Alsace

BRN : Béton Recyclât du Nord

BRP : Béton Recyclât de Paris

BRV : Béton Recyclât de Valence

## **Notations cimentières**

C : Chaux ( $\text{CaO}$ )

S : Silice ( $\text{SiO}_2$ )

F : Oxyde de Fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

A : Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



# I-1 Introduction

---

## I-1-1 Contexte de l'étude

Les déchets de chantier produits en France atteignent une valeur de 300 millions de tonnes par an, dont 36% sont des produits à base de béton et pour lesquels seule la moitié est recyclée. De nos jours, le recyclage de béton se fait via la transformation des blocs de béton en matériaux valorisables dans les travaux publics. Cette valorisation en granulats trouve des débouchés en sous-couche routière en remplacement des granulats naturels. Aujourd'hui, seuls 10% des 200 millions de tonnes de granulats sont utilisés chaque année sur les travaux de voirie et de remblais.

De nos jours, les coûts de mise en décharge sont de plus en plus élevés et les ouvertures de carrières sont de plus en plus difficiles. Par conséquent, le coût environnemental augmente, ce qui motive des recherches pour valoriser le béton issu de la déconstruction. Difficilement envisageable économiquement hier, la réutilisation de ces matériaux ouvre de nouvelles perspectives.

Le projet National RECYBETON s'est fixé 2 objectifs concernant la valorisation de l'intégralité des matériaux issus des bétons déconstruits. La première piste est l'utilisation des matériaux issus de la déconstruction comme constituants des nouveaux bétons (granulats), à l'exception des bétons à hautes performances. L'autre piste est le recyclage des bétons en tant que matières premières dans la production de liants hydrauliques, notamment dans la production du clinker, ou comme addition dans des ciments ou des bétons [1].

## I-1-2 Objectifs

Le programme du Projet National, d'une durée de 4 ans, s'est fixé comme objectif d'apporter des solutions aux verrous relevés lors de l'étude de faisabilité, comme par exemple la difficulté de séparer la partie fine de la partie grossière du béton concassé, la connaissance de la fraction acceptable de granulats recyclés pour que la mise en œuvre et la qualité du béton final restent inchangées, ou encore la moins bonne qualité des bétons élaborés avec des granulats recyclés.

Les différents aspects à aborder sont regroupés selon 3 thèmes principaux : Technologies et procédés, Matériaux et structures et Développement durable.

Les travaux effectués dans le cadre de ce projet de fin d'études (PFE), intégrés dans le thème « Matériaux et structures », portent sur les différents aspects du ciment fabriqué à partir

de sables issus du concassage de bétons de déconstruction. Les recherches portent sur la caractérisation des fractions sableuses et le potentiel de clinkérisation. Le présent rapport présente les résultats relatifs aux 3 recyclâts, en provenance de différentes régions françaises : région parisienne, Nord et Alsace.

## I-2 Méthodes expérimentales

---

Le ciment est un composé ayant la faculté de former, par réaction avec l'eau, des composés hydratés stables car très peu solubles dans l'eau. La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production, des contrôles rigoureux et continus de la qualité.

### I-2-1 Calcul théorique de la composition du cru

Le « cru » représente l'ensemble des matières premières utilisées qui seront portées à 1450°C dans le four de cimenterie et donneront un clinker. Ce dernier est ensuite broyé en présence de gypse pour obtenir le ciment.

#### I-2-1-1 Matières premières utilisées

Le « cru », pour un ciment portland, est un mélange ajusté d'argile, de calcaire, d'oxyde de fer et de bauxite auquel il est possible de substituer une partie de ces derniers par des granulats recyclés. Le ciment nécessite des teneurs proportionnées des différents composants : chaux, silice, alumine et oxyde ferrique. Les composants principaux du mélange sont le calcaire, riche en carbonate de calcium, et l'argile apportant principalement silice et alumine. La composition requise peut être atteinte par des ajouts de divers constituants secondaires : bauxite ou oxyde de fer.

L'élaboration des granulats recyclés des matériaux de construction du Nord, issus de la déconstruction d'ouvrages de plus de 50 ans d'âge, a été réalisée dans des installations spécialisées dans le concassage, le criblage et le lavage. Les autres matières premières ont été livrées par Lafarge<sup>1</sup>. L'analyse chimique des différentes matières premières (Tableau I-1), réalisée par fluorescence X, joue un rôle déterminant dans le taux de substitution d'argile par les granulats recyclés BRN.

L'optimisation du cru sera réalisable grâce à une démarche d'ajustement par « essai-erreur », en considérant l'ensemble des paramètres qui sont l'indice de saturation en chaux (LSF pour Lime Saturation Factor), l'indice silicique ou module silicique (MS), le rapport A/F, le taux de phase liquide, la composition minéralogique de Bogue [2]. L'optimisation de

---

<sup>1</sup> Au cours de ce projet, les délais de livraison des matières premières et de leur analyse chimique – qui sont arrivées début avril – font qu'il n'a pas été possible de tester de façon exhaustive le potentiel de clinkérisation des recyclats.

ces paramètres s'effectue en modifiant le pourcentage de substitution, c'est-à-dire les proportions des différents constituants.

**Tableau I-1** : Composition chimique des matières premières (% en masse)

	Calcaire	Silice	Argile	Bauxite	Oxyde de fer
% Lol	39,49	0,00	5,14	13,23	1,19
% SiO <sub>2</sub>	6,56	99,60	47,77	17,54	2,02
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,02	37,92	48,16	0,00
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,28	0,40	16,45	95,84
% CaO	52,83		0,53	0,90	0,00
% MgO (<4% without LOI)	0,32		0,23	0,28	0,05
% SO <sub>3</sub>	0,11		0,10	0,07	
% K <sub>2</sub> O			4,22	0,12	
% Na <sub>2</sub> O			0,16		
% Cl-					
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,18	0,16	0,05
% TiO <sub>2</sub>			1,34	2,57	0,04
Sum	99,80	99,90	97,99	99,48	99,19

### II-2-1-2 Facteur de saturation de chaux, module de silice et module alumino-ferrique

Les analyses chimiques des ciments sont communément exprimées en fonction des différents oxydes. Dans les équations suivantes, les formules chimiques font intervenir les pourcentages en masse des différents oxydes [3]. Les paramètres suivants sont largement utilisés dans le monde cimentier :

$$\text{Module de saturation de K\"uh}l : LSF = \frac{CaO}{2,8.SiO_2 + 1,1.Al_2O_3 + 0,7.Fe_2O_3} \quad \text{Équation 1}$$

$$\text{Module silicique} : MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Équation 2}$$

$$\text{Module alumino-ferrique} : AF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad \text{Équation 3}$$

$$\begin{aligned} \text{Indice de Terrier} : \text{ Si } AF > 1,37 \quad IT &= C_3S + 0,6 * C_3A - 0,61 C_4AF / Liq_{1450} \\ \text{ Si } AF < 1,37 \quad IT &= C_3S + 0,48 * C_3A - 0,54 * C_4AF / Liq_{1450} \end{aligned} \quad \text{Équation 4}$$

Le facteur de saturation de la chaux LSF gouverne le ratio entre l'alite (3CaO.SiO<sub>2</sub>) et la bélite (2CaO.SiO<sub>2</sub>). En règle générale, les valeurs typiques du LSF pour les clinkers sont de l'ordre de 0,92-0,98. Si  $LSF \geq 1$ , il y aura d'un point de vue stœchiométrique un excès de chaux par rapport à la silice ; cet excès de chaux ne sera donc pas combiné et se retrouvera en chaux libre dans le clinker, chaux libre susceptible de s'hydrater après la prise du ciment et de

générer des gonflements du béton. Les MS et AF, respectivement appelés module silicique et module alumino-ferrique, sont déterminés à partir des travaux de Terrier. Pour les ciments Portland, MS est communément compris entre 2,0 et 3,0, et AF entre 1,0 et 4,0. Le MS gouverne la proportion de phases siliceuses dans le clinker. Une augmentation de MS diminue la proportion de liquide à toutes températures données dans le four, et par conséquent rend le clinker plus difficile à cuire [4]. Le module AF gouverne le ratio entre les phases d'alumine et d'oxyde de fer dans le clinker, ce qui a un effet important sur les propriétés du ciment [5]. En effet, le ratio AF détermine la quantité de liquide formée à relativement basse température, à 1338°C. Pour un contenu donné de  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ , la teneur théorique de liquide est maximale pour une valeur de AF atteignant 1,37.

L'indice de Terrier doit être compris entre 2,4 et 2,8. Au-delà, la cuisson devient difficile (les produits siliceux sont réfractaires) ; d'où un croutage mince et une déperdition thermique qui se produisent dans le four avec augmentation de la consommation calorifique. Une valeur inférieure à 2,4 s'accompagne de la formation de davantage de phases liquides, aboutissant à un croûtage épais, soit moins de déperdition thermique mais la présence du croûtage épais entraîne alors une surconsommation d'énergie motrice (consommation électrique).

## **I-2-2 Synthèse des matériaux**

### **I-2-2-1 Broyage et homogénéisation du cru de cimenterie**

Préalablement concassées, les matières premières subissent, après séchage préalable, une réduction granulaire par broyage jusqu'à obtenir des grains de 1 à 50 micromètres de dimension pour faciliter leur réactivité chimique à haute température, et donc l'opération de cuisson. L'échange thermique et les réactions chimiques sont en effet d'autant plus intenses lors de la cuisson que les surfaces de contact entre les grains de matière et les gaz sont importantes. Les technologies de broyage les plus répandues sont le broyeur à galets ou le broyeur à boulets. Par la suite, la « farine » ainsi obtenue est homogénéisée dans un silo de capacité de 5 à 8 000 tonnes, généralement pour assurer un brassage intime, conférant à la matière crue une composition chimique stable. De cette stabilité dépend la régularité des propriétés du clinker. Cette matière, appelée cru ou encore mouture crue, est introduite directement dans le four sous forme pulvérulente dans le procédé en voie sèche.

### **I-2-2-2 Préchauffage**

L'opération commence par l'évaporation de l'eau libre contenue dans le mélange cru à une température de 100°C et se poursuit par l'étape de déshydratation, où l'eau combinée

s'échappe dans une plage de température comprise entre 250 et 450°C ; l'étape suivante à partir de 820°C correspond à la décarbonatation.

### I-2-2-3 Précalcination

L'opération de décarbonatation débute à la fin de la phase de préchauffage. Cette opération s'effectue à l'aide d'un brûleur d'appoint, à des températures entre 450 et 700°C dans le cas de la décarbonatation du carbonate de magnésium (Équation 5) et entre 820 et 950°C pour le carbonate de calcium (Équation 6). La décarbonatation permet de libérer le gaz carbonique pour obtenir la magnésie et la chaux nécessaires à la fabrication de clinker.



L'évolution de la valeur de la perte au feu au cours de ces deux étapes donne l'intensité de l'opération de décarbonatation.

### I-2-2-4 Clinkérisation

Portés à haute température, entre 1 200 et 1 450°C, la chaux, l'alumine, la silice et l'oxyde de fer, apportés par les matières premières, se combinent entre eux pour former les nouveaux composants qui entrent dans la composition minéralogique du clinker. L'oxyde de fer se combine à l'oxyde d'aluminium et à l'oxyde de calcium pour former l'aluminoferrite tétracalcique (C<sub>4</sub>AF). L'alumine restante réagit, à 1338°C, avec de l'oxyde de calcium pour former l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A). Le fondant est alors formé, principalement à partir d'alumine et de ferrite, à 1450°C et représente près de 20 à 30% du mélange. Les oxydes de silicium et de calcium réagissent ensemble pour former le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) qui, lui-même, se transforme en silicate tricalcique tant qu'il reste de l'oxyde de calcium non combiné. A la sortie du four, l'oxyde de calcium non combiné correspond à la chaux libre. Ce phénomène progressif constitue la clinkérisation. Après refroidissement, le clinker se présente sous forme de nodules durs et cristallisés d'environ 2 cm de diamètre.

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement (taille caractéristique de l'ordre de 10 micromètres). Ce broyage s'effectue généralement dans un broyeur à boulets. Les corps broyants sont constitués de boulets d'acier qui, par choc, font éclater les nodules de clinker (comminution) et amènent progressivement le ciment à l'état de fine farine, ne comportant que très peu de grains supérieurs à 40 microns.

## **I-2-3 Caractérisations structurales et morphologiques**

### **I-2-3-1 Préparation des poudres de granulats recyclés**

#### **1) Provenance des recyclats**

Plusieurs sociétés françaises de traitement des déchets de chantier ont contribué à nous fournir des granulats recyclés à comparer dont voici les notations :

**BRN = Béton Recyclat du Nord**

**BRP = Béton Recyclat de Paris**

**BRA = Béton Recyclat d'Alsace**

**BRV = Béton Recyclat de Valence**

#### **2) Préparation des poudres de granulats recyclés**

Avant toute opération de tamisage ou broyage, les granulats ont été mis une journée à l'étuve à 110 °C afin de bien les sécher.

Ensuite, différentes fractions granulométriques ont été préparées. Le tamisage a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse Controlab (40 min, en mode discontinu de temps de fonctionnement 10 s et à 70 vibrations/min) et terminé au pinceau. Les fractions collectées sont : 250, 160, 125 et 80 µm, valeurs des refus au tamis.

### **I-2-3-2 Pycnomètre à hélium**

Le pycnomètre à hélium, ACCUPYC 1330, permet de déterminer la masse volumique d'un matériau grâce à la mesure du volume de l'échantillon  $V_{ech}$ , tout en connaissant sa masse. Le principe est basé sur la mesure de la pression  $p_a$  régnant dans la chambre calibrée et la pression  $p_b$  dans la cellule de 3,5 cm<sup>3</sup>. Le volume de l'échantillon est déterminé grâce à la loi de Mariotte (Équation 7) avec  $V_{cell} = 0.2421$  cm<sup>3</sup> et  $V_{exp} = 0.7160$ .

$$V_{ech} = \frac{V_{cell} - V_{exp}}{\frac{p_a}{p_b} - 1} \quad \text{Équation 7}$$

La masse volumique de l'échantillon est calculée en moyennant 5 mesures effectuées automatiquement par le pycnomètre. Une précision plus fine des résultats est observable lorsqu'au moins 2/3 du volume de la cellule est rempli.

### **I-2-3-3 Surface spécifique BET**

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée. Le modèle préconisé pour notre étude est celui de Brunauer, Emmett et Teller (BET). La

méthode BET permet de prévoir le nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche, sans que celle-ci soit entièrement remplie ; ce qui est le cas dans la réalité où des multicouches commencent à se former avant que la monocouche ne soit complète. L'analyse des différentes poudres, de masse variant de 2 à 3g, sur le BET tristar II 3020 nécessite un dégazage préalable d'une durée de 16 heures à une température de 200°C.

#### **I-2-3-4 Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD et ATG)**

Les analyses thermiques permettent d'identifier les phases minérales selon leur comportement en fonction de la température. L'analyse thermique différentielle est basée sur la mesure du gradient de température entre l'échantillon et le témoin, ici de l'alumine calcinée à 1500°C. L'analyse thermogravimétrique, quant à elle, consiste à suivre la masse d'un échantillon durant un traitement thermique, sous atmosphère contrôlée et selon une rampe de montée en température également contrôlée. Les transformations thermiques ont été suivies à l'aide de l'appareil SETSYS 2400 avec une montée en température à 10°C/min, un palier de 45 minutes à une température de 1450 °C et une descente en température de 20°C/min. Un blanc entre deux creusets contenant de l'alumine a été réalisé sur le même cycle afin d'incorporer l'influence de la poussée d'Archimède sur les résultats d'analyses thermiques des échantillons.

#### **I-2-3-5 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Il permet l'observation de la topographie des surfaces sous un vide secondaire atteignant  $10^{-7}$  Pa. Le microscope électronique à balayage utilisé est de type Cambridge. Le fondement de cette microscopie est basé sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur inférieur à 5nm et une grande profondeur de champ. La préparation des échantillons joue un rôle primordial sur la qualité des résultats. Les poudres sont déposées sur des pastilles en carbone qui jouent le rôle d'adhésif et de substrats plats. Cette méthode est préférée, dans notre cas, à la mise en solution des poudres car les poudres observées à sec sont des particules grossières. En effet, dans notre cas, le problème d'agglomération, nécessitant l'action d'un dispersant afin d'éviter l'agglomération, n'a pas lieu d'être. L'observation sur pastille de carbone est suffisante pour une observation topographique sans analyse EDS. La métallisation, ayant pour but de rendre le matériau conducteur, est réalisée avec une électrode d'or palladium sous un courant de 40 mA pendant 60 s pour atteindre un dépôt de 15 nm.



### **I-2-3-6 Microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ**

Le FEG, Field Emission Gun, est un microscope équipé d'un canon à émission de champ à cathode froide avec une pointe en tungstène. Il permet d'obtenir un pinceau plus fin et plus intense, il est possible d'obtenir des images de meilleure résolution à plus basse tension, moins de 2,5 nanomètres à 1kV. Du fait d'un vide plus poussé ( $10^{-9}$  Pa), la préparation des échantillons diffère légèrement. Les grains doivent être correctement fixés sur la pastille en carbone. Par suite d'une résolution plus fine grâce au FEG, la métallisation doit être moins épaisse afin de ne pas l'observer. Pour ce faire, la métallisation or-paladium a lieu sous un courant de 40mA pendant 20s afin d'atteindre un dépôt de 5nm.

### **I-2-3-7 Diffraction des rayons X**

La diffraction des Rayons X permet l'identification non équivoque des phases minérales cristallisées et de détecter les phases vitreuses lorsqu'elles sont en quantités suffisantes. Le diffractomètre utilisé est le D8 (Siemens). Cet appareil est monté en réflexion (Bragg-Brentano) et est équipé d'un monochromateur arrière. Les échantillons sous forme de poudre, ont été analysés avec des valeurs de 2  $\theta$  entre 3 et 65 degrés avec un temps par pas de 5 secondes.

### **I-2-3-8 Granulomètre laser en voie sèche**

La granulomètre laser permet de caractériser la distribution de taille d'une poudre (ensemble de particules). La granulométrie à diffraction laser repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule. Elle permet de mesurer la taille des particules dites fines. La voie sèche permet de caractériser des poudres dont on ne détruit pas l'agrégation initiale. La quantité de poudre introduite dans la cellule pour la chute libre associée à un chargeur de poudre vibrant est de 1 à 5g. Une plus grande quantité de particules est mesurée pour une mesure en voie sèche. Une réponse instantanée est donnée grâce à une mesure continue.

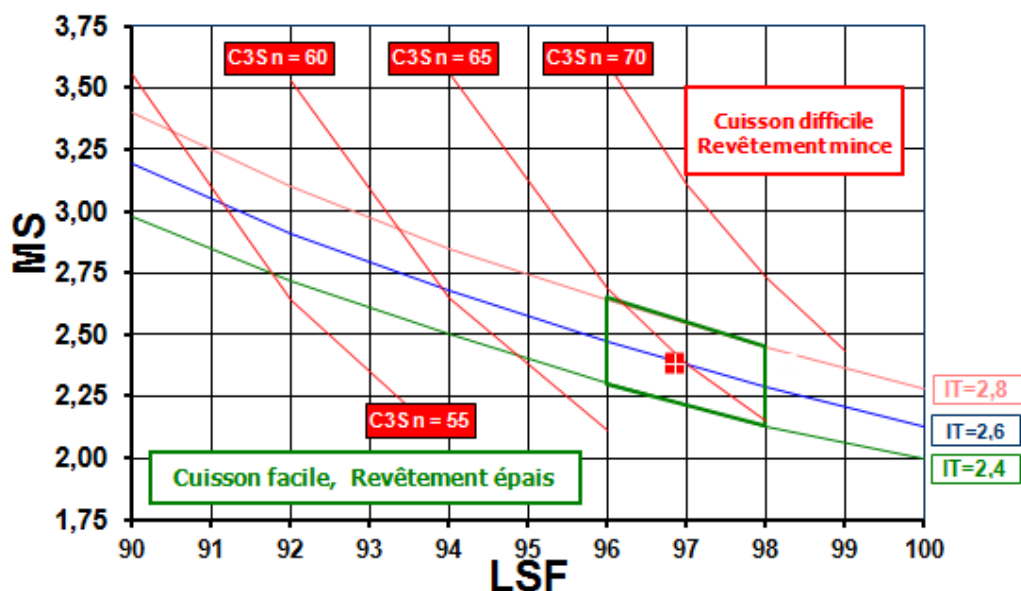
### **I-2-3-9 Dilatométrie**

La dilatométrie permet de quantifier les variations dimensionnelles d'un cru en fonction de la température. Cette caractérisation utilise un dilatomètre et l'appareil utilisé est le SETSYS Evolution (Setaram). L'échantillon, pressé en appuyant de façon uniaxiale (2,5kg), est de forme cylindrique avec des dimensions de 2x5mm. L'échantillon fixé entre deux cylindres en alumine de 1mm d'épaisseur subit un cycle thermique débutant par une stabilisation de 30min à une température de 30°C, suivie d'une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température de consigne puis un refroidissement avec une rampe de 20°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 30°C.

# I-3 Résultats

## I-3-1 Formulation du cru

Le calcul théorique de la composition du cru, sans et avec incorporation de granulats recyclés, est effectué en imposant des contraintes sur la composition. Les contraintes typiques sont les suivantes : (i) LSF (x100) doit être compris entre 96 et 98 ; (ii) MS doit être compris entre 2 et 3 ; (iii) les abaques IT = 2,4 à IT = 2,8 situent la gamme dans laquelle doit se trouver l'indice de Terrier. Au final, cela définit une zone dans laquelle doit se situer la composition pour que la cuisson soit possible [6]. Cela correspond à la zone délimitée par des traits verts sur la Figure I-1. Sur cette figure, sont tracées en rouge les lignes d'iso-composition massique en C<sub>3</sub>S.



**Figure I-1 :** Estimation par calcul numérique de la composition optimale du cru à partir des compositions chimiques des matières premières

A partir des analyses chimiques des matières premières et des contraintes exposées plus haut, nous avons pu constituer un cru de caractéristiques acceptables (fig I-1 ci-dessus) avec les proportions suivantes (Tableau I-2) :

**Tableau I-2 :** Proportion des matières de base pour le cru cimentier

	Calcaire	Silice	Argile	Bauxite	Oxyde de Fer
<b>Matières Premières %</b>	84,6	5,1	7,5	0	2,8

Ce cru « standard » sera caractérisé en dilatométrie à haute température.

