



# INSA

N°d'ordre NNT : 2024ISAL0025

## THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON, membre de l'Université de Lyon

Ecole Doctorale N° 206  
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat :  
Environnement

Soutenue publiquement le 28/03/2024, par :  
**Manon Brossat**

---

# Valorisation de la fraction fine des Mâchefers d'Incinération de Déchets Non-Dangereux (MIDND) dans des matériaux cimentaires aérés

---

Devant le jury composé de :

Courard, Luc  
Mamindy-Pajany, Yannick

Professeur – Université de Liège  
Docteur HDR – Observatoire du  
Développement Durable - MNCA

Rapporteur  
Rapporteur

Darquennes, Aveline  
Baup, Stéphane  
Chatain, Vincent

Professeur – INSA Rennes  
Professeur – UGA Grenoble  
Maître de conférences HDR – INSA Lyon

Examinatrice  
Examineur  
Examineur

de Brauer, Christine  
Lupsea-Toader, Maria  
Prud'homme, Elodie  
Blanc, Denise

Professeur – INSA Lyon  
Maître de conférences – INP Grenoble  
Maître de conférences HDR – INSA Lyon  
Maître de conférences – INSA Lyon

Directrice de thèse  
Co-encadrante  
Co-encadrante  
Co-encadrante

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
ED 206 CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> <a href="https://www.edchimie-lyon.fr">https://www.edchimie-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a>	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
ED 341 E2M2	<u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a> Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>	Mme Sandrine CHARLES Université Claude Bernard Lyon 1 UFR Biosciences Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69622 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr">e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr</a>
ED 205 EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u> <a href="http://ediss.universite-lyon.fr">http://ediss.universite-lyon.fr</a> Sec. : Bénédicte LANZA Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>	Mme Sylvie RICARD-BLUM Laboratoire ICBMS - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 <a href="mailto:sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr">sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</a>
ED 34 EDML	<u>MATÉRIAUX DE LYON</u> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a> Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 <a href="mailto:yann.de-ordenana@ec-lyon.fr">yann.de-ordenana@ec-lyon.fr</a>	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 <a href="mailto:stephane.benayoun@ec-lyon.fr">stephane.benayoun@ec-lyon.fr</a>
ED 160 EEA	<u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> <a href="https://edeea.universite-lyon.fr">https://edeea.universite-lyon.fr</a> Sec. : Philomène TRECOURT Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 <a href="mailto:secretariat.edeea@insa-lyon.fr">secretariat.edeea@insa-lyon.fr</a>	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 <a href="mailto:philippe.delachartre@insa-lyon.fr">philippe.delachartre@insa-lyon.fr</a>
ED 512 INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a> Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 <a href="mailto:direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr">direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr</a>
ED 162 MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> <a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a> Sec. : Philomène TRECOURT Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	M. Etienne PARIZET INSA Lyon Laboratoire LVA Bâtiment St. Exupéry 25 bis av. Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX <a href="mailto:etienne.parizet@insa-lyon.fr">etienne.parizet@insa-lyon.fr</a>
ED 483 ScSo	ScSo <sup>1</sup> <a href="https://edsciencessociales.universite-lyon.fr">https://edsciencessociales.universite-lyon.fr</a> Sec. : Mélina FAVETON Tél : 04.78.69.77.79 <a href="mailto:melina.faveton@univ-lyon2.fr">melina.faveton@univ-lyon2.fr</a>	M. Bruno MILLY (INSA : J.Y. TOUSSAINT) Univ. Lyon 2 Campus Berges du Rhône 18, quai Claude Bernard 69365 LYON CEDEX 07 Bureau BEL 319 <a href="mailto:bruno.milly@univ-lyon2.fr">bruno.milly@univ-lyon2.fr</a>

<sup>1</sup> ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Référence : TH1085\_BROSSAT Manon

L'INSA Lyon a mis en place une procédure de contrôle systématique via un outil de détection de similitudes (logiciel Compilatio). Après le dépôt du manuscrit de thèse, celui-ci est analysé par l'outil. Pour tout taux de similarité supérieur à 10%, le manuscrit est vérifié par l'équipe de FEDORA. Il s'agit notamment d'exclure les auto-citations, à condition qu'elles soient correctement référencées avec citation expresse dans le manuscrit.

Par ce document, il est attesté que ce manuscrit, dans la forme communiquée par la personne doctorante à l'INSA Lyon, satisfait aux exigences de l'Établissement concernant le taux maximal de similitude admissible.

# Résumé :

---

La fraction fine des MIDND (particules mesurant moins de 2 mm) représente 30 à 40 % de la masse des MIDND. Elle est rarement valorisée, notamment à cause des teneurs élevées en éléments traces métalliques qu'elle contient. Sa composition chimique et sa granulométrie en font néanmoins une candidate intéressante pour être utilisée comme matière première secondaire dans des matériaux cimentaires. De plus, la présence d'aluminium métallique dans les MIDND pourrait permettre son utilisation en tant qu'agent porogène pour la production de matériaux aérés. Cette thèse porte dans un premier temps sur la caractérisation physico-chimique de la fraction fine des MIDND en vue de son utilisation comme agent porogène, et vise notamment à évaluer la quantité et la réactivité de l'aluminium métallique. La démarche expérimentale de formulation des matériaux cimentaires est divisée en trois étapes. Les paramètres influençant les propriétés d'intérêt ont tout d'abord été identifiés au cours d'une étude sur pâte de ciment. L'optimisation de ces paramètres de formulation est réalisée sur mortier et est accompagnée de caractérisations physiques, microstructurales et environnementales. Les formulations jugées optimales ont alors été mises en œuvre sur bétons afin de vérifier la validité de la démarche expérimentale. Les résultats montrent que cette démarche permet de produire effectivement des mortiers et des bétons de MIDND avec des masses volumiques, résistances à la compression et conductivité thermique comparables à celles des matériaux aérés de référence. Les pores des matériaux avec MIDND diffèrent de ceux des matériaux aérés de référence par leur plus petite taille et par leur forme irrégulière. Les tests de lixiviation à l'échelle des bétons et de mortiers ont démontrés de faible relargage en polluants, compatibles, pour la grande majorité des matériaux, avec les seuils environnementaux définis par l'Arrêté du 18 novembre 2011 et le Soil Quality Decree.

# Abstract :

---

The fine fraction of WtE-BA, consisting of particles smaller than 2 mm, represents 30-40% of the WtE-BA mass. Due to the high levels of trace metals it contains, it is rarely reused. However, its chemical composition and granulometry make it a promising candidate for use as a secondary raw material in cementitious materials. Additionally, the presence of metallic aluminum in WtE-BA could allow it to serve as a pore-forming agent in the production of aerated materials. The initial section of this thesis concentrates on the physico-chemical characterization of the fine fraction of WtE-BA, with the goal of utilizing it as a pore-forming agent. The objective is to evaluate the quantity and reactivity of metallic aluminum. The second part of the text concentrates on the experimental approach to formulating cementitious materials. It is divided into three stages. First, the parameters that influence the properties of interest were identified during a study on cement paste. The optimization of formulation parameters is performed on mortar and is accompanied by physical, microstructural, and environmental characterizations. The optimal formulations are then implemented on concrete to verify the validity of the experimental approach. The results indicate that this approach is effective in producing mortars and concretes with WtE-BA. These materials have densities, compressive strengths, and thermal conductivities comparable to those of aerated reference materials. The pores of materials with WtE-BA differ from those of aerated reference materials in their smaller size and irregular shape. Leaching tests conducted on concrete and mortar showed low levels of pollutant release, which is generally within the environmental thresholds set by the French legislation (Arrêté du 18 novembre 2011) and the Dutch Soil Quality Decree.

# Communications scientifiques

---

## Articles scientifiques :

**M. Brossat**, E. Prud'homme, M. Lupsea-Toader, D. Blanc, C. de Brauer. Characterization of lightweight aerated mortars using Waste-to-Energy Bottom Ash (WtE-BA) as aerating agent. Accepté avec révisions le 16/12/2023 in *Journal of Environmental Management*

## Communications orales en congrès international :

### Avec actes :

**M. Brossat**, M. Lupsea-Toader, E. Prud'homme, D. Blanc, C. de Brauer. Incorporation de la fraction fine des MIDND dans des mortiers aérés. *4<sup>ème</sup> conférence internationale francophone Nouveau Matériaux et Durabilité*. Novembre 2022. Montpellier, France.

### Sans acte :

**M. Brossat**, M. Lupsea-Toader, D. Blanc, E. Prud'Homme, C. de Brauer. Incorporation of the fine fraction of Waste-to-Energy Bottom Ash in aerated mortars. *9th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*. Juin 2022, Copenhagen, Denmark.

**M. Brossat**, M. Lupsea-Toader, E. Prud'homme, D. Blanc, C. de Brauer. Fine fraction of Waste-to-Energy Bottom ash as aerating agent substitute in aerated concrete. *XVIIIth Conference of the European Ceramic Society*. Juillet 2023, Lyon, France.

## Communications orales en congrès national :

**M. Brossat**, M. Lupsea-Toader, D. Blanc, E. Prud'Homme, C. de Brauer. Démarche expérimentale pour la valorisation de MIDND dans des bétons aérés. *18<sup>ème</sup> congrès de la Société Française de Génie des Procédés*. Novembre 2022, Toulouse, France.

## Présentations orales :

**M. Brossat**, M. Perrin, M. Lupsea, L. Svecova, E. Prud'Homme, D. Blanc, C. de Brauer. Recovery and valorization of metals contained in the fine fraction of Waste-to-Energy Bottom Ash. *Présentation dans la cadre de la signature du MOU entre l'institut de recherche NIER (Corée du Sud) et le laboratoire DEEP (INSA Lyon, France)*. 20 – 22 juin 2023, Lyon, France.

# Remerciements

---

Je souhaiterais tout d'abord remercier Luc Courard et Yannick Mamindy-Pajany pour avoir accepté de rapporter cette (longue) thèse ainsi que les examinateur.ice.s de ce travail : Stéphane Baup, Aveline Darquenne et Vincent Chatain. Merci à tous pour vos commentaires constructifs, vos paroles bienveillantes et pour les échanges qui ont suivi la soutenance.

Cette thèse n'aurait évidemment pas été possible sans mon équipe encadrante de compèt' que je remercie sincèrement pour tous les échanges (professionnel ou non), pour leur suivi et leurs encouragements. Christine, merci pour ta rigueur, ton humanité et ta présence au quotidien ; Maria, merci pour le suivi du projet et tes corrections même à distance ! Elodie, merci à toi de m'avoir initiée au monde du génie civil. Je te remercie particulièrement pour ton écoute et ta patience lorsqu'il a fallu m'expliquer, et me réexpliquer tous ces concepts. Enfin, Denise, je te remercie pour ton écoute et ta perspicacité qui ont été des alliées de taille pour transformer les difficultés rencontrées en nouvelles pistes ! Je suis ravie de pouvoir continuer l'aventure avec toi en post-doc ! Un grand merci à Jimmy et Kévin pour leur investissement et leur aide pour la formulation et l'analyse de mortier et béton ! C'était un plaisir de travailler avec vous tous.tes !

Je n'aurais pas pu réaliser la moitié de ce travail sans l'aide précieuse d'Hervé et Richard : toujours prêts à sécher des mâchefers, couler des bétons, les surfacer ou les tester ! Merci à tous les deux pour votre aide et pour avoir rendu ces sessions de manips plus agréables et riches en discussion ! Un grand merci également à l'équipe analyse du laboratoire DEEP. David et Nathalie, je vous remercie pour votre disponibilité, vos expertises et vos super analyses. Je me dois de rappeler ici la dévotion de David, qui, un jour de grève, a traversé Lyon à pied, pour venir analyser mes échantillons instables : merci ! Et enfin un merci à toi, Fred pour avoir géré les galères administratives !

Mais cette thèse m'a aussi poussée hors des murs de DEEP. Je commencerais donc par remercier Jostar (Geomas) pour m'avoir laissé la liberté d'utiliser son terrain de jeu et de m'avoir appris l'art subtil du surfaçage ! Je remercie également toutes les personnes m'ayant formée : Jérôme Adrien (MATEIS) pour la tomographie, Sandrine Cardinal (MATEIS) pour la DRX, Benjamin Fornaccari (INL) sur le MEB et Laurent Gremillard (MATEIS) pour le poro-mercure. Huge thanks to Michal Syc, Hector Muniz Sierra, Olej, Shurka and all the others for welcoming me in ICPF, helping me with experiments and enabling me discover a bit of the Czech culture!

Même si les manips m'ont souvent emmenée hors du labo, les meilleurs moments ont bien sûr été partagés avec la super équipe de DEEP ! A vous tous : cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans une équipe comme ça. Merci pour tous ces échanges, ces cafés et ces repas partagés qui ont adouci ce marathon qu'est la thèse.

Mention spéciale aux copains du bureau 123 : Anaëlle, Rodolphe, Mathis et Sarah ! Merci d'avoir ensoleillé ces trois années au labo, pour votre aide dans les moments difficiles, pour la

déconcentration même dans les moments les plus sérieux, pour la chasse au lutin, pour les rires, pour les doutes partagés, pour les débats sans fin, la liste est longue ! Bref merci à vous pour tous ces moments au labo et ailleurs, et pour tout ceux à venir ! cœur cœur cœur

Cette équipe a souvent été complétée par les meilleurs mentors : Julie, Kévin, Helen, Amin, Maxime et par Wen, Gabrielle, Emma, C-L, Diana, Thibault et Arnaud pour des concours de fléchettes digne des plus grands champions. Last but not least : Violetta, Noémie, ce fut un plaisir de partager cette dernière ligne droite qu'est la rédaction avec vous !

I also need to add a special thanks to the famous Labour Union (Martyna, Juan, Laurens, Mathis, ...) for making this stay in Prague much wilder than I expected it to be!

Mes derniers remerciements vont à évidemment à mes proches. Ma famille, et particulièrement ma petite Maman pour sa relecture attentive du manuscrit, pour son aide dans l'organisation du pot et pour son soutien indéfectible. Il reste évidemment une place particulière pour Thomas, pour son aide, son soutien et ce beau projet de rénovation qui aura bien failli avoir la peau de ma thèse ! Merci aux Moulineuses pour ces week-ends de détente, de potins, et de verre en terrasse au Glasgow même par -15. Merci à tous.tes les copain.es de l'INSA : à l'équipe buvette, aux GEN, et tous les autres pour les rires qui changent les idées et pour votre présence le jour J. Je suis très fière et honorée d'avoir pu boucler mon parcours Insalien en présentant ce travail devant vous dans l'amphi où on a passé tant d'heures. Enfin, je ne peux pas terminer cette séquence émotions sans remercier Rodolphe. Premièrement car cette thèse n'aurait probablement pas la mise en forme qu'elle a aujourd'hui sans ton aide, merci d'avoir supporté – alternativement – mon désespoir, ma rage, mon exaspération et mon incompetence face à Word. Merci pour ton aide précieuse dans ces derniers moments de doutes, pour ta présence, ton écoute, et surtout pour la personne que tu es.

Le dernier remerciement va à Tartine, Tartoche pour les intimes, ou Tartinette quand elle est sage. Cette thèse aurait totalement pu être écrite sans elle, puisque sa seule contribution a été d'effacer des paragraphes de manière aléatoire en piétinant le clavier. Néanmoins, sa présence sur mes genoux pendant les longues journées de rédaction a rempli de tendresse cette période studieuse.

# Table des matières

---

Résumé : .....	1
Abstract : .....	2
Communications scientifiques .....	3
Articles scientifiques : .....	3
Remerciements .....	4
Table des matières .....	6
Liste des abréviations .....	10
Notations cimentières .....	12
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>17</b>
I. Généralités sur les Mâchefers d’Incinération de Déchets Non-Dangereux (MIDND) .	18
I.1. Production et gisements des mâchefers en France et en Europe.....	18
I.2. Propriétés des mâchefers.....	20
I.3. Gestion des mâchefers .....	31
II. Mortiers et bétons .....	35
II.1. Matières premières pour la production de matériaux cimentaires.....	36
II.2. Bétons aérés .....	41
II.3. Propriétés d’usages des bétons.....	42
II.4. Propriétés microstructurales des bétons .....	49
II.5. Modification des propriétés par ajout d’additifs .....	57
II.6. Impact de la production et de l’utilisation des bétons.....	59
III. Utilisation de mâchefers et autres <i>sous-produits</i> comme matières premières dans des matériaux cimentaires .....	61
III.1. Définition et exemples d’utilisation de sous-produits .....	61
III.2. Avantages et intérêts de l’utilisation de MIDND.....	62
III.3. Traitement des graves de MIDND en vue de leur utilisation comme MPS dans des matériaux cimentaires .....	63
III.4. Exemples de valorisation des MIDND dans les matériaux cimentaires .....	65
III.5. Cas d’incorporation de MIDND dans des matériaux aérés .....	71
III.6. Autres utilisations.....	75
IV. Conclusion .....	75

<b>CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES</b> .....	77
I. Présentation des MIDND de l'étude .....	79
I.1. Présentation des usines d'incinération .....	79
I.2. MIDND traités.....	82
II. Caractérisation physico-chimique des MIDND .....	86
II.1. Taux d'humidité.....	86
II.2. Distribution granulométrique .....	87
II.3. Masse volumique .....	87
II.4. Analyse élémentaire – contenu total .....	88
II.5. Quantification et cinétique de la réaction d'oxydation de l'aluminium métallique .....	88
II.6. Étude du comportement à la lixiviation des mâchefers.....	92
III. Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux cimentaires .....	94
III.1. Pâtes pures .....	94
III.2. Mortiers.....	99
III.3. Les bétons.....	106
IV. Caractérisation microstructurale des matrices d'études.....	112
IV.1. Analyse minéralogique par DRX .....	112
IV.2. Analyse microstructurale Microscope électronique à balayage .....	113
IV.3. Caractérisation des porosités .....	114
IV.4. Analyse thermogravimétrique couplée à l'Analyse Calorimétrique Différentielle .....	116
V. Bilan des expérimentations réalisées.....	117
<b>CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES UTILISEES DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES</b> .....	123
I. Caractérisation physique.....	124
I.1. Taux d'humidité et pertes au feu .....	124
I.2. Distribution de la taille des particules des mâchefers .....	126
I.3. Masse volumique .....	127
I.4. Morphologie (MEB) .....	129
II. Caractérisation chimique .....	132
II.1. Contenus totaux .....	132
II.2. Forme minéralogique / DRX + MEB.....	136
II.3. Quantification des métaux réducteurs.....	139
III. Caractérisation environnementale .....	142

III.1.	Appréciation générale .....	142
III.2.	Lixiviation des éléments majeurs .....	143
III.3.	Impact de la sous-fraction granulométrique étudiée sur le relargage des éléments mineurs et traces .....	143
III.4.	Impact de l'origine des MIDND sur le relargage des éléments mineurs et traces .....	145
III.5.	Lixiviation du sable et du ciment .....	145
<b>CHAPITRE 4 : ETUDE PRELIMINAIRE : FORMULATION ET CARACTERISATION DE PATES DE CIMENT ET MORTIERS AERES INCORPORANT DES FINES DE MIDND .....</b>		<b>149</b>
I.	Pâte de ciment .....	151
I.1.	Consistance des formulations et gonflement .....	151
I.2.	Etude de la masse volumique des pâtes de ciment .....	156
I.3.	Etude du comportement mécanique des pâtes de ciment .....	157
I.4.	Bilan .....	159
II.	Etudes des propriétés des mortiers .....	161
II.1.	Propriétés des mortiers à l'état frais .....	161
II.2.	Propriétés au cours de la cure .....	175
II.3.	Propriétés microstructurales .....	198
II.4.	Propriétés environnementales .....	224
II.5.	Synthèse et conclusion .....	231
<b>CHAPITRE 5 : ETUDE DES BETONS LEGERS REALISES AVEC LA FRACTION FINE DES MACHEFERS COMME AGENT POROGENE .....</b>		<b>235</b>
I.	Propriétés physiques des bétons .....	238
I.1.	Bétons de référence .....	238
I.2.	Bétons de MIDND .....	239
I.3.	Conclusions sur les performances physiques des bétons .....	246
II.	Propriétés microstructurales : études de la porosité et de la minéralogie .....	247
II.1.	Morphologie .....	247
II.2.	Porosité .....	249
II.3.	Minéralogie .....	254
II.4.	Conclusions sur les propriétés microstructurales des bétons .....	258
III.	Propriétés environnementales .....	258
III.1.	Bétons de référence .....	263

III.2.	Bétons de MIDND .....	268
III.3.	Conclusions sur les performances environnementales des bétons .....	273
Conclusion générale et perspectives .....		278
Références bibliographiques .....		284
Annexes .....		316

# Liste des abréviations

---

**AAC** : Autoclaved Aerated Concrete = Béton Aéré Autoclavé (béton cellulaire)

**ACV** : Analyse de Cycle de Vie

**CI** : Chromatographie Ionique

**COT** : Carbone Organique Total

**C-S-H** : Calcium Silicates Hydrates (Silicate de calcium hydratés)

**CSR** : Combustible Solide de Récupération

**DAE** : Déchets d'Activités Economique

**DASRI** : Déchets d'Activités de Soins à Risques Infectieux

**DMA** : Déchets Ménagers et Assimilés

**DRX** : Diffraction des Rayons-X

**E/L** : rapport Eau / Liant

**E/S** : rapport Eau/ Solide

**ETM** : Eléments Traces Métalliques

**GES** : Gaz à Effet de Serre

**HAP** : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

**ICPF** : Institute of Chemical Process Fundamentals

**ICP-MS** : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

**ICP-OES** : Spectrométrie d'émission optique avec plasma inductif

**IME** : Installation de Maturation et d'Elaboration

**ISDND** : Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux

**L.D.** : Limite de Détection

**L/S** : rapport Liquide / Solide

**MA** : Mortier Aéré

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**MIDND** : Mâchefers d'Incinération des Déchets Non-Dangereux

**MIP** : Mercury Intrusion Porosimeter (Porosimètre à Intrusion de Mercure)

**MN** : Mortier Normalisé

**MPS** : Matière Première Secondaire

**MS** : Matière Sèche

**Nm<sup>3</sup>** : Normo mètres cubes (m<sup>3</sup> en conditions normales à savoir 273,15 K et 1 atm)

**OMR** : Ordures Ménagères Résiduelles

**REFIOM** : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères

**SQD** : Soil Quality Decree

**UVED** : Unité de Valorisation Énergétique des Déchets

# Notations cimentières

---

Dans ce rapport, les formules chimiques des espèces traditionnelles des matériaux cimentaires utilisent la notation cimentière. Le Tableau 0-1 ci-dessous définit la correspondance entre les notations cimentières et les notations chimiques.

Tableau 0-1 : Correspondance entre les notations cimentières et les formules chimiques

Notation cimentière (CCN)	Formule chimique	Nom
<b>C</b>	CaO	Oxyde de calcium
<b>Č</b>	CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
<b>S</b>	SiO <sub>2</sub>	Dioxyde de silicium
<b>Š</b>	SO <sub>3</sub>	Trioxycide de soufre
<b>A</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumine
<b>F</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxyde de fer (III)
<b>f</b>	FeO	Oxyde de fer (II)
<b>H</b>	H <sub>2</sub> O	Eau
<b>N</b>	Na <sub>2</sub> O	Oxyde de sodium
<b>K</b>	K <sub>2</sub> O	Oxyde de potassium
<b>P</b>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentoxycide de phosphore
<b>T</b>	TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
<b>M</b>	MgO	Oxyde de magnésium

# Introduction générale

---

Au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, l'essor des énergies fossiles a permis une amélioration globale des conditions de vie, entraînant une croissance démographique et une urbanisation sans précédent. Ces mutations se sont accompagnées d'une augmentation record de la consommation et conséquemment, de la production de déchets, imposant la mise en place de systèmes de gestion et de traitement de ce flux. L'incinération est une méthode de traitement des déchets qui réduit leur volume et permet leur hygiénisation. Il s'agit de la filière de traitement des Déchets Non-Dangereux principale en Europe et en France, puisqu'elle traite respectivement 26% et 27% des déchets non-dangereux produits dans ces zones ([Eurostat 2018](#) ; [ADEME 2020](#)).

Les Mâchefers d'Incinération de Déchets Non-Dangereux (MIDND) sont des résidus solides générés par le procédé d'incinération. Ils sont produits annuellement à hauteur de 3 Mt en France et 17 Mt en Europe. A l'échelle de l'Europe, les résidus de l'incinération des déchets sont eux-mêmes considérés comme des déchets ([Décision de la Commission Européenne du 18 Décembre 2014](#)). Ce décret n'encadre toutefois pas leurs voies de gestions et laisse la liberté aux Etats membres de déterminer le devenir des mâchefers. En France, l'[arrêté du 18 novembre 2011](#) encadre leur valorisation et la limite à une utilisation en technique routière. Cependant, la réduction du nombre de chantiers d'aménagement routier, au cours des dernières années, a entraîné une diminution de la part de MIDND valorisés (de 73% en 2011 à 60% en 2018), générant un accroissement des quantités de MIDND envoyés en installation de stockage ([DT 92, AMORCE, 2018](#)). Ainsi, 46 % des MIDND produits en Europe chaque année sont stockés faute d'exutoires. Cependant, le stockage de MIDND est coûteux et son évitement total pourrait permettre de diviser le coût de gestion de ces installations par deux ([Institut National de l'économie circulaire, 2020](#)). En outre, le stockage de MIDND, matière minérale potentiellement valorisable, va à l'encontre des objectifs environnementaux visant à développer les démarches d'économie circulaire. Le déploiement de nouvelles voies de valorisation des MIDND contribuerait à répondre aux enjeux environnementaux actuels tout en réduisant le coût économique de la gestion des déchets.

En parallèle, l'urbanisation engendre la consommation de quantités de matières premières minérales colossales. Chaque année, dans le monde, 48 milliards de tonnes de granulats sont requis pour la production de béton ([de Brito & Kurda, 2021](#)). L'Agence Internationale de l'Energie appelle, de fait, les acteurs de la construction à réduire drastiquement leur demande en matière première d'origine naturelle, dans le but de limiter l'empreinte environnementale de la filière ([IAE, 2022](#)).

Du fait de certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques, les MIDND sont de bons candidats pour substituer les matières premières conventionnelles utilisées dans la production de béton. Ainsi, la valorisation de MIDND dans des matrices cimentaires est un

enjeu de la recherche environnementale depuis près de 30 ans (Pera et al., 1997 ; Bertolini et al., 2004 ; Cheng, 2012 ; Hammoud, 2019). Très peu d'études se sont cependant intéressées à l'utilisation de la fraction fine (particules mesurant moins de 2 mm), bien qu'elle représente 30 à 40 % de la masse des MIDND bruts (Tang et al., 2016 ; Šyc et al., 2018 ; Loginova et al., 2021). La teneur importante en éléments traces métalliques susceptibles de lixivier, rend en effet la valorisation de cette fraction difficile.

Lors de l'incorporation de MIDND dans des matrices cimentaires, les auteurs observent des gonflements indésirables, réduisant la résistance mécanique des matériaux. Ce gonflement est généré par le gaz produit au cours de la réaction d'oxydation de fragments d'aluminium métallique contenu dans les mâchefers. Etant donné que de la poudre fine d'aluminium est utilisée comme agent porogène pour la production de béton aéré à l'échelle industrielle, il apparaît alors que les MIDND pourraient être valorisés en tant que substitut à cet agent porogène pour la production de matériaux cimentaires aérés. Par ailleurs, l'incorporation de déchets tels que les MIDND dans des matériaux cimentaires, entraîne la stabilisation des polluants qu'ils contiennent (Trussell and Spence, 1994 ; Margallo et al., 2014). L'utilisation de la fraction fine des MIDND comme substitut à l'agent porogène pour la production de béton aéré aurait alors le double avantage de limiter la consommation d'une poudre d'aluminium d'origine naturelle coûteuse, tout en stabilisant les polluants de la fraction fine des MIDND.

Ainsi, cette thèse vise au développement de **matériaux cimentaires aérés à partir de la fraction fine des MIDND** (particules mesurant entre 0 et 2 mm). L'objectif est la production d'un béton léger, démontrant des propriétés isolantes et pouvant être utilisé en tant que matériau structurant. La fraction fine des MIDND étant riche en éléments traces métalliques, une attention particulière sera portée au devenir de ces polluants.

La formulation de bétons nécessite des quantités de matières conséquentes engendrant une manutention difficile. L'étude de leurs propriétés demande des temps d'expérimentation longs, imposés par la complexité de leur matrice. Par ailleurs, de nombreux paramètres sont connus pour influencer les performances des bétons. Il est par exemple possible de citer la quantité d'eau entrant dans la formulation, ou encore les proportions et types de matières premières sèches utilisées. De plus, les outils de caractérisation microstructurale, utilisés afin de mettre en lien les propriétés minéralogiques ou la porosité des échantillons avec leurs performances physiques, ne sont pas conçus pour étudier des échantillons de grande taille, comme le nécessiterait une étude approfondie des bétons. Par conséquent, cette thèse s'est appliquée à développer une méthode d'optimisation des formulations de matériaux cimentaires aérés à trois échelles distinctes.

La première étape mise en place est réalisée à l'échelle des pâtes de ciment. Il s'agit d'une matrice peu complexe, qui nécessite des quantités de matières et des temps de préparations très limités. A cette échelle, il sera alors possible de préparer et d'étudier de nombreux échantillons dont les propriétés seront analysées grâce à une méthode statistique fondée sur la théorie des plans d'expérience. L'étude sur pâte de ciment permettra d'apporter des

connaissances sur l'influence de quatre paramètres de formulations, notamment sur les propriétés mécaniques et la masse volumique des matériaux. Les propriétés testées sur les pâtes de ciment sont limitées mais aisément transposables aux deux autres échelles de l'étude.

La deuxième étape de cette méthode d'optimisation est réalisée sur mortiers. Elle permettra de vérifier et d'approfondir les conclusions tirées au cours de l'étude sur pâte de ciment. A cette échelle, le comportement des mortiers sera observé à l'état frais et au cours de la cure. Une étude microstructurale sera également réalisée afin de relier les propriétés physiques à la minéralogie et à la porosité des échantillons. La synthèse des résultats obtenus permettra alors d'éclairer le choix d'un nombre réduit de formulations à tester à l'échelle des bétons. La dernière étape consiste donc en la mise en œuvre et en l'évaluation des propriétés des bétons.

La méthodologie adoptée demande une bonne connaissance des matières premières utilisées. C'est pourquoi, une caractérisation physico-chimique préalable des MIDND est nécessaire. En particulier, la teneur en aluminium métallique réactif, responsable de l'aération des matériaux, doit être déterminée. Par ailleurs, la valorisation des MIDND étant encadrée par l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#), il sera nécessaire de vérifier leur compatibilité avec les seuils réglementaires.

Ce manuscrit s'articule autour de 5 chapitres. Le **Chapitre 1** fait la synthèse des connaissances actuelles sur les mâchefers. Il porte sur leur production, leurs caractéristiques physico-chimique et leurs voies de valorisation courantes. Il présente également les différents types de matériaux cimentaires mis en œuvre au cours de ce travail : mortier et béton, aérés et traditionnels. La dernière partie de ce chapitre concerne plus particulièrement des retours d'expériences d'incorporation de MIDND dans des matériaux cimentaires.

Le **Chapitre 2** décrit les matières premières, le matériel et les méthodes utilisés pour ce travail. Il débute par une présentation des mâchefers de l'étude, puis développe les outils et méthodes employés pour leur caractérisation. La formulation et la caractérisation physico-chimiques des matériaux cimentaires mis en œuvre sont ensuite développées. Enfin, ce chapitre se clôture sur les méthodes de caractérisation microstructurale des matériaux produits.

Les résultats de la caractérisation des matières premières sont présentés dans le **Chapitre 3**. Cette partie s'ouvre sur la caractérisation physique des mâchefers, du ciment et du sable. Elle traite en particulier de leur distribution granulométrique et de leur masse volumique. Ce chapitre se poursuit par une caractérisation chimique, regroupant des résultats d'analyse en contenus totaux et de minéralogie. Des résultats d'essais de lixiviation sont présentés à la fin de ce chapitre. Ils sont notamment utilisés afin de vérifier que le relargage d'éléments traces métalliques de la fraction fine des MIDND est conforme aux seuils définis par l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#), relatif à la valorisation des MIDND.

Le **Chapitre 4** regroupe les résultats obtenus au cours des deux premières étapes de la méthode d'optimisation des matériaux cimentaires, à savoir à l'échelle des pâtes de ciment, et des mortiers. Ce chapitre débute par une étude de la consistance, du gonflement, de la masse volumique et de la résistance en compression des pâtes de ciment, utilisant la théorie des plans d'expérience. Les résultats obtenus sont analysés afin d'évaluer l'influence de quatre paramètres de formulations, sur ces mêmes propriétés. Les paramètres permettant l'obtention d'une pâte de ciment peu dense mais résistante sont jugés intéressants et sont utilisés pour la formulation de mortiers. L'étude des mortiers est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. L'influence de quatre paramètres est alors approfondie : la quantité, l'origine, le broyage et les sous-fractions granulométriques des MIDND. A cette échelle, les propriétés d'usages des mortiers contenant des MIDND sont étudiées à l'état frais et au cours de la cure. L'évaluation de leur performance se fait par comparaison avec des mortiers ne contenant pas de mâchefers, appelés mortiers de référence normalisés et aérés. Ce chapitre se poursuit sur une étude des caractéristiques microstructurales des mortiers permettant de relier leurs propriétés d'usages à une porosité ou une minéralogie caractéristique. Enfin, les résultats d'essais de lixiviation des mortiers sont analysés et comparés aux seuils de l'arrêté néerlandais : le [Soil Quality Decree](#), car aucune réglementation française ne porte sur la valorisation des MIDND dans des matériaux de constructions. La synthèse des résultats de ce chapitre est alors utilisée afin d'identifier les formulations à tester à l'échelle des bétons.

Le **Chapitre 5** est consacré à transposition à l'échelle des bétons. Il s'intéresse aux trois propriétés d'usages principales des bétons légers, à savoir la masse volumique, la conductivité thermique et les résistances en compression. De la même manière qu'au cours de l'étude sur mortiers, les caractéristiques microstructurales des formulations mises en œuvre sont étudiées, afin d'expliquer les propriétés d'usages précédemment observées. La bonne stabilisation des polluants des MIDND au sein de la matrice cimentaire est évaluée au travers d'essais de lixiviation, dont les résultats sont une fois encore comparés aux seuils du [Soil Quality Decree](#), afin de vérifier que les bétons produits peuvent, légalement, être utilisés comme matériaux de construction au Pays-Bas. Les résultats de l'analyse environnementale permettent également d'étudier les mécanismes et espèces dirigeant la lixiviation.

Ce travail a été mené dans le cadre du projet européen ReFina « novel methods for enhanced Recovery of metals and minerals of the Fine incineration ash » visant à développer des méthodes de récupération et de valorisation des métaux contenu dans la fraction fine des MIDND. Ce projet rassemble des partenaires issus de trois pays européens : la Belgique, La République Tchèque et la France. Il a été développé dans le cadre de l'appel à projet ERA-MIN 2 soutenu par le programme Horizon 2020. Ce projet a été financé par l'ADEME.



# Chapitre 1 : Etude bibliographique

## Introduction

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la valorisation des Mâchefers d'Incinération de Déchets non Dangereux (MIDND) en tant que matière première secondaire pour la fabrication de matériaux cimentaires légers.

Cet état de l'art s'ouvre donc sur une présentation générale de la production, des propriétés et des modes de gestion actuels des MIDND. La deuxième partie présente ensuite les propriétés des mortiers et bétons traditionnels et aérés. Enfin, la dernière partie regroupe les conclusions des études précédentes ayant porté sur l'incorporation de MIDND dans des matériaux cimentaires.

### I. Généralités sur les Mâchefers d'Incinération de Déchets Non-Dangereux (MIDND)

#### I.1. Production et gisements des mâchefers en France et en Europe

##### I.1.1. Processus d'incinération et gisements

###### *I.1.1.1. Processus d'incinération des Déchets Non-Dangereux*

L'**incinération** peut être définie comme la « destruction thermique d'un effluent (déchet) obtenue par des réactions d'oxydation entre la matière et un agent oxydant (l'air) en excès dans une enceinte à pression atmosphérique » (Antonini, 2003). Lorsque la chaleur produite par l'incinération des Déchets Non-Dangereux est récupérée, le procédé est appelé Valorisation énergétique des déchets. Aujourd'hui, cette valorisation concerne 80 % des déchets incinérés en France (Commissariat général au développement durable, 2021). La chaleur ainsi produite est soit utilisée dans des réseaux de chaleur, soit en tant que chaleur primaire pour l'alimentation de turbines permettant la production d'électricité (principe de la cogénération) (Antonini, 2005; Lu et al., 2020). En France, 4,3 TWh d'électricité et 11,6 TWh de chaleur sont générés de cette manière (Panorama de l'électricité renouvelable- édition 2021 et 2022, 2022, 2023).

Seuls les déchets ayant un Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) supérieurs à  $7500 \text{ J.kg}^{-1}$  peuvent être incinérés. C'est notamment le cas des Déchets Ménagers et Assimilés (DMA) (Antonini, 2003). L'incinération a l'avantage de permettre une hygiénisation et une réduction importante du volume des déchets (jusqu'à 90 %) (Brunner & Rechberger, 2015). Ce procédé génère toutefois deux types de résidus solides :

- des **Mâchefers d'Incinération de Déchets-Non-Dangereux (MIDND)**, qui représentent entre 20 et 25 % du flux massique de déchets entrants et correspondent aux résidus solides incombustibles ([Brunner & Rechberger, 2015](#)).
- des **Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères**, couramment appelés **REFIOM**, qui sont générés par la filière de traitement des fumées d'incinération. Ils représentent 1 à 1,5 % du tonnage entrant ([Eurostat, 2018](#)). Les fumées sont générées à hauteur de 700 Nm<sup>3</sup>/t de déchets incinérés ([Antonini, 2003](#)). Les REFIOM sont également appelés « cendres volantes ».

Les MIDND sont l'objet de cette étude. Leur extraction se fait généralement en voie humide par immersion dans l'eau en partie basse de four (Rendek et al., 2007; AMORCE, 2018). Cette immersion présente un double objectif, refroidir les MIDND et faciliter leur extraction ([Keber et al., 2020](#)). Ensuite, les MIDND subissent, au sein de l'usine d'incinération ou en Installation de Maturation et d'Elaboration (IME), des traitements additionnels ayant pour but d'homogénéiser leurs propriétés (criblage à 40 mm par exemple) et d'extraire les éléments valorisables.

#### *1.1.1.2. Part des déchets incinérés et volume de MIDND produits*

La valorisation énergétique des déchets est la méthode de traitement des déchets la plus couramment utilisée en Europe ([Eurostat, 2018](#)). Chaque année, 150 Mt de déchets sont traitées de cette manière. Cela représente 26 % des déchets produits en Europe et génère 17,6 Mt de MIDND ([Eurostat, 2018](#); [Blasenbauer et al., 2020](#); [Keber et al., 2020](#)).

En France, 20 Mt de déchets sont incinérées chaque année dans 126 installations de traitement thermique de déchets non dangereux ([AMORCE, 2018](#)). Ces installations traitent principalement des Ordures Ménagères Résiduelles (OMR) et des Déchets d'Activités Economiques (DAE). 24 % d'entre elles gèrent également des Déchets d'Activités de Soins à Risques Infectieux (DASRI) et 19 % des boues ([AMORCE, 2018](#)). Ainsi, environ 3 Mt de MIDND et 500 kt de REFIOM très chargés en plomb, cadmium ou mercure sont produits et recensés chaque année en France ([AMORCE, 2018](#) ; [Zhang et al., 2021](#)). La comptabilisation précise des tonnages étant difficile, des écarts importants entre les quantités théoriques et les quantités réelles comptabilisées peuvent apparaître.

#### **1.1.2. Traitement des MIDND en IME**

Avant d'être valorisés, les MIDND sont stockés et traités dans des Installations de Maturation et d'Elaboration (IME) de mâchefers. Ce passage en IME a pour but de transformer les mâchefers bruts en « graves de mâchefers » valorisables conformément à [l'Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux](#). 75 IME de mâchefers sont en activité en France. Elles sont dédiées à

un incinérateur ou bien sont situées sur un site extérieur et traitent des MIDND de plusieurs unités de valorisation thermique des déchets non dangereux (AMORCE, 2018).

Les traitements mis en œuvre conduisent à la fois à des changements physiques et chimiques. Le criblage est la première étape du procédé et permet de séparer les imbrûlés de grandes tailles du reste des MIDND. La majorité des IME de mâchefers intègre également une étape d'extraction des métaux ferreux et non ferreux (AMORCE, 2018). La dernière étape est appelée maturation.

Au cours de l'étape de maturation, les mâchefers sont stockés en tas à l'air libre, mais sous abris, et sont le siège de nombreuses réactions physico-chimiques qui réduisent leur potentiel polluant, en induisant notamment une diminution de leur pH (passant de 12 à 13 en entrée à 8 ou 9 après plusieurs mois de maturation) (Meima & Comans, 1997). Ce phénomène repose principalement sur la carbonatation des MIDND causée par la dissolution du CO<sub>2</sub>, atmosphérique ou produit in situ par la dégradation microbienne de la matière organique, dans les eaux des pores (Rendek et al., 2006a, 2006b). Dans une moindre mesure, l'étape de maturation permet la minéralisation de certains composés chimiques, une oxydation des métaux, et la dégradation de la matière organique résiduelle (Rendek et al., 2007a ; AMORCE, 2018). La durée moyenne de maturation est de 3 mois et demi mais peut aller jusqu'à 12 mois (AMORCE, 2018).

### 1.2. Propriétés des mâchefers

La qualité des mâchefers résulte de nombreux paramètres. Leur composition chimique dépend, en premier lieu, de la composition des déchets incinérés. En outre, la technologie et les paramètres utilisés pour l'incinération (comme la température d'incinération, le temps de séjour ou le mode de récupération des mâchefers) jouent un rôle important sur les propriétés physiques et minéralogiques des MIDND (RECORD, 2015 ; del Valle-Zermeño et al., 2017). Une caractérisation des propriétés des mâchefers est, de fait, indispensable avant toute valorisation.

Cette partie présente les caractéristiques principales des mâchefers et les valeurs couramment rencontrées dans la littérature. Du fait du manque de données disponibles sur la fraction fine des MIDND, la majeure partie des caractéristiques décrites ici concernent des mâchefers dans leur intégralité.

#### 1.2.1. Morphologie et apparence

Les MIDND se présentent comme un matériau granulaire de couleur grisâtre composé d'un assemblage d'éléments solides de taille allant des particules fines (quelques micromètres) à plusieurs centimètres, et de nature variables (Lu et al., 2020). La littérature a pour habitude de distinguer trois types de phases au sein des MIDND.