## I-3-2 Caractérisation des granulats recyclés

### I-3-2-1 Propriétés physiques

Les matières premières BRA et BRP reçues brutes sous forme de sable de fraction (0/4mm), ainsi que la fraction sableuse BRN (0/6mm), sont premièrement tamisées afin de pouvoir les séparer en fraction granulométrique variant de 5mm à 40 $\mu$ m (Figures I-2,3 et 4). Chaque fraction sera ensuite sujette aux caractérisations physico-chimiques et thermiques.

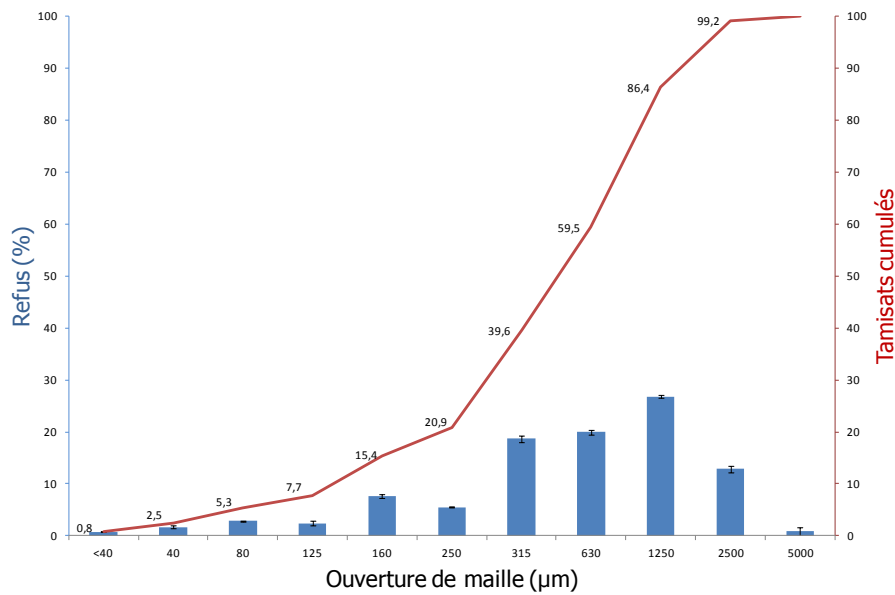


Figure I-2 : Analyse du refus et des tamisats cumulés des granulats recyclés BRA

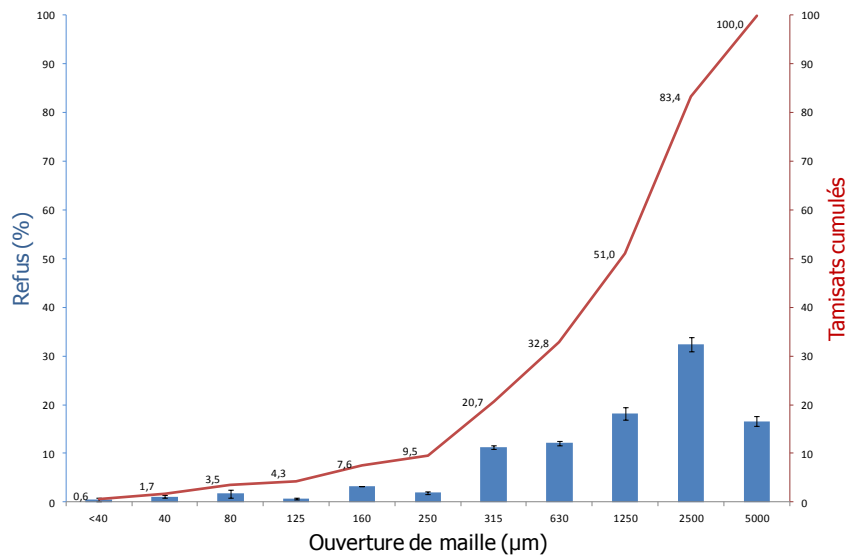
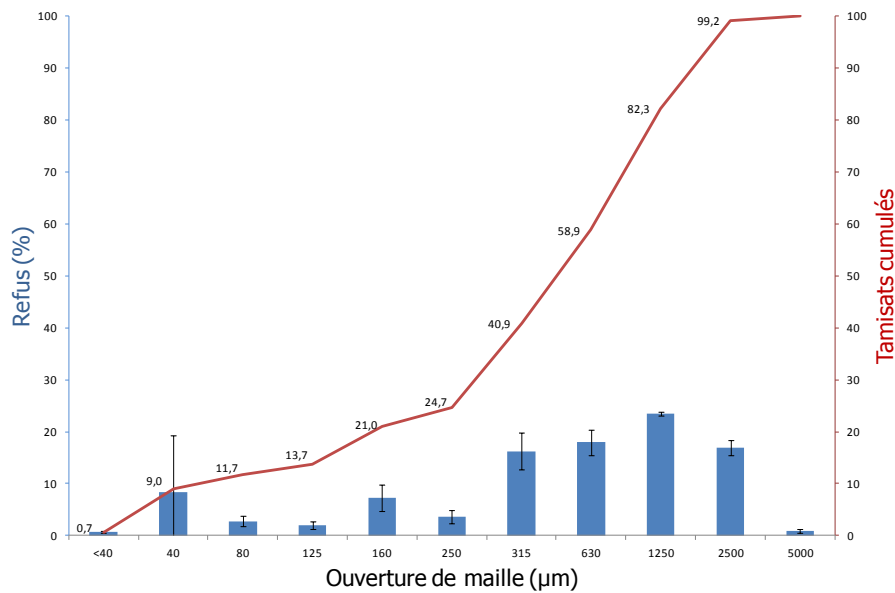
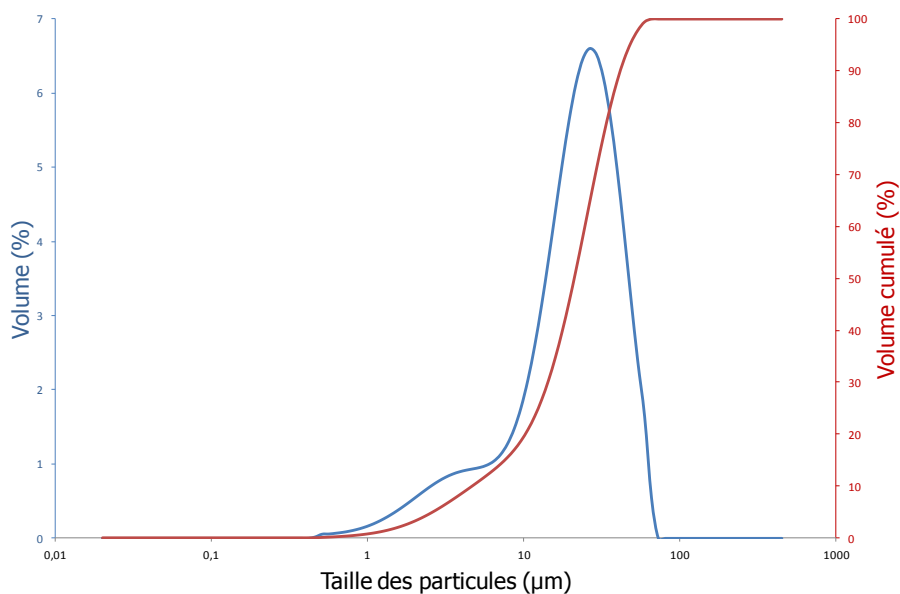


Figure I-3 : Analyse du refus et des tamisats cumulés des granulats recyclés BRN

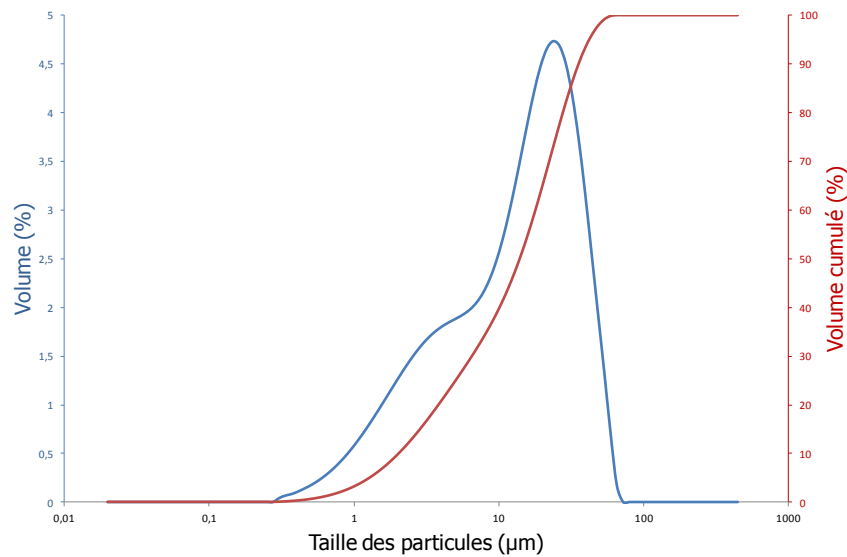


**Figure I-4 :** Analyse du refus et des *tamisats cumulés* des granulats recyclés BRP

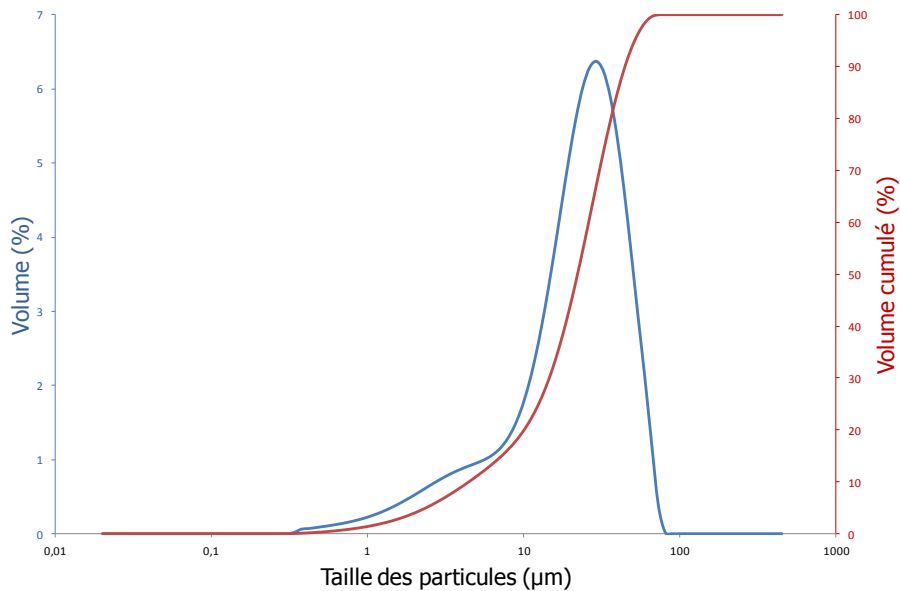
Contrairement aux prévisions faites, dues à la méthode de déconstruction des matériaux de construction en béton, les 3 recyclâts présentent un faible pourcentage de fines. Les distributions granulométriques obtenues sur les refus de la base de la colonne de tamis sont présentées sur les Figures I-5,6 et 7. L'utilisation en voie sèche permet de ne pas détruire l'agrégation initiale ; or la poudre se désagrège en contact du solvant. Les essais granulométriques font apparaître, pour tous les granulats, une répartition bimodale (Tableau I-3).



**Figure I-5 :** Distribution granulométrique en *pourcentage volumique* et en *pourcentage volumique cumulé* des granulats recyclés BRN



**Figure I-6** : Distribution granulométrique en *pourcentage volumique* et en *pourcentage volumique cumulé* des granulats recyclés BRP

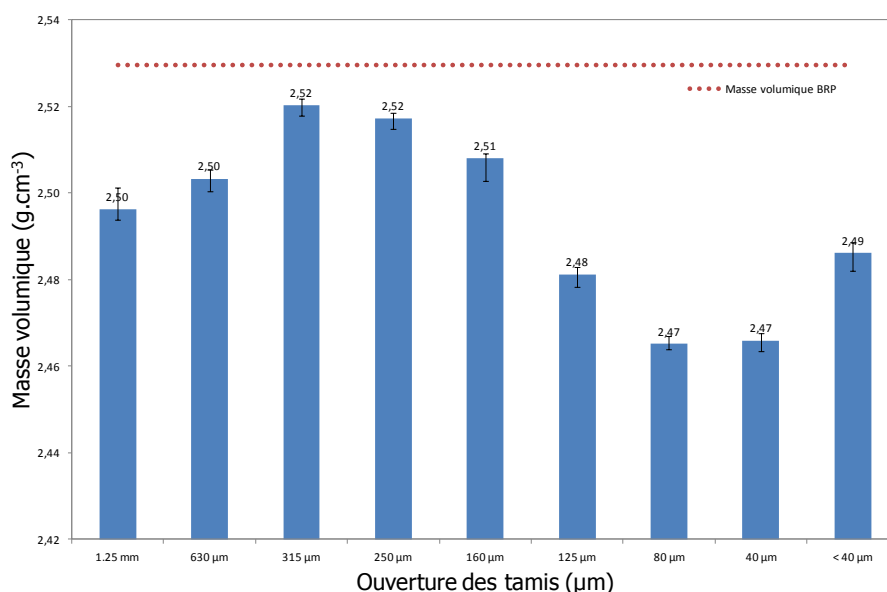


**Figure I-7** : Distribution granulométrique en *pourcentage volumique* et en *pourcentage volumique cumulé* des granulats recyclés BRA

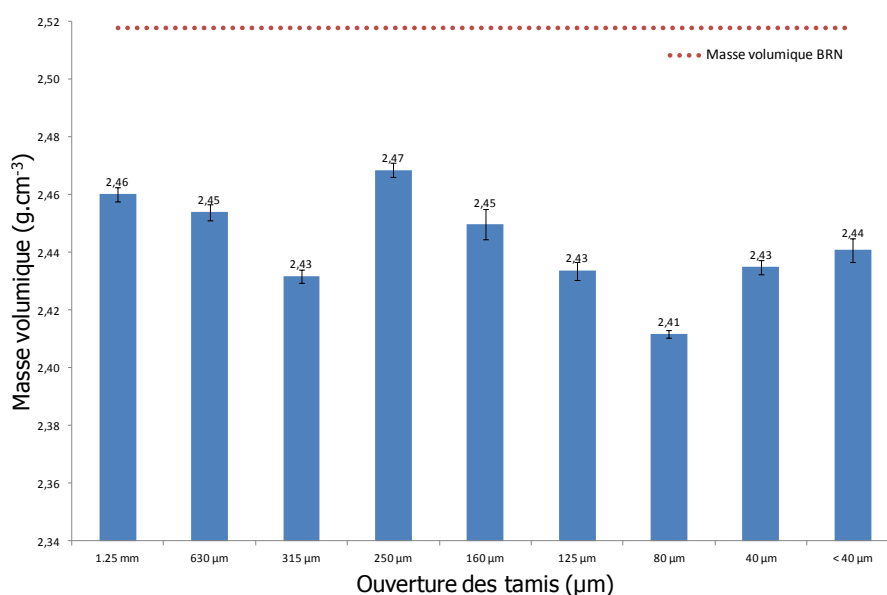
**Tableau I-3** : Rapport d'analyse granulométrique du refus 0 de BRA, BRN et BRP

Granulats recyclés	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	Span(10%-90%)
BRA	5,19	23,35	46,029	1,749
BRN	2.404	15.590	39.752	2.404
BRP	4,938	24,516	49,344	1,811

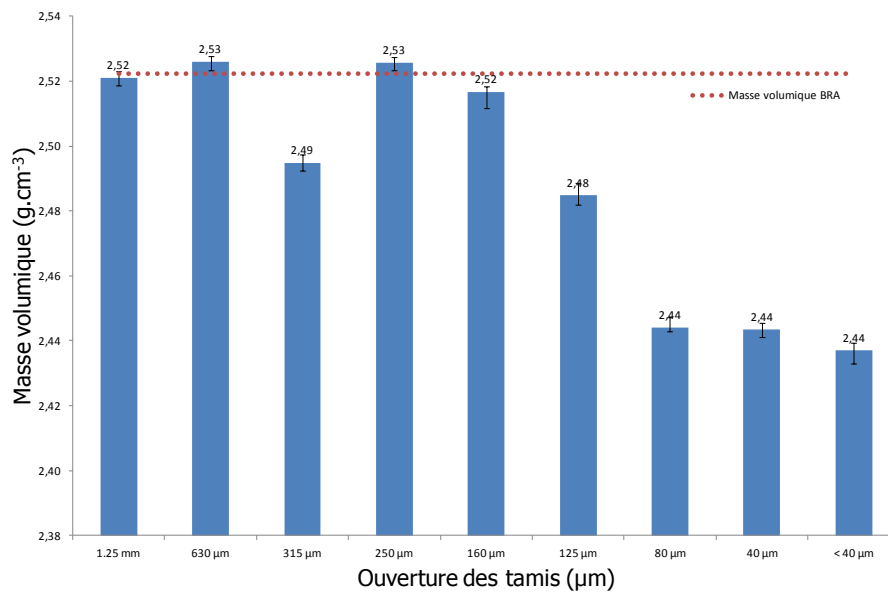
La valeur plus élevée de la masse volumique de BRN et BRP non fractionnée, en opposition avec celles des différentes fractions, s'explique par l'arrangement granulaire (Figures I-8 et 9). En effet, les grains de plus petites tailles viennent combler les vides créés par l'arrangement des plus gros, conduisant ainsi à une augmentation de la compacité. L'obtention de masses volumiques proches les unes des autres suppose que la composition chimique de chaque fraction ne varie que très légèrement entre fractions. Les masses volumiques de certaines fractions de BRA supérieures à la valeur moyenne obtenue sur BRA (Figure I-10) peuvent s'expliquer par des échantillons non représentatifs du granulat en général ou d'une présélection des minéraux lors de l'étape de concassage.



**Figure I-8 :** Masse volumique des granulats recyclés BRP



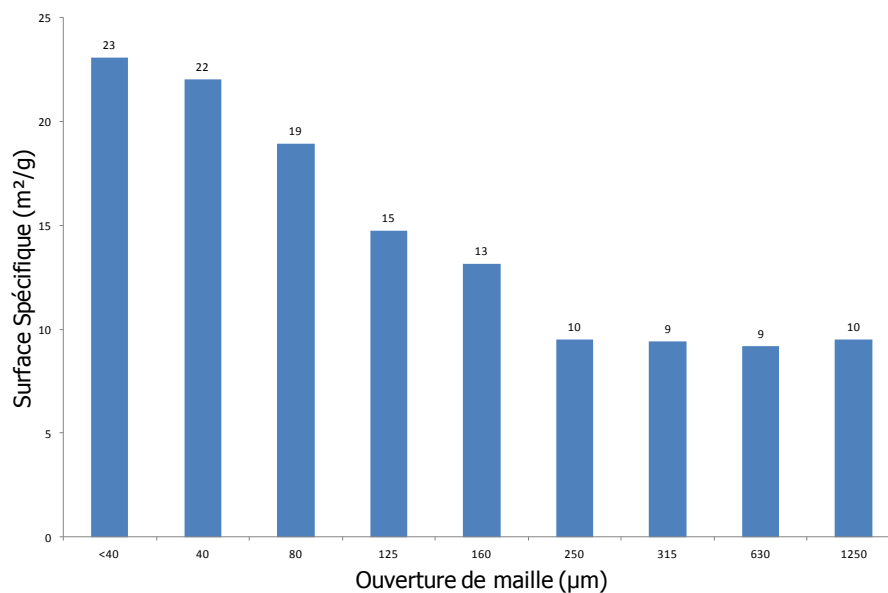
**Figure I-9 :** Masse volumique des granulats recyclés BRN



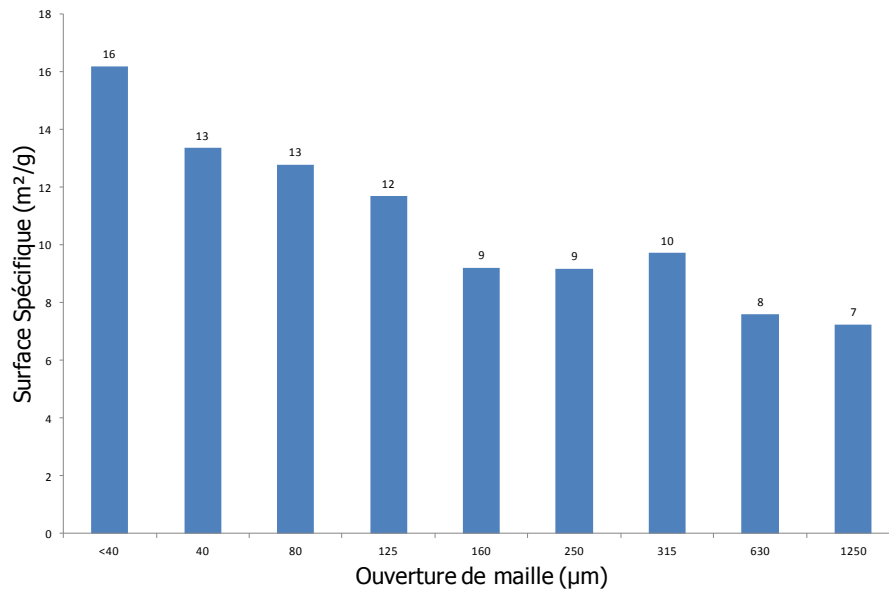
**Figure I-10** : Masse volumique des granulats recyclés BRA

### I-3-2-2 Etude topographique

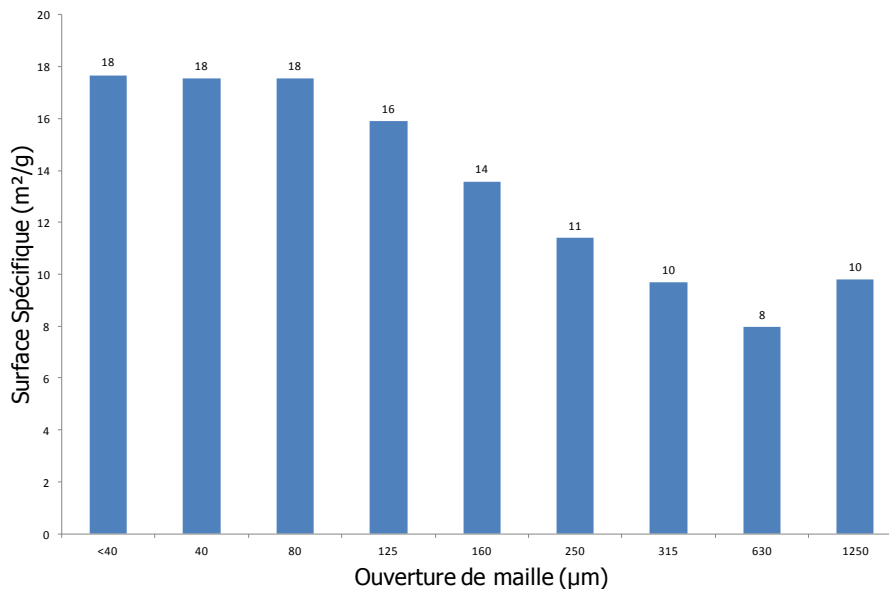
Les résultats élevés des surfaces spécifiques (Figures I-11, 12 et 13) ainsi que les photographies issues du MEB et du FEG montrent l'importance de la rugosité et de la porosité des granulats recyclés BRA, BRN et BRP. Cette porosité peut être responsable d'une forte absorption d'eau par les cavités lors de l'utilisation de ce recyclât pour l'hydratation du ciment.



**Figure I-11** : Surface spécifique BET des différentes fractions de BRA



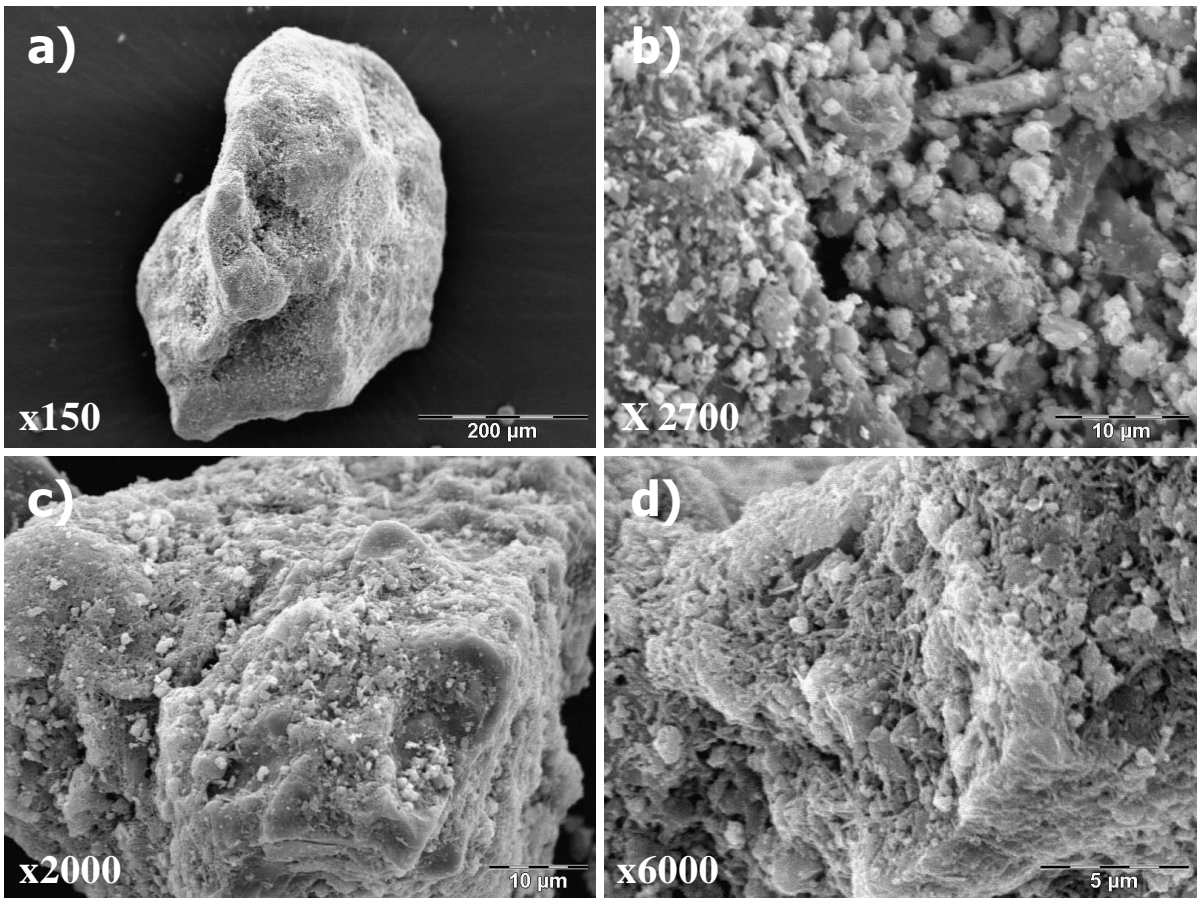
**Figure I-12** : Surface spécifique BET des différentes fractions de BRN



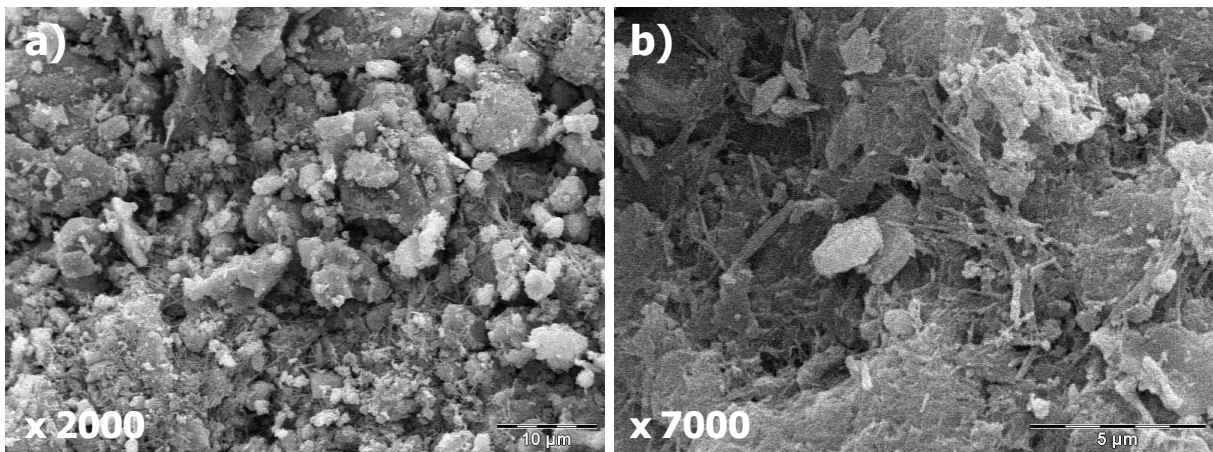
**Figure I-13** : Surface spécifique BET des différentes fractions de BRP

Quel que soit le granulat recyclé observé, l'effet spongieux est observable aussi bien sur les fractions grossières que sur les fractions plus fines (Figures I-14, 15 et 16). Une rugosité est également percevable à très fort grossissement (Figure I-17), expliquant alors les très hautes valeurs de surface spécifique. Les différentes photographies microscopiques confirment les observations faites précédemment. Il est à noter que les valeurs de surface spécifique mesurées par BET sont plus élevées que celles déterminées par la méthode Blaine (annexe 3). Les deux méthodes étant différentes (adsorption de gaz neutre en température par BET, adsorption d'air par la méthode Blaine sur des échantillons non préalablement dégazés), les surfaces recouvertes par les gaz ne seront pas identiques dans les deux cas.

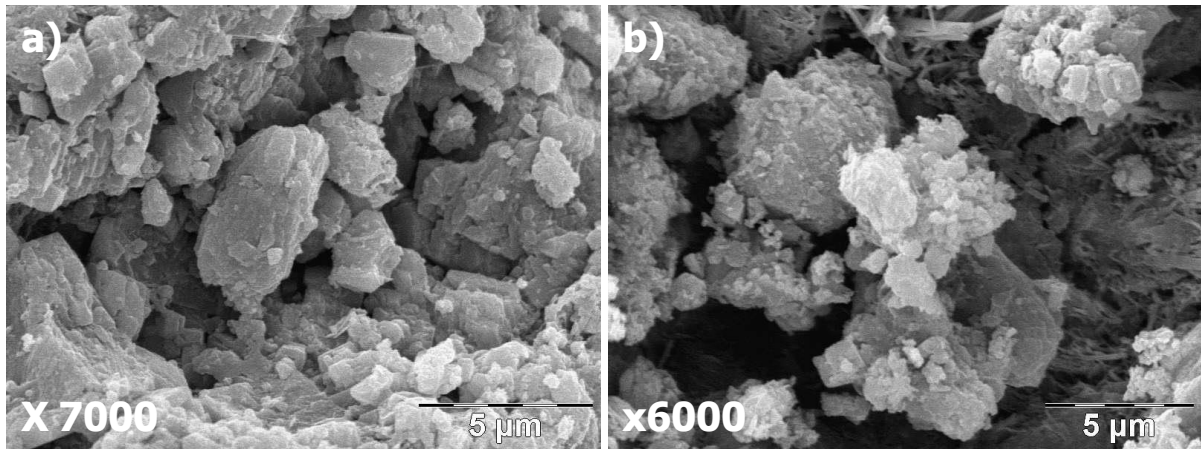




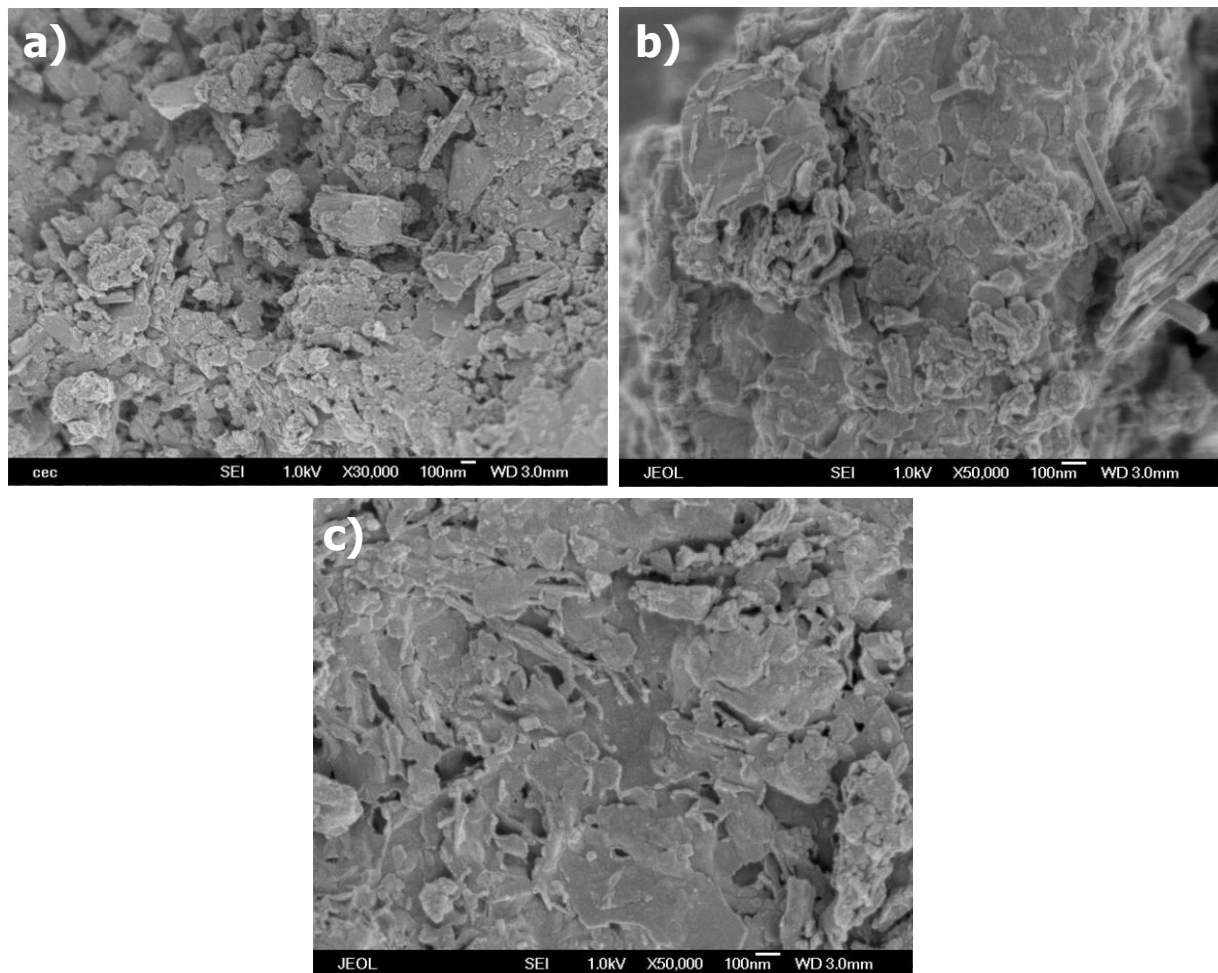
**Figure I-14** : Photographies M.E.B. des fractions granulométriques BRN a) 315-630 $\mu$ m x150 b) 315-630  $\mu$ m x2700 c) 40-80 $\mu$ m x2000 d) 40-80 $\mu$ m x6000



**Figure I-15** : Photographies M.E.B. des fractions granulométriques BRA a) 630-1250 $\mu$ m b) <40 $\mu$ m



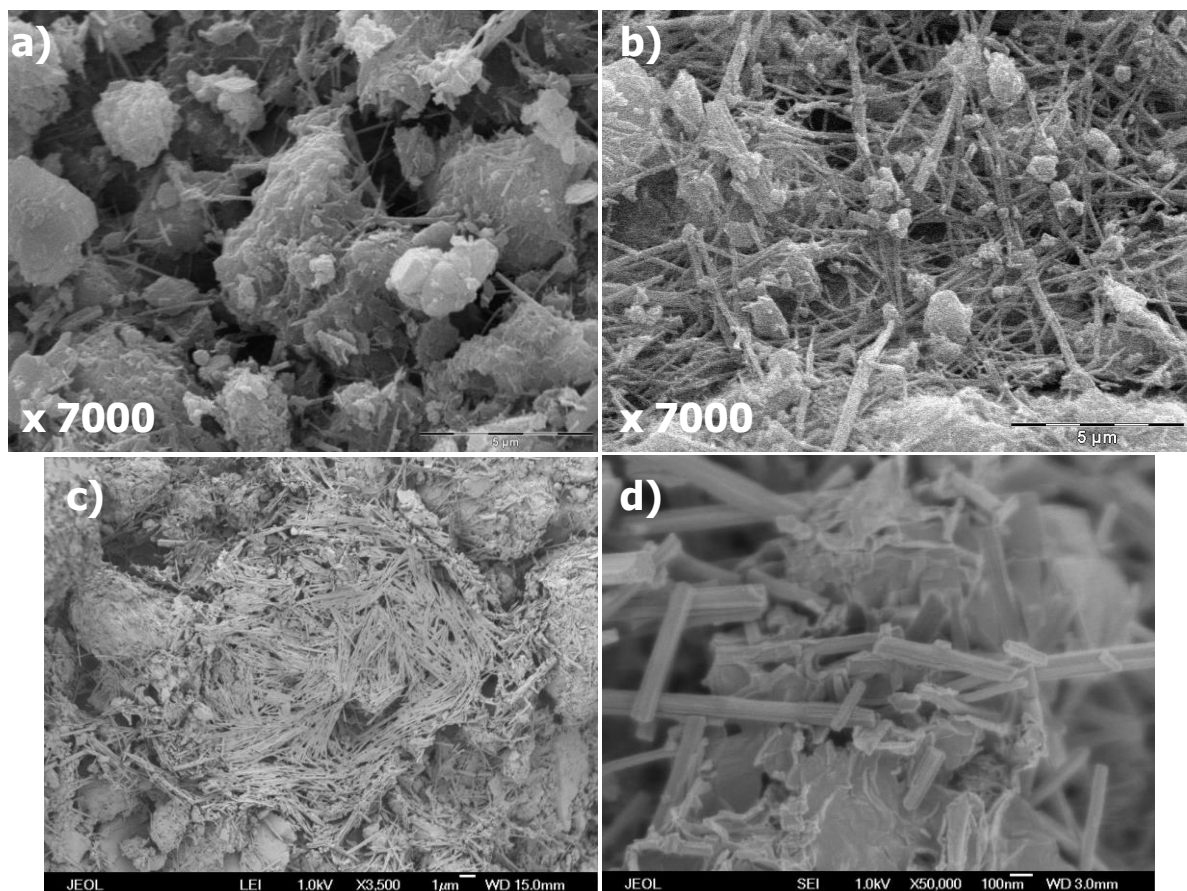
**Figure I-16** : Photographies M.E.B. des fractions granulométriques BRP a)  $<40\mu\text{m}$  b) 630-1250 $\mu\text{m}$



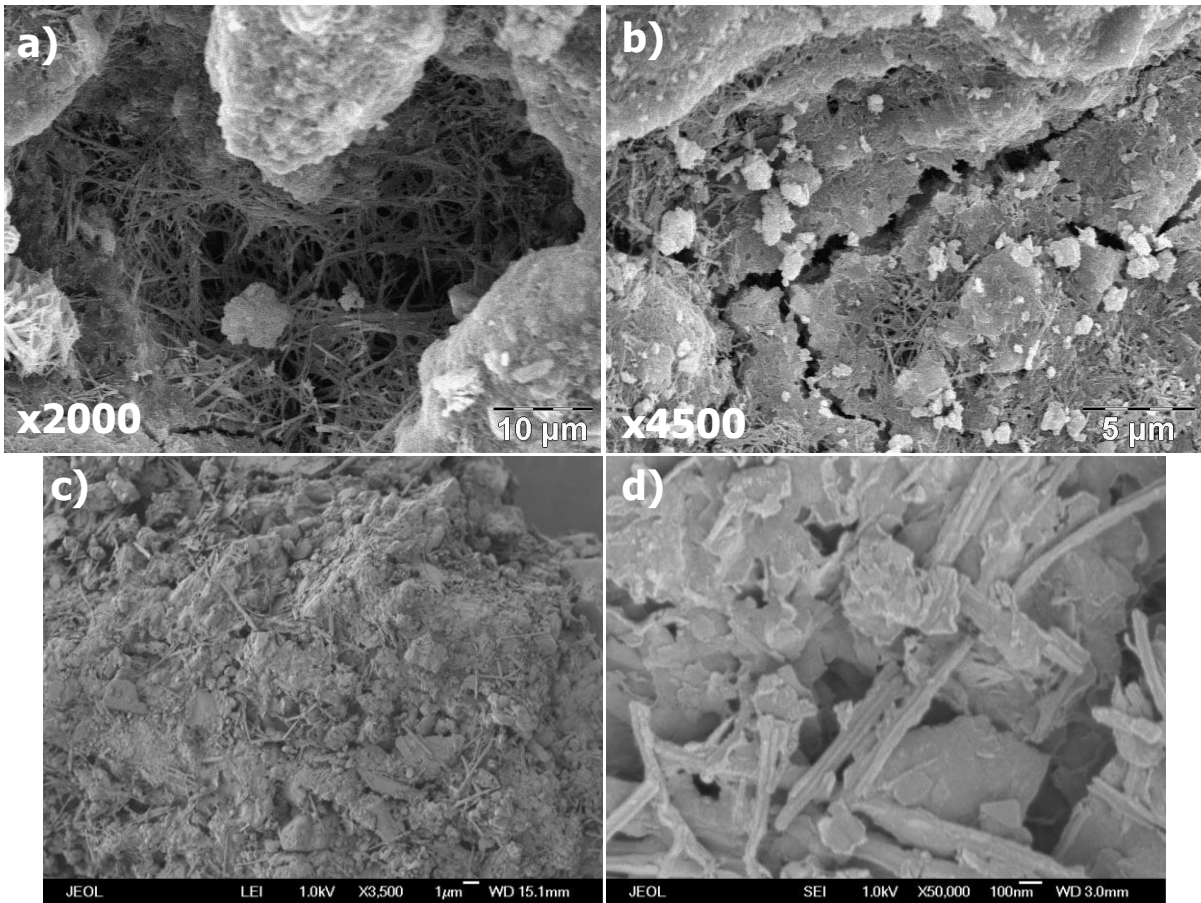
**Figure I-17** : Photographie F.E.G. des fractions granulométriques a) BRN, b) BRA, c) BRP

Les observations microscopiques mettent en avant la présence d'aiguilles au sein des granulats recyclés BRA et BRP. Ces aiguilles et ces nids d'aiguilles sont perceptibles non seulement sur les fractions fines mais aussi sur les plus grossières (Figures I-18 et 19). L'analyse microscopique, couplée à l'analyse par DRX du recyclât BRA (Figure I-20),

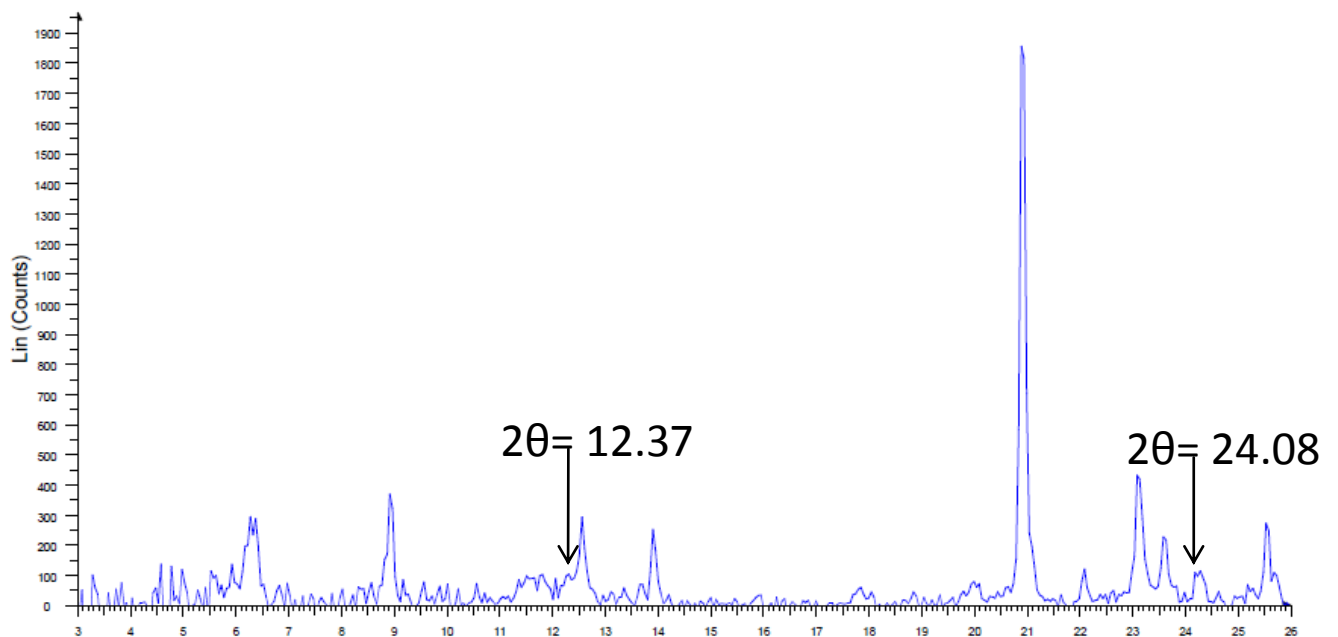
soulèvent l'hypothèse d'une éventuelle présence de chrysotile dans ces granulats recyclés, issus de béton de déconstruction de plus de 50 ans. Une caractéristique morphologique de cette phase est la présence d'aiguilles formées de plusieurs tiges accolées les unes aux autres, un phénomène observable sur les photographies FEG (Figures I-18d et 19d). De plus, les raies principales de diffractions de la chrysotile ( $2\theta=12.37^\circ$  et  $2\theta=24.08^\circ$ ) peuvent être enregistrées sur le diffractogramme de RMA (Figure I620). Des analyses complémentaires sur d'autres prélèvements des mêmes recyclats par DRX ou analyse EDS seront nécessaires pour valider ou infirmer cette hypothèse.