Certains éléments peu calcinés sont appelés phase *relique* ou *scoriacée*. Ces éléments sont facilement identifiables, car ils n'ont subi que peu de modifications dans le four du fait de leur nature élémentaire (température de fusion élevée par exemple) ou bien en raison d'un mélange imparfait des déchets dans le four (Dabo, 2008 ; Wei et al., 2011). Une autre phase, dite phase *primaire* ou *vitreuse*, provient de la fusion partielle ou totale des déchets. Elle est formée à haute température et il est difficile d'identifier la forme ou la nature des déchets initialement présents dans le four. Cette phase est principalement composée de solides de forme très irrégulière et de composition élémentaire et minéralogique complexe comme observé sur la Figure 1-1. Ces assemblages minéralogiques hétérogènes sont les résidus des déchets partiellement fondus. Il est notamment possible d'observer des gouttes ou éclats métalliques inclus dans des phases aluminosilicatées (Keber et al., 2020). Les particules ayant complètement fondues ont une forme régulière, ronde et une composition homogène simple. Enfin, une phase dite *secondaire* peut être formée lors de la trempe ou de la maturation des MIDND. Les minéraux formés sont alors typiques des basses températures et sont généralement hydratés ; on peut notamment retrouver des C-S-H ou de la portlandite (Dabo, 2008; Loginova et al., 2019).

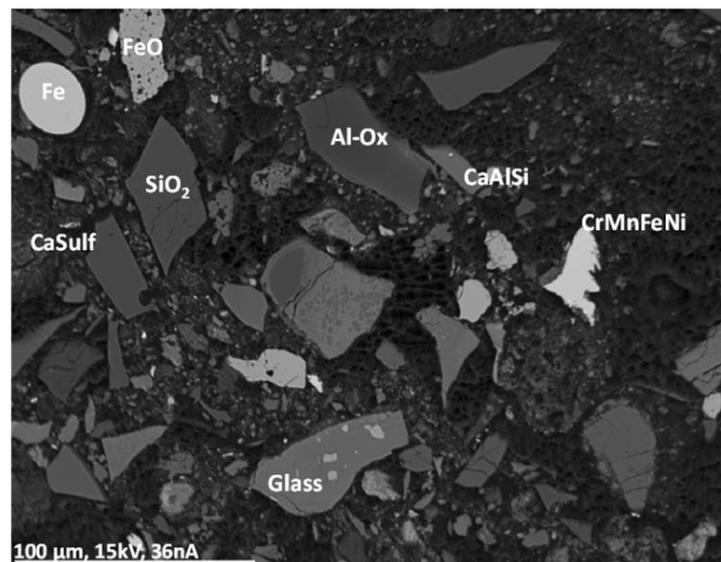


Figure 1-1 : Observations MEB d'une particule de la phase primaire. Inclusion dans une matrice aluminosilicatées. (Keber et al., 2020)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un outil particulièrement adapté pour l'observation des particules les plus fines des MIDND. La Figure 1-2 issue des travaux de Loginova et al. (2019) présente la morphologie de différentes fractions granulométriques des MIDND.

En observant ces images, il est difficile de distinguer un changement de morphologie entre les différentes sous-fractions granulométriques de moins de 500 µm. Il semblerait que toutes ces

particules aient une surface très irrégulière composée d'un amas de petits grains qui correspondrait à un assemblage d'imbrûlés et de verre (Lu et al., 2020). Les particules plus grossières (de diamètre supérieur à 500  $\mu\text{m}$ ), sont décrites par Loginova et al. (2019) comme lisses et seraient principalement composées de céramiques et de grosses pièces métalliques.

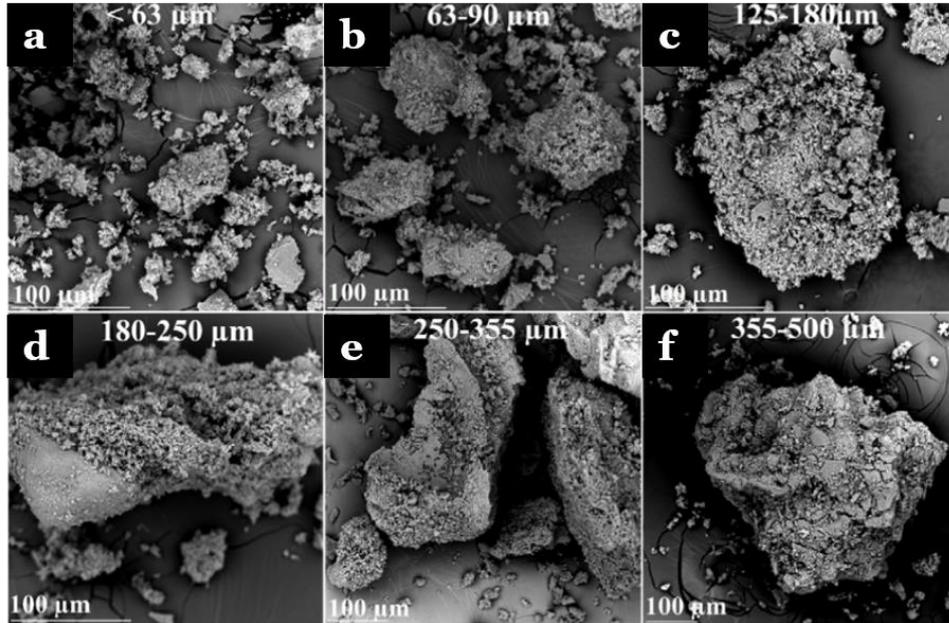


Figure 1-2 : Observation MEB des particules fines de MIDND (a)  $< 63 \mu\text{m}$  ; (b)  $63 - 90 \mu\text{m}$  ; (c)  $125 - 180 \mu\text{m}$  ; (d)  $180 - 250 \mu\text{m}$  ; (e)  $250 - 355 \mu\text{m}$  ; (f)  $355 - 500 \mu\text{m}$  (Loginova et al., 2019)

### 1.2.2. Taille et distribution granulométrique

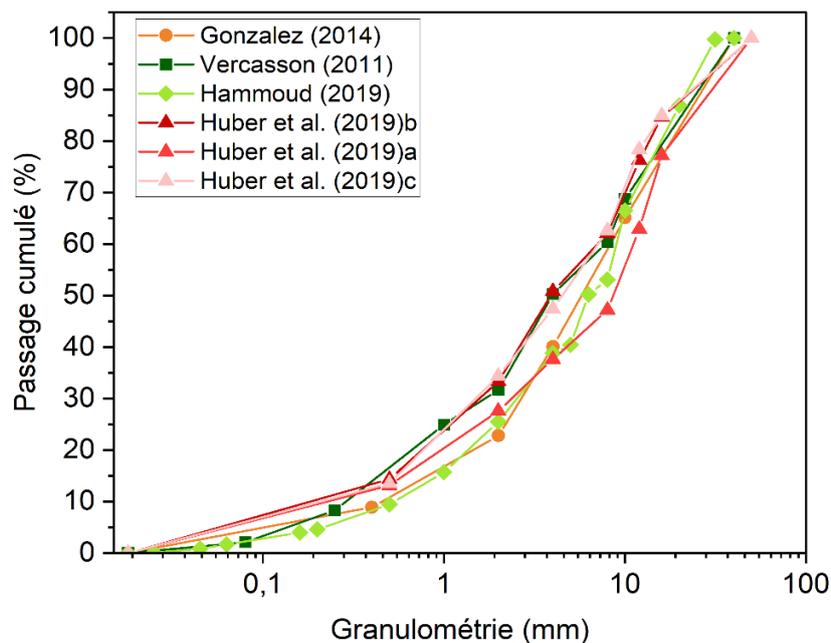


Figure 1-3 : Distribution granulométrique des particules de MIDND. Compilation des données de (Vercasson, 2011; Gonzalez, 2014; Hammoud, 2019; Huber et al., 2019)

Après l'étape de criblage les particules composant les MIDND mesurent entre 40  $\mu\text{m}$  et quelques micromètres. Les études suggèrent toutefois que 30 à 40 % de la masse des MIDND proviendrait des particules mesurant moins de 2  $\mu\text{m}$  et 25 % des particules de moins de 1  $\mu\text{m}$  (Xia et al., 2017 ; Šyc et al., 2018). La Figure 1-3 présente une compilation de la distribution granulométrique des MIDND de la littérature.

Les MIDND étudiés par Vercasson (2011) et Gonzalez (2014) proviennent de la même usine d'incinération située en périphérie de Lyon. Les MIDND de l'étude de Huber et al. (2019) ont été échantillonnés dans trois installations différentes situées à Vienne (Autriche). Bien qu'issus d'installations et de régions différentes, les MIDND étudiés présentent une distribution granulométrique relativement comparable. Ces données semblent indiquer une teneur en particules inférieures à 2  $\mu\text{m}$  légèrement plus faible que celle indiquée par Šyc et al. (2018), et plutôt comprise entre de 22 et 35 %.

### I.2.3. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est directement lié à la méthode utilisée pour extraire les MIDND du four (Rendek, 2006). Traditionnellement en France, l'extraction est réalisée par voie humide, ce qui résulte en une teneur en eau dans les mâchefers comprise entre 20 et 30 % (Blanchard et al., 1998; Silvestre, 2001; Gonzalez, 2014). L'humidité joue un rôle important dans leur maturation, puisque la littérature identifie l'hydrolyse d'oxydes de Ca, Na, K et Al et la dissolution de certains cations comme étant les premières étapes du processus de maturation (Meima & Comans, 1997).

### I.2.4. Taux d'imbrûlés et matière organique

Le taux d'imbrûlés, qui permet d'évaluer la présence de matière organique, est un paramètre influençant grandement la maturation des MIDND. En effet, la présence de matière organique favorise le développement des micro-organismes qui accélèrent l'évolution des MIDND (Meima & Comans, 1999) par production de  $\text{CO}_2$  au cœur du tas de mâchefers (Rendek et al., 2006b, 2007b, 2007a).

Le taux d'imbrûlés dépend du type de four et peut être estimé par mesure de la perte au feu à 550 °C (NF EN 15935:2021) ou bien par mesure du carbone organique total (COT) (Pepin et al., 2001). Cette dernière méthode est retenue officiellement pour déterminer le caractère polluant des déchets et en particulier des mâchefers (Arrêté du 18 novembre 2011 ; SETRA, 2012). Elle est considérée comme la plus fiable car l'estimation par pertes au feu peut, dans certains cas, surestimer le taux de matière organique, notamment à cause de la décomposition d'hydrates, de certains carbonates, et de la volatilisation des sels (Pepin et al., 2001). Les deux méthodes avancent toutefois un taux de matière organique compris entre 0,2 et 3 % (Dugenest et al., 1999; Pepin et al., 2001; Rendek, 2006). Par ailleurs, un lot de mâchefer est valorisable seulement si son COT est inférieur à 30  $\text{g.kg}^{-1}$  (Arrêté du 18 novembre 2011 ; SETRA, 2012).

La matière organique présente dans les mâchefers est principalement composée de carbone organique non extractible tel que la cellulose (74%) ou la lignine (20%) (RECORD, 2015). Le reste correspond principalement à des molécules extractibles à l'eau (6%) et donc lixiviables telles que des substances humiques, des acides carboxyliques et des composés hydroxylés. Une fraction très faible (0,2%) est extractible par des solvants organiques. Elle comprend des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), des alcanes, des acides gras saturés... (Dugenest et al., 1999 ; Pepin et al., 2001; RECORD, 2015).

D'après Dugenest et al. (1999), la teneur en matières organiques et sa composition dépend grandement de la fraction granulométrique. Par exemple, les fractions grossières contiennent principalement des imbrûlés de type carton et papier facilement identifiables et extractibles.

### I.2.5. Composition chimique élémentaire

Du fait de la grande hétérogénéité des déchets incinérés, la composition élémentaire des MIDND est très complexe et variable d'un incinérateur à l'autre. Malgré ces variations significatives, il semble possible de dégager des tendances générales permettant de décrire la composition d'une majorité des mâchefers (Dabo, 2008). Pour Eusden et al., (1999) par exemple, les mâchefers ont une composition élémentaire et minéralogique proche de celle des roches basaltiques, c'est à dire principalement composés de Si, Ca et Fe et riches en Al et en Na. D'autres études ont confirmé la prédominance du Si, du Ca et du Fe dans la composition chimique des MIDND (Chimenos et al., 2003; Gonzalez, 2014; Tang et al., 2015; Loginova et al., 2019; Lu et al., 2020). En plus des **éléments majeurs** (c'est-à-dire présents à des taux supérieurs à  $10 \text{ g.kg}^{-1}_{\text{MS}}$ ), de nombreux éléments, comme les métaux lourds ou encore des sels, sont présents dans des quantités plus faibles et sont appelés **éléments mineurs** (entre 1 et  $10 \text{ g.kg}^{-1}_{\text{MS}}$ ) ou **traces** (moins de  $1 \text{ g.kg}^{-1}_{\text{MS}}$ ) (Damien, 2013). Le terme **Éléments Traces Métalliques (ETM)** regroupe les éléments mineurs et traces présents dans les mâchefers.

#### I.2.5.1. *Éléments majeurs*

Les éléments majeurs sont les phases conférant aux mâchefers leur propriétés principales. Le Tableau 1-1, compile des données de composition élémentaire de MIDND issues de la littérature. Le silicium est l'élément majoritaire suivi du calcium, du fer et de l'aluminium. Malgré des plages de variation importante, ce tableau met en évidence la relative régularité de la composition des mâchefers.

Tous les éléments majoritaires sont présents dans l'ensemble des fractions granulométriques. Toutefois, leur abondance peut être très dépendante de la fraction étudiée. Le cas le plus parlant est celui du silicium présent dans les mâchefers sous forme de verres, primaires ou formés au cours de l'incinération, et de phases silicatées (quartz, gehlenite, plagioclase, clinopyroxène, ...). A l'échelle globale, le silicium est l'élément le plus abondant dans les MIDND. Néanmoins, sa concentration diminue de manière importante avec la taille des particules (Chimenos et al., 2003; Huber et al., 2019; Loginova et al., 2019). Le calcium, le fer

et le soufre voient leur concentration augmenter dans les fractions les plus fines (Chimenos et al., 2003; Loginova et al., 2019).

En observant la fraction des mâchefers mesurant plus de 50 mm, Huber et al., (2020) concluent que près de 50 % du fer (et 20 % du cuivre) contenus dans les mâchefers sont, en réalité, dans cette fraction. L'aluminium serait contenu à 50 % dans la fraction 8 – 16 mm (Huber et al., 2020).

Tableau 1-1 : Composition élémentaire des mâchefers issue de la littérature depuis 2004. Compilation de Hammoud (2019), enrichie d'après (Kaibouchi, 2004; Rendek, 2006; Gonzalez, 2014; Li et al., 2018)

Eléments	Résultats issus de la littérature (min - max)
<b>Majeurs</b>	(g.kg <sup>-1</sup> )
Al	3 - 98
Ca	16 - 250
Fe	3 - 119
K	3 - 19
Mg	5 - 28
Na	9 - 56
P	0 - 21
Si	93 - 307
<b>Mineurs</b>	(mg.kg <sup>-1</sup> )
As	0 - 240
Ba	65 - 3920
Cd	0,5 - 92
Co	0 - 67
Cr	20 - 3000
Cu	1041 - 7743
Hg	0,016- 0,135
Mn	72 - 2127
Mo	2 - 300
Ni	45 - 2107
Pb	<80 - 6136
Sb	4 - 400
Sn	2 - 568
Sr	256-652
Ti	3600 - 7880
V	26,9 - 38,9
Zn	264 - 7732
Zr	129,9 - 200,4

### 1.2.5.2. *Éléments mineurs et traces*

Les gammes de concentrations des éléments mineurs, relevées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 1-1. Les concentrations en éléments mineurs sont plus variables que celles des éléments majeurs. Néanmoins, pour [Alam, \(2019\)](#) et [Lu et al., \(2020\)](#), les **Éléments Traces Métalliques (ETM)** principaux sont le cuivre, le zinc, le plomb, le chrome, le molybdène et l'antimoine. D'après le Tableau 1-1, le manganèse ([del Valle-Zermeño et al., 2017](#)), le baryum et le titane semblent également être des éléments d'importance. La grande variabilité de concentration et de phases minéralogiques des éléments traces rend difficile l'élaboration d'une liste exhaustive.

Comme pour les éléments majeurs, la concentration en ETM varie en fonction de la granulométrie des mâchefers étudiés. Lorsque les particules mesurant plus de 50  $\mu\text{m}$  ne sont pas considérées, le cuivre se concentre principalement dans la fraction inférieure à 3  $\mu\text{m}$ . Pour [Xia et al. \(2017\)](#), entre 46,6 et 79,7 % du cuivre total se trouve dans cette fraction. Ces résultats sont en accord avec les études de [Chimenos et al. \(1999\)](#) et [Yao et al. \(2010\)](#).

Une observation similaire a été réalisée pour le zinc puisqu'entre 42,9 % et 74,2 % du Zn se trouverait dans la fraction inférieure à 3  $\mu\text{m}$  ([Xia et al., 2017](#)). Toujours d'après [Xia et al. \(2017\)](#), le Zn métallique n'a été observé que dans les fractions mesurant plus de 3  $\mu\text{m}$ , et compte pour 6,2 à 8,5 % de la masse totale de Zn soit 1,6 à 2,5  $\text{g.kg}^{-1}$ .

Très peu d'études portent sur la caractérisation chimique complète des fractions fines et ultrafines des MIDND. [Loginova et al. \(2019\)](#) sont parmi les premiers à publier des teneurs en ETM dans les fractions fines des MIDND. Leur étude de MIDND maturés 3 mois, démontre que les fractions constituées de particules mesurant moins de 355  $\mu\text{m}$  sont les plus concentrées en ETM et que cette concentration augmente avec la diminution de la taille des particules.

### 1.2.6. Composition minéralogique

L'analyse élémentaire permet d'obtenir des informations importantes quant à la composition des MIDND. Cependant, elle ne donne pas d'information sur la spéciation des éléments. Or celle-ci détermine pourtant les propriétés physico-chimiques du matériau. L'étude de composition minéralogique des MIDND a pour but d'obtenir des informations de ce type, permettant de mieux appréhender leur comportement.

Au cours de l'incinération, les phases primaires formées sont dites *artificielles*. Ces phases artificielles n'ont pas d'équivalent naturel car elles ne sont pas produites à l'équilibre thermodynamique et ne peuvent donc pas être comparées avec des phases formées sur le long terme dans des conditions stables ([Keber et al., 2020](#)). D'autres phases, dites *phases secondaires* sont formées au cours de l'étape de maturation. La nature de ces minéraux secondaires dépend des phases initialement présentes dans les MIDND. Elle dépend aussi fortement de la présence d'eau qui facilite le développement de nouvelles phases hydratées.

La composition minéralogique caractéristique des MIDND est très souvent étudiée à l'aide d'un Diffractomètre à Rayons X (DRX). Le Tableau 1-2 compile les phases d'intérêts observées dans les mâchefers de la littérature.

Tableau 1-2 : Phases minérales principales détectées par DRX dans les MIDND. Compilation à partir des données de (Eighmy et al., 1994; Pineau et al., 1998; Piantone et al., 2004; Saikia et al., 2015; Blanc et al., 2018; Hashemi et al., 2018; Hammoud, 2019; Loginova et al., 2019)

Phase	Formule	Abondance dans les MIDND	Abondance dans la littérature*
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	Majeure (10 - 30 %)	++++
Quartz	SiO <sub>2</sub>	Majeure (10 - 30%)	++++
Pseudo-wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>	Majeure (≈ 30%)	+
Mullite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,2SiO <sub>2</sub>	Majeure (10 - 20%)	+
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moyenne (5 - 10%)	++++
Gehlénite (mellilite)	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Moyenne (5 - 10%)	+++
Mayenite	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	Moyenne (5 - 10%)	+++
Tobermorite	Ca <sub>5</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>12</sub>	Moyenne (5 - 10%)	++
Gismondine	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -4H <sub>2</sub> O	Moyenne (5 - 10%)	++
Coronium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moyenne (5 - 10%)	++
Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> -26(H <sub>2</sub> O)	Faible à moyenne (<5 - 10%)	+++
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	≈ 5%	++++
Ferrite de Magnésium	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	≈ 5%	+++
Pyroxène	XY(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	< 5%	++++
Halite	NaCl	< 5%	+++
Feldspath	(K,Na)Si <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub>	< 5%	++
Gypse	CaSO <sub>4</sub> -2(H <sub>2</sub> O)	< 5%	+
Hydrocalumite	Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	< 5%	+

\* phase décrite dans : + 1 article ; ++ : 2 articles ; +++ : 3 articles ; ++++ : 4 articles ou plus.

De très nombreux articles s'accordent sur la présence de calcite (CaCO<sub>3</sub>) et de quartz (SiO<sub>2</sub>) comme phases principales des MIDND. Leur proportion varie toutefois de manière substantielle avec la variation de la taille des particules ou de la période de l'étude. [Chimenos et al. \(2003\)](#) observent par exemple un pourcentage de SiO<sub>2</sub> de 11,3 % dans la fraction 0 – 1 mm contre 29,8 % dans la fraction 6 – 15 mm. D'après [Loginova et al. \(2019\)](#) ce comportement est à mettre en relation avec la bonne résistance mécanique du quartz, relativement aux autres phases constitutives des MIDND. Par ailleurs, [del Valle-Zermeño et al., \(2017\)](#) ont mis en évidence une diminution substantielle, en 15 ans, du pourcentage de verre dans la fraction supérieure à 16 mm du fait du recyclage.

[Blanc et al., \(2018\)](#) sont les seuls à décrire la pseudo-wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) comme phase principale mais cette observation est en accord avec les résultats de caractérisation chimique. Les phases présentes à des teneurs moyennes comme l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la gehlénite

( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) ou encore l'ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12-26}(\text{H}_2\text{O})$ ) sont toutes observées par au moins deux auteurs, témoignant d'une certaine régularité de la composition minéralogique des MIDND. Les phases mineures, présentes à hauteur de 5 % ou moins, sont difficilement identifiables et quantifiables à cause des limites liées à l'utilisation de la DRX. Il semblerait toutefois que des pyroxènes tels que l'aegirine ( $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Mn},\text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ ) ou le diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) soient régulièrement identifiés en tant que phases minoritaires, au même titre que l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) et l'halite ( $\text{NaCl}$ ). Les métaux présents dans les mâchefers sont généralement oxydés à cause du procédé d'incinération. Les particules les plus grossières présentent seulement une couche superficielle d'oxyde, tandis que les particules les plus fines sont, elles, complètement oxydées (Keber et al., 2020).

Après une étude détaillée de 14 fractions granulométriques (allant de 0 à plus de 22,4 mm), Loginova et al., (2019) proposent de ne différencier que 6 groupes de compositions minéralogiques différentes. Ils notent que tous les groupes sont composés de quartz, de spinelle et de pyroxène dans des proportions peu variables. La calcite est seulement présente dans les fractions mesurant moins de 4 mm au même titre que la zéolite qui est quasi-exclusivement retrouvée dans les fractions de moins de 4 mm. La présence de zéolite dans ces fractions est à associer à son utilisation domestique en tant qu'absorbant ou poudre à laver. Les traces parfois détectables dans les fractions plus grossières sont à mettre sur le compte de petites particules accrochées à la surface des plus grosses (Chimenos et al., 1999; Loginova et al., 2019). La présence d'anhydrite semble caractéristique des particules mesurant moins de 500  $\mu\text{m}$ , et la présence d'halite de celles de moins de 180  $\mu\text{m}$ . Les classes granulométriques proposées par Loginova et al., (2019) sont alors :

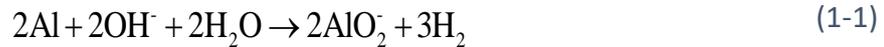
- 0 – 0,180 mm ;
- 0,180 – 0,500 mm ;
- 0,500 – 1 mm ;
- 1 – 4 mm ;
- 4 – 22 mm ;
- > 22 mm.

Dans les fractions fines (inférieures à 0,500 mm), Singh et al., (2022) observent, en plus du quartz et de la calcite, de la berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) et des silicates de calcium ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).

### 1.2.7. Aluminium élémentaire et métaux réducteurs

L'aluminium est un des éléments majeurs des MIDND (voir Tableau 1-1). Il est principalement présent sous forme d'alumine, oxyde de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais peut aussi être trouvé sous forme élémentaire  $\text{Al}^0$  (Biganzoli et al., 2013).

L'aluminium métallique est très réactif en milieu alcalin : il s'oxyde avec dégagement de dihydrogène selon la réaction (1-1) :



Il s'agit d'un élément clé lors de la caractérisation des mâchefers dans l'objectif d'une valorisation dans des matériaux de construction, car son oxydation, en générant du gaz peut s'avérer délétère pour les propriétés des matériaux produits (Pera et al., 1997; Bertolini et al., 2004; Müller & Rübner, 2006). En plus de l'aluminium, le zinc est également susceptible de s'oxyder en milieu alcalin et de générer du dihydrogène. Dans la littérature, toutefois, tout le volume de gaz généré est associé à l'oxydation de l'aluminium métallique. La contribution des autres métaux réducteurs à la production d'H<sub>2</sub> est négligée. En effet, la concentration de Zn et son potentiel d'oxydo-réduction sont faibles relativement à l'aluminium. Une liste des métaux réducteurs, leur potentiel d'oxydo-réduction et leur concentration dans les MIDND de cette étude est disponible en *annexe* (Annexe 1- 1).

#### 1.2.7.1. Forme de l'aluminium dans les MIDND

La température de fusion de l'aluminium métallique est de 660 °C ce qui est inférieur à 850 °C, température atteinte dans les fours de l'incinérateur. De fait, l'aluminium se liquéfie au cours de l'incinération et est peu présent sous forme de pépite d'Aluminium pure (Saffarzadeh et al., 2016). Cette liquéfaction permet des interactions majeures avec d'autres éléments, menant à la formation de nouvelles phases complexes constituées par exemple de Fe, Ca, Si, Mn ou encore Ti. Ces phases sont souvent observées sous forme de gouttes elles-mêmes incluses dans une matrice siliceuse (Saffarzadeh et al., 2016). Pour Y. Hu & Rem (2009), il semblerait que les MIDND contiennent environ 1,5 % d'aluminium métallique et de ses alliages. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Z. Wang et al. (2016), pour qui l'aluminium métallique représente 0,96 %<sub>MS</sub> de la masse des mâchefers. Mêmes si des disparités existent à ce propos dans la littérature, les auteurs s'accordent pour dire que l'aluminium métallique ne dépasse pas les 2 %<sub>MS</sub> de la fraction totale des MIDND (Saffarzadeh et al., 2016).

D'autres études ont porté sur la quantification de l'aluminium dans la fraction fine. Pour del Valle-Zermeño et al. (2017), l'aluminium métallique représente 60 à 95 % des métaux non ferreux de la fraction < 2 mm et compte pour 1,55 %<sub>MS</sub> de la fraction 1 – 2 mm mais seulement 0,51 %<sub>MS</sub> de la fraction 0 – 1 mm. Selon Muchová (2004) et Biganzoli et al. (2013), la fraction < 1 mm est la fraction la plus riche avec respectivement 1,8 %<sub>MS</sub> et 0,93 %<sub>MS</sub> des mâchefers composé d'Al<sup>0</sup>. Saffarzadeh et al. (2016), approfondissent ces résultats et observent que la fraction 0,6 – 1 mm est, en effet, la fraction la plus riche en Al<sup>0</sup>. A l'inverse, la fraction < 0,6 mm est celle générant le moins de dihydrogène parmi toutes les fractions étudiées (fractions comprises entre 0 – 4,75 mm).

### *1.2.7.2. Méthodes de quantification*

Les variations observées au sein de la littérature quant au contenu en métaux réducteurs dans les MIDND peuvent être expliquées par la difficulté à mesurer précisément une telle propriété.

La méthode privilégiée par une grande partie des auteurs est celle de l'attaque basique (Aubert et al., 2004; Berkhout et al., 2011; Biganzoli et al., 2013; Saffarzadeh et al., 2016; Wang et al., 2016; del Valle-Zermeño et al., 2017; Xuan et al., 2018). Bien que les paramètres varient d'une étude à une autre, le principe de la méthode reste le même, et consiste à placer les MIDND dans une solution aqueuse alcaline et à mesurer le volume de gaz produit. L'aluminium réagit selon la réaction (1-1), présentée plus haut.

L'utilisation d'une solution de NaOH est la méthode la plus répandue (Aubert et al., 2004; Wang et al., 2016; del Valle-Zermeño et al., 2017; Xuan et al., 2018), mais certains auteurs comme Saffarzadeh et al. (2016) et Nithiya et al. (2018), utilisent l'eau distillée comme réactif et mettent à profit le caractère basique des MIDND pour alcaliniser la solution aqueuse. Le montage est généralement agité et parfois chauffé (entre 40 et 70 °C) afin d'augmenter la cinétique de réaction. Le temps de mesure est, quant à lui, très variable d'une étude à l'autre. Wang et al. (2016) observent un dégagement de gaz négligeable après 15 minutes de contact entre les MIDND et le réactif, et considèrent la réaction terminée. Saffarzadeh et al. (2016) et Nithiya et al. (2018), à l'inverse, procèdent à des prélèvements de gaz durant 20 jours.

Bien que le seul gaz émis par la réaction d'oxydation des métaux par une solution basique soit le dihydrogène, un entrainement de molécules dissoutes par le gaz formé peut avoir lieu. Toutefois, il est généralement admis que le gaz émis au cours de ces essais est du dihydrogène pur. Ainsi, les études s'intéressent peu à la qualité du gaz produit et se concentrent uniquement sur la mesure du volume de gaz généré (Biganzoli et al., 2013; del Valle-Zermeño et al., 2017).

Il est également possible d'estimer l'abondance de l'aluminium élémentaire dans les MIDND à l'aide de méthode d'analyse d'image. Pour ce faire, Saffarzadeh et al. (2016), utilisent une méthode basée sur l'identification numérique d'image à partir d'observations au microscope polarisé. Cette technique permet d'observer et de quantifier l'aluminium métallique même occlus dans les particules complexes de MIDND. Les résultats obtenus dans cette étude sont néanmoins très hétérogènes et varient de 0,35 à 2,15 % pour deux répliquats d'un même échantillon. Cette hétérogénéité est en partie expliquée par la petite taille de l'échantillon analysé. Les mâchefers étant de nature hétérogène, il est nécessaire d'analyser une masse importante d'échantillon afin d'obtenir une image représentative.

### I.3. Gestion des mâchefers

Cette partie décrit les modes de gestion des MIDND en Europe. Elle s'intéresse aux législations en vigueur et aux tests normés utilisés pour classer les mâchefers. Une attention particulière sera portée sur les essais de lixiviation définis par la norme [NF EN 12457-2:2002](#) et sur leurs résultats.

#### I.3.1. Voies de valorisation courantes et stockage des MIDND

En France, les mâchefers sont soit :

- **Valorisés en sous-couche routière.** Cette voie de gestion est envisageable seulement si leurs propriétés sont en accord avec les seuils définis par l'Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage des MIDND, et si des chantiers de voiries sont en cours à proximité relative des IME.
- **Stockés** dans des installations de stockage des déchets non dangereux (ISDND), si les conditions précédentes ne sont pas remplies.

La valorisation en tant que sous-couche routière est la voie de gestion privilégiée pour les MIDND en France mais aussi dans d'autres pays comme le Danemark ([Hjelmar et al., 2007](#)). Les premiers exemples d'une telle valorisation en France remontent aux années 1950 dans la région parisienne. Néanmoins, faute d'informations précises, il est aujourd'hui difficile d'identifier avec certitude les sites construits à cette époque ([Bauchard, 1978](#); [François & Pierson, 2009](#)). De nombreux témoignages et articles permettent d'identifier les constructions légèrement plus récentes, notamment celles réalisées dans les années 1970. Plus récemment encore (en 2013), les MIDND recyclés ont, par exemple, été utilisés sur le chantier de l'autoroute A150, en particulier sur le tronçon Ecalles- Alix en Normandie ([Rossi et al., 2016](#)). Toutefois, la diminution du nombre de chantiers de ce type et le durcissement des normes environnementales réduisent les possibilités de recyclage des MIDND en sous-couche routière. [AMORCE, \(2018\)](#) et [l'Institut National de l'Economie Circulaire, \(2020\)](#) notent d'ailleurs une diminution de leur utilisation : alors que la valorisation en sous-couche routière représentait 73 % des exutoires des MIDND en 2011, elle n'en représente plus que 60 % en 2016.

Lorsque la valorisation en sous-couche routière est impossible, les MIDND sont envoyés en ISDND. La conception et l'exploitation des ISDND sont soumises à [l'Arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux](#), dans lequel aucune spécificité pour le stockage des mâchefers n'est précisément définie. Les MIDND sont donc stockés dans des casiers suivant les mêmes règles que les autres déchets. Les casiers de stockage comportent une barrière de sécurité passive (qui correspond au terrain naturel sur lequel est placée l'installation ayant une perméabilité de moins de  $10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  sur 1 m), et une barrière de sécurité active (permettant le drainage et la collecte des lixiviats). Un système de traitement

des lixiviats et des gaz doit être mis en place, ainsi qu'un suivi de la qualité du sol et des eaux à proximité. L'émission de lixiviats, riches en polluants, et de gaz comme le méthane, sont la première source de nuisances environnementales associées à ce mode de gestion des déchets, bien que des améliorations considérables aient été réalisées dans les dernières années ([Christensen et al., 2001](#)). En 2011, 12,9 Mt<sub>CO2éq</sub> ont été émises par le traitement des déchets en France (hors gaz lié à l'incinération des déchets). Ces émissions représentent 2,6 % des émissions annuelles de GES de la France, et sont principalement dues au relargage du méthane produit lors du stockage des déchets (ADEME, 2017). Aujourd'hui, 7 % des MIDND produits ne respectent pas la législation et sont non valorisables. Ils sont alors stockés en ISDND ([Cerema, 2014](#)).

L'utilisation des MIDND en sous-couche routière peut également avoir un impact négatif sur l'environnement avec notamment une contamination des eaux de surfaces, souterraines et du sol à proximité des sites de construction ([Ding et al., 2001](#); [François & Pierson, 2009](#)). De fait, l'utilisation des MIDND est règlementée afin de limiter les risques de contamination de l'environnement.

### I.3.2. Règlementation liée à la valorisation des mâchefers

#### *I.3.2.1. Règlementation française*

L'[Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux](#), mis en application le 1<sup>er</sup> juillet 2012 est le seul décret encadrant la valorisation des mâchefers en France. Il remplace l'Arrêté du 25 janvier 1994 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains.

Ce nouvel arrêté catégorise les MIDND à l'aide d'un test de lixiviation et d'analyses élémentaires, en 3 types :

- Les **MIDND non valorisables** en raison de concentrations trop élevées dans les éluats ou d'une présence trop importante d'un ou plusieurs composés polluants. Ces mâchefers ne peuvent pas être valorisés et doivent être envoyés en ISDND.
- Les **MIDND valorisables de type 1**, sont utilisables en tant que sous-couche routière sur une hauteur maximale de trois mètres. Leur utilisation est limitée aux scénarios revêtus.
- Les **MIDND valorisable de type 2**, répondent aux seuils les plus stricts définis par l'Arrêté. De fait, ils sont valorisables en tant que remblais techniques, sous-couches routières et accotements d'ouvrages recouverts. La hauteur maximale acceptée en remblai technique est de six mètres.

Dans tous les cas, l'utilisation des MIDND n'est possible qu'en dehors des zones inondables, en dehors du périmètre de captage des eaux et des parcs nationaux et à distance des cours d'eau.

La détermination du type de MIDND passe par un test de lixiviation conforme à [NF EN 12457-2 : 2002](#). Il s'agit d'essais en batch avec un ratio Liquide / Solide (L/S) égal à 10, où les mâchefers sont en contact avec le lixiviant (eau) pendant 24 heures. L'arrêté définit également des seuils quant à la teneur intrinsèque en éléments polluants. Par exemple, les teneurs en Carbone Organique Total (COT), HAP, toluène, benzène ou encore en dioxines et furanes doivent être évaluées. Tous les seuils sont présentés en *annexe* (Annexe 1- 2).

### *1.3.2.2. Réglementation européenne*

En Europe, les résidus de l'incinération des déchets sont eux-mêmes considérés comme des déchets et sont soumis à la [Commission Decision du 18 Décembre 2014](#). Ce décret n'encadre toutefois pas leurs voies de gestion et la liberté est laissée aux Etats membres de déterminer le devenir des mâchefers. De fait, certains pays européens ont un taux de recyclage des MIDND proche de 100 % (Pays-Bas, Danemark), tandis que d'autres envoient l'intégralité de leurs résidus en ISDND (République Tchèque, Suède, Irlande, ...) ([Dou et al., 2017](#); [Blasenbauer et al., 2020](#)).

Sur les 22 pays européens étudiés par [Blasenbauer et al., \(2020\)](#), 16 d'entre eux autorisent l'utilisation des MIDND en dehors des décharges mais seulement 11 mettent réellement en pratique cette autorisation. Au sein même des états autorisant le recyclage des MIDND, les règles diffèrent. En Flandres ou au Pays-Bas par exemple, l'utilisation de MIDND en tant que matériau de construction lié ou non lié est autorisée. Leur utilisation est régie par le [Soil Quality Decree, \(2007\)](#) au Pays-Bas et la norme [Vlarema \(2012\)](#) en Flandres, et les seuils et éléments à analyser diffèrent entre ces deux réglementations. En Italie, leur utilisation n'est autorisée qu'en remblai, sous-couche routière et pour la production de ciment. A l'inverse, en Norvège l'utilisation de MIDND est complètement interdite ([Blasenbauer et al., 2020](#)).

Les paramètres étudiés et les tests réalisés changent également d'un pays à l'autre. Les Flandres imposent l'évaluation du contenu intrinsèque de nombreux éléments, en plus de définir des seuils stricts sur la concentration dans les lixiviats. En Italie, aucune analyse en contenu total n'est nécessaire mais la concentration dans les lixiviats de nombreux éléments doit être évaluée ([Blasenbauer et al., 2020](#)).

Même si des tentatives d'homogénéisation ont vu le jour ([Quevauviller et al., 1996](#)), les essais de lixiviation à mettre en œuvre sont eux aussi dépendant du lieu de valorisation. L'essai [EN 12457-2](#) (L/S= 10, contact de 24 h, batch), applicable en France, l'est aussi en Italie, en Lituanie, au Portugal et en Finlande. Toutefois, au Danemark et en Pologne, c'est l'essai [EN 12457-1](#) qui est utilisé (L/S=2, contact de 24 h, batch). En Flandres, la lixiviation s'effectue au travers d'un test de percolation relativement à la norme CMA2/II/A9A1.

Ces variations réglementaires et techniques au sein de l'Europe rendent difficile le développement de techniques de valorisation et le partage des connaissances.

### I.3.3. Etude du caractère polluant des mâchefers au moyen de tests de lixiviation

Les analyses en contenu élémentaire et minéralogique permettent de connaître les propriétés intrinsèques des MIDND. Elles donnent toutefois peu d'indication sur leur comportement et les possibles échanges avec le milieu qui les entoure. Les essais de lixiviation, sur lesquels bon nombre de législations exposées au paragraphe précédent reposent, permettent d'évaluer le relargage des polluants des MIDND lors d'un contact prolongé avec l'eau. Ces essais sont un bon moyen d'identifier les risques potentiels liés à l'utilisation des MIDND au contact d'un milieu naturel.

En France, suite à l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#), définissant les concentrations maximales dans les éluats pour la valorisation des MIDND, des études ont été réalisées dans le but d'identifier les paramètres discriminants.

Les résultats d'une enquête nationale réalisée en 2012 par le Cerema et publié dans un rapport d'enquête ([Cerema, 2014](#)) sont présentés [Figure 1-4](#). Ils montrent que le plomb est l'élément pour lequel le seuil est le plus souvent dépassé (50 % des MIDND non valorisables présentent des taux de Pb supérieurs au seuil de l'arrêté). Les concentrations en Sb,  $SO_4^{2-}$  (sulfate), Se et Hg dans les éluats sont également discriminantes pour une partie des MIDND. Le COT est un paramètre disqualifiant pour plus d'un tiers des lots (35 %) et la teneur en dioxine et furane pour 15 %. Des résultats postérieurs ([Blanc et al., 2018](#)), corroborent ces observations avec notamment des dépassements de la teneur en Pb, Sb et  $SO_4^{2-}$ .

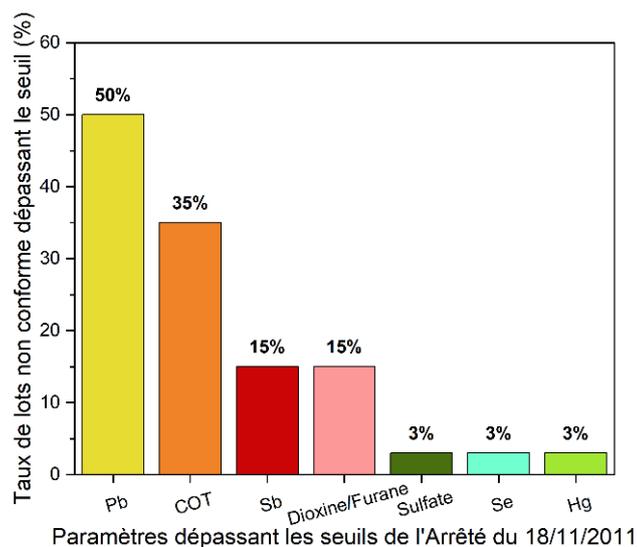


Figure 1-4 : Paramètres dépassant les seuils de l'[Arrêté du 18/11/2011](#) en 2012 évalués à l'aide de test de lixiviation selon la norme ([NF EN 12457-2:2002](#)) (Pb, Sb,  $SO_4^{2-}$ , Se, Hg) et teneurs intrinsèques en Dioxine, furane et COT, et taux de lots non conformes associés. D'après les données du rapport d'enquête du ([Cerema, 2014](#))

A l'international, la lixiviation du Cu est régulièrement désignée comme étant un paramètre limitant la possible valorisation des MIDND (Alam et al., 2016; Loginova et al., 2019). En France, elle est rarement citée comme problématique car la Limite Légale (LL) est haute relativement aux seuils en vigueur ailleurs en Europe (LL France = 50 mg.kg<sub>MS</sub><sup>-1</sup> ; LL Pays-Bas = 0,9 mg.kg<sub>MS</sub><sup>-1</sup>) (Arrêté du 18 novembre 2011 ; Soil Quality Decree, 2007). La lixiviation du Cu est la résultante de sa concentration relativement importante associée à une tendance à former des complexes inorganiques stables et solubles (Meima & Comans, 1999; Yao et al., 2010; Loginova et al., 2019).

Pour Lu et al., (2020), la teneur en ETM dans les mâchefers bruts est étroitement corrélée aux concentrations retrouvées dans les éluats. D'autres études tendent à démontrer que cette corrélation n'est pas aussi claire car de nombreux paramètres entrent en jeu dans le phénomène de lixiviation. Ainsi, le pH est susceptible d'influencer la lixiviation des ETM en déplaçant les équilibres de dissolution/précipitation des phases minérales porteuses des polluants inorganiques et les équilibres de complexation qui permettent de les maintenir en solution (Saffarzadeh et al., 2011; Blanc et al., 2018). Le pH contrôle notamment la dissolution des phases porteuses de Ca (Dijkstra et al., 2006; Santos et al., 2013; Blanc et al., 2018). Il est d'autre part reconnu que la lixiviation du Pb décroît lors de la maturation des MIDND, en particulier du fait de la déstabilisation des complexes solubles du plomb tels que Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> et Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> lorsque le pH devient moins fortement basique.