**Figure I-18** : Photographies M.E.B. et F.E.G. des fractions granulométriques BRA a) 630-1250 $\mu\text{m}$  b)80-125 $\mu\text{m}$  c et d)315-630 $\mu\text{m}$ . Mise en évidence de zones présentant des amas d'aiguilles qui pourraient être de la chrysotile.



**Figure I-19** : Photographies M.E.B. et F.E.G. des fractions granulométriques BRP a) 80-125 $\mu\text{m}$  b)160-250 $\mu\text{m}$ , c) 40-80  $\mu\text{m}$ , d)315-630 $\mu\text{m}$ . Mise en évidence de la présence d'amas d'aiguilles qui pourraient être de la chrysotile.



**Figure I-20** : Diffractogramme de BRA aux valeurs d'angle comprises entre  $2\theta=3^\circ$  et  $2\theta=27^\circ$



### I-3-2-3 Analyse thermique

Les analyses thermiques de BRA, BRN et BRP, présentées sur les Figures I-20, 22 et 23, permettent d'identifier les phases ayant provoqué des réactions endothermiques et exothermiques accompagnées ou non de perte de masse associée. Le thermogramme de BRN est complété par les diffractogrammes de BRN à diverses températures (Figure I-21). La perte de masse en accord avec le pic endothermique à 150°C correspond à la perte d'eau, lors de la transformation du gypse en hemihydrate (Équation 8). Le second pic endothermique à 200°C correspondant à la transformation de l'hémihydrate en anhydrite III (Équation 9) s'accompagne également d'une perte d'eau.



La transformation de l'anhydrite III en anhydrite II (Équation 10) correspond au pic exothermique avoisinant une température de 370-400°C (cf. annexe 1).



Le pic endothermique observable à 450°C coïncide avec la décomposition de la portlandite (Équation 11)

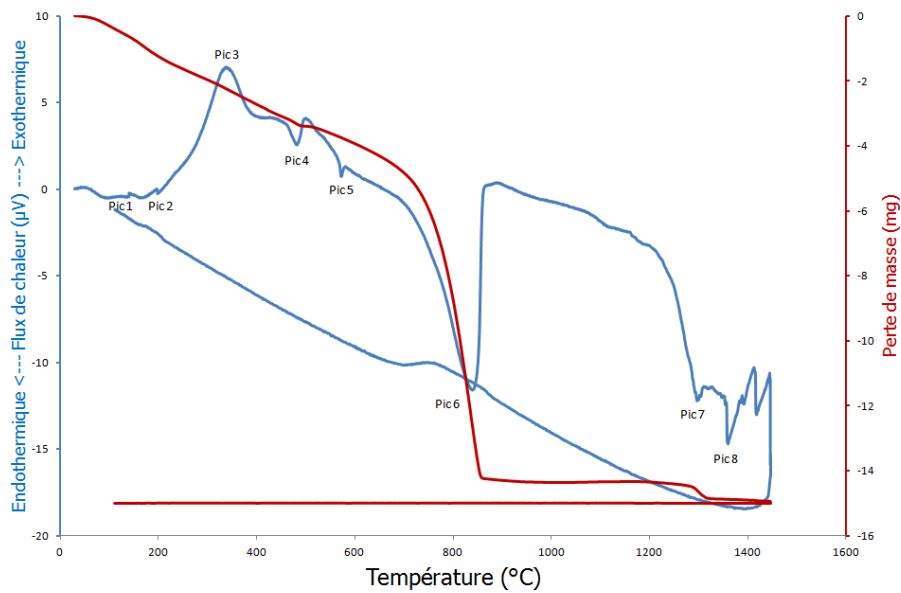


La présence du quartz est mise en évidence sur les diffractogrammes de BRN (Figure I-10). Le point quartz correspondant à la transformation du quartz  $\alpha$  en quartz  $\beta$  est observable sur les courbes ATD à 573°C.

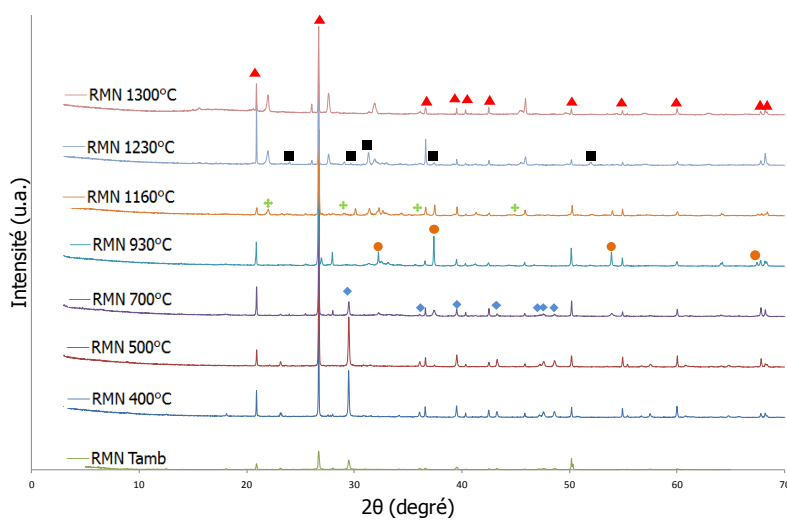
La décarbonatation (Équation 6) est représentée par un pic endothermique à 850°C accompagné d'une perte de masse de 9.5%. La présence de calcite à 700°C laisse place à la chaux vive à 930°C (Figure I-10). Un artéfact, dû au blanc, est observable entre 1100°C et 1200°C sur tous les thermogrammes.

Le pic 7 ainsi que les diffractogrammes à 1230°C et 1300°C permettent de supposer que la réaction qui s'opère à 1300°C serait la décomposition de l'akermanite (Équation 12) en wollastonite et monticellite. Ces minéraux sont les traceurs spécifiques d'un laitier de hauts fourneaux, matière première qui peut être utilisée dans les bétons. Le pic 8 correspondrait à une transformation cristallographique, cependant des analyses supplémentaires restent nécessaires afin de valider cette conjecture.

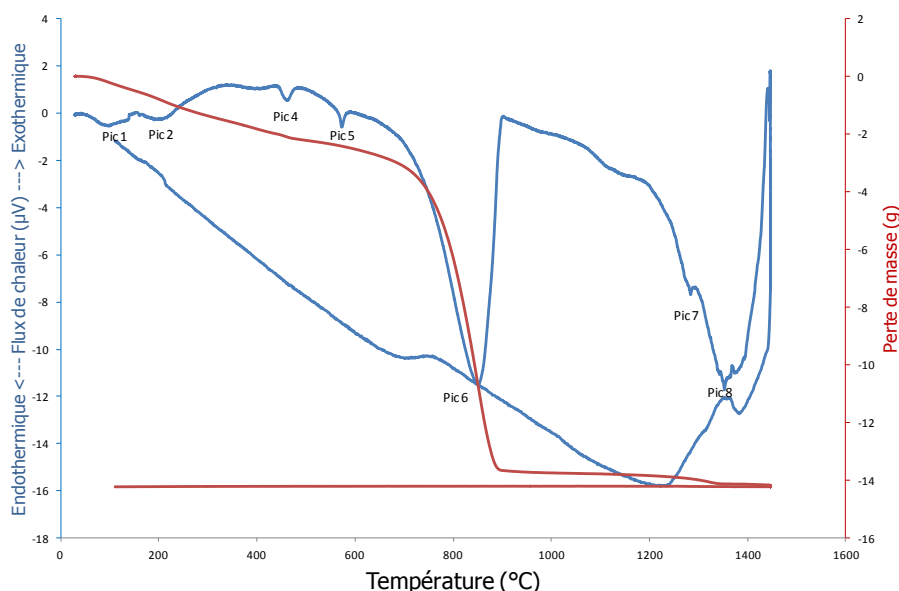




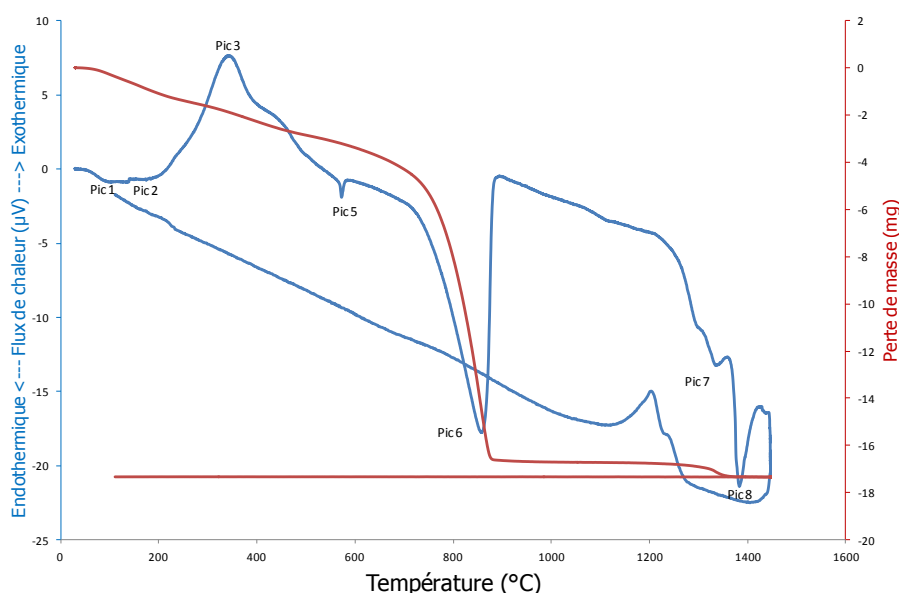
**Figure I-20 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de l'échantillon BRN



**Figure I-21 :** Diffractogrammes du recyclat BRN à différentes températures (Fiches JCPDS : ▼ Quartz 00-046-1045, ■ Melilite 04-014-4684, ◆ Cristobalite 04-007-2134, ● Chaux vive 00-037-1497, ◆ Calcite 00-005-0586)



**Figure I-22 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de l'échantillon BRA



**Figure I-23 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de l'échantillon BRP

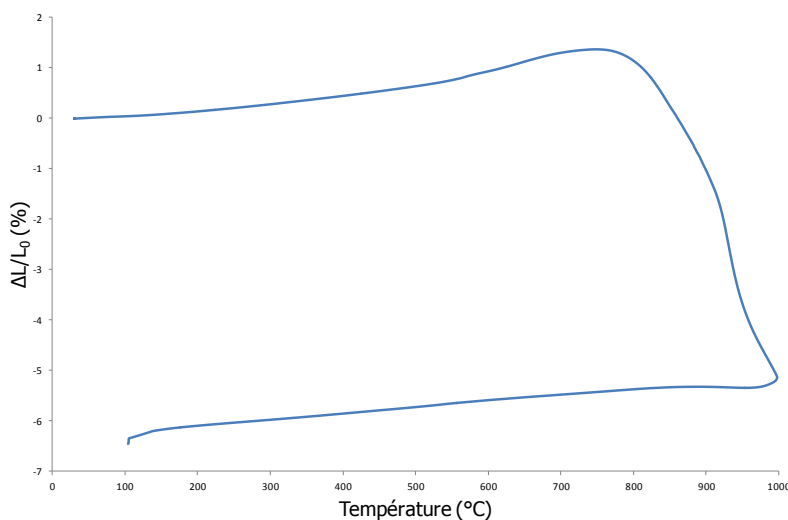
Les réactions qui se produisent au sein des différents granulats, au cours de la montée en température, sont vraisemblablement similaires d'un granulat à l'autre. On distingue néanmoins l'absence de pic exothermique sur le thermogramme de BRA signalant ainsi l'absence d'anhydrite. Une analyse ATD-ATG sur une plage de température plus petite avec une montée en température plus lente permettrait d'observer plus attentivement les réactions entre 100 et 250°C et éventuellement, d'observer la présence d'ettringite, de monocarboaluminate de calcium hydraté ou encore d'aluminate de calcium hydraté.

Des analyses thermiques sur une fraction fine et une fraction grossière ont également été réalisées. Pour les trois granulats, les différences entre fractions par rapport au granulat dans sa globalité restent minimales (cf. annexe 2).

### I-3-3 Analyse dilatométrique d'un cru cimentier

Des mesures dilatométriques ont été réalisées à partir d'un cru « non substitué » n'ayant subi aucun traitement thermique préalable (Figure I-24). Lors de la montée en température, une augmentation en volume avoisinant 1,1% à une température de 760°C a été identifiée. Dans un second temps, un retrait de 6,2% entre 760 et 1000°C, vraisemblablement dû à la décarbonatation, est perceptible.

Suites aux attaques sur les supports d'alumine à 1450°C, observables sur des tests préalablement réalisés, les expérimentations dilatométriques ont été conduites jusqu'à 1000°C, afin d'éviter toute pollution et détérioration du dilatomètre. D'après les études menées sur les phases liquides du clinker, l'échantillon devrait commencer à fondre à une température de 1338°C. Si la matière première contient des impuretés, la température d'apparition de la phase liquide peut être abaissée.



**Figure I-24 :** Courbe dilatométrique du cru



## I-4 Conclusion de la partie I

---

L'objectif de cette étude, partie intégrante du Projet National RECYBETON, portait sur la caractérisation des 3 granulats recyclés afin qu'ils puissent être utilisés comme matière première pour préparer un clinker ou pour être utilisés comme ajout dans le ciment (et donc de subir une hydratation). Des analyses physiques, morphologiques et thermiques ont été effectuées sur chaque fraction granulométrique. Une forte rugosité et porosité a été mise en avant à partir d'analyse BET et par microscopie. Cette morphologie peut être la cause d'une consommation importante d'eau lors de l'hydratation de ces ciments qui contiendraient des granulats recyclés. Pour l'utilisation dans le cru, cette forte porosité apparaît comme un avantage favorisant les transferts thermiques au sein du matériau. En second lieu, la présence de plâtre dans ces matériaux de déconstruction a été révélée par les analyses thermiques. La confirmation ou l'infirmité de la présence d'aiguilles de chrysotile au sein de BRA et BRN nécessitent des analyses supplémentaires.

Les granulats étant à présent caractérisés, le travail peut être poursuivi selon deux directions : (i) incorporer des recyclats dans un cru de cimenterie pour fabriquer un clinker et ensuite tester l'hydraulicité du ciment qui en résulte ; (ii) mélanger ces recyclats avec du ciment et déterminer quelle est la quantité maximale qui peut être ajoutée sans trop perturber la prise du ciment. C'est l'objet de la partie 2.

Difficilement concevable économiquement, il y a quelques années, la réutilisation des matériaux issus de la déconstruction ouvre aujourd'hui de nouvelles perspectives. Les recherches sur le recyclage des matériaux issus de la déconstruction des bétons, comme matière première dans la production de liants hydrauliques, doivent être prolongées afin d'observer leurs effets sur les propriétés cimentières. La synergie des entreprises et des laboratoires qui en découlera permettra la renaissance des déchets de déconstruction.

# Bibliographie de la partie 1

---

[1] M. FRIDRICOVA, J. GEMRICH. Use of recycled concrete constituents as raw material components for producing Portland and belite cement clinker. Cement International, May 2006, 4, 5, p.110-116

[2] TERRIER P. Abaques de composition. Paris : Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, 1959

[3] TAYLOR H.F. Cement Chemistry. 2<sup>e</sup> éd. London : Academic press limited, 1990, 445 p.

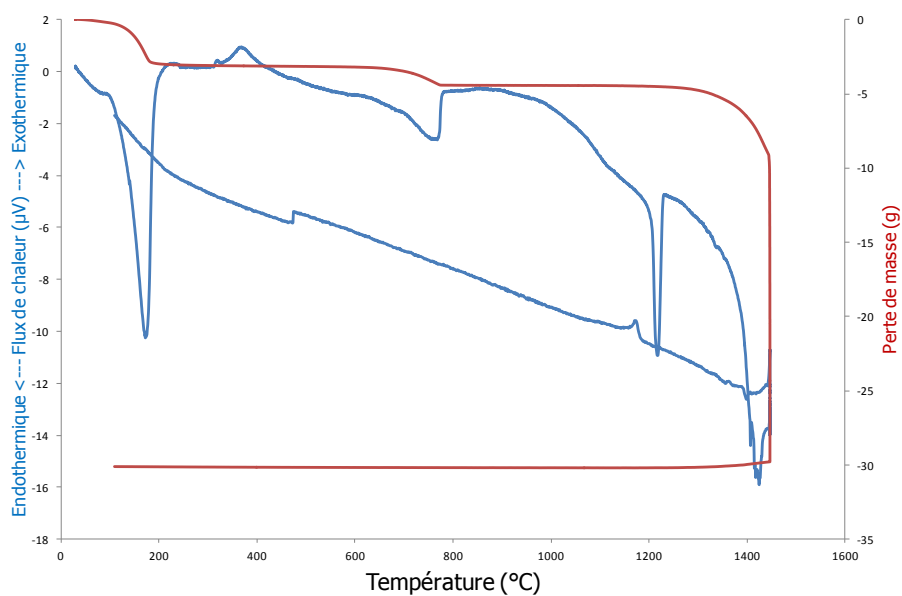
[4] E. FUNDAL. Burnability of cement raw meal with matrix correction. World cement research and development, April 1996, p. 63-68

[5] S.O. WEDSON. Réactivité et aptitude à la cuisson du cru et son influence sur la spécification des réfractaires pour zones de cuisson et de transition des fours rotatifs à ciment. Ciments, bétons, plâtres, chaux, Réfractaires. March 1992, n°796, p.169-176