En outre, Loginova et al., (2019) se sont intéressés à la lixiviation des MIDND en fonction de la fraction granulométrique étudiée. Ils observent une lixiviation accrue des fractions les plus fines, associée à une teneur en ETM importante et à une surface de contact élevée. Ainsi les concentrations en Sb dans les lixiviats sont supérieures aux limites légales définie par le Soil Quality Decree pour toutes les fractions inférieures à 4mm. Il en est de même pour le Zn dans les fractions inférieures à 0,710 mm et pour le Ni pour les particules de moins de 0,500 mm. Le Ni semble toutefois assez stable puisque seulement 0,35 % du Ni présent dans ces fractions a été relargué.

## II. Mortiers et bétons

Le béton est le produit manufacturé le plus consommé dans le monde, (Global Cement and Concrete Association – About Cement and Concrete). En 2020, à l'échelle mondiale, 14 milliards de mètres cube de béton ont été produits et utilisés. Il est considéré comme un matériau indispensable dans de nombreux domaines d'application, comme pour la réalisation de routes, de bâtiments tertiaires, d'habitation, ou d'infrastructures de production d'énergie (comme support d'éoliennes ou dans les barrages hydrauliques et centrales nucléaires) (Global Cement and Concrete Association- Key facts). Son usage à des fins résidentielles représente 40 % du volume de béton produit (Global Cement and Concrete Association – Key facts). Le béton présente des propriétés robustes qui peuvent être adaptées à l'usage

souhaité. Les matières premières employées jouent un rôle déterminant dans le développement de ces propriétés.

## II.1. Matières premières pour la production de matériaux cimentaires

Le terme « matériau cimentaire » désigne de façon large tous les matériaux réalisés à base de ciment. Cela inclut en particulier les bétons et mortiers.

Le béton est un matériau composite, réalisé à partir d'un liant, d'eau et de granulats (graviers et sables). Plusieurs types de bétons sont commercialisés, chacun étant adapté à un usage particulier : bétons autocompactants, à prise rapide, ou encore résistants aux sulfates... Leurs propriétés sont déterminées par les proportions et le type de matières premières employées. La norme [NF EN 206\CN:2022](#) guide la formulation en associant chaque usage à des propriétés et des dosages bien spécifiques.

Le mortier est un matériau cimentaire traditionnellement utilisé pour assembler ou sceller des matériaux. Il permet par exemple de monter des briques, des parpaings ou de coller du carrelage. Dans le cadre de projets scientifiques, grâce à une grande facilité de mise en œuvre, il est couramment utilisé pour l'optimisation, l'étude et le développement de bétons en phase préliminaire. Il est réalisé à partir de ciment, d'eau et de sable, et, à la différence du béton, ne contient pas de granulats grossiers comme des graviers. Sa composition et ses propriétés sont définies par la norme [NF EN 196-1:2016](#).

### II.1.1. Généralités sur les liants et spécificité du ciment

Le liant est un élément indispensable à la production de béton. Il permet l'agglomération en masse solide des poudres ou des granulats ([Prud'homme, 2019](#)). Un liant peut être organique ou minéral. Dans le domaine de la construction toutefois, les liants minéraux sont majoritairement utilisés. Ils peuvent alors être aériens ou hydrauliques.

Les **liants hydrauliques** réagissent au contact de l'eau. Ils forment une pâte qui fait prise progressivement à l'air ambiant mais aussi à l'abri de l'air et notamment sous l'eau ([Abdo, 2008](#)). Le phénomène de prise est régi par des réactions d'hydratations des phases anhydres initiales. Parmi les liants hydrauliques, les plus couramment utilisés sont la chaux hydraulique et le ciment. ([Gres-Roque, 2016](#))

Les **liants aériens** font prise par carbonatation, c'est-à-dire que le durcissement s'opère au contact du CO<sub>2</sub> de l'air. Le temps de prise de ce type de liant est beaucoup plus long que pour les liants hydrauliques. La chaux aérienne est un liant aérien ([Gres-Roque, 2016](#)).

Pour tous les liants, la réactivité est un paramètre clé. Elle est fortement influencée par la taille des particules et augmente avec la diminution de celles-ci. Les particules de taille supérieure

à 50 µm sont par ailleurs considérées comme inertes, c’est-à-dire, ne jouant aucun rôle dans la prise du liant.

Le liant utilisé dans cette étude est un ciment Portland CEM I. Il s’agit du liant le plus consommé en France et dans le monde. A ce titre, 20 millions de tonnes ont été utilisées en France en 2021, dont 60 % pour la production de béton prêt à l’emploi ([Global Cement and Concrete Association](#)).

### *II.1.1.1. Composition standard du ciment Portland CEM I*

Le ciment est majoritairement composé de clinker, de gypse (CaSO<sub>4</sub>) et, peut parfois posséder d’autres constituants minéraux appelés additions ([The Manufacturing Process - CEMbureau ; Abdo, 2018](#)). L’utilisation d’additions est encadrée par la norme [NF EN 197-1:2012](#) et permet de réduire le coût économique et environnemental du ciment. Des additifs sont parfois ajoutés (à hauteur de 1 % maximum) et permettent d’ajuster les propriétés du ciment pour obtenir celles désirées ([Pauchet, 2019](#)).

Le clinker est réalisé à partir d’un mélange de calcaire et d’argiles, cuit à très haute température (1450°C) puis broyés finement ([The Manufacturing Process - CEMbureau](#)). Sous sa forme finale, il est composé d’Alite ou silicate tricalcique 3 CaO, SiO<sub>2</sub> (notation cimentaire C<sub>3</sub>S), de Bélite, silicate bicalcique 2 CaO, SiO<sub>2</sub> (représenté par C<sub>2</sub>S), de Céliste, composé d’aluminat tricalcique 3 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>A) et d’aluminoferrite tétracalcique 4 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>AF). Un tableau précisant les notations cimentaires est disponible [Tableau 0-1](#). Les différentes phases composant le clinker et leurs propriétés d’intérêt sont regroupées dans le [Tableau 1-3](#). Le gypse (CaSO<sub>4</sub>) est ajouté comme régulateur de prise ([Acker, 1998; Pauchet, 2019](#)).

Tableau 1-3 : Composition chimique du clinker. La chaleur d’hydratation est définie comme la somme de l’enthalpie de formation et de la chaleur dégagée par l’absorption des molécules d’eau

Composé	Nom chimique	Composition chimique	Notation cimentaire	Vitesse d’hydratation	Chaleur d’hydratation ( <a href="#">Acker, 2015</a> )
Alite	Silicate tricalcique	3CaO-SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	Quelques heures	500 à 525 J/g
Bélite	Silicate bicalcique	2CaO-SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	Quelques jours	250 à 270 J/g
Céliste	Aluminat tricalcique	3CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	Instantanée	1000 à 1200 J/g
	Aluminoferrite	4CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	Quelques minutes	394 à 425 J/g

### II.1.1.2. Phénomène d'hydratation

L'hydratation débute dès lors que le ciment est mélangé avec l'eau de gâchage. Ces constituants anhydres s'hydratent alors pour former des composants hydratés responsables du durcissement du matériau (Gres-Roque, 2016).

Le processus d'hydratation se développe en trois phases distinctes. La première est la phase **dormante** au cours de laquelle les réactions sont très lentes notamment à cause de la présence de gypse. Ce dernier ralentit la prise en contribuant à la formation d'ettringite qui crée une barrière autour des grains anhydres et limite la diffusion des espèces. S'en suit une phase d'augmentation rapide de la viscosité et de la température, qui est à mettre en lien avec le dégagement de chaleur et la formation d'hydrates par la réaction de C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S et C<sub>4</sub>A avec l'eau de gâchage (Pauchet, 2019). Cette étape de **prise** se termine à l'obtention d'un matériau rigide. Elle est suivie d'une phase de **durcissement** au cours de laquelle les réactions d'hydratations perdurent lentement et contribuent à accroître les résistances mécaniques (Abdo,2008).

Les principales réactions d'hydratation du ciment (écrites ici en notation cimentaire, pour une liste complète des notations cimentaires voir Tableau 0-1) décrites par Gartner et al., (2002) sont :



Les réactions d'hydratation de la célite et de l'aluminoferrite en présence de gypse sont :



L'alite représente entre 50 et 70 % de la masse du ciment Portland (Bullard et al., 2011). C'est elle qui influence majoritairement les cinétiques et mécanismes d'hydratation initiaux. Elle est responsable du développement des premières résistances mécaniques et de la formation de Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H) selon la réaction (1-2) (Bullard et al., 2011). Les C-S-H sont une famille d'hydrates caractéristiques des matériaux cimentaires durcis et sont, en

grande partie, responsables des résistances mécaniques du matériau cimentaire final. Ils sont retrouvés sous forme de jennite ( $\text{Ca}_9(\text{OH})_8(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), d'afwillite ( $\text{Ca}_3\text{OH}_2(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou de tobermorite ( $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ). D'autres produits d'hydratation comme la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et l'ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) sont observés régulièrement. Leur présence n'est toutefois pas recherchée car ces phases contribuent peu au développement des résistances.

Les études sur des nanoparticules d'alite démontrent que le phénomène d'hydratation a lieu en deux étapes. Il commence par la formation d'une phase de silicates hydratés (SH), puis, lorsque la solution est suffisamment concentrée en calcium, cette phase est convertie en C-S-H. (Bullard et al., 2011). L'hydratation de la bélite a lieu selon la réaction (1-3) et permet, de la même manière que pour l'alite, la formation de C-S-H et dans une moindre mesure de portlandite. (Gartner et al., 2002 ; Bullard et al., 2011).

La réaction (1-4) est la réaction de régulation de la célite par le gypse qui permet d'éviter le phénomène de « fausse prise ». La fausse-prise est un épaississement brusque de la pâte, causé par la réaction très rapide du  $\text{C}_3\text{A}$  en présence d'eau. Le gypse régule la prise en réagissant avec la célite pour former de l'ettringite à la surface des grains de ciment ce qui permet le ralentissement des autres réactions d'hydratation. (Prud'homme, 2019). Lorsque tous les sulfates sont consommés, l'ettringite réagit avec le  $\text{C}_3\text{A}$  du ciment et forme un monosulfoaluminate (AFm) de calcium, selon la réaction (1-5) (Gartner et al., 2002 ; Abdo 2008 ; Franus et al., 2015). Une fois le liant durci, l'ettringite est connue pour provoquer des gonflements dans les bétons, et de fait n'est pas désirable en tant que produit final d'hydratation.

Les réactions (1-6) et (1-7), présentent la réaction d'hydratation de l'aluminoferrite en présence de gypse (Cuesta et al., 2015). Elle conduit à la formation d'ettringite Aft, de portlandite et d'un hydroxyde de fer (III).

Les réactions décrites par les équations (1-2) à (1-7) perdurent tout au long du processus d'hydratation.

### II.1.2. Les granulats

Les granulats utilisés dans les bétons sont constitués d'un ensemble de grains minéraux dont les diamètres représentatifs minimaux  $d$  et maximaux  $D$ , définissent l'appartenance à une des quatre classes granulaires  $d/D$  suivantes : les fillers (0/2 mm), les sables (0/4 mm), les graves (0/6,3 mm) et les gravillons (2/63 mm). Leur dosage détermine le squelette granulaire d'un béton. Les granulats sont utilisés afin de maximiser la compacité du squelette granulaire et ainsi permettre une bonne résistance du matériau final. La compacité maximale du squelette granulaire correspond également à une ouvrabilité optimale. L'utilisation de granulats de taille différente permet l'obtention d'une plus grande compacité. Ainsi, La courbe de Fuller-Thompson permet de calculer pour un diamètre de particule maximal donné, la proportion de

particules fines et grossières à mélanger pour obtenir un volume de vide minimal (Füller, 1905).

La taille des granulats utilisés est déterminée en fonction des dimensions minimales de l'échantillon, et des armatures éventuelles. Elle est définie par l'Eurocode 2 (NF EN 1992-2-2 :2005).

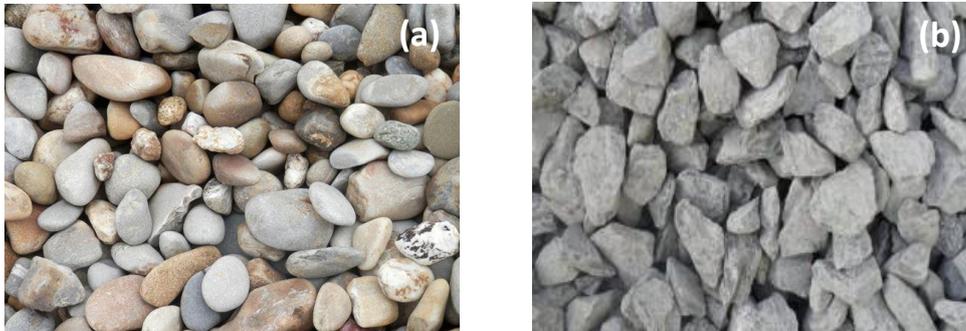


Figure 1-5 : Morphologie de granulats utilisés dans les bétons : (a) granulats roulés (b) granulats concassés

La forme des granulats est également importante car elle influe sur le mouillage des grains, l'entraînement d'air dans le béton ou encore la compacité et la résistance (Pauchet, 2010). La forme des granulats diffère en fonction de leur mode d'extraction. Les granulats roulés ou alluvionnaires (Figure 1-5 (a)) sont extraits du sol des cours d'eau ; et les granulats concassés (Figure 1-5 (b)) extraits de roches massives par concassage. Des granulats roulés sont arrondis et lisses. Leur demande en eau est plus faible que pour les granulats concassés. Ces derniers sont plus anguleux et rugueux, ils entraînent plus d'air que les grains roulés et leur demande en eau est plus élevée. (Prud'homme, 2019)

### II.1.3. L'eau de gâchage

Le dernier élément rentrant dans la composition des bétons est l'eau de gâchage. Elle est normalisée selon le standard NF EN 1008 :2003 qui définit des seuils de proportion en eau de gâchage pour un usage donné. L'eau potable est couramment utilisée à cet effet et aucun test n'est nécessaire préalablement à son utilisation.

La quantité d'eau ajoutée dans une formulation de béton ou de mortier est définie selon un rapport **eau/liant (E/L)**. Celui-ci est déterminé par rapport à une classe de résistance ou d'exposition environnementale. Il dépend de la mouillabilité des matières premières employées et impacte grandement la résistance mécanique finale (Aïtcin, 2019). Traditionnellement il est compris entre 0,42 et 0,60 (Kim et al., 2014 ; Aïtcin, 2019).

## II.2. Bétons aérés

Le béton aéré est aussi appelé béton mousse, béton cellulaire ou béton poreux. Il tire son nom de l'important volume d'air qu'il contient, et qui peut représenter jusqu'à 70 ou 80 % de son volume total (Fatré, 2013 ; Thongtha et al., 2014). De fait, c'est un matériau économe en matière première puisqu'un m<sup>3</sup> de béton cellulaire ne nécessite, dans le meilleur des cas, que 0,2 m<sup>3</sup> de matière première contrairement aux bétons traditionnels qui en nécessitent près d'un m<sup>3</sup> (Fatré, 2013).

### II.2.1. Production

L'utilisation du béton aéré est marginale en comparaison de celle du béton traditionnel. Il est donc plus difficile d'obtenir des sources de données récentes. Toutefois, Fatré, (2013) estime la production mondiale de béton aéré à 40 millions de m<sup>3</sup> en 2009. Selon cette même source, elle s'élèverait à 16,3 millions m<sup>3</sup> en Europe, et seulement 621 000 m<sup>3</sup> en France.

Le béton aéré est produit à l'aide d'un liant minéral, d'eau, de granulats et d'un porogène permettant l'aération du matériau. Il existe deux grandes familles de porogènes :

- **Les agents moussants**, qui sont directement incorporés sous forme mousseuse dans le mélange. Il s'agit de la méthode la plus économique et la plus facile à contrôler. (Narayanan & Ramamurthy, 2000b) La saponine ou la kératine sont régulièrement utilisées à cet effet (Plank et al., 2015).
- **Les agents d'expansion** chimique, qui, sous forme de poudre fine sont incorporés dans la pâte lorsqu'elle est encore liquide. Une réaction chimique entre le porogène et la pâte libère du gaz qui reste piégé au cours de la prise (Narayanan & Ramamurthy, 2000b). La poudre d'aluminium est l'agent d'expansion le plus couramment utilisé mais il est le composant le plus coûteux entrant dans la fabrication des bétons aérés (Karakurt et al., 2010 ; Bonakdar et al., 2013 ; Song et al., 2015).

Lorsque que l'aération est réalisée à l'aide d'un agent d'expansion, un autoclavage de la pâte peut être mis en place afin de faciliter le développement des résistances et le piégeage du gaz dans le béton (Fatré, 2013). A l'échelle industrielle, la quasi-totalité des bétons cellulaires produits sont autoclavés. Dans le procédé décrit par Fatré, (2013), l'autoclavage est réalisé à une température proche de 180°C, à une pression d'environ 10 bars pendant 12 heures. L'autoclavage contribue à 19,6 % de l'impact environnemental total de la production de béton cellulaire et constitue le deuxième pôle d'émission principal après les matières premières (Shi et al., 2019).

### II.2.2. Utilisation

Le béton cellulaire autoclavé (AAC) est utilisé depuis les années 1920 en tant que matériau structurant (habitations individuelles et collectives de petites tailles) et non structurant (rideau de façade, cloisons) (Fatré, 2013 ; Thongtha et al., 2014). En France l'AAC le plus répandu est le Siporex qui n'est toutefois pas utilisable en tant que matériau structurant et est employé pour la réalisation de cloisons. Le caractère aéré de ce béton lui confère des propriétés isolantes tant thermiquement que phoniquement et rend son utilisation plus aisée car il est plus maniable et se découpe à la scie. Ses propriétés isolantes rendent son utilisation en tant que matériau coupe-feu possible et intéressante (Fatré, 2013).

## II.3. Propriétés d'usages des bétons

Comme cela a été vu dans le paragraphe précédent, les propriétés sont adaptées à l'usage souhaité et sont déterminées par la formulation et la mise en œuvre. La grande variété des applications mène à l'évaluation de diverses propriétés d'intérêts dont il est parfois difficile de donner des plages de variations restreintes. Le paragraphe suivant s'attèle à définir les propriétés couramment étudiées et donne des plages de valeurs types pour chacune d'entre elles.

### II.3.1. Résistance mécanique

La résistance mécanique, définie comme la réponse d'un matériau à une contrainte mécanique donnée, est la propriété évaluée en priorité lors de l'étude des matériaux de construction. Celle-ci est très dépendante du type de ciment utilisé car chaque type de ciment est associée à une plage de résistance spécifique. Le Tableau 1-4 présente les résistances en compression attendues à court et long terme en fonction de la classe de résistance de ciment utilisé telle que définie par la norme NF EN 197-1 :2012. Le nom de la classe de résistance permet de connaître la résistance minimale à 28 jours évaluée sur mortier à savoir 32,5 ; 42,5 ou 52,5 MPa. La lettre L, N ou R informe sur la résistance à court terme. Un ciment identifié « L » développe lentement des résistances, elles seront donc faibles à court terme. Un ciment « R » est un ciment développant rapidement des résistances, la lettre « N » indique des résistances normales à court terme. La résistance varie aussi en fonction de la quantité d'eau et des paramètres de cures utilisés.

Tableau 1-4 : Classe de résistance de ciments définies par la norme [NF EN 197-1](#). Exigences uniquement pour les ciments CEM III.

Classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			Temps de début de prise	Stabilité (expansion)
	Résistance à court terme		Résistance courante		
	2 jours	7 jours	28 jours		
32,5 L *	–	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	75
32,5 N	–	≥ 16,0			
32,5 R	≥ 10,0	–			
42,5 L*	–	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60
42,5 N	≥ 10,0	–			
42,5 R	≥ 20,0	–			
52,5 L*	≥ 10,0	–	≥ 52,5	–	≥ 45
52,5 N	≥ 20,0	–			
52,5 R	≥ 30,0	–			

Différentes grandeurs permettent de caractériser la résistance mécanique. La résistance à la compression est l'une d'entre elles et représente la charge maximale applicable en compression avant la rupture du matériau. Elle est appliquée de sorte à réduire la taille de l'échantillon par écrasement, en opposition par exemple à la résistance en traction ou en flexion qui, elles, mesurent la résistance d'un échantillon à l'étirement. La résistance à la compression d'un mortier est plus importante que sa résistance en traction ou flexion ([Kaplan, 1959](#)). Les tests utilisés pour caractériser les propriétés mécaniques sont développés Chapitre 2 section III.

### *II.3.1.1. Cas particuliers des bétons aérés*

Les bétons légers et aérés, du fait de leur moindre compacité, sont moins résistants que les bétons traditionnels. La norme [NF EN 12390-3 :2019](#) stipule d'ailleurs qu'il est nécessaire d'évaluer la densité d'un matériau avant de mesurer sa résistance à la compression car ces deux paramètres sont très interdépendants.

Le [Tableau 1-5](#) regroupe les conditions de résistance pour une densité donnée telles que définies par la norme [NF EN 771-4+A1 :2015](#). La [RILEM, \(1972\)](#) préconise par ailleurs qu'un béton léger ait une résistance à la compression supérieure à 17,0 MPa pour pouvoir être utilisé en tant que matériau structurant. Ce document ne définit pas de limites pour la résistance en flexion, mais elle est parfois décrite comme représentant entre 17 et 34 % de la résistance à la compression ([Hu et al., 1997](#) ; [Wongkeo et al., 2012](#)).

Tableau 1-5 : Résistance à la compression pour une densité donnée définie par la norme NF EN 771-4 pour les bétons légers.