[6] L. IZORET, Composition d'un cru de cimenterie, ATILH, 2013

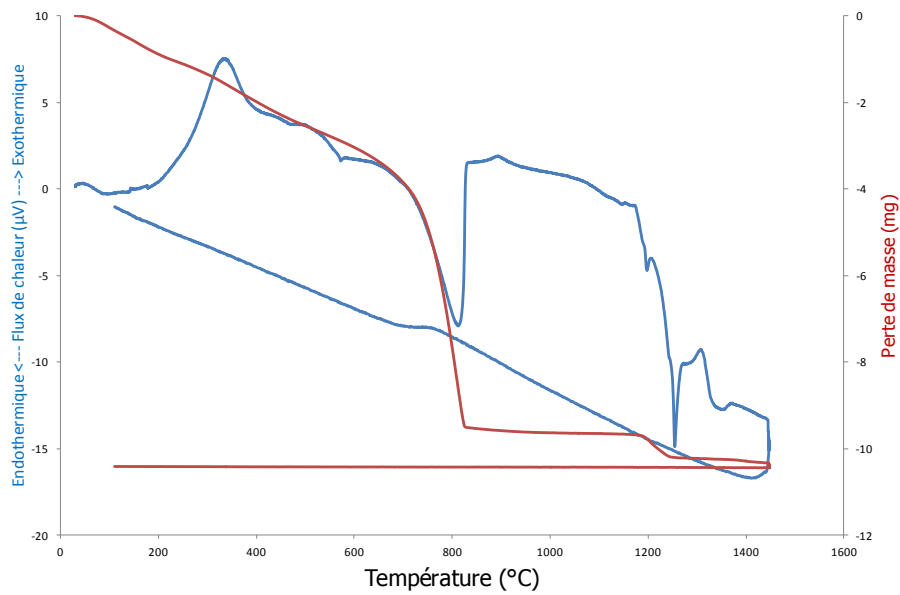
# I-6 Annexes de la partie 1

## I-6-1 Annexe 1 : ATD – ATG du plâtre

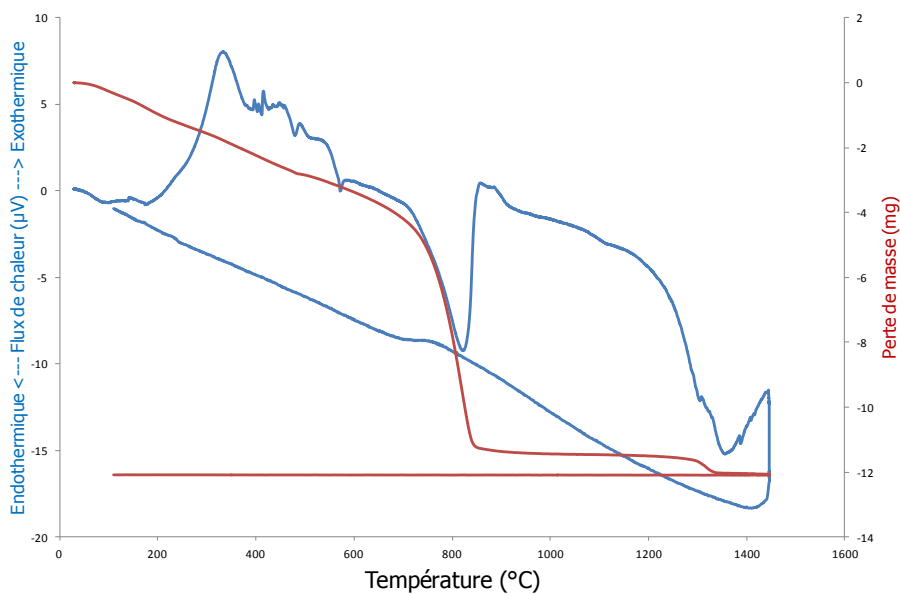


**Figure I-25 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse du plâtre

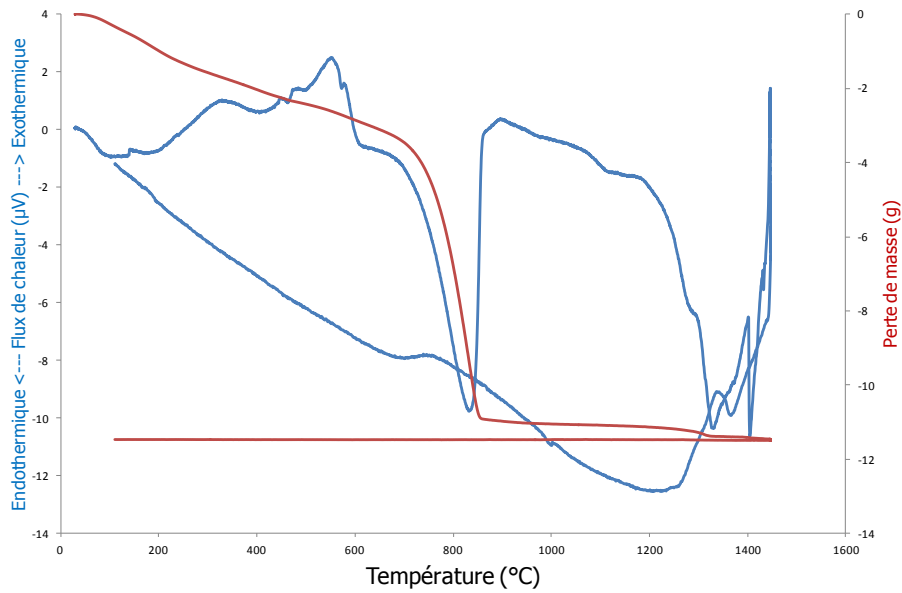
## I-6-2 Annexe 2 : ATD – ATG des fractions fines et grossières



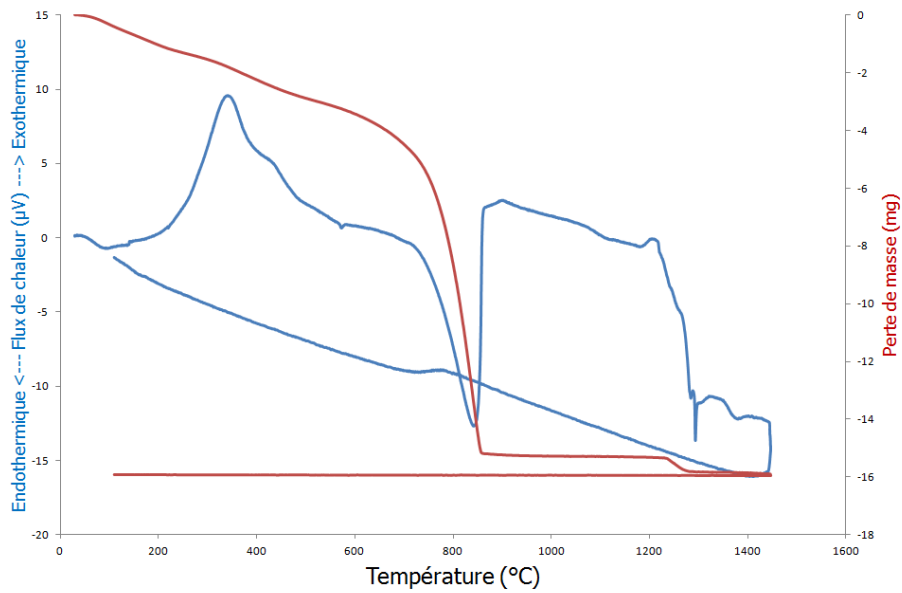
**Figure I-26 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de la fraction granulométrique BRN <40µm



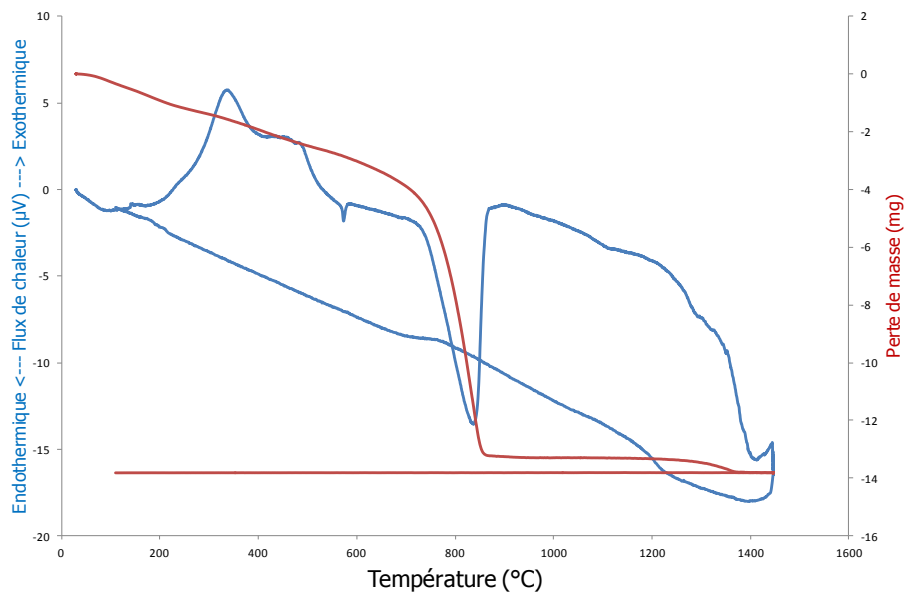
**Figure I-27 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de la fraction granulométrique BRN 315-630µm



**Figure I-28 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de la fraction granulométrique BRA 315-630 $\mu\text{m}$



**Figure I-29 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de la fraction granulométrique BRA <40 $\mu\text{m}$



**Figure I-30 :** Représentation graphique de l'évolution durant la cuisson (chauffage et refroidissement) du flux de chaleur et de la perte de masse de la fraction granulométrique BRA 315-630µm

### I-6-3 Annexe 3 : caractérisation de la surface spécifique par la méthode Blaine

Mesurées réalisées chez Lafarge, centre de Viviers.

Echantillon	Coupure granulométrique	SSB ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ou $\times 10^{-4} \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
<b>MRP</b>	< 40 $\mu\text{m}$	3180
	40 $\mu\text{m}$	1500
	80 $\mu\text{m}$	880
	125 $\mu\text{m}$	1310
	160 $\mu\text{m}$	800
	250 $\mu\text{m}$	980
	315 $\mu\text{m}$	1030
	630 $\mu\text{m}$	960
	1250 $\mu\text{m}$	1130
	<b>MRN</b>	< 40 $\mu\text{m}$
40 $\mu\text{m}$		2290
80 $\mu\text{m}$		1390
125 $\mu\text{m}$		800
160 $\mu\text{m}$		960
250 $\mu\text{m}$		960
<b>MRA</b>	< 40 $\mu\text{m}$	7240
	40 $\mu\text{m}$	2000
	125 $\mu\text{m}$	1230
<b>MRV</b>	< 40 $\mu\text{m}$	14500
	40 $\mu\text{m}$	8160
	80 $\mu\text{m}$	3530
	160 $\mu\text{m}$	870
	250 $\mu\text{m}$	850
	315 $\mu\text{m}$	720

# II-1 Introduction

---

## II-1-1 Le programme RECYBETON

Le bâtiment est l'un des premiers secteurs d'activité économique dans le monde et le béton est le deuxième matériau le plus consommé après l'eau. En France, il a été constaté que sur un total d'environ 300 millions de tonnes de déchets de chantier produits par an, seule une toute petite partie du béton qu'on y trouve est recyclée, principalement pour des travaux routiers.

De plus en plus sensibles à la préservation de l'environnement, c'est dans le but de changer cette tendance au niveau national que les professionnels de la construction ont lancé le programme RECYBÉTON en janvier 2011. Ce projet de Recherche et Développement, géré par l'IREX (Institut pour la Recherche appliquée et l'Expérimentation en génie civil), a pour principal objectif le recyclage ou la réutilisation des matériaux issus du béton de déconstruction, appelés « recyclats » ou « granulats recyclés », et regroupe actuellement de nombreux partenaires industriels et académiques dont le GEMH (Groupe d'Études des matériaux Hétérogènes) à Limoges.

## II-1-2 Objectif du projet de fin d'études

C'est donc dans le cadre du programme RECYBÉTON que ce projet, proposé par Mme Agnès Smith, s'inscrit.

Classiquement, le béton est un terme générique désignant un matériau de construction composite fabriqué à partir de granulats naturels ou artificiels (cailloux, grains de sable...) agglomérés par un liant hydraulique, généralement le ciment. Ce dernier est lui-même élaboré à partir d'un mélange de calcaire et d'argile, progressivement porté à une température élevée de l'ordre de 1450 °C pour obtenir un clinker, qui est ensuite brusquement refroidi et broyé avec des constituants secondaires tels que le gypse, le laitier, les cendres volantes, les pouzzolanes ou autres matières premières. Il s'agit donc d'une poudre minérale qui forme en présence d'eau une pâte, faisant prise et durcissant peu à peu.

Actuellement, trois voies sont étudiées en parallèle par les partenaires du programme RECYBÉTON pour pouvoir utiliser des recyclats de matériaux de déconstruction dans le processus de fabrication des bétons (annexe 1) : (i) le mélange avec les matières premières qui servent à la fabrication du clinker, (ii) l'incorporation au ciment pour la confection de la phase liante qui permet la prise du béton ou (iii) l'incorporation directe dans le béton.



Ce projet de fin d'études et de master recherche se concentre sur cette deuxième perspective puisqu'il est envisagé de mélanger directement les recyclats aux compositions cimentaires, juste avant leur hydratation. Cependant, l'impact de l'ajout de ces granulats recyclés sur la prise du ciment n'étant pas connu à ce jour, se pose la problématique suivante :

***comment caractériser la réactivité des « granulats recyclés » ou « recyclats » à introduire dans la composition de ciments destinés à la fabrication du béton ?***

Ainsi, avant de pouvoir envisager leur utilisation en tant que matière première, l'objectif principal est de pouvoir caractériser le comportement des recyclats en présence d'eau, mais également en mélange avec du ciment, en examinant notamment leur influence sur le phénomène d'hydratation.

Le rapport est organisé de la façon suivante : la première partie décrit de façon schématique les ciments, leur hydratation et deux méthodes de son suivi. Le document se poursuit par la description des méthodes de caractérisation des matières premières, d'une part, et des protocoles mis en œuvre pour doser les ions qui passent en solution lorsqu'une matière de type cimentaire est mise en contact avec de l'eau, d'autre part. La fiabilité de chaque méthode est examinée. Pour terminer, le rapport présente les résultats de mesures de conductivité électrique d'eaux qui ont été au contact des granulats recyclés, seuls ou en mélange avec du ciment, ainsi que les résultats de dosages d'ions contenus dans les eaux résiduelles à l'issue de chaque essai.

# II-2 Etat de l'art

---

## II-2-1 Hydratation des ciments

Comme le ciment est un liant hydraulique, c'est une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et de processus d'hydratation initiés dès le contact entre les deux phases. Après durcissement, elle conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau.

### II-2-1-1 Composition chimique et minéralogique

La composition chimique du ciment repose sur quatre oxydes principaux : la chaux CaO (désignée C en notation cimentaire), la silice SiO<sub>2</sub> (S), l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) et l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F).

Le ciment Portland classique comporte les phases minéralogiques suivantes : 40 à 75 % en masse de silicate tricalcique 3CaO.SiO<sub>2</sub> (**C<sub>3</sub>S** appelé l'alite), 6 à 30 % en masse de silicate bicalcique 2CaO.SiO<sub>2</sub> (**C<sub>2</sub>S** appelé la belite), 0,1 à 12 % en masse d'aluminate tricalcique 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**C<sub>3</sub>A** appelé la celite) et 2 à 16 % en masse d'alumino-ferrite tétracalcique 4CaO.AlO<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**C<sub>4</sub>AF**).

Ces constituants présentent alors une ou plusieurs propriétés qui peuvent influencer le processus d'hydratation :

- des propriétés **hydrauliques** lorsqu'ils forment par réaction avec l'eau des composés hydratés stables et très peu solubles dans l'eau
- des propriétés **pouzzolaniques** lorsqu'ils ont la faculté de former à température ordinaire, en présence d'eau et par combinaison avec la chaux, des composés hydratés stables
- des propriétés **physiques** qui améliorent certaines qualités du ciment telles que la maniabilité ou la compacité.

### II-2-1-2 Mécanismes

Des mécanismes de l'hydratation ont été proposés dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par deux pionniers, Le Chatelier (1887) et Michaëlis (1893) [1], et ont été étudiés plus récemment [2][3][4]. **Les réactions qui se produisent dès le début du gâchage et qui se poursuivent dans le temps, sont cependant très complexes.** Trois étapes relatives à la prise du ciment sont notamment retenues :

- la **dissolution** des constituants du ciment,
- la formation de **solutions sursaturées** par rapport aux différents hydrates,

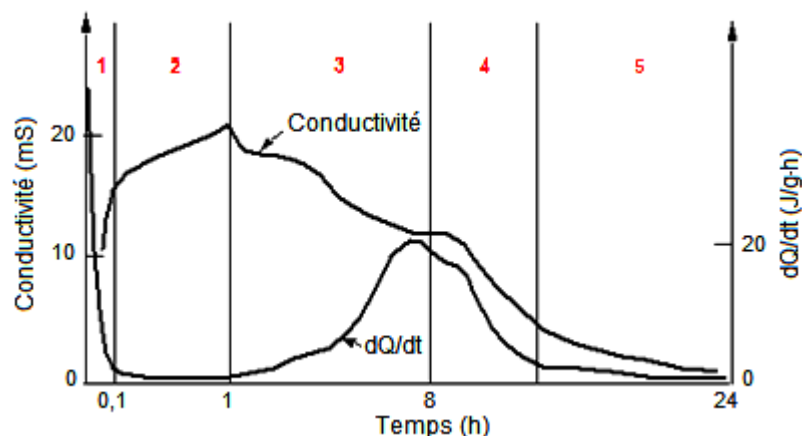
- et la **précipitation** et la **crystallisation** de ces hydrates dans les vides intergranulaires.

Des **études** ont été faites sur l'hydratation des constituants pris séparément. Même si leur réactivité diffère lorsqu'ils sont en mélange, elles donnent néanmoins de bonnes indications. Nous allons présenter l'hydratation de quelques phases.

### 1) Hydratation des silicates

Au contact de l'eau, les grains des phases anhydres  $C_3S$  et  $C_2S$  se dissolvent en partie sous forme **d'ions**  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$  et  $H_2SiO_4^{2-}$  qui interagissent entre eux pour donner schématiquement deux types de phases hydratées : des silicates monocalcique hydratés, notés **CSH** et dans lesquels le rapport molaire  $CaO/SiO_2$  est variable, et de la chaux libre hydratée  $Ca(OH)_2$  ou **CH**, dite portlandite. Ces hydrates forment alors un gel microcristallin à l'origine du phénomène de prise. En se fixant entre eux et aux constituants anhydres encore présents dans la pâte de ciment, ils confèrent au matériau sa résistance pour qu'il devienne dur. Dans le cas du  $C_2S$ , la cinétique d'hydratation est plus lente (1 mois comparé à une semaine pour le  $C_3S$ ) et la quantité de portlandite formée est plus faible.

La progression de la réaction d'hydratation des silicates peut être suivie par des mesures de calorimétrie, d'une part, et de conductivité électrique de l'eau de gâchage, d'autre part (Figure II-1). Comme on peut le voir sur cette figure,  cinq périodes distinctes peuvent être identifiées.



**Figure II-1** : évolution du dégagement de chaleur et de la conductivité électrique en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de  $C_3S$  [5]

**1 Hydratation des surfaces des poudres** (région **1**, Figure II-1) : il s'agit d'un phénomène exothermique qui dure quelques secondes. La conductivité de la solution augmente brusquement du fait du passage instantané d'espèces en solution.

**2 Phase dormante** (région **2**, Figure II-1) : la pâte de ciment+eau reste en apparence inchangée pendant un certain temps, de quelques minutes à plusieurs heures selon la nature du ciment et la température. En fait, dès le début du malaxage, les premières réactions se produisent mais sont ralenties par la présence du gypse, constituant secondaire régulateur de prise.

**3 et 4 Début et fin de prise** (régions **3** et **4**, Figure II-1) : la conductivité électrique atteint son maximum pour diminuer ensuite de façon progressive et le flux de chaleur quant à lui commence à augmenter (région **3**). Ces deux phénomènes correspondent au début du durcissement de la pâte. La fin de prise (région **4**) correspond au moment où la pâte cesse d'être déformable et se transforme en un matériau rigide. A ce moment là, le flux de chaleur diminue.

**5 Durcissement** (région **5**, Figure II-1) : il est considéré comme la période qui suit la prise et pendant laquelle l'hydratation du ciment se poursuit. La résistance mécanique continue de croître très longtemps. La résistance mécanique à 28 jours est la valeur conventionnelle.

## 2) Hydratation des aluminates

Le composé  $C_3A$  donne pour sa part, par hydratation, de l'aluminate monocalcique hydraté et de la chaux libre hydratée CH. Son hydratation est beaucoup plus rapide que celle des  $C_2S$  et  $C_3S$ , conduisant à la « fausse prise » qui est redoutée par les cimentiers car le matériau semble durci mais n'a aucune tenue mécanique. Pour éviter ce phénomène, des sulfates sont ajoutés pour que le  $C_3A$  soit piégé sous la forme d'**aiguilles d'ettringite**, qui est un sulfo-aluminate de calcium hydraté. Sans entrer dans le détail des mécanismes réactionnels, nous retiendrons à ce stade que la **teneur en sulfates est un paramètre important** pour les cimentiers car son contrôle permet d'éviter la fausse prise d'un ciment. Nous verrons dans la suite du rapport comment nous suivons cette teneur.

## 3) Hydratation de l'alumino-ferrite de calcium

Enfin, le  $C_4AF$  s'hydrate suivant des mécanismes comparables à ceux du  $C_3A$ , de façon rapide également (moins d'une journée). Il ne joue pas de rôle majeur dans le durcissement du ciment mais la présence de fer est indispensable pour pouvoir abaisser la température de fusion du clinker.

### II-2-1-3 Méthodes de suivi du phénomène d'hydratation

Il existe différentes méthodes du suivi du phénomène d'hydratation des ciments selon le milieu de travail : dilué ou concentré.

Dans le cas d'un milieu concentré, où typiquement le rapport massique eau sur ciment est compris entre 0,3 et 0,5, la calorimétrie isotherme (Figure II-1) permet de suivre le phénomène. Il est également possible de connaître la nature des produits d'hydratation par analyse thermique ou par diffraction des rayons X sur des éprouvettes qui ont différents âges et dont l' [5] [6] [7].

Il existe aussi d'autres approches qui peuvent être utilisées comme indicateurs du degré d'hydratation telles que le calcul du retrait chimique ou du taux de portlandite [5]. D'autres méthodes donnent encore des renseignements sur les caractéristiques principales mesurées par les cimentiers : début et fin de prise déterminés par l'essai de l'aiguille de Vicat par exemple [8].

**Si nous souhaitons caractériser l'eau d'hydratation, il est préférable de travailler sur des suspensions diluées** tout en ne s'éloignant pas trop des conditions des milieux concentrés [6] [9]. **Dans notre travail, nous avons donc choisi un rapport massique eau (E) sur matière solide (S), E/S égal à 4** et avons **caractérisé les mélanges par des mesures de conductivité électrique** au cours du temps, suivies, en fin d'essais, du **dosage des ions relargués en solution.**

### 1) Qualification de la réactivité des recyclats par conductivité électrique

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement, donc à permettre le passage d'un courant électrique.

Elle se mesure typiquement grâce à une cellule constituée de deux électrodes parallèles immergées, de surface S, distantes d'une longueur l et reliées à un conductimètre. La conductance est alors exprimée d'après la relation suivante :

$$G = \sigma \cdot S / l \quad (\text{Éq. 1})$$

où G est la conductance en S,  $\sigma$  la conductivité en S/cm, S la surface en  $\text{cm}^2$  et l la longueur en cm.

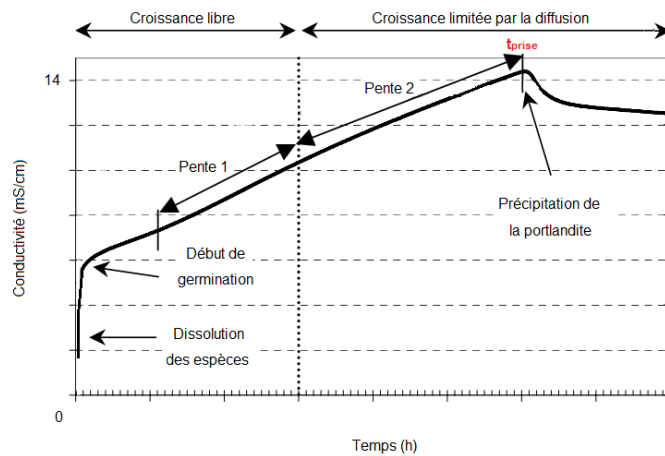
Dans le cadre des applications cimentaires, de nombreux auteurs [9] [10] [11] [12] ont adapté ce système d'électrodes pour permettre de maintenir la suspension sous agitation continue et à une température précise grâce à un bain thermostaté.

Lors de l'hydratation du ciment en milieu dilué, les concentrations ioniques évoluent et entraînent ainsi une variation de la conductivité électrique, alors directement proportionnelle à la concentration, la nature des ions présents et la température selon la relation :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot z_i \cdot C_i \quad (\text{Éq. 2})$$

où  $\sigma$ , la conductivité électrique totale en S/cm, est égale à la somme des conductivités de chaque espèce  $i$ , à savoir la somme des produits des mobilité  $\lambda_i$  données généralement à 25 °C, charge  $z_i$  et concentration  $C_i$  de chaque espèce présente en solution.

Une courbe typiquement obtenue par cette méthode est présentée en Figure II-2.



**Figure II-2** : identification des étapes de l'hydratation d'un ciment ( $E/S = 4$ ) sur une courbe type de conductivité électrique en fonction du temps [6]

L'évolution de la conductivité d'une suspension de ciment peut alors être décomposée en différentes étapes : tout d'abord, on observe une augmentation instantanée de la conductivité qui correspond à l'étape de **dissolution** des constituants du ciment. La seconde étape intervient lorsque la courbe de conductivité s'incurve. Elle représente la **germination** des premiers hydrates silico-calciques CSH et de l'ettringite. Les CSH vont apparaître de manière ponctuelle à la surface des grains. A partir de ce moment, la conductivité augmente très lentement puis s'accélère. Ce phénomène est dû à la **croissance** libre des hydrates qui n'est limitée que par le nombre de germes ayant précipité. Lorsque la totalité de la surface des grains est recouverte, la cinétique d'hydratation est régie par la **diffusion** des espèces à travers la couche d'hydrates. Lorsque la **sursaturation** par rapport à la portlandite est atteinte, cette dernière **précipite** et la conductivité chute. Une compétition entre la dissolution des grains anhydres et la précipitation des hydrates entraîne une diminution progressive de la conductivité.

Différents paramètres peuvent être étudiés à partir de ce type de cette courbe :

- la vitesse de croissance des hydrates. Elle est représentée par la valeur de la pente dans la partie linéaire de la courbe. Les pentes 1 et 2 représentent respectivement la croissance libre des hydrates et la croissance limitée par la diffusion des espèces à travers la couche d'hydrates.

- le **temps** nécessaire pour atteindre la précipitation de la portlandite. Il correspond au maximum de la courbe conductimétrique, c'est le **début de la prise**. C'est ce **temps caractéristique que nous allons suivre dans ce projet en fonction des mélanges testés**.

## 2) Le dosage des ions dans les eaux cimentaires

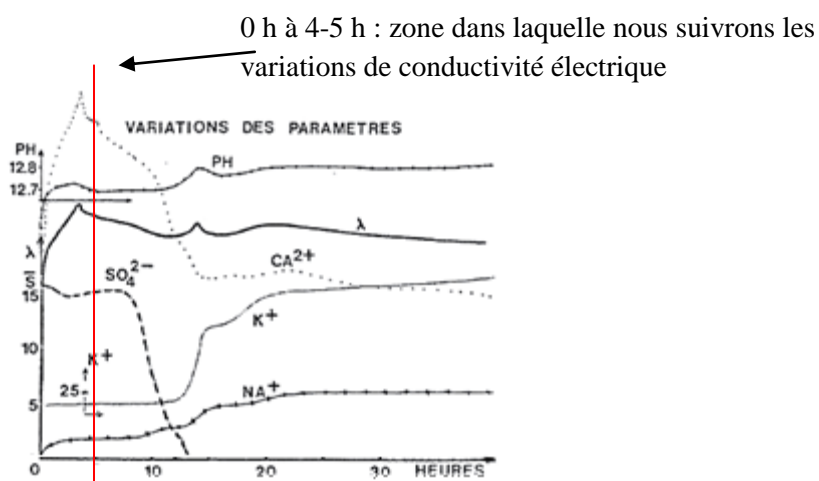
La relation Éq. 2 confirme qu'il serait intéressant, après les essais de conductimétrie, de déterminer les concentrations en ions relargués au cours de l'hydratation par les échantillons de recyclats et de ciment, avant qu'ils ne commencent à prendre. Pour cela, plusieurs choix de dosages sont envisageables selon la nature de l'espèce chimique à doser.

Il est possible, d'une part, d'effectuer des dosages **par étalonnage** où il y a mise en jeu d'une propriété physique de l'espèce à doser, telle que l'absorbance d'une solution dans le domaine du visible ou la conductance par exemple.

D'autre part, il existe les dosages **par titrage direct ou indirect** où des réactions acido-basiques, rédox, de complexation ou de formation d'un précipité sont mises en jeu.

Dans le cas du dosage des eaux cimentaires résiduelles, des techniques de dosage existent. Certains résultats ont été publiés, soit sur des suspensions très diluées ( $E/S = 100$  à  $1000$ ) [3] [13], soit sur des eaux extraites de pâtes de ciment ( $E/S = 0,35$ ) [14]. Dans ce deuxième cas, les quantités de liquide sont très petites et le dosage délicat.

Par exemple, la Figure II-3 donne une idée sur la nature des ions largués dans les eaux cimentaires au cours de l'hydratation. Pour nous, **ce sont les évolutions des premières 4-5h qui nous concernent**.



**Figure II-3 :** évolution en fonction du temps des concentrations ioniques, du pH et de la conductivité électrique de la solution interstitielle d'un béton extraite par compression d'éprouvettes de pâte de ciment [14]

On voit notamment que lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, certaines concentrations augmentent rapidement (calcium, sulfate et hydroxydes notamment), ce qui est la conséquence d'une dissolution rapide de certains composés. Les ions passent en solution, ce qui forme une solution dite « interstitielle », c'est-à-dire située entre les grains de phase solide. Ces ions se combinent ensuite les uns aux autres pour former les hydrates et donc, le squelette rigide du matériau. Le développement des hydrates entraîne alors une modification de la composition de la solution interstitielle.

Nous notons que les teneurs en alcalins  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont inférieures à celles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  durant la période d'intérêt pour cette étude (0 h jusqu'à 4 – 5 h). C'est aussi la présence d'ions  $\text{OH}^-$  qui contrôle le pH, habituellement basique, du béton.

## **II-2-2 Caractérisation de la réactivité des recyclats**

Comme il a été annoncé en introduction, les matériaux de déconstruction sont très peu utilisés dans la fabrication des ciments, et du béton en général. On parle de ciments composés ou artificiels lorsqu'ils sont mélangés à certains ajouts tels que le laitier, les cendres volantes. Ces derniers ont alors pour but de créer une cohésion croissante au sein du mélange, se traduisant par l'obtention de matériaux plus durs et à performances mécaniques élevées pour des applications spécifiques. Des articles ont été publiés sur les méthodes de transformation de ces produits et sur les conséquences de la variation de certains paramètres tels que les proportions de constituant secondaire ajouté, le mode de broyage ou le rapport eau/solide, E/S, sur les propriétés du ciment [9] [12] [15].

Bien que la valorisation de recyclats soit une problématique générale au niveau de l'Europe, aucune étude similaire à ce qui a été fait par exemple sur l'incorporation de laitiers ou de cendres volantes ou même de bois dans des pâtes de ciment [6] n'existe dans le cas des recyclats. Seuls des questions de standardisation des processus de traitement ont été abordées [16].

Aussi, **notre travail va consister, à partir de quelques recyclats, à étudier leur réactivité en présence d'eau et en mélange avec du ciment.**



## II-3 Matériaux et méthodes employés

---

### II-3-1 Matières premières

#### II-3-1-1 Un ciment de type Portland

En fonction de la nature des constituants utilisés et de leur dosage, il existe une grande variété de types de ciments dont cinq principaux, subdivisés en 27 produits courants selon une notation particulière. En effet, les ciments courants doivent être identifiés au moins par les lettres CEM, suivies du type, en chiffres romains, et d'un nombre, indiquant la classe de résistance en compression du ciment en question. Enfin, les lettres N ou R qualifient la résistance à court terme.

Le ciment fourni au GEMH est intitulé : **CEM II/A-L 42,5 N** et provient de Rochefort. Selon la Norme NF EN 197-1, il s'agit d'un ciment Portland composé (CEM II) au calcaire (L) avec 80 à 94 % en masse de clinker (A), 6 à 20 % en masse de calcaire (L) et 0 à 5 % de constituants secondaires (comme tous les ciments). 42,5 N correspond à sa classe de résistance mécanique en compression mesurée à 28 jours conformément à norme NF EN 196-1.

De façon générale, les CEM II sont bien adaptés pour les travaux massifs exigeant une élévation de température modérée. Les CEM II 42,5 N conviennent en particulier aux travaux de toute nature en béton armé, fondations ou travaux souterrains en milieux non agressifs, dallages, sols industriels, maçonneries etc... Ce ciment convient donc au projet et sera noté par la suite de manière simplifiée : « **CEM II** ».

Dès sa réception, il a été mis à l'étuve à 110 °C pendant ½ journée pour bien désorber toute l'eau qui serait en surface de la poudre puis a été stocké dans de multiples films plastiques pour éviter son éventement trop rapide dans le temps.

#### I-3-1-2 Des recyclats de différentes régions de France

##### 1) Provenance des recyclats

Plusieurs sociétés françaises de traitement des déchets de chantier ont contribué à nous fournir des granulats recyclés à comparer dont voici les notations :

**BRN** = Béton Recyclat du Nord

**BRP** = Béton Recyclat de Paris

**BRA** = Béton Recyclat d'Alsace

**BRV** = Béton Recyclat de Valence

## 2) Préparation des poudres de granulats recyclés

Avant toute opération de tamisage ou broyage, les granulats ont été mis une journée à l'étuve à 110 °C afin de bien les sécher.

Ensuite, différentes fractions granulométriques ont été préparées. Le tamisage a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse Controlab (40 min, en mode discontinu de temps de fonctionnement 10 s et à 70 vibrations/min) et terminé au pinceau. Les fractions collectées sont : 250, 160, 125 et 80 µm, valeurs des refus au tamis.

Par ailleurs, les recyclats ont été broyés dans un broyeur planétaire Pulverisette 4, à 140 tours/min pendant 1h dans des jarres en résine, de capacité 300 mL, contenant 13 billes en acier de 2 cm de diamètre et 9 billes en acier de 1 cm de diamètre. Le produit broyé a été tamisé au pinceau et la fraction inférieure à 125 µm collectée pour pouvoir être mélangée au ciment CEM II.

Enfin, toutes les fractions broyées et/ou tamisées ont été stockées dans des récipients fermés afin d'éviter le contact avec l'air et une réadsorption trop rapide d'eau sur les surfaces.

Ces recyclats, soit simplement tamisés, soit broyés puis tamisés sont notés : « **BRP, N, A ou V suivi de la valeur de leur granulométrie : 250 µm, 160 µm, 125 µm, 80 µm ou < 125 µm** ».

## 3) Préparation de mélanges ciment/recyclats broyés

Après les opérations précédentes, des mélanges composés de ciment CEM II avec 30% en masse par rapport à la masse solide totale de recyclats broyés et tamisés ont été réalisés, sachant que 30% est la quantité maximale admissible et fixée par les cimentiers.

D'où les notations suivantes : « **BRP + 30 % CEM II, BRN + 30 % CEM II, BRA + 30 % CEM II et BRV + 30 % CEM II** ».

De plus, préalablement à l'étude de la réactivité des mélanges, les poudres à analyser (recyclats seuls ou mélanges ciment + recyclats ) sont laissées 1h dans une enceinte climatique SECASI à 25 °C et 50 % de taux d'humidité. Ces réglages sont importants puisqu'ils permettent de standardiser les matières premières en les exposant à la même température et la même humidité pendant une même durée.

### II-3-2 Méthodes de caractérisation

#### II-3-2-1 Caractérisation des matières premières

Le ciment est caractérisé par un certain nombre de critères mesurés de façon conventionnelle, soit sur la poudre, soit sur la pâte, soit sur le mortier. Dans notre cas, il est

intéressant de connaître les caractéristiques des poudres à disposition, que ce soit le ciment CEM II, les granulats recyclés ou les mélanges des deux. Pour cela, deux tests sont adaptés :

### 1) Masse volumique absolue au pycnomètre à hélium Accupyc 1330

Elle représente la masse de la poudre par unité de volume, porosité fermée exclue.

Sa mesure est généralement effectuée avec un pycnomètre à gaz. Le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon tout en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. Les valeurs des pressions mesurées sont proportionnelles aux volumes utilisés selon la loi de Mariotte :

$$V_{\text{échantillon}} = V_{\text{enceinte de mesure}} - V_{\text{enceinte de référence}} \left( \frac{P_{\text{gaz dans l'enceinte de référence}}}{P_{\text{gaz dans l'enceinte de mesure}}} - 1 \right) \quad (\text{Éq. 3})$$

Connaissant la masse de l'échantillon, il est alors possible d'obtenir de façon précise sa masse volumique. Le gaz utilisé est généralement de l'hélium en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer de très petites cavités.

### 2) Surface spécifique par la méthode BET au BET Tristar 3020

Elle permet de mesurer la finesse de mouture d'une poudre et se caractérise par le total des aires de tous les grains contenus dans un gramme.

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) qui décrit l'adsorption de molécules sur une surface en fonction de la pression. De plus, compte tenu de la faiblesse des quantités adsorbées par les échantillons étudiés à la température d'ébullition de l'azote, ce gaz est bien adapté pour les aires massiques supérieures ou voisines de 1 m<sup>2</sup>/g.

#### II-3-2-2 Caractérisation des solutions

Comme il l'a été présenté dans l'état de l'art, une **méthode fiable** pour le suivi de l'hydratation des ciments au cours du temps est **la mesure de conductivité électrique**. Parallèlement, pour **mieux connaître la nature des ions responsables du signal mesuré de conductivité électrique**, le **dosage des ions relargués** dans les eaux a été entrepris dans le cas du mélange eau+recyclats et eau+ciment+recyclats. Une **part importante du travail** a été de **mettre au point des protocoles robustes, simples et peu coûteux de dosage d'ions**

**choisis**, en se basant sur des protocoles proposés dans la littérature [17] et en se procurant le cas échéant le matériel adéquat.

### 1) Mesure de conductivité électrique

Un ensemble multiplexeur (Multicad) pour la mesure de la conductivité électrique des liquides, suspensions et milieux pâteux en cours de réaction est utilisé. Cet appareil possède 4 cellules indépendantes de conductivité qui sont thermostatées. **Il est choisi que tous les essais soient réalisés à 25°C(298K).** C'est d'ailleurs la valeur de température pour laquelle il est possible de trouver dans la littérature des valeurs de constantes physiques ou chimiques.

#### Mise en place des expériences :

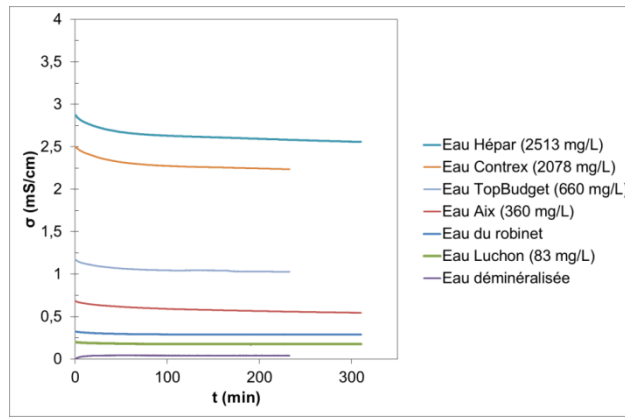
- Avant toute mesure, les cellules doivent être étalonnées une fois par semaine à l'aide d'une solution étalon de KCl de conductivité électrique égale à 1,413 mS/cm à 25 °C. Il est important que les constantes de cellules affichées à l'écran à chaque calibration soient du même ordre de grandeur (entre 0,350 et 0,380 en général) pour chaque cellule ; sinon c'est que le précédent lavage des cellules a mal été fait.

- Ensuite, pour avoir un rapport eau (E) sur matière solide (S) :  $E/S = 4$ , 100 mL d'eau déminéralisée sont mélangés à 25 g de poudre. Ainsi, les électrodes ne sont pas détériorées.

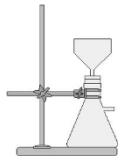
- Pendant que les poudres sont mises dans l'enceinte climatique durant 1h (25 °C, 50 % d'humidité), l'eau déminéralisée est introduite dans les cellules sous agitation également 1h, le bain thermostaté en marche est réglé à 25 °C.

- Dès la sortie de l'enceinte climatique, l'agitation stoppée, les poudres sont introduites dans les cellules puis l'essai est lancé.

- Enfin, c'est l'eau déminéralisée qui a été choisie comme eau de réaction car elle n'interfère pas sur les résultats. En effet, la Figure II-4 montre les valeurs de conductivité au bout de 4h30 d'agitation à 25°C pour différentes eaux. Tandis que l'eau déminéralisée présente une conductivité presque voisine de 0 mS/cm, les conductivités d'eaux minérales sont variables selon leur origine. Cette expérience très simple indique que **la mesure de conductivité est une méthode très sensible et peut être utilisée comme méthode pour qualifier une eau de procédé utilisée dans une cimenterie.**



**Figure II-4 :** conductivité électrique d'eaux plus ou moins chargées (les tests de sensibilité des mesures étant présentés plus tard)



## 2) Filtration des eaux résiduelles

À la fin de chaque expérience de conductivité électrique, les eaux résiduelles sont filtrées sur Büchner avec du papier filtre n° 44 de taille de pores égale à 3  $\mu\text{m}$ .

## 3) Dosage des ions présents dans les eaux récupérées

Après filtration, le but de ces dosages est de déterminer les concentrations en ions dans les eaux ayant été au contact du ciment et/ou des recyclats. Il a été décidé de doser les ions :  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . D'après la littérature [10] [14], ces ions peuvent se trouver dans des eaux cimentaires, les ions calcium et sulfates en quantités parfois importantes. Le paragraphe suivant va présenter les méthodes des dosages de ces différents ions mises au point en se basant notamment sur l'ouvrage de Gaston Charlot [17]. Les valeurs de concentration seront exprimées en valeur massique (mg/L) qui est l'unité employée par les cimentiers.

## II-4 Résultats et analyse

### II-4-1 Mise au point des méthodes de dosage des éléments

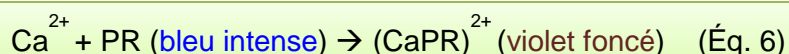
Les principes généraux sont décrits ci-dessous pour chaque élément.

#### II-4-1-1 Dosage du calcium par complexation et titrage colorimétrique

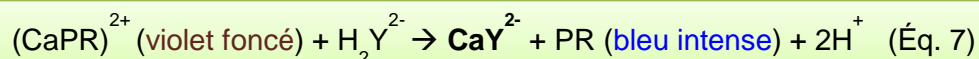
Le sel disodique de l'EDTA (acide éthylènediaminetétracétique), noté  $H_2Y^{2-}$ , donne avec  $Ca^{2+}$  un complexe stable en milieu alcalin :  $CaY^{2-}$  (Éq. 5).



Cependant, d'autres ions peuvent être complexés par l'EDTA. Ainsi, au lieu d'utiliser directement la solution contenant le calcium, nous ajoutons au préalable le réactif de Patton et Rieder, noté PR, qui forme en milieu basique un complexe coloré avec le calcium selon la réaction :



Ce complexe coloré est ensuite dosé par l'EDTA selon la réaction :



Si nous appelons  $V_0$  (L) le volume de la solution à doser,  $C_{EDTA}$  (mol/L) et  $V_{EDTA}$  (mL) la concentration et le volume d'EDTA, et  $M_{Ca^{2+}}$  (g/mol) la masse molaire du calcium, alors la concentration massique en calcium  $C_{Ca^{2+}}$  (mg/L) s'exprime selon l'équation :

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{1}{V_0} \times (C_{EDTA} \times V_{EDTA}) \times M_{Ca^{2+}} \quad (\text{Éq. 8})$$

Pour tester la sensibilité de cette méthode, une solution étalon de calcium contenant 1000 mg/L de  $Ca^{2+}$  est tout d'abord utilisée. Le résultat de dosage donnant 992 mg/L, soit une erreur de 0,81 %. La méthode est jugée fiable, elle peut être employée. Les incertitudes associées aux erreurs de mesure sont alors calculées pour chaque test selon une *équation Éq. 9* dont le calcul est détaillé en Annexe 2. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le Tableau II-2.

#### II-4-1-2 Dosage des sulfates à partir d'une réaction de précipitation

Une solution de chlorure de baryum  $\text{BaCl}_2$  fournissant en milieu aqueux des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  est utilisée. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  mis en présence précipitent en effet pour former du sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  (Éq. 9), un précipité blanc opaque peu soluble dont la masse est obtenue après calcination :



La concentration massique (mg/L) de sulfate est donc calculée d'après l'équation Éq. 11 :

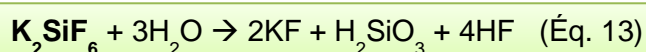
$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = (m - m_0) \times \frac{M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \times \frac{1}{V_0} \quad (\text{Éq. 11})$$

avec :  $m_0$  (mg) la masse du creuset utilisé pour la calcination vide,  $m$  (mg) la masse du creuset+celle du précipité calciné,  $M_{\text{SO}_4}$  et  $M_{\text{BaSO}_4}$  (g/mol) les masses molaires respectives du sulfate et du sulfate de baryum et  $V_0$  (L), le volume de la solution à doser.

De même que pour  $\text{Ca}^{2+}$ , la méthode est jugée fiable grâce à un sel soluble de sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  très pur contenant 1000 mg/L de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Une erreur de 0,90 % a été estimée. Les incertitudes associées aux erreurs de mesure sont alors calculées pour chaque test selon l'équation Éq. 12 présentée en Annexe 2. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le Tableau II-2.