<b>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</b>	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
<b>Résistance à la compression minimale (MPa)</b>	3,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0

Hoff, (1972) ; Tada, (1986) et Schober, (2005) relient la structure poreuse des AAC, et notamment l'épaisseur de la matrice solide entre deux pores, à leurs performances mécaniques. Pour Tada, (1986), la présence d'une multitude de petits pores est préférable à celle de quelques pores de grande taille. Cela est confirmé par Schober, (2005), pour qui la résistance mécanique maximale atteignable par un matériau aéré est définie par l'épaisseur minimale de solide séparant deux pores. A volume poreux constant, cette épaisseur augmente lorsque la taille des pores diminue. Hoff, (1972) intègre en sus la notion d'hydratation dans son propos. Pour lui, la structure poreuse et le taux d'hydratation, défini par le nombre et le type d'hydrates, sont importants pour la détermination de la résistance mécanique.

Baranova et al., (2022) met en avant la relation linéaire entre la résistance à la compression (R.comp.) des AAC et leur densité. Ces chercheurs notent toutefois que cela n'est pas le cas pour les bétons non autoclavés, pour lesquels la relation peut s'exprimer selon l'équation (1-8) suivante, avec  $\rho_m$  la densité moyenne du béton non-autoclavé :

$$R. \text{ comp.} = 35,867 \rho_m^2 - 30,52 \rho_m + 6,5659 \quad (1-8)$$

La Figure 1-6 représente les résistances à la compression attendues pour des AAC et des bétons aérés non autoclavés (non-AAC). Les données pour les AAC sont issues de l'article de Baranova et al. (2022).

La courbe représentant la résistance à la compression des bétons non-autoclavés est une représentation graphique de l'équation (1-8). De cette figure, il ressort que les résistances à la compression des bétons non autoclavés est bien inférieures à celles des bétons autoclavés, notamment pour des faibles densités (0,4 à 0,65). Cette différence semble s'estomper pour des densités plus élevées.

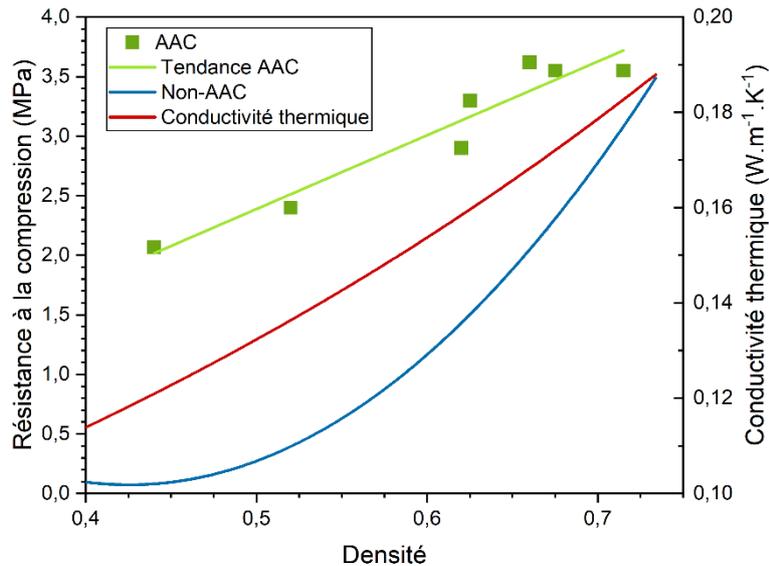


Figure 1-6 : Résistance à la compression en fonction de la densité de bétons aérés autoclavés et non autoclavés. Données issues de Baranova et al. (2022).

Il est important de noter que les AAC sont des matériaux anisotropes. Cabrillac et al., (1992) observe une anisotropie en résistance à la compression de l'ordre de 5 à 20 %, mais Schober, (2005) la place plutôt autour de 10 à 15% pour la majorité des AAC.

Cette propriété est à mettre en lien avec les mouvements gazeux ayant lieu au cours de la prise (Hoff, 1972 ; Schober, 2005 ; Cabrillac et al., 2006). Cette anisotropie est toutefois considérée comme étant bénéfique, car la direction de plus grande résistance est perpendiculaire à la direction la plus isolante, ce qui correspond aux directions des flux lors d'application en construction (où la charge en compression est perpendiculaire au flux de chaleur) (Cabrillac et al., 2006)

### II.3.2. Conductivité thermique et pouvoir isolant

Le pouvoir isolant d'un matériau est défini par la facilité avec laquelle la chaleur peut se diffuser à travers celui-ci. Il existe trois principaux modes de transferts de chaleur :

- La conduction, qui est le transfert d'énergie dans un milieu matériel sans mouvement de matière. Elle a principalement lieu dans les solides ;
- La convection, qui induit un mouvement du fluide sous l'effet du gradient de chaleur ;
- Le rayonnement, qui provient de l'énergie émise par un corps dont la température est supérieure à 0 K. Cette énergie est émise sous forme de rayonnement électromagnétique et ne nécessite pas de milieu pour se propager.

Les bétons étant des matériaux poreux, les échanges thermiques sont principalement régis par la conduction dans la matrice solide, et par la convection dans les pores (Nguyen, 2013 ; Mohaine, 2018). Cette dernière est considérée négligeable devant les transferts conductifs, pour peu que les pores soient de petites tailles (Cermak & Rybach, 1982). De fait, les méthodes

et les grandeurs utilisées pour étudier le transfert de chaleur au sein des matrices cimentaires caractérisent principalement leur pouvoir conducteur.

Plusieurs paramètres permettent de décrire cette propriété ; la plus utilisée est la conductivité thermique. Elle permet de caractériser la propagation d'un flux de chaleur dans un milieu solide par conduction ([Sergiesco - Encyclopædia Universalis - Conductivité](#)). Son expression est définie par la loi de Fourier (1-9) ([Cannon, 1984](#)).

$$\vec{q} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}T} \quad (1-9)$$

Où  $q$  est la densité de flux thermique en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $\lambda$  est la conductivité thermique en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , et  $T$  la température en K.

Le pouvoir isolant du béton peut également être décrit par la capacité thermique massique, grandeur physique caractérisant l'énergie thermique nécessaire pour augmenter d'un Kelvin un kilogramme de matériau. A pression constante, comme c'est le cas dans les matériaux cimentaires elle s'exprime comme suit dans la relation (1-10) :

$$C_p = \frac{1}{m} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-10)$$

Avec  $m$  la masse en kg,  $H$  l'enthalpie en J et  $T$  la température en K.

La diffusivité thermique dépend de la conductivité thermique et de la capacité thermique massique. Elle représente la capacité d'un matériau à transférer la chaleur ([Chéron - Encyclopædia Universalis - thermique](#)) et se calcule selon la relation (1-11).

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (1-11)$$

Avec  $\lambda$  la conductivité thermique,  $\rho$  la masse volumique en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , et  $C_p$  la Capacité thermique massique en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

L'effusivité thermique ( $E$ ) caractérise la vitesse avec laquelle un matériau échange de l'énergie avec son environnement. Elle dépend à la fois de la conductivité thermique  $\lambda$ , de la masse volumique du matériau  $\rho$  et de sa capacité thermique massique  $C_p$  selon la relation (1-12) :

$$E = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot C_p} \quad (1-12)$$

La mesure de conductivité thermique est influencée par la méthode de mesure (Hot Disk, Plaque chaude gardée, fil chaud, flux-mètre, etc.), l'âge de l'échantillon, son humidité, sa porosité ainsi que les matières premières utilisées pour sa production ([Neville, 1996](#);

Demirboğa, 2003; Uysal et al., 2004; Wong et al., 2007; Bentz et al., 2011; Asadi et al., 2018). Asadi et al., 2018, notent d’ailleurs que le taux d’humidité est un facteur très important dont l’augmentation entrainera une augmentation très forte de la conductivité thermique de l’échantillon.

Ces chercheurs proposent une relation permettant d’estimer la conductivité thermique des mortiers, bétons et bétons aérés sur la plage de masse volumique 150 – 2350 kg.m<sup>-3</sup> telle que :  $\lambda = 0,0625e^{0,0015\rho}$  avec  $\lambda$ , la conductivité thermique en W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $\rho$  la masse volumique en kg.m<sup>-3</sup> (Asadi et al., 2018).

### II.3.2.1. Cas particuliers des bétons aérés

Du fait de sa porosité importante et sa faible densité, le béton aéré est un bon isolant et est d’ailleurs régulièrement utilisé comme tel (Fatré, 2013).

Sa conductivité thermique est, comme le béton traditionnel, définie en fonction de sa masse volumique. La RE2020 donne une conductivité thermique comprise entre 0,12 et 0,25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour des masses volumiques entre 350 et 800 kg.m<sup>-3</sup> (voir Tableau 1-6).

Tableau 1-6 : Correspondance entre masse volumique et conductivité thermique des bétons légers définie par la RE 2020

Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	350	400	450	500	550	600	800
Conductivité thermique $\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,12	0,125	0,14	0,16	0,18	0,20	0,25

Sun et al., (2017) ont démontré l’impact important de la quantité d’eau, de l’utilisation d’additions minérales et de l’ajout d’un agent réducteur d’eau sur la conductivité thermique de béton poreux. Comme dans le cas des bétons traditionnels, il existe un ratio eau/liant optimal pour lequel la conductivité est la plus faible, au-delà, elle augmente. En utilisant des paramètres optimaux, ces scientifiques ont produit un béton aéré avec une conductivité thermique de 0,116 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

La forme des porosités est un critère déterminant pour la conductivité thermique des matériaux aérés. La littérature associe souvent les matériaux constitués de pores de grandes tailles ou de porosités interconnectées avec un faible pouvoir isolant (Schober, 2005, 2011 ; Wang & Dai, 2017). A l’inverse, un réseau poreux tortueux et composé de petits pores distincts serait synonyme de faible conductivité thermique, et donc de bonne isolation.

### II.3.3. Masse volumique

La masse volumique d'un matériau cimentaire classique est rarement une propriété d'usage déterminante en soi. Elle influence néanmoins grandement la résistance mécanique et la conductivité thermique. Elle est, de fait, régulièrement étudiée pour expliquer leur variation (NF EN 12390-3 :2019 ; Nguyen, 2013).

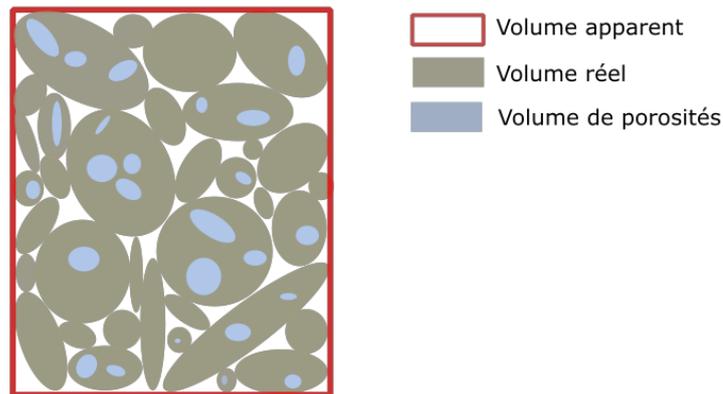


Figure 1-7 : Schéma de la masse volumique apparente, réelle et du volume de pores

La masse volumique apparente correspond au rapport entre la masse d'un objet et son volume apparent. Ce dernier est défini comme la somme de son volume de solide, de pores et d'espace intergranulaire. La masse volumique apparente est à distinguer de la masse volumique réelle pour laquelle le volume n'inclut pas les espaces intergranulaires, et correspond au volume réel, c'est-à-dire au volume de solide et de pores. La masse volumique absolue, quant à elle, se réfère au volume absolu, soit le volume de solide uniquement, porosités ouvertes ou fermées exclues. La Figure 1-7 présente ces différents volumes.

La masse volumique évolue avec le temps de cure. A l'état frais, la pâte est compacte et a une teneur en eau maximale. Avec le temps et en fonction de la cure, une partie de l'eau s'évapore ce qui tend à diminuer la masse volumique du matériau (Prud'Homme, 2019). En parallèle, au cours de l'hydratation, les phénomènes de retrait plastique et endogène peuvent conduire à la contraction de la pâte (menant à une diminution de son volume), induisant des fissures dans le matériau.

La norme NF EN 206+A2 :2021 classe un béton comme « de masse volumique normale » si celle-ci est comprise entre 2000 et 2600 kg.m<sup>-3</sup>. Au-delà, le béton est dit lourd, en deçà, il est dit "léger".

### II.3.3.1. Cas particuliers des bétons aérés

Comme c'est le cas pour les bétons conventionnels, les propriétés macroscopiques des bétons légers et aérés sont dépendantes de leur masse volumique (Tada, 1986 ; Sengul et al., 2011 ; Baranova et al., 2022). Dans le cadre des bétons aérés, cette dernière est fortement liée à la porosité du matériau, qui joue un rôle majeur dans le développement des résistances mécaniques et thermiques. Etant plus facile à évaluer que la porosité, la masse volumique est souvent utilisée pour expliquer les propriétés observées (Hoff, 1972 ; Rahman et al., 2021).

L'autoclavage, en favorisant le piégeage des bulles de gaz dans le matériau, contribue à l'obtention d'une masse volumique faible. Schober, (2005) et Fatré, (2013) s'accordent sur une plage de 100 à 800 kg.m<sup>-3</sup> pour les AAC. Baravona et al., (2022) confirment la propension de l'autoclavage à réduire la masse volumique et la situe entre 450 et 700 kg.m<sup>-3</sup> pour les bétons autoclavés et entre 400 et 1000 kg.m<sup>-3</sup> dans le cas de bétons non-autoclavés.

Au-delà de 800 kg.m<sup>-3</sup> et en dessous de 2000 kg.m<sup>-3</sup>, un béton est considéré comme léger par la norme NF EN 206+A2 :2021. Celle-ci définit des classes permettant de catégoriser les bétons légers en fonction de leur masse volumique. Ces classes sont regroupées dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Classes de masse volumique des bétons légers tels que définis par la norme NF EN 206+A2 :2021. Essais de masse volumique selon la norme NF EN 12390-7 :2019.

Classe de masse volumique	D1,0	D1,2	D1,4	D1,6	D1,8	D2,0
Plage de masses volumiques (kg.m <sup>-3</sup> )	800 à 1000	1000 à 1200	1200 à 1400	1400 à 1600	1600 à 1800	1800 à 2000

## II.4. Propriétés microstructurales des bétons

L'étude des propriétés macroscopiques, comme la masse volumique ou la résistance à la compression, permet d'évaluer les performances des matériaux cimentaires par rapport aux critères définis en vue de leur usage. Elle donne toutefois peu d'information sur les mécanismes déterminant ces comportements. L'étude de la microstructure rend possible la compréhension de ces phénomènes.

### II.4.1. Morphologie des bétons aérés

Les matériaux cimentaires aérés sont caractérisés par la présence de porosités de tailles variables à leur surface, ce qui les rend très différents des bétons traditionnels (Figure 1-8). La surface des bétons traditionnels (Figure 1-8 (a)) est dense, et malgré une certaine irrégularité, aucun pore n'est visible. A l'inverse, la Figure 1-8 (b) montre de nombreux pores de petites et grandes tailles à la surface du béton aéré.

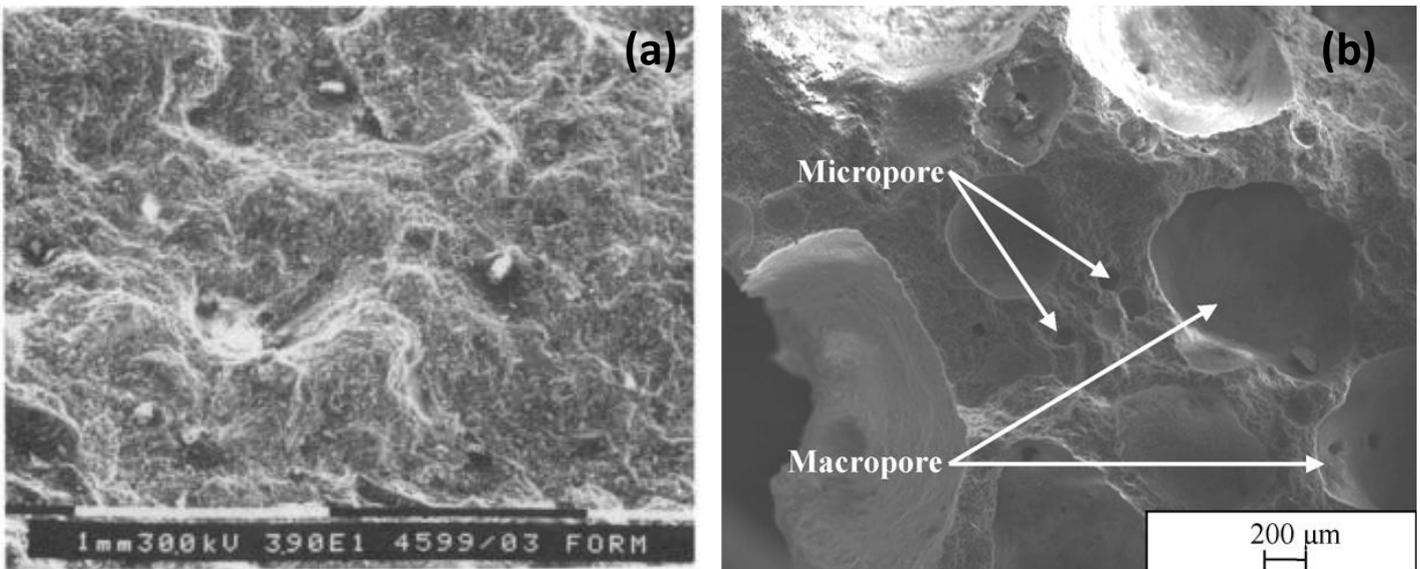


Figure 1-8 : Observation MEB de la surface d'un (a) béton traditionnel (Benaissa et al., 1993) (b) béton aéré (Kuruma et al., 2009)

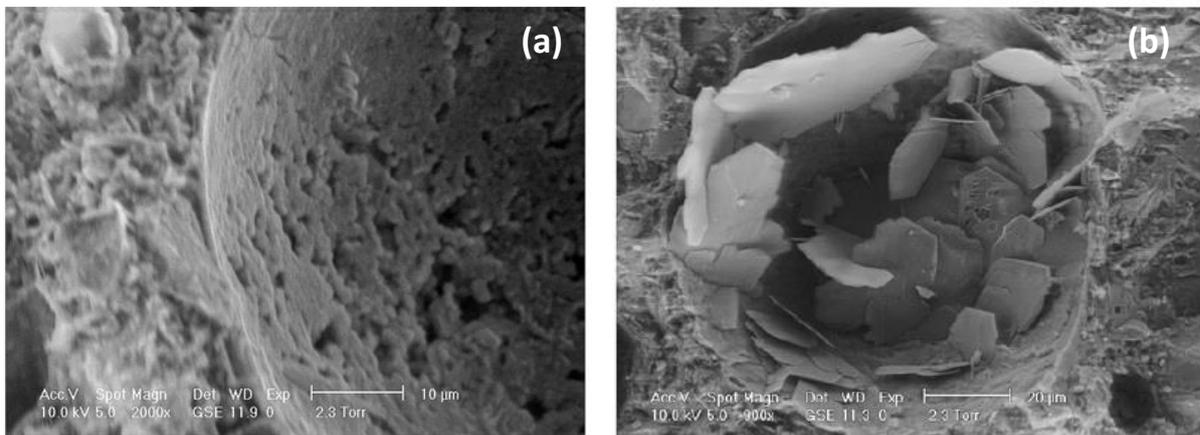


Figure 1-9 : Observation MEB d'un pore (a) à la surface lisse, après 1 jour de cure, (b) dont la surface est cristallisée, après 7 j de cure. (Atahan et al., 2008)

Ces porosités, dont la surface est lisse à des temps de cure faible, peuvent se charger en produits d'hydratation par la suite ; un exemple de ce phénomène est visible Figure 1-9 (a) et Figure 1-9 (b) (Atahan et al., 2008).

## II.4.2. Minéralogie

La minéralogie des matériaux cimentaires est en constante évolution. Le phénomène d'hydratation, qui convertit les minéraux anhydres en hydrates, ralentit avec le temps mais perdure des années. De fait, des phases anhydres et des phases hydratées sont présentes concomitamment dans ces matériaux. La quantification de ces phases permet alors une estimation de l'avancée de l'hydratation, car avec le temps la part d'hydrates augmente au détriment des phases anhydres (Gartner et al., 2002).

Les principales phases anhydres sont celles qui forment le ciment à savoir l'alite, la bélite et la célite. En fonction du type de ciment utilisé, des phases secondaires comme l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), ou encore l'aluminate monocalcique ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) peuvent aussi être observées (Gartner et al., 2002 ; Bullard et al., 2011 ; Hashemi et al., 2018 ; Arizzi & Cultrone, 2021).

Le Tableau 1-8 présente les phases les plus communément observées dans les matrices cimentaires.

Tableau 1-8 : Phases hydratées observées dans les matériaux cimentaires. D'après les données de Gartner et al., 2002 ; Bullard et al., 2011 ; Franus et al., 2015 ; Hashemi et al., 2018 et Arizzi & Cultrone, 2021.