#### I-4-1-3 Dosage du silicium par titrage direct colorimétrique avec une réaction acido-basique

En solution très acide et en présence d'ions  $\text{K}^+$  en excès et  $\text{F}^-$ , la silice est précipitée quantitativement sous forme de fluorosilicate de potassium  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Après filtration et lavage jusqu'à neutralité du précipité au moyen d'une solution saturée de  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  est hydrolysé par de l'eau chaude selon la réaction :



L'acide fluorhydrique ainsi libéré est ensuite dosé par de la soude et on en déduit la teneur en silice selon l'équation Éq. 14, où  $C_{\text{HF}}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$  (mol/L) et  $C_{\text{Si}^{4+}}$  (mg/L) sont les

concentrations respectives de HF, NaOH (molaires) et Si<sup>4+</sup> (massique) ; M<sub>Si<sup>4+</sup></sub> (g/mol), la masse molaire de Si<sup>4+</sup> et V<sub>NaOH</sub> (mL), le volume de solution titrante utilisée pour le dosage.

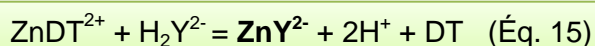
$$C_{\text{Si}^{4+}} = \frac{C_{\text{HF}}}{4} \times M_{\text{Si}^{4+}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{4} \times M_{\text{Si}^{4+}} \quad (\text{Éq. 14})$$

Pour tester la fiabilité de cette méthode, une solution étalon de silicium contenant 1000 mg/L +/- 2 mg/L de Si<sup>4+</sup> est utilisée. Une erreur de 1,7 % est estimée, la méthode est fiable. Dans le cas de nos solutions contenant des recyclats, comme très peu d'ions Si<sup>4+</sup> (< 3 mg/L) sont détectés dans les eaux à doser, le calcul d'erreur n'est pas représentatif et ne sera pas indiqué dans le tableau récapitulatif des résultats (Tableau II-2).

#### **I-4-1-4 Dosage de l'aluminium par titrage indirect colorimétrique avec une réaction de complexation**

Une quantité connue d'EDTA est introduite dans la solution à analyser à pH=4,5 ajusté. Les ions aluminium forment un complexe avec l'EDTA, noté AlY. L'EDTA restant est alors dosé par une solution contenant du Zn<sup>2+</sup> qui peut également former un complexe avec l'EDTA.

Pour bien visualiser la fin du dosage de l'EDTA par la solution contenant des ions zinc, de la dithizone notée DT est ajoutée au mélange. Cette molécule organique forme avec le zinc un complexe de couleur bleu/vert foncé. En présence d'EDTA, il se produit la réaction suivante :



Lorsque tout l'EDTA a été consommé, la solution vire au violet foncé.

Ainsi, la concentration massique d'aluminium en solution s'exprime selon la relation Éq. 16.

$$C_{\text{Al}^{3+}} = \frac{1}{V_0} \times (C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} - C_{\text{ZnSO}_4} \times V_{\text{ZnSO}_4}) \times M_{\text{Al}^{3+}} \quad (\text{Éq. 16})$$

avec : V<sub>0</sub> (mL) le volume de la solution à doser, C<sub>EDTA</sub>, C<sub>ZnSO<sub>4</sub></sub> (mol/L) et C<sub>Al<sup>3+</sup></sub> (mg/L), les concentrations molaires ou massiques de chacune des espèces concernées et V<sub>EDTA</sub> et V<sub>ZnSO<sub>4</sub></sub> (L), les volumes introduits d'EDTA ou de sulfate de zinc au cours du dosage.

La méthode est jugée fiable grâce à un sel soluble de sulfate d'aluminium Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O très pur contenant 1000 mg/L de Al<sup>3+</sup>. Une erreur de 2,88 % est estimée.



Les incertitudes associées aux erreurs de mesure sont alors calculées pour chaque test selon l'équation Éq. 17 présentée en Annexe 2. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le Tableau II-2.

#### II-4-1-5 Dosage du potassium, des chlorures et des hydroxydes au moyen d'électrodes spécifiques

Les électrodes spécifiques possèdent une membrane sensible et sélective pour un ion en particulier. Lorsque l'électrode spécifique est immergée dans une solution, sa membrane développe un potentiel dû à une réaction sélective et spontanée. C'est avec une électrode de référence (demi-cellules électrochimiques dont le potentiel est maintenu constant par un équilibre chimique qui s'établit en leur sein) que l'on peut mesurer ce potentiel, lié à l'activité de l'espèce ionique par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log(\text{Activité}) \quad (\text{Éq. 18})$$

Actuellement, une quinzaine d'électrodes spécifiques sont disponibles parmi lesquelles les électrodes d'ions potassium et chlorure sont intéressantes pour l'étude des eaux cimentaires résiduelles.

Méthode d'analyse par potentiométrie directe : c'est la méthode d'analyse la plus classique. Un étalon pour électrodes sélectives d'ions, de potassium ou de chlorure, à 1000 mg/L est dilué en série pour préparer des solutions étalons à 1000, 100, 10 et 1 mg/L. Les électrodes sont immergées dans ces solutions et nous obtenons ainsi une droite de calibration. Le potentiel d'électrode de chacune des solutions échantillons est alors mesuré et la concentration correspondante se lit sur la courbe de calibration.

Pour toutes les électrodes, un réétalonnage doit se faire avant chaque série de mesures et le conditionnement être effectué selon les instructions d'utilisation à disposition. De plus, il faut travailler dans une gamme de pH particulière et au besoin, le pH doit être ajusté. Pour l'électrode d'ions chlorure, cette gamme est suffisamment étendue par rapport aux pH des solutions à analyser. En revanche, pour l'électrode d'ions potassium, 0,05 mL a été ajouté à la micropipette pour que le pH soit bien compris entre 1 et 9. Enfin, il est recommandé d'ajouter un tampon d'ajustement de la force ionique (ISAB) pour stabiliser les mesures (notamment avec l'électrode spécifique au potassium), mais n'ayant pas été reçus à temps, ils n'ont pas été utilisés.

L'incertitude associée à l'erreur de mesure est calculée selon l'équation Éq. 19 présentée en Annexe 2. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le Tableau II-2.

Pour le dosage des ions  $\text{OH}^-$ , une électrode de pH est utilisée. C'est une électrode spécifique spéciale dont la sélectivité est presque parfaite. Sa précision est de +/- 0,1 unité de pH. La relation existant entre le pKe et le pH nous permet d'accéder à la concentration en  $\text{OH}^-$

#### II-4-1-6 Dosage du fer par spectrophotométrie dans le visible

C'est un dosage par colorimétrie effectué en utilisant un spectrophotomètre : l'absorbance est la valeur obtenue, elle mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle est déterminée d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times L \times C \quad (\text{Éq. 20})$$

avec :

- A est l'absorbance (sans unité)
- $\epsilon$  est appelé coefficient d'absorption molaire. Il dépend de la nature de l'espèce dissoute et de la longueur d'onde de la radiation utilisée. Il dépend également du solvant et de la température (L/mol.cm)
- L est l'épaisseur de liquide traversée par la lumière, soit la largeur de la cuve (cm)
- C est la concentration de l'ion dissous en (mol/L). Comme pour les autres éléments, cette concentration sera également exprimée en g/L.

Si un élément n'absorbe pas assez la lumière pour effectuer des mesures correctes, on le fait réagir avec un autre élément pour que le produit de la réaction affiche une couleur bien visible dont l'intensité obtenue est proportionnelle à la concentration réelle. C'est le cas des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour qu'ils réagissent avec l'hydroquinone et donnent une couleur rouge, la solution les contenant est au préalable acidifiée à l'aide de quelques gouttes d'acétate de soude pour fixer le pH à 3,5 et de l'orthophénantroline est ajoutée pour transformer ces ions Fer III en ions Fer II. La longueur d'onde adaptée pour les mesures d'absorbance est alors de 507 nm.

Pour effectuer la courbe de calibration, un sel soluble dans l'eau à base de Fer III, le  $\text{FeCl}_3$ , est diluée à de faibles concentrations (1, 2, 4, 6, 8 et 10 mg/L). Par cette courbe, les concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  des eaux à doser peuvent être obtenues.

Comme très peu d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  (< 1 mg/L) ont été trouvés dans les eaux en contact avec les recyclats, un calcul d'erreur ne serait pas représentatif.

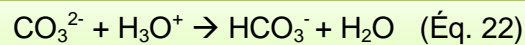
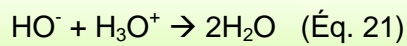
#### II-4-1-7 Dosage des carbonates par titrage direct avec réaction acido-basique

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence d'espèces basiques, majoritairement les ions hydroxyde ( $\text{HO}^-$ ), bicarbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ).

Généralement, ce sont les titre alcalimétrique (hydroxydes et moitié des carbonates) et alcalimétrique complet (hydroxydes, carbonates et bicarbonates) qui sont déterminés dans le cadre des analyses des eaux. Cependant, ce qui nous intéresse ici, ce sont les méthodes qui conduisent à ces valeurs, puisqu'elles permettent de remonter facilement par calcul aux concentrations en  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{HCO}_3^-$  puisque nous connaissons déjà celle en  $\text{OH}^-$ .

Ainsi, le dosage en présence de phénolphthaléine permet, d'une part, d'accéder à la concentration en ions bicarbonate et d'autre part, le dosage en présence d'hélianthine ou de vert de bromocrésol permet d'accéder à la concentration en ions hydrogénocarbonate. Les deux se font avec du HCl typiquement à 0,02 mol/L comme solution titrante.

Étant donné que les valeurs obtenues pour les concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  sont trop faibles pour être mesurées dans nos eaux résiduelles, voici seulement les réactions et équations de dosage du  $\text{CO}_3^{2-}$  :



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \left( \frac{V_{\text{HC}}}{V_s} [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \right) \times M_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (\text{Éq. 23})$$

Les calculs d'erreurs n'ont pas été établis car les résultats obtenus pour ces concentrations sont variables selon les temps de stockage des matières premières, des réactions ayant pu se produire avec le milieu environnant.

## **II-4-2 Caractérisation des poudres et de leur réactivité**

### **II-4-2-1 Caractérisation des poudres**

Généralement, la taille et la forme des grains influencent beaucoup leur hydratation. Plus un ciment est fin, plus sa surface spécifique est grande, ce qui permet d'augmenter sa réaction avec l'eau.

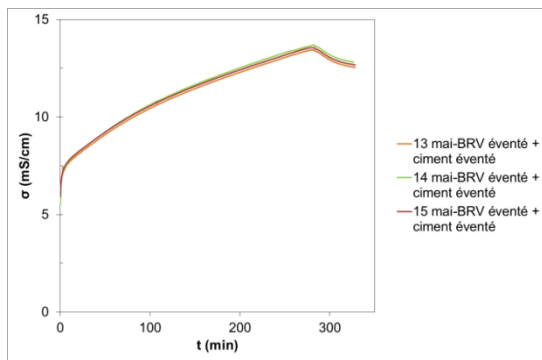
Les résultats du Tableau II-1 indiquent que le broyage+tamissage des recyclats permet de créer de nouvelles surfaces, ce qui se traduit par une hausse des surfaces spécifiques.

	<b>Masse volumique moyenne (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Surface spécifique moyenne (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>CEM II</b>	3,11	1,68
<b>BRP &lt; 125 µm</b>	2,47	9,98
<b>CEM II + 30 % BRP &lt; 125 µm</b>	2,89	3,73
<b>CEM II</b>	3,11	1,68
<b>BRN &lt; 125 µm</b>	2,47	11,61
<b>CEM II + 30 % BRN &lt; 125 µm</b>	2,88	3,15
<b>CEM II</b>	3,11	1,68
<b>BRA &lt; 125 µm</b>	2,49	5,23
<b>CEM II + 30 % BRA &lt; 125 µm</b>	2,90	4,24
<b>CEM II</b>	3,11	1,68
<b>BRV &lt; 125 µm</b>	2,52	6,80
<b>CEM II + 30 % BRV &lt; 125 µm</b>	2,92	2,72

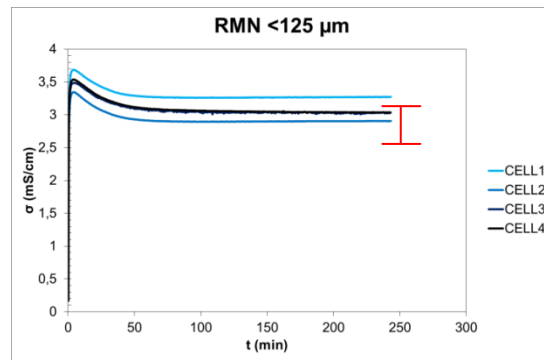
*Tableau II-1 : masse volumique et surface spécifique du ciment, des granulats et des mélanges réalisés*

#### II-4-2-2 Reproductibilité des essais de mesures de conductivité électrique

Avant de présenter les différents résultats, des tests sur la sensibilité de la méthode de mesure montrent sa fiabilité. Ces tests représentent d'une part la répétabilité de trois essais sur une même cellule (Figure II-5), et ils comparent les écarts obtenus pour un même échantillon sur les quatre cellules de l'appareil, d'autre part (Figure II-6).



**Figure II-5 :** trois essais de conductivité sur un même échantillon

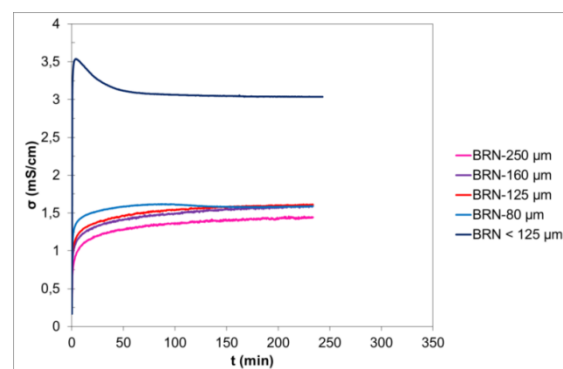
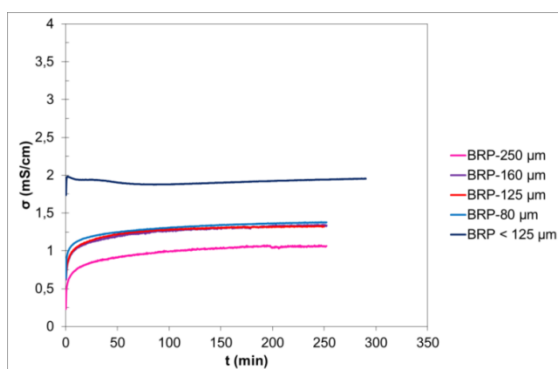


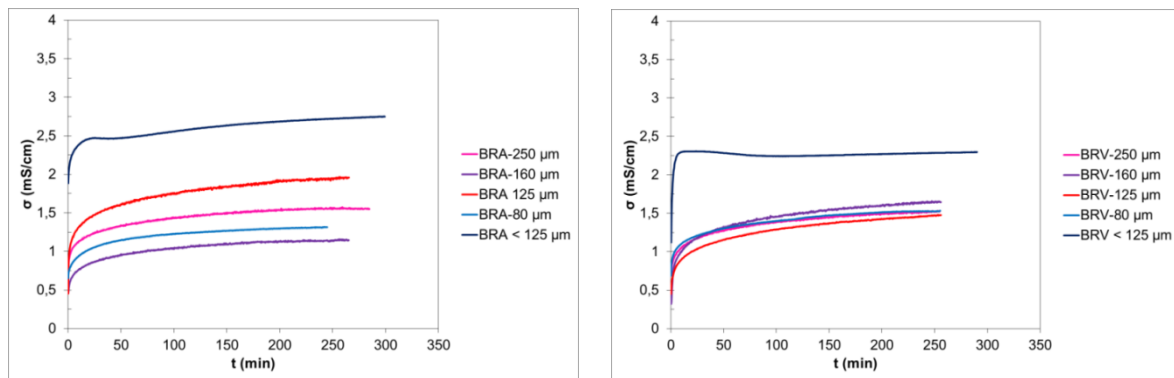
**Figure II-6 :** essais de conductivité d'un même échantillon sur les quatre cellules

Dans le premier cas, l'écart-type, représentant la dispersion d'une valeur autour de sa moyenne, est calculé. Le minimum est de 0,06 et le maximum de 0,8 pour toutes les valeurs selon les trois courbes. Ceux-ci étant faibles, on en déduit que les valeurs de conductivité électrique sont regroupées autour de la moyenne et que les essais sont reproductibles pour un échantillon pris dans les mêmes conditions initiales.

Dans le deuxième cas, pour une même matière première, on note un léger écart selon la cellule utilisée pour la mesure de conductivité, notamment pour la cellule 1. Cela s'explique par le fait que les cellules ne sont pas parfaitement identiques. Par la suite, les mesures reportées seront celles issues des cellules 2 à 4. Un intervalle de confiance de +/- 0,5 mS/cm a été déterminé.

### *II-4-2-3 Conductivité électrique des solutions contenant des recyclats : effet de la granulométrie, du broyage et de l'éventement*





**Figure II-7 :** courbes de conductivité électrique en fonction du temps des recyclats tamisés à différentes granulométries et broyés puis tamisés à 125  $\mu\text{m}$

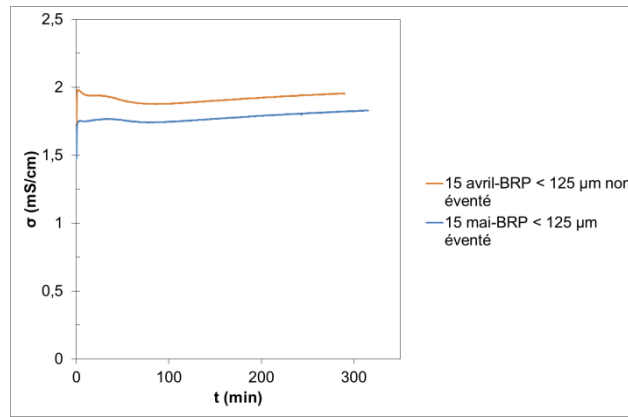
Ces données appellent plusieurs commentaires :

**1** Pour les granulats aux différentes granulométries, la conductivité augmente d'abord rapidement pendant les premières 30 minutes puis se stabilise de façon progressive. Les valeurs finales sont comprises entre 0,8 et 1,5 mS/cm. Les valeurs les plus élevées correspondent généralement aux granulométries les plus fines et inversement. Il n'y a pas de différence significative selon le type de recyclat.

**2** Les valeurs finales de conductivité sont plus élevées pour les granulats qui ont été broyés (BRX < 125  $\mu\text{m}$  où X = A, N, P ou V), elles sont comprises entre 1,9 et 3,7 mS/cm. L'effet est particulièrement marqué pour le recyclat du Nord. Le broyage a créé de nouvelles surfaces, ce qui explique leur plus grande réactivité au contact de l'eau.

**3** Les pH relevés à la fin de chaque essai sont basiques et compris entre 10,7 et 11,3. Les recyclats comprennent probablement des résidus d'hydrates de ciment qui, en se dissolvant, donnent ce pH basique.

De plus, en condition réelle, les granulats mélangés à du ciment ne seront pas toujours immédiatement utilisés après leur broyage. Aussi, nous avons voulu vérifier l'effet du vieillissement (ou éventement en langage cimentier) sur les valeurs de conductivité électrique de l'eau (Figure II-8).



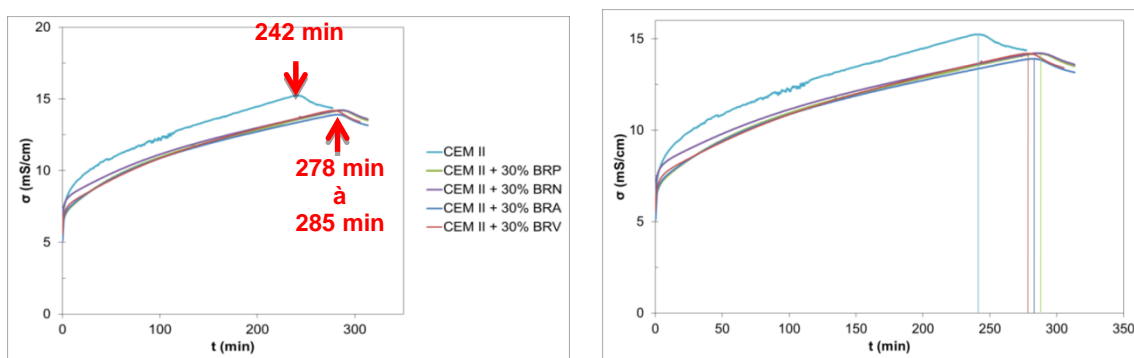
**Figure II-8 :** courbes de conductivité électrique du recyclat BRP non éventé et éventé d'un mois

Nous pouvons faire les observations suivantes :

**4** La conductivité est plus élevée lorsque les recyclats ne sont pas éventés, les surfaces étant plus réactives. Elles n'ont pas eu le temps de se réhydrater et/ou carbonater.

**5** Bien que les poudres aient été stockées dans des récipients fermés puis passées 1h dans une enceinte climatique à une température et une humidité fixées, l'effet de l'éventement se fait tout de même ressentir. Ainsi, entreposer les granulats dans des endroits où les conditions atmosphériques varient avec le temps induit des changements au niveau des surfaces et donc de la réactivité en présence d'eau.

#### II-4-2-4 Conductivité électrique des mélanges ciment + recyclats



**Figure II-9 :** courbes de conductivité électrique du ciment seul et des mélanges avec 70 % en masse de ciment + 30 % en masse de recyclats

## Commentaires :

**1** Les étapes de l'hydratation du ciment sont observables sur toutes les courbes, celles des mélanges ayant la même allure que celle du ciment seul. L'ajout de recyclats dans les compositions cimentaires n'entraverait donc pas les conditions physico-chimiques de l'hydratation des ciments.

**2** L'ajout de recyclats dans la composition du ciment CEM II influe sur (i) le temps de prise, qui est plus rapide pour CEM II (242 min) seul que pour le mélange (entre 278 et 285 min), et (ii) sur la valeur finale de conductivité, notamment au niveau du pic qui est plus élevée pour CEM II seul (15,2 mS/cm) que pour les mélanges (entre 13,9 et 14,2 mS/cm).

**3** Si on s'intéresse au point de rebroussement de la courbe de conductivité (qui marque le début de la prise), de légères différences de comportement peuvent être perçues selon l'origine des recyclats utilisés. Le mélange CEM II + 30 % BRN semble prendre un peu plus tôt que les autres (décalage de quelques minutes), ce qui est à relier à la plus grande réactivité de BRN broyé (Figure II-7). Toutefois, à l'échelle du temps de prise d'un ciment, ces décalages sont suffisamment faibles pour conclure que, quelle que soit l'origine géographique du granulats recyclé, les temps de prise sont sensiblement les mêmes.

Aussi, de la même façon que pour les granulats seuls, nous avons voulu tester l'effet du vieillissement (ou éventement) sur l'allure des courbes de conductivité.

## Observation (Figure II-10) :

**4** Les essais sur le long terme montrent des différences de comportement sur le temps de prise, un peu plus tôt lorsque les recyclats ne sont pas éventés, et sur la valeur finale de conductivité, plus élevée lorsque le ciment n'est pas éventé et encore plus lorsque le mélange entier n'est pas éventé. **En conclusion**, il est souhaitable d'éviter un stockage prolongé des matières premières avant gâchage car par exemple, on ne contrôle pas l'évolution des phénomènes d'adsorption d'eau sur les surfaces.



**Figure II-10 :** courbes de conductivité électrique du mélange 70 % de ciment et 30 % de BRV non éventé ou éventé



### II-4-2-5 Résultats des dosages des eaux résiduelles

Dans le Tableau II-2 sont présentés les résultats des dosage dont les méthodes ont été développées précédemment. Ils sont exprimés en mg/L comme c'est l'usage chez les cimentiers.

	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Al <sup>3+</sup> ]	[OH <sup>-</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[Si <sup>4+</sup> ]	[Fe <sup>3+</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]
BRP < 125 µm	74 ± 9	177 ± 12	11 ± 9	7,6	60 ± 17	145 ± 4			314
BRN < 125 µm	8 ± 8	256 ± 14	7,7 ± 7	7,8	89 ± 26	80 ± 2			802
BRA < 125 µm	33 ± 8	232 ± 14	26 ± 10	13	94 ± 27	138 ± 4			529
BRV < 125 µm	49 ± 8	217 ± 13	33 ± 11	7,1	88 ± 25	8,5 ± 0,3			595
<b>CEM II</b>	1590 ± 23	1336 ± 41	4,1 ± 4	48	2000 ± 570	104 ± 3	< 3	< 1	3708
CEM II + 30 % BRP < 125 µm	1384 ± 21	1246 ± 34	26 ± 13	22	700 ± 200	150 ± 4			3117
CEM II + 30 % BRN < 125 µm	1417 ± 22	1350 ± 42	25 ± 10	30	598 ± 172	117 ± 3			3253
CEM II + 30 % BRA < 125 µm	1285 ± 20	1327 ± 36	54 ± 14	31	752 ± 216	162 ± 5			3070
CEM II + 30 % BRV < 125 µm	1261 ± 20	1288 ± 33	33 ± 10	26	800 ± 230	78 ± 2			2984

**Tableau II-2 : résultats des dosages effectués sur les eaux résiduelles**

Plusieurs informations peuvent en être extraites :

**1** Les recyclats sont bien un peu réactifs et contiennent une certaine quantité de sulfates, d'où l'importance de les caractériser avant de les mélanger au ciment.

2 L'ajout de ces recyclats dans la composition du ciment CEM II provoque un effet diluant, qui se remarque également sur les courbes de conductivité (Figure II-9) et se traduit par un abaissement des valeurs finales de conductivité électrique et un retard sur le temps de prise.

3 Les erreurs pouvant être commises ne sont pas importantes sauf dans les cas où nous atteignons les limites des mesures de concentrations trop faibles, ce qui prouve bien la fiabilité des méthodes de dosage utilisées. Pour  $K^+$ , utiliser un tampon ISAB aurait été nécessaire.

De plus, pour vérifier la véracité des concentrations que l'on retrouve dans le Tableau II-2, une modélisation à partir d'un calcul de conductivité équivalente (Éq. 2) a été entreprise. Les résultats sont donnés dans le Tableau II-3. Pour le calcul, les concentrations ont été au préalable converties en mol/L.

	$\sigma_{\text{calculée}}$ (mS/cm)	$\sigma_{\text{mesurée}}$ (mS/cm)	$\sigma_{\text{mesurée}}/\sigma_{\text{calculée}}$
BRP < 125 $\mu\text{m}$	1,94	1,96	1,01
BRN < 125 $\mu\text{m}$	3,09	3,03	0,98
BRA < 125 $\mu\text{m}$	2,71	2,74	1,01
BRV < 125 $\mu\text{m}$	2,51	2,25	0,90
<b>CEM II</b>	19,74	14,38	0,73
CEM II + 30 % BRP < 125 $\mu\text{m}$	15,21	13,51	0,89
CEM II + 30 % BRN < 125 $\mu\text{m}$	15,72	13,49	0,86
CEM II + 30 % BRA < 125 $\mu\text{m}$	15,53	12,95	0,83
CEM II + 30 % BRV < 125 $\mu\text{m}$	14,94	13,25	0,89

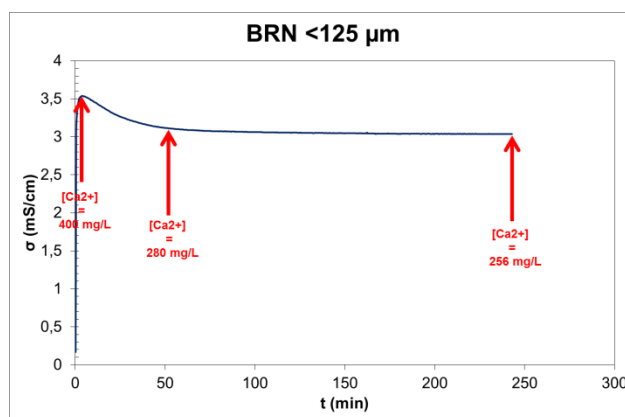
**Tableau II-3 :** comparaison entre les conductivités mesurées et les conductivités calculées théoriquement

Les valeurs des mobilités des ions sont dans l'ordre du Tableau II-2 : 80-59,5-40-197,6-73,5-76,3-69,3 exprimées en  $10^4 \text{ S.m}^2/\text{mol}$ .

#### Commentaires :

4 Les conductivités équivalentes calculées pour les recyclats seuls se rapprochent fortement des valeurs mesurées. Cependant, un écart plus important est remarqué pour les compositions contenant du ciment. Cela est certainement dû au fait que les eaux résiduelles peuvent se carbonater très vite, en particulier lorsque le pH est plus élevé. C'est le cas du CEM II, au pH de 11,45 et des mélanges CEM II + 30 % recyclats, de pH compris entre 11,12 et 11,24, alors que le pH des recyclats se trouve plutôt autour de 10,62 à 10,80.

Enfin, dans le but de comprendre l'apparition d'un pic sur les courbes de conductivité électrique des granulats broyés et tamisés à 125  $\mu\text{m}$ , des dosages en cours de réaction ont été réalisés sur BRN, le recyclat le plus réactif, au bout de 4s, 1h et 4h20 d'agitation dans les cellules conductimétriques.



**Figure II-11 :** résultats du dosage des ions  $\text{Ca}^{2+}$  à différents temps représentés sur la courbe de conductivité électrique du BRN broyé et tamisé à 125  $\mu\text{m}$

Le dosage des ions calcium a montré un écart significatif des concentrations à ces différents instants, d'où la présentation de la Figure II-11. Les mesures ont été effectuées trois fois sur des poudres fraîchement broyées pour être sûrs des résultats. Nous observons que la concentration en calcium est à son maximum au sommet du pic de la courbe de conductivité électrique puis elle diminue jusqu'à se stabiliser, ce qui est bien comparable au comportement de la courbe de conductivité.

## II-5 Conclusion de la partie II

---

Ainsi il est désormais possible de recourir, au sein du laboratoire du GEMH, aux différentes méthodes proposées dans ce rapport pour toute étude ou expertise nécessitant la caractérisation de la réactivité de matériaux tels que les recyclats issus de chantier de déconstruction destinés à être incorporés dans des compositions cimentaires. Ces méthodes sont simples à mettre en œuvre, robustes, globalement fiables et peu coûteuses. L'hydratation est le phénomène à suivre afin de pouvoir comparer les réactivités de chaque type de recyclat.

Divers échantillons ont été caractérisés pour appuyer ces méthodes et des estimations de leur sensibilité ont été réalisées. Il en résulte qu'elles sont fiables à condition d'être rigoureux lors des manipulations.

Pour ce qui est des recyclats, nous avons montré qu'ils conduisent à une eau de pH basique, ce qui ne va pas entraver l'hydratation du ciment. Nous avons également observé d'une part l'effet du broyage sur la réactivation des surfaces des granulats et d'autre part, l'effet d'évènement avec le temps. Ceci confirme que les recyclats doivent être rebroyés pour que leur efficacité soit maximale. Il est donc souhaitable de les recycler industriellement, dans un broyeur à boulets avec le clinker, pour préparer le ciment.

Concernant les mélanges étudiés (70 en masse de ciment /30 en masse de recyclat broyé), nous constatons un effet « diluant » qui se traduit par un abaissement de la conductivité et un allongement du temps de prise, sans que cela ne perturbe l'allure générale de la courbe de conductivité de prise du ciment et ce, quelle que soit l'origine du recyclat. Enfin, nous avons montré que la mesure de la conductivité électrique pourrait être une méthode simple de caractérisation des eaux utilisées dans les procédés industriels.

## II-6 Bibliographie de la partie II

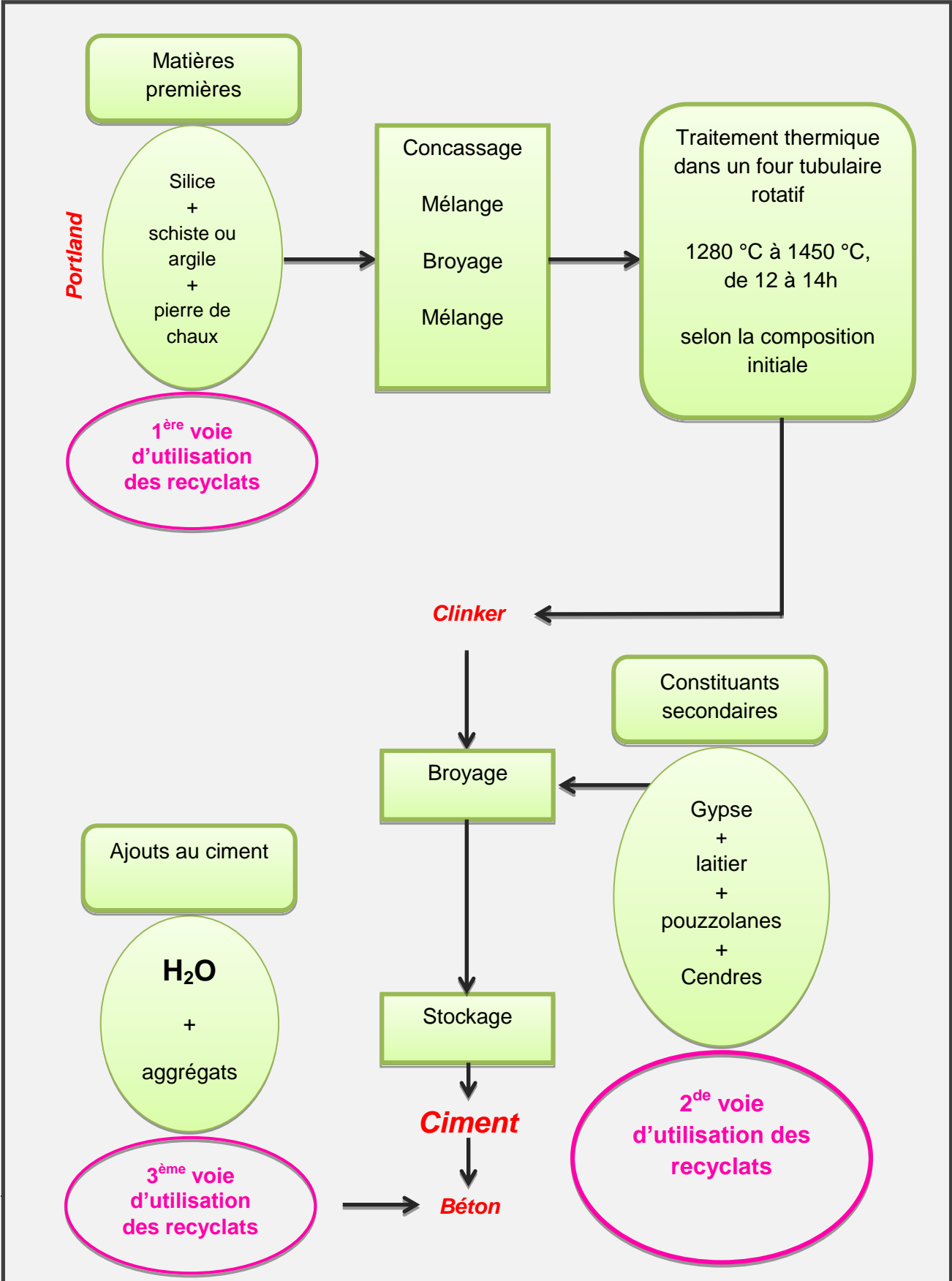
---

- [1] B. CARIOU et E. BERMEJO, Initiation à l'hydratation du ciment Portland, Lafarge ciments, 1996
- [2] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R. a. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, et al., Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) p 1208-1223
- [3] K.L. Scrivener, A. Nonat, Hydration of cementitious materials, present and future, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) p 651-665
- [4] J. Mutin, L. Nachbaur, P. Nkinamubanzi, Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, 268 (1998) p 261-268
- [5] A. Bresson, Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge, Université Laval Québec (2006)
- [6] A. Govin, Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment, Université de Jean Monnet, France 13/02 (2004)-331 CD
- [7] D.E.L.É. Normale, Rhéologie des bétons fluides à hautes performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimique et propriétés mécaniques, (20077)
- [8] J. Abdo, G. Croyère, Ciments, *Techniques de l'Ingénieur*, C 920 (2008)
- [9] A. Zelwer, Étude électrochimique de l'hydratation des ciments, *Revue des Matériaux*. 681 (1973)
- [10] D. Ferenc, Electrical conductivity of cement pastes, *Cement and Concrete Research*. (12) (1982) p 115-120
- [11] İ.B. Topçu, T. Uygunoğlu, İ. Hocaoğlu, Electrical conductivity of setting cement paste with different mineral admixtures, *Construction and Building Materials*. 28 (2012) p 414-420.
- [12] W.J. McCarter, T.M. Chrisp, G. Starrs, a. Adamson, P. a. M. Basheer, S.V. Nanukuttan, et al., Characterization of physio-chemical processes ... using electrical property measurements, *Cement and Concrete Research*. 50 (2013) p 26-33
- [13] A. Nonat, J.C. Mutin, X. Lecoq, S.P. Jiang, Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements, *Solid State Ionics*. 101 (1997) p 923-930
- [14] C. Vernet, Zetamétrie et cinétique d'hydratation des ciments, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*. 749 (1984) p 216-218

- [15] R. Kikuchi, Recycling of municipal solid waste for cement production: pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker, *Resources, Conservation and Recycling*. 31 (2001) p 137-147
- [16] L. Wang, Y. Jin, Y. Nie, R. Li, Recycling of municipal solid waste incineration fly ash for ordinary Portland cement production : a real-scale test, *Resources, Conservation and Recycling*. 54 (2010) p 1428-1435
- [17] G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique-Analyse quantitative minérale*, Éditions Masson & Cie, (1961) p 583-591, 649-658, 679-699, 730-741, 870-878, 892-903

# II-7 Annexes de la partie II

## II-7-1 Présentation des voies possibles d'incorporation des recyclats



## II-7-2 Calculs d'erreur sur les dosages

### Exemple dans le cas de $\text{Ca}^{2+}$

Le calcul d'erreur est un ensemble de techniques permettant d'estimer l'erreur faite sur un résultat numérique à partir des erreurs faites sur les mesures qui ont conduit à ce résultat.

Dans le cas de  $\text{Ca}^{2+}$ , la formule permettant de calculer la concentration en ions est donnée par :

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1}{V_0} C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} M_{\text{Ca}^{2+}} \quad (\text{Éq. 8})$$

**Grandeurs d'influence :**  $V_0$ ,  $C_{\text{EDTA}}$  et  $V_{\text{EDTA}}$

$M_{\text{Ca}^{2+}} = 40 \text{ g/mol}$ , constante

Méthodes utilisées : méthodes des erreurs maximales tolérées et la méthode du calcul d'erreur

On pose :

$$C_{\text{EDTA}} = C_{\text{EDTA}} \left( 1 \pm \frac{\Delta C_{\text{EDTA}}}{C_{\text{EDTA}}} \right)$$

$$V_{\text{EDTA}} = V_{\text{EDTA}} \left( 1 \pm \frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} \right)$$

$$V_0 = V_0 \left( 1 \pm \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)$$

L'erreur maximale s'exprime comme suit :

$$\max\{C_{\text{Ca}^{2+}}\} = \frac{40 C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} \left( 1 + \frac{\Delta C_{\text{EDTA}}}{C_{\text{EDTA}}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} \right)}{V_0 \left( 1 - \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)} = \frac{40 C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} \left( 1 + \frac{\Delta C_{\text{EDTA}}}{C_{\text{EDTA}}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)}{\left( 1 - \frac{\Delta V_0}{V_0} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)}$$

or, nous négligeons les termes d'ordre supérieur à 1, ce qui donne après développement :

$$\max\{C_{\text{Ca}^{2+}}\} = \frac{40 C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_0} \left( 1 + \frac{\Delta C_{\text{EDTA}}}{C_{\text{EDTA}}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)$$

$$\max\{C_{\text{Ca}^{2+}}\} = \frac{40 C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_0} \left( 1 + \frac{\Delta C_{\text{EDTA}}}{C_{\text{EDTA}}} + \frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)$$

De la même façon, l'erreur minimale s'exprime comme suit :

$$\min\{C_{\text{Ca}^{2+}}\} = \frac{40 C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_0} \left( 1 - \frac{\Delta C_{\text{EDTA}}}{C_{\text{EDTA}}} + \frac{\Delta V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{EDTA}}} + \frac{\Delta V_0}{V_0} \right)$$

On en déduit que la concentration en ions calcium est :



$$\approx \frac{40 C_{EDTA} V_{EDTA}}{V_0} \left(1 \pm \frac{\Delta C_{EDTA}}{C_{EDTA}} + \frac{\Delta V_{EDTA}}{V_{EDTA}} + \frac{\Delta V_0}{V_0}\right)$$

Soit :

$$\frac{\Delta C_{Ca^{2+}}}{C_{Ca^{2+}}} = \frac{\Delta C_{EDTA}}{C_{EDTA}} + \frac{\Delta V_{EDTA}}{V_{EDTA}} + \frac{\Delta V_0}{V_0}$$

avec :

$$C_{Ca^{2+}} - \Delta C_{Ca^{2+}} \leq \text{Concentration en ions calcium} \leq C_{Ca^{2+}} + \Delta C_{Ca^{2+}},$$

on peut alors écrire :

$$\Delta C_{Ca^{2+}} = \frac{40 V_{EDTA}}{V_0} \Delta C_{EDTA} + \frac{40 C_{EDTA}}{V_0} \Delta V_{EDTA} + \frac{40 C_{EDTA} V_{EDTA}}{V_0^2} \Delta V_0 \quad (\text{Éq. 9})$$

Si on estime :

$\Delta C_{EDTA} \approx 0,0002 \text{ mol/L}$  (utilisation d'une solution déjà prête)

$\Delta V_{EDTA} \approx 0,1 \text{ mL}$  (correspond à environ une goutte tombée de la burette)

$\Delta V_0 \approx 0,5 \text{ mL}$  (utilisation d'une éprouvette de 100 mL)

on obtient :

$$\Delta C_{Ca^{2+}} = x \text{ mg/L, à calculer pour chaque mesure}$$

Ainsi :

$$C_{Ca^{2+}} - x \leq \text{Concentration en ions calcium} \leq C_{Ca^{2+}} + x$$

Dans le cas de  $SO_4^{2-}$ , les grandeurs d'influence sont  $m$ ,  $m_0$  et  $V_0$  et nous obtenons par la même méthode de calcul que pour  $Ca^{2+}$  :

$$\Delta C_{SO_4^{2-}} = \frac{0,4}{V_0} (\Delta m + \Delta m_0) + \frac{0,4}{V_0^2} (m - m_0) \Delta V_0 \quad (\text{Éq. 12})$$

On estime :

$\Delta m + \Delta m_0 \approx 0,001 \text{ g}$  (pour une balance à 5 chiffres)

$\Delta V_0 \approx 0,5 \text{ mL}$  (utilisation d'une éprouvette de 100 mL)

Dans le cas de  $Al^{3+}$ , les grandeurs d'influence sont  $C_{EDTA}$ ,  $V_{EDTA}$ ,  $C_{ZnSO_4}$ ,  $V_{ZnSO_4}$  et  $V_0$  et nous obtenons par la même méthode de calcul que pour  $Ca^{2+}$  :

$$\Delta C_{Al^{3+}} = \frac{27}{V_0} (\Delta C_{EDTA} V_{EDTA} + \Delta C_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4}) + \frac{27}{V_0^2} (C_{EDTA} V_{EDTA} - C_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4}) \Delta V_0 \quad (\text{Éq. 17})$$

On estime :

$$\Delta C_{EDTA} V_{EDTA} + \Delta C_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4} \approx 0,00075 \text{ mol}$$

$$\Delta V_0 \approx 0,5 \text{ mL (utilisation d'une éprouvette de 100 mL)}$$

Dans le cas des dosages aux électrodes spécifiques, les grandeurs d'influence est l'activité et nous obtenons :

$$\Delta C_{K^+} = \frac{nF C_{K^+}}{2,3RT} \Delta E \quad (\text{Éq. 19})$$

De même pour  $Cl^-$ .

On estime :

$\Delta E \approx 0,017 \text{ V}$  (écart-type calculé à partir de la moyenne de 10 valeurs lues sur l'ionomètre) dans le cas de  $K^+$  ; un tampon ISAB aurait été nécessaire pour avoir moins d'erreur

$\Delta E \approx 0,005 \text{ V}$  (valeurs stables sur l'ionomètre) dans le cas de  $Cl^-$