Phases hydratées	Notations cimentaires	Notations chimiques
Ettringite	$\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{50}\text{H}_{64}$
Portlandite	CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
C-S-H (Tobermorite)	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{H}_{10}$
C-S-H (Jennite)	$\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{22}\text{H}_{24}$
C-S-H (Afwillite)	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$	$\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_6$
Gibbsite	$\text{AH}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gypse	$\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$	$\text{CaSO}_6\text{H}_4$
Carbo-aluminate de calcium	$\text{C}_4\text{A}\check{\text{C}}_{0.5}\text{H}_{12}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{22}\text{H}_{24}$
Thaumasite	$\text{C}_3\text{C}\check{\text{S}}\check{\text{H}}_{15}$	$\text{Ca}_3\text{SiCSO}_{25}\text{H}_{30}$
Monosulfoaluminate de calcium	$\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{22}\text{H}_{30}$
Hydrogarnet	$\text{C}_3\text{AH}_6$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
Katoite	$\text{C}_3\text{AS}_{3-x}\text{H}_{2x}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}\text{H}_4$

### II.4.2.1. Cas particuliers des bétons aérés

Plus d'une vingtaine d'hydrates différents peuvent être retrouvés dans les matériaux aérés autoclavés (Sakiyama & Mitsuda, 1977 ; Taylor, 1997 ; Kunchariyakun et al., 2015). Certaines phases sont similaires à celles observées dans les matériaux non-aérés, d'autres sont spécifiques aux matériaux autoclavés. Les conditions de pression et de température de

l'autoclave favorisent en effet le développement de C-S-H particuliers comme la tobermorite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{22}\cdot\text{H}_{10}$ ). Cette dernière est, avec d'autres formes de C-S-H, la phase hydratée majoritaire des AAC (Sakiyama & Mitsuda, 1977 ; Alexanderson, 1979 ; Kunchariyakun et al., 2015). Les phases secondaires sont comparables aux bétons conventionnels et peuvent être de la jennite ou de la thaumasite par exemple (Kunchariyakun et al., 2015). La thaumasite n'est toutefois observée que dans les échantillons vieillis et n'est pas souhaitable car elle résulte de l'altération du ciment par une réaction sulfatique (Godart & Divet, 2009). La xonotlite ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ) peut aussi être observée en tant que phase secondaire, celle-ci est toutefois caractéristique des bétons produits à haute température (supérieure à 150 °C) (Eilers et al., 1983 ; Kunchariyakun et al., 2015).

Schober, (2005) contredit toutefois la présence d'autres types de C-S-H et considère qu'elle est caractéristique d'un autoclavage de mauvaise qualité, tout comme la présence de portlandite. Pour lui, un AAC de bonne facture est composé de 50 à 80 % de petit cristaux de tobermorite, le reste étant constitué de résidus de quartz et d'une faible proportion d'hydrogarnet et d'anhydrite.

Par ailleurs, Narayanan et Ramamurthy, (2000a) observent une meilleure cristallinité et stabilité dans les AAC que dans les matériaux aérés non autoclavés. Dans les bétons aérés non autoclavés, les phases identifiées sont similaires à celles des bétons conventionnels, avec notamment la présence quasi-systématique de quartz, C-S-H, portlandite et calcite (Hashemi et al., 2018, Li et al., 2018)

#### II.4.2.2. Identification des phases d'intérêt au MEB

Cette partie présente la morphologie des principaux hydrates présents dans les matériaux cimentaires légers. Elle sera utilisée par la suite afin de faciliter l'identification des phases observées dans les mortiers et bétons avec mâchefers réalisés au cours de cette étude.

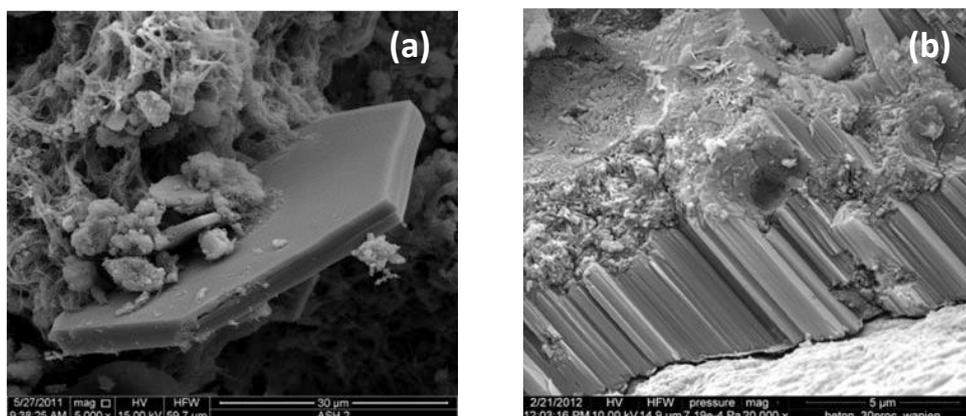


Figure 1-10 : Observation au MEB de portlandite. (a) cristal de portlandite seul (Franus et al., 2015). (b) colonnes de cristaux de Portlandite (Franus et al., 2015)

#### II.4.2.2.a. Portlandite

La portlandite apparait dans les premières minutes suivant l'ajout de l'eau de gâchage, et est l'un des produits de réaction de l'Alite et de la Bélite avec l'eau. Elle est facilement reconnaissable grâce aux grands cristaux hexagonaux (40  $\mu\text{m}$  environ) qu'elle forme (Figure 1-10 (a)). Comme la Figure 1-10 (b) le met en évidence, ces cristaux se regroupent en colonnes (Narayanan & Ramamurthy, 2000 a; Franus et al., 2015). La Portlandite représente environ 25% du volume de solide dans les mortiers normalisés.

#### II.4.2.2.b. CSH

La morphologie des C-S-H évolue au cours du procédé d'hydratation (Yan & Geng, 2023) Ils sont initialement assimilés à des fibres longues de 2  $\mu\text{m}$  (Figure 1-11 (a)) puis prennent la forme de nid d'abeille, forme sous laquelle ils sont fréquemment décrits (Franus et al., 2015 ; Arizzi & Cultrone, 2021). Cette dernière est aussi appelée forme réticulaire (Figure 1-11 (b)). La cristallinité des C-S-H diminue avec le temps, et les C-S-H peuvent, au bout de quelques mois, ressembler à un gel amorphe (voir Figure 1-12 (a)), dans lequel aucun cristal ne peut être identifié (Franus et al., 2015 ; Yan & Geng, 2023).

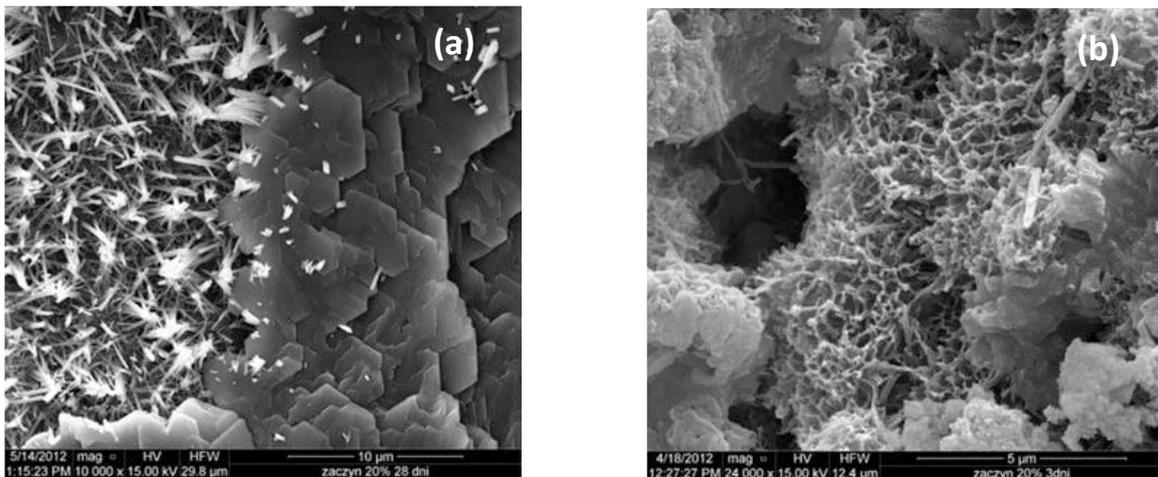


Figure 1-11 : Observation au MEB de C-S-H. (a) sous forme d'aiguille sur la gauche de l'image (b) structure réticulaire ou nid d'abeille. (Franus et al., 2015).

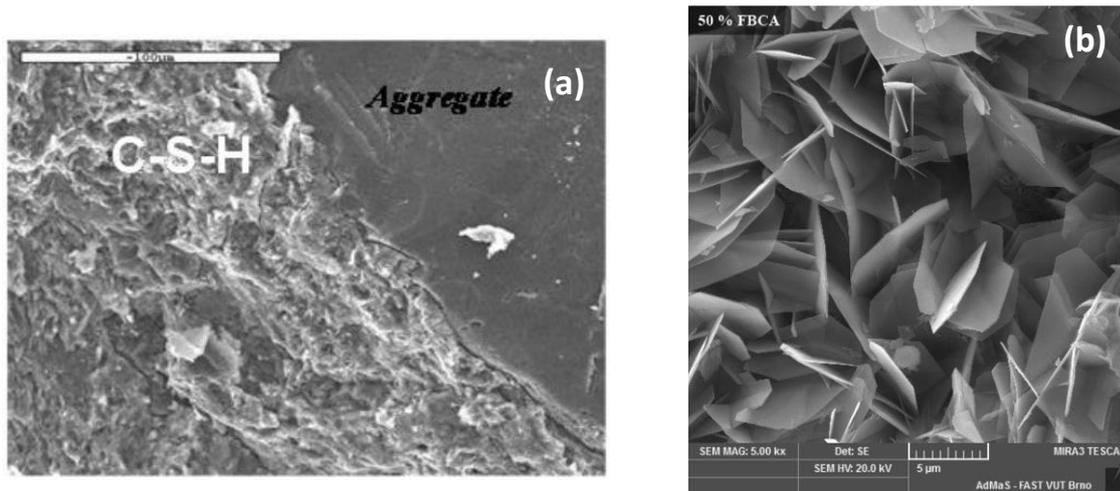


Figure 1-12 : Observation au MEB. (a) de CSH amorphe (García-Lodeiro et al., 2012). (b) tobermorite sous forme de château de cartes (Drochytka & Černý, 2020).

Selon Franus et al. (2015), les C-S-H représentent 50 à 60 % du volume de solide des mortiers normalisés. La tobermorite, faisant partie de la famille des C-S-H, peut prendre les mêmes formes, toutefois elle est souvent observée sous forme de cristaux plats et allongés (Qu & Zhao, 2017 ; Li et al., 2018). Une structure de tobermorite dite « en château de cartes » est parfois constatée dans les bétons autoclavés, comme sur la Figure 1-12 (b). Elle est supposée permettre d'atteindre des résistances mécaniques plus importantes qu'avec d'autres types de C-S-H (Drochytka & Černý, 2020).

#### II.4.2.2.c. Ettringite

L'ettringite est reconnaissable à la forme de ses cristaux très allongés, assimilables à des aiguilles, comme sur la Figure 1-13. Ce minéral est formé par réaction de la célite avec le gypse au début de l'hydratation. Lorsque tout le gypse a réagi, elle devient source de sulfates et est transformée en monosulfoaluminates de calcium dodéca-hydratés ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{22}\text{H}_{30}$ ). Ces derniers prennent quant à eux la forme de plaques hexagonales (Narayanan et Ramamurthy, 2000a ; Franus et al., 2015).

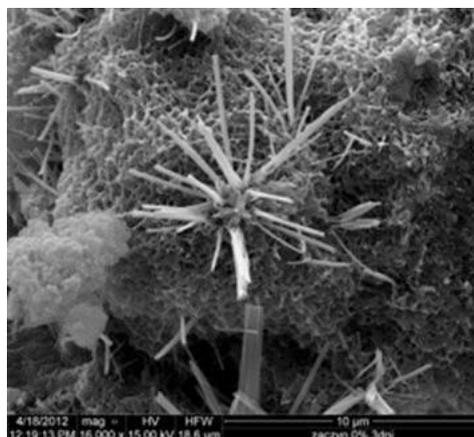


Figure 1-13 : Observation au MEB de cristaux d'ettringite (Franus et al., 2015).

### II.4.3. Porosités

Les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux de nature. Les porosités présentes dans les matrices non aérées sont très fines (moins de 0,1  $\mu\text{m}$ ) et sont principalement liées au développement d'hydrates (Amapadu & Torii, 2001 ; Cheng et al., 2012). Les porosités intra-hydrates mesurent moins de 0,01 $\mu\text{m}$ , et sont distinguées des porosités inter-hydrates, mesurant entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$  et qui sont moins présentes dans les bétons traditionnels (Schober, 2011 ; Bede & Ardelean, 2017 ; Hou et al., 2020). Quelques porosités circulaires et de plus grande taille, dues à l'évaporation d'eau, sont également observables dans les matériaux cimentaires traditionnels (Müller et Rübner 2006). Il semblerait toutefois que plus de 50 % des porosités des matériaux cimentaires classiques mesurent moins de 0,05  $\mu\text{m}$  et que seul 25 % du volume de pores soit constitué de pores de diamètre supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$ .

Kumar & Bhattacharjee, (2003) ont étudié l'influence de la quantité d'eau (en faisant varier le rapport eau/liant entre 0,38 et 0,65) sur le développement de la porosité et des résistances mécaniques. Ils observent une porosité maximale de 12,96 % pour la formulation avec le E/L le plus élevé, et une porosité minimale de 9,26 % pour la formulation avec le E/L le plus faible. Cette augmentation est liée au développement de capillarités induites par l'augmentation de la quantité d'eau évaporée (Bede & Ardelean, 2017).

#### II.4.3.1. Cas particuliers des bétons aérés

La structure des porosités dans les matrices aérées est une des propriétés fondamentales, puisque c'est elle qui explique en grande partie leurs propriétés mécaniques et thermiques (Hoff, 1972).

Les bétons aérés sont principalement constitués de macro-pores générés par le piégeage de gaz libéré par le processus d'aération (Schober, 2011 ; Qu & Zhao, 2017). Ramamurthy et al., (2009), Thongtha et al., (2014) observent que le ratio volumique macro-pores : micro-pores est de 2,5 / 1. Qu & Zhao, (2017), ajoutent que les micro-porosités (mesurant moins de 0,1  $\mu\text{m}$ ) sont dues à la porosité interne des hydrates et sont tout de même assez nombreuses. Les méso-pores (porosités intermédiaires), à l'inverse, contribuent peu au volume total de porosités. Comme pour les bétons traditionnels, certaines micro-porosités sont des cavités produites par l'évaporation d'eau et mesurent entre 0,01 et 0,2  $\mu\text{m}$  (Hoff, 1972 ; Schober, 2011). La Figure 1-14 présente la distribution de la porosité observée par Schober, (2011) dans des bétons aérés autoclavés. Elle met en évidence la grande part que représente les porosités de type « air » correspondant au gaz piégé dans le matériau.

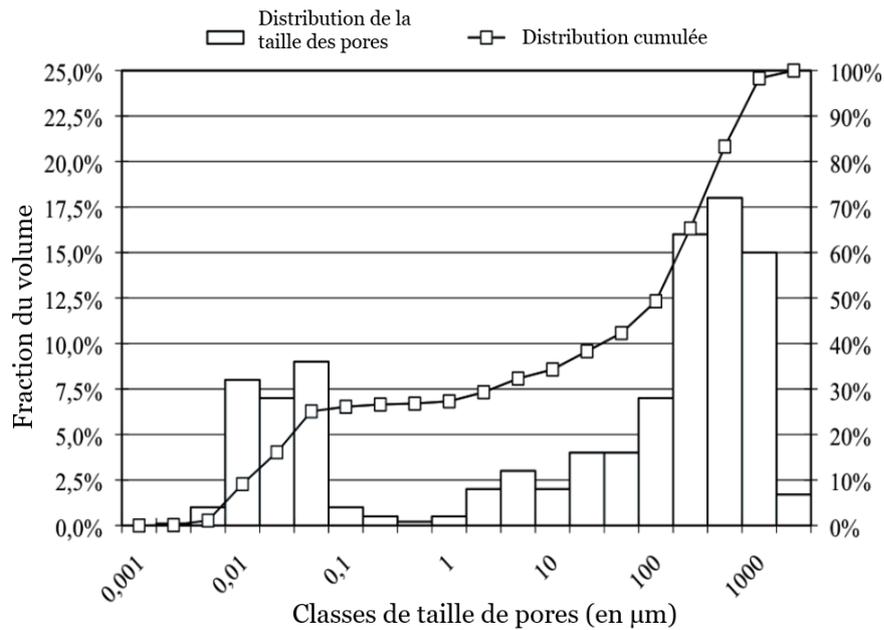


Figure 1-14 : Distribution de la porosité observée par Schober (2011) dans des bétons aérés autoclavés. Données obtenues à l'aide d'un porosimètre à mercure.

Les gros pores sont principalement formés par coalescence. Ce phénomène est très dépendant de la viscosité de la pâte cimentaire, car la formation des bulles est régie par l'équation de Laplace-Young (Hussin et al., 2010). La différence de pression entre l'intérieur de la bulle et la pâte de ciment est elle-même reliée aux forces de cisaillement dans le solide. De fait, dans une pâte à l'état frais, une bulle de gaz peut grossir jusqu'à ce que la force de cisaillement soit égale à la contrainte de viscosité (Pinilla Melo et al., 2014). La viscosité dépend de la teneur en eau de la formulation et de la demande en eau des poudres utilisées (en lien avec leur surface spécifique).

La forme des bulles dépend également de la viscosité. Pour Cabrillac et al. (2006), des bulles sphériques sont caractéristiques de la génération rapide de gaz dans une pâte peu visqueuse. Des porosités ellipsoïdales traduiraient au contraire une production lente de gaz et un piégeage des bulles dans une pâte presque solidifiée.

Comme cela a été brièvement mentionné dans le paragraphe II.2, les bétons aérés sont des matériaux anisotropes. Cette caractéristique est causée par la répartition non homogène des porosités au sein du matériau. Qu & Zhao, (2017), observent par exemple que les porosités du haut d'un échantillon sont en moyenne 1/3 plus grosses que les porosités du bas. En effet, en raison de la gravité, la pâte a tendance à se tasser tandis que les gaz montent. Ce surplus de gaz favorise alors la coalescence et entraîne la formation de porosités aux diamètres plus importants. Ce déplacement des gaz induit également un gradient du nombre de pores, car les porosités sont plus grosses en haut de l'échantillon mais elles sont aussi plus nombreuses (Cabrillac et al., 2006).

De plus, [Narayanan & Ramamurthy, \(2000a\)](#) notent que les bétons autoclavés présentent davantage de porosités que les bétons non-autoclavés et que leur répartition est plus régulière.

## II.5. Modification des propriétés par ajout d'additifs

En complément des composants indispensables déjà cités, des adjuvants et additifs peuvent entrer dans la composition des bétons. Les **adjuvants** ou **additifs** sont à différencier des additions. Ils sont ajoutés lors de la formulation du béton pour modifier ses propriétés à l'état frais ou durci. Ils sont encadrés par la norme [NF EN 934-2 :2012](#) et ne peuvent représenter que 5% de la teneur massique en ciment.

Les **additions** sont ajoutées à la fin de la fabrication du ciment pour en modifier les propriétés. Ils sont définis dans la norme [NF EN 197-1 :2012](#) qui détaille les constituants du ciment. Les cendres volantes, les pouzzolanes ou les métakaolins sont des exemples d'additions courantes.

Toutes les propriétés peuvent être modifiées par ajout d'adjuvants, cependant ils sont le plus souvent utilisés afin de modifier la rhéologie ou le temps de prise du béton.

### II.5.1. Retardateurs et accélérateurs de prise

Comme cela a été démontré par [Cabrillac et al., \(2012\)](#), pour obtenir une bonne aération des matrices cimentaires, il est nécessaire que la prise et le dégagement de gaz soit simultanée. De fait, l'utilisation d'agents modifiant la durée de prise peut être une option intéressante pour optimiser le piégeage du gaz.

#### II.5.1.1. Accélérateurs de prise

Un adjuvant accélérateur de prise permet de réduire le temps de prise du béton. Il est utilisé par temps froid afin d'augmenter la température du béton et ainsi catalyser les réactions d'hydratation ([Pauchet, 2020](#)).

Le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) est l'accélérateur le plus efficace connu à ce jour, son utilisation est cependant néfaste pour les résistances mécaniques à long terme. D'autres adjuvants comme des sels inorganiques (thiosulfates ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ...), silicates ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , ...), aluminates ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ , ...) et certains composés organiques comme la tri-éthanolamine ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ), ou le formiate de calcium  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$  peuvent être utilisés comme accélérateurs ([Aïtcin, 2016](#)).

L'efficacité d'un accélérateur de prise dépend de sa capacité à agir sur la diffusion des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . En augmentant leur concentration par ajout de chlorure ou de nitrate de calcium, sels très solubles, leur diffusion est facilitée et la prise accélérée ([Pauchet, 2020](#)).

### *II.5.1.2. Retardateurs de prise*

Un retardateur de prise est, à l'inverse, employé pour allonger le temps de prise. Il est utilisé lorsque le lieu de fabrication n'est pas le lieu de coulage, par temps chaud, ou lorsque le béton doit être pompé.

Les acides organiques comme l'acide lactique ( $C_3H_6O_3$ ), l'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) ou l'acide aspartique ( $C_4H_7NO_4$ ) sont couramment utilisés. Le saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) et des polymères comme le polycarboxylate sont également parfois employés comme retardants (Papageorgiou et al., 2005 ; Plank et al., 2015 ; Pauchet, 2020).

Leur fonctionnement est antagoniste à celui des accélérateurs de prise puisque c'est le ralentissement de la diffusion des ions  $Ca^{2+}$  qui permet d'allonger le temps de prise. Pour ce faire, les retardateurs ajoutés forment une enveloppe autour des grains de ciments limitant ainsi la mise en solution du calcium (Pauchet, 2020).

### *II.5.2. Plastifiants et superplastifiants*

Près de 70 % des adjuvants utilisés sont des plastifiants ou superplastifiants. Ce sont des adjuvants modifiant la consistance de la pâte fraîche et permettant d'augmenter l'affaissement d'un béton, ou son ouvrabilité, sans augmenter l'apport en eau (Pauchet, 2020). Un plastifiant permet une réduction de la teneur en eau de l'ordre de 5 à 10% à consistance égale. Un superplastifiant, quant à lui, peut permettre une réduction à hauteur de 30% (Prud'Homme, 2019).

A court terme, l'avantage de l'utilisation d'un adjuvant réducteur d'eau est l'obtention d'une meilleure ouvrabilité et d'une meilleure dispersion du ciment. A long terme, lorsque le matériau est durci, il peut permettre une augmentation de la résistance mécanique ou encore une réduction de la porosité, en permettant un meilleur agencement des grains les uns par rapport aux autres et en augmentant la proportion de ciment réactif (Pauchet, 2020). Ces adjuvants modifient l'ouvrabilité des bétons, ils fluidifient le mélange par dispersion des particules de ciment qui ont tendance à s'agglomérer. Cet effet est obtenu par répulsion électrostatique des molécules d'adjuvants à la surface des grains de ciment. (Mollah et al., 2000 ; Pauchet, 2020)

Les superplastifiants et plastifiants sont des polymères hydrosolubles comme des polynaphtalène sulfonates, des lignosulfates ou des éthers polycarboxylates (PCE) (Mollah et al., 2000 ; Plank et al., 2015).

## II.6. Impact de la production et de l'utilisation des bétons

Le béton, est un des moteurs du développement moderne tel que nous le connaissons, il a permis la mise en œuvre d'édifices irréalisables jusqu'alors, notamment grâce à ses résistances mécaniques importantes. Il est pérenne puisque sa durée de vie est estimée à plusieurs centaines d'années. Toutefois, sa production requiert une grande quantité de matériaux non renouvelables ce qui fait de lui un matériau peu durable d'un point de vue environnemental.

### II.6.1. Impact de la production de béton

A l'échelle planétaire, l'industrie de la construction est responsable de l'émission de 11 % des gaz à effet de serre (GES) dans le monde (BIO Intelligence Service, 2013; Global Alliance for Buildings and Construction, 2019). Le ciment, matière indispensable pour la fabrication de béton, est responsable à lui seul de plus de 5% des émissions de GES mondiales, soit près de 50 % des émissions du secteur de la construction (Global Cement and Concrete Association-key facts ; Giannaros et al., 2016 ; de Brito & Kurda, 2021 ; IEA, 2022). Cet impact peut être expliqué par son utilisation massive (4,1 milliards de tonnes produites dans le monde chaque année Global Cement and Concrete Association – key facts) combinée à un facteur d'émission important (866 kg<sub>CO2éq</sub>.t<sup>-1</sup> de ciment (ADEME, 2017a). Les GES émis par la production de ciment sont majoritairement liés au processus de décarbonatation ayant lieu au cours de la production de clinker.

Les granulats, bien que moins émetteurs (4 kg<sub>CO2éq</sub>.t<sup>-1</sup>), contribuent également à l'impact négatif des bétons du fait des quantités importantes utilisées (FEDEREC, 2017 ; de Brito & Kurda, 2021). De fait, l'ADEME, (2017a) estime ainsi qu'une tonne de béton génère en moyenne 134 kg<sub>CO2éq</sub>. A titre de comparaison, une tonne de terre crue ne génère que 26 kg<sub>CO2éq</sub> (Pacheco-Torgal & Jalali, 2012).

L'industrie de la construction est également un gros consommateur de matières premières. En Europe, c'est d'ailleurs le premier consommateur de matériaux excavés avec 50 % de la production allouée à ce secteur. En outre, dans le monde, chaque année, 48 milliards de tonnes de granulats sont utilisés pour la production de béton (de Brito & Kurda, 2021). Par ailleurs, l'extraction de granulats est responsable dans certaines régions de problèmes environnementaux majeurs comme l'accentuation de phénomènes d'érosion du littoral et des berges (Sonak et al., 2006; Collivignarelli et al., 2020).

Le domaine de la construction exerce également des pressions importantes sur les ressources en eau. En 2012, la production de béton a consommé 1,7% de la totalité de l'eau puisée à l'échelle mondiale (Miller et al., 2018). Cet impact est d'autant plus fort, qu'il est estimé qu'en 2050, 75 % de la demande en eau liée à la production de béton se fera dans des zones à fort stress hydrique (Miller et al., 2018).

Ainsi, deux approches complémentaires peuvent permettre de réduire l'impact lié au secteur de la construction et à l'utilisation de béton.

La première consiste à limiter l'utilisation des matériaux les plus carbonés, comme le béton, aux seules applications où ils sont absolument nécessaires. Cela pourrait alors se traduire par une réduction drastique du nombre de nouvelles infrastructures en béton, qui pourrait notamment être compensée par le développement de bâtiments en terre, paille, ou autres matériaux biosourcés, bien moins émetteurs.

Le second axe de réduction passe par la diminution même de l'impact carbone des bétons. Pour ce faire, [l'International Energy Agency \(IEA, 2022\)](#), recommande vivement l'utilisation de matières premières secondaires, qui permettraient de substituer les matières non renouvelables par des matières moins émettrices de CO<sub>2</sub>. L'utilisation d'additions dans le ciment, telles que laitiers de haut-fourneau ou les fumées de silice, sont de bons exemples.

### II.6.2. Impact de l'utilisation de béton

Le béton est un matériau utilisé à l'interface entre les milieux naturel et anthropique. De fait, tout rejet de substance toxique de sa part peut avoir un impact important sur l'Homme comme sur l'environnement.

En effet, les matériaux de construction sont connus pour être un facteur déterminant de la qualité de l'air intérieur ([Observatoire de la qualité de l'air intérieure, 2007](#)). En France, seuls des seuils de concentration dans l'air intérieur, de radon et d'amiante sont définis. Le peu d'études à ce propos se focalisent donc principalement sur ces deux polluants. Le radon et l'amiante n'étant pas des constituants typiques du béton, aucune étude à ce jour ne porte sur l'impact de ce matériau sur la santé humaine ou la qualité de l'air intérieur. Par ailleurs, le ciment utilisé pour la production de béton est lui-même riche en autres éléments polluants comme le baryum, le plomb ou encore le strontium, et pourrait donc avoir un impact important sur les utilisateurs des bâtiments en béton.

En outre, l'utilisation de ciment pour la production de béton, crée un enjeu quant à l'emploi de béton en milieu sensible, car si les éléments cités plus haut présentent un danger potentiel pour l'Homme, ils sont également identifiés comme écotoxiques pour d'autres espèces animales et végétales ([Murat & Sorrentino, 1996](#)). A ce jour, aucune loi n'encadre la mise en œuvre de matériau cimentaire dans les milieux naturels. Des essais en laboratoire sont régulièrement mis en place pour évaluer le caractère polluant de matériaux de construction réalisés à l'aide de matières premières alternatives, mais aucun n'est prévu quand le béton ne contient que des matières premières traditionnelles. Pourtant la lixiviation du béton par l'eau est un phénomène bien connu en science de l'environnement. Elle provoque la dissolution des espèces carbonatées et produit des lixiviats très basiques, pouvant provoquer des atteintes au milieu naturel ([Adenot, 1992](#) ; [Bilal & Bounakhla, 2012](#)). En parallèle, des études s'interrogent par exemple sur les teneurs en Pb, Cr, et Cd, ou encore en Ni du clinker

(Murat & Sorrentino, 1996 ; Yang et al., 2014). A la vue de ces éléments, il semble donc légitime de se demander si l'utilisation de béton traditionnel, même sans contenir de matières premières alternatives, ne pourrait pas avoir un impact néfaste sur le milieu naturel proche dans lequel il est employé. Carevic et al., (2020) ont comparé le relargage de béton traditionnel à celui de béton réalisé avec des cendres volantes de biomasse. Pour tous les éléments étudiés, le relargage de chaque échantillon est inférieur aux seuils du *Soil Quality Decree*, encadrant l'utilisation de matière alternative dans les matériaux de construction. Ils notent toutefois que le béton traditionnel émet plus de Cr, Cu et Pb que les bétons produits avec les cendres de biomasse. Cela souligne ainsi la légitimité des questionnements sur l'impact sur le milieu naturel des bétons mis en œuvre actuellement. Cela incite en outre, à une réflexion sur l'utilisation de matières premières alternatives pour sa production et à leur encadrement législatif.

### II.6.3. Cas particuliers des bétons aérés

Les bétons aérés, du fait de leur structure poreuse, ont une surface de contact avec le milieu naturel et l'eau plus développée (Georgiades et al., 1991). Celle-ci peut favoriser les échanges avec le milieu naturel, et donc les problèmes liés à la lixiviation d'éléments polluants (Ekström, 2003 ; Luqot et al., 2014).

## III. Utilisation de mâchefers et autres *sous-produits* comme matières premières dans des matériaux cimentaires

### III.1. Définition et exemples d'utilisation de sous-produits

Les sous-produits sont des matériaux résiduels non-intentionnels et inévitables résultant de la fabrication d'un produit ou d'un procédé industriel (Rossi et al., 2008). En ce sens, les mâchefers sont un sous-produit du processus d'incinération des déchets non dangereux.

Dans le domaine du génie civil, il est courant de valoriser des sous-produits en tant que matière première secondaire (MPS). Par exemple, les schistes houillers sont fréquemment utilisés en remblais ou en couche de forme (Rossi et al., 2008), et les cendres volantes en tant qu'additions dans les ciments ou pour la fabrication de routes (Rossi et al., 2010). Les laitiers de hauts fourneaux sont valorisés dans les ciments ou en granulats, tout comme les produits de démolition (Rossi et al., 2013, 2014). De la même manière, la valorisation des MIDND en sous-couche routière est une pratique courante depuis les années 1970 (De Windt et al., 2011 ; Rossi et al., 2016).

Plus précisément, la fabrication de matériaux cimentaires est un exutoire fréquent pour les sous-produits industriels. Ainsi, ils sont utilisés comme combustible solide de récupération

(CSR) pour alimenter les fours pour la production de clinker, ou encore en tant que MPS ou substitut aux matières premières traditionnelles (Juenger et al., 2012 ; Collivignarelli et al., 2020). Les résidus de pneus ou les sables de fonderie sont par exemple cités comme CSR potentiels (Collivignarelli et al., 2020). Les cendres de balles de riz, (Adesina & Olutoge, 2019), les cendres volantes issues de la combustion du charbon (Gwenzi & Mupatsi, 2016), ou encore les bagasses de la production de canne à sucre sont étudiées pour leur potentielle utilisation en tant que substitut au ciment (Liu et al., 2022). Enfin, en substitution des agrégats, Ma et al., (2016), Bouzar & Mamindy-Pajany, 2022 et Schlupp et al., (2023) proposent l'utilisation de résidus miniers de fer et de cendres de chaudières à biomasse. L'utilisation de ce type de matériaux alternatifs est toutefois très encadrée par les législations nationales, du fait des risques de relargage de polluants dans l'environnement. La valorisation de sous-produits dans les matériaux cimentaires permettrait néanmoins, de limiter l'empreinte CO<sub>2</sub> des matériaux produits (ECRA – *Future Grinding Technology*, 2015).

## III.2. Avantages et intérêts de l'utilisation de MIDND

### III.2.1. Bénéfices environnementaux

La production de matériaux cimentaires (ciment, mortiers, bétons, ...) est très consommatrice de matières premières et d'énergie. En France, par exemple, 342 Mt de sable et graviers destinés à la construction ont été extraits sur le territoire français en 2018, cela représente 90 % des matières premières minérales extraites cette année-là (Ministère de la Transition Ecologique - *Rapport sur l'Etat de l'Environnement*, 2021). L'utilisation de sous-produits dans le processus de fabrication limite la consommation de matière minérale et d'énergie fossile, et réduit donc les pressions sur le milieu naturel de la filière (Margallo et al., 2014 ; Colangelo et al., 2018). L'étude réalisée par Colangelo et al., (2018) est sans appel : pour tous les critères étudiés (demande en énergie fossile, consommation de matière minérale, contribution à l'acidification et l'eutrophisation, émission de CO<sub>2</sub>, etc.), les bétons traditionnels ont un impact plus important que les bétons alternatifs.

La substitution du clinker ou du ciment par les MIDND représente le levier principal pour réduire l'impact environnemental du secteur. En effet, l'approche Analyse du Cycle de Vie (ACV) utilisée par Shi et al., (2019) met en évidence l'impact majeur du ciment avec 74,3 à 94,6 % de l'empreinte environnementale des bétons liés à son utilisation. D'après Lam et al. (2010), l'utilisation des mâchefers au cours de la production de clinker permettrait de diminuer significativement les émissions de GES. Le phénomène de décarbonatation du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) en chaux vive (CaO) est le contributeur principal aux émissions de CO<sub>2</sub> relative à la production du ciment. Les MIDND étant initialement composés de chaux, leur utilisation pour la production de clinker permet de limiter les émissions liées à la décarbonatation (Lam et al., 2010). Celle-ci doit toutefois avoir lieu avant leur carbonatation qui intervient rapidement au cours de la maturation.

Enfin, la revue de [Silva et al., \(2019\)](#), semble montrer que l'utilisation de MIDND dans les matrices cimentaires permet de stabiliser les polluants qu'ils contiennent, donc de réduire leur lixiviation, sans augmenter de manière substantielle la lixiviation des matrices cimentaires. Dans une étude plus générale portant sur la stabilisation de déchets dans les matériaux cimentaires, [Trussel & Spence, \(1994\)](#) étaient arrivés aux mêmes conclusions. L'utilisation de MIDND non stabilisés par liant hydraulique, comme dans les sous-couches routières serait, d'après cette même étude, à limiter car les risques d'émissions de métaux et autres polluants dans le milieu naturel sont non négligeables ([Silva et al., 2019](#))

En plus du bénéfice environnemental lié à la réduction de la demande en matière première, la valorisation des mâchefers en tant que MPS, diminue donc l'empreinte environnementale de la filière déchets en réduisant la quantité à stocker en ISDND ([Collivignarelli et al., 2020](#)).

### III.2.2. Intérêts économiques

L'utilisation de sous-produits dans les matériaux cimentaires a un avantage économique double. Elle permet de réduire les coûts en approvisionnement de matières premières, car le prix de ces sous-produits est souvent plus faible que celui des matériaux conventionnels ([Institut National de l'Economie Circulaire, 2020](#)). Par exemple, l'utilisation de poudre d'aluminium, avec un prix estimé de 4 200 €/tonne, représente 9 % du coût de matière première pour la production d'AAC ([Song et al., 2015](#)). Le prix de vente des MIDND étant estimé à quelques euros par tonne par [AMORCE, \(2018\)](#), la substitution totale de l'agent porogène par les mâchefers permettrait une réduction de quasiment 10 % du coût de revient des AAC. De plus, en évitant le stockage des MIDND en ISDND les coûts de gestion sont divisés par deux ([Institut National de l'Economie Circulaire, 2020](#)).

### III.3. Traitement des graves de MIDND en vue de leur utilisation comme MPS dans des matériaux cimentaires

En France, le traitement et la maturation des MIDND en IME est un prérequis réglementaire à toute valorisation. Les propriétés des graves de mâchefers obtenues à l'issue de ce processus ne correspondent toutefois pas complètement à celles attendues pour une valorisation en MPS. Ainsi, de nombreuses études se sont intéressées à l'amélioration de ces caractéristiques, dans le but de faciliter l'utilisation de MIDND comme MPS et d'améliorer les propriétés du matériau cimentaire final ([Saikia et al., 2015](#) ; [Loginova et al., 2019](#) ; [Destefanis et al., 2020](#) ; [Lu et al., 2020](#)). Ces pré-traitements ont par exemple pour objectif de limiter le potentiel de lixiviation des MIDND, ou encore d'optimiser les propriétés mécaniques obtenues après leur incorporation dans les différentes formulations. Cette partie discute des trois grandes catégories de pré-traitements préconisés dans la littérature. Il est toutefois important de garder à l'esprit que la grande majorité de ces pré-traitements ne sont pas utilisés à l'échelle industrielle.

### III.3.1. Traitement mécanique

Les traitements mécaniques réalisés sur les MIDND sont principalement le tamisage et le broyage :

- Le **tamisage** permet, selon [Loginova et al., \(2019\)](#) et [Caviglia et al., \(2019\)](#), de séparer les fractions grossières des fractions les plus fines, qui sont aussi les plus riches en ETM. Si des traitements supplémentaires sont nécessaires après cette séparation, celle-ci permet en outre d'optimiser leur coût, en n'appliquant les méthodes les plus coûteuses qu'à la fraction la plus polluée des MIDND.
- Le **broyage** conduit à l'homogénéisation et à la réduction de la taille des particules. Ce traitement favorise la réactivité du matériau et peut augmenter l'efficacité de traitements thermiques et chimiques ([Cheng, 2012](#) ; [Tang et al., 2016](#)).

### III.3.2. Traitements thermiques

Les traitements thermiques soumettent les MIDND à des températures élevées (de 850 °C à plus de 1600 °C), ils sont couramment utilisés dans le but de modifier les phases minéralogiques en présence ([Cheng et al., 2002](#), [Kuo et al., 2003](#) ; [Silva et al., 2019](#)). Lorsque la température est comprise entre 1100 °C et 1400 °C, on parle alors de vitrification ([RECORD, 2015](#)). Ce procédé rend les MIDND hétérogènes, en une phase amorphe homogène.

La vitrification démontre des bénéfices techniques et environnementaux. Pour [Cheng \(2012\)](#) et [Tang et al. \(2016\)](#), la formation de phases vitreuses pourrait permettre une meilleure réactivité pouzzolanique des MIDND. En outre, les traitements thermiques sont connus pour densifier les MIDND en réduisant le volume de leur porosité, contribuant ainsi à rendre leurs propriétés mécaniques plus intéressantes ([Silva et al., 2019](#) ; [Lu et al., 2020](#)). Ce chauffage à haute température peut induire la volatilisation ou l'oxydation sous forme stable de certains métaux, et peut détruire les composés organiques potentiellement écotoxiques qui ralentissent la prise des matrices cimentaires ([Saikia et al., 2015](#) ; [Lu et al., 2020](#)). Il est d'ailleurs possible d'observer un changement de couleur des MIDND, qui deviennent orangés à cause de l'oxydation du fer ([Tang et al., 2016](#)). Par ailleurs, l'étude bibliographique menée par [Lu et al., \(2020\)](#) démontre qu'un traitement à 1300 – 1400 °C est efficace sur des éléments tels que le Cr, Zn et Pb par exemple. Cependant, il est primordial d'adapter la température de traitement aux éléments à traiter, car une température inadaptée pourrait causer la volatilisation d'éléments polluants ([RECORD, 2015](#)).

Il est toutefois important de souligner que les traitements thermiques sont des procédés très énergivores qui peuvent limiter les bénéfices environnementaux liés à l'utilisation des MIDND comme MPS ([RECORD, 2015](#) ; [Silva et al., 2019](#)).

### III.3.3. Traitements chimiques

Les procédés de séparation chimique reposent sur le principe que toutes les fractions des MIDND n'ont pas les mêmes propriétés et affinités physico-chimiques, ce qui permet de séparer les fractions de compositions différentes notamment les plus riches en polluants.

Le **lavage à l'eau** est considéré par [Lam et al., \(2010\)](#) et [Lu et al., \(2020\)](#) comme un procédé de séparation, car il permet de séparer les éléments délétères les plus solubles du reste des MIDND. Ainsi, il tend à réduire la concentration en sels et ions solubles, comme le  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , mais aussi en métaux lourds dans les MIDND. [Destefanis et al., \(2020\)](#) expérimentent un lavage à la vapeur d'eau ( $P = 2$  bar et  $T = 80$  °C) afin de réduire la teneur en chlorures et sulfates, et en Cd, Zn, Cu, Pb. L'utilisation de vapeur favorise une dissolution « douce » couplée à une séparation physique de la fine couche de particules adhérant à la surface des grains plus grossiers.

Des **solutions acides** de HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$  peuvent aussi être utilisées. Elles sont particulièrement efficaces pour la séparation des métaux ([Lam et al., 2010](#)). A l'inverse, les chlorures et les sulfates sont lessivés à l'aide de **solutions basiques** comme des solutions aqueuses de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ([Saikia et al., 2015](#)). Ces lessivages nécessitent toutefois une consommation importante de produits chimiques, ce qui réduit les bénéfices environnementaux et économiques de la valorisation des MIDND ([Lu et al., 2020](#)).

La gestion et le traitement des effluents produits au cours de ces procédés de lavage est un point de vigilance majeur lorsque l'utilisation d'une telle méthode est envisagée pour la préparation des MIDND.

## III.4. Exemples de valorisation des MIDND dans les matériaux cimentaires

### III.4.1. Utilisation de MIDND comme substitut aux granulats

#### III.4.1.1. Granulométrie des MIDND

La distribution granulométrique des graves de MIDND, proche de celles des agrégats naturels, permet d'envisager leur utilisation comme substitut aux graviers et aux sables traditionnels. [Tang et al., \(2015\)](#) indiquent que 70 % des MIDND de son étude mesurent entre 0,1 et 11,2 mm, ce qui les rapprochent, d'un point de vue granulométrique, des graviers utilisés pour la production de béton. D'autre part, [Ginés et al., \(2009\)](#) utilisent la courbe de Füller-Thompson (voir [Figure 1-15](#)) pour vérifier l'adéquation de la granulométrie des MIDND avec une utilisation comme agrégats dans les bétons. La courbe de Füller-Thompson permet de calculer pour un diamètre de particule maximal donné, la proportion de particules fines et grossières à mélanger pour obtenir un volume de vide minimal. Cette répartition

granulométrique qui minimise le taux de vide dans le matériau tend également à maximiser les résistances mécaniques.

La Figure 1-15 met en évidence la bonne correspondance entre la distribution granulométrique des MIDND (WBA sur la Figure 1-15) avec celle définie par la courbe de Füller-Thompson (Füller & Thompson, 1907). Elle laisse donc apparaître le potentiel de valorisation des MIDND comme substitut aux agrégats dans les matériaux cimentaires. Les REFION (APCFA sur la Figure 1-15), à l'inverse, avec 90 % de leurs particules mesurant moins de 0,3 mm, présentent une teneur en particules fines trop importante pour que leur utilisation en tant que gravier ou sable soit envisageable.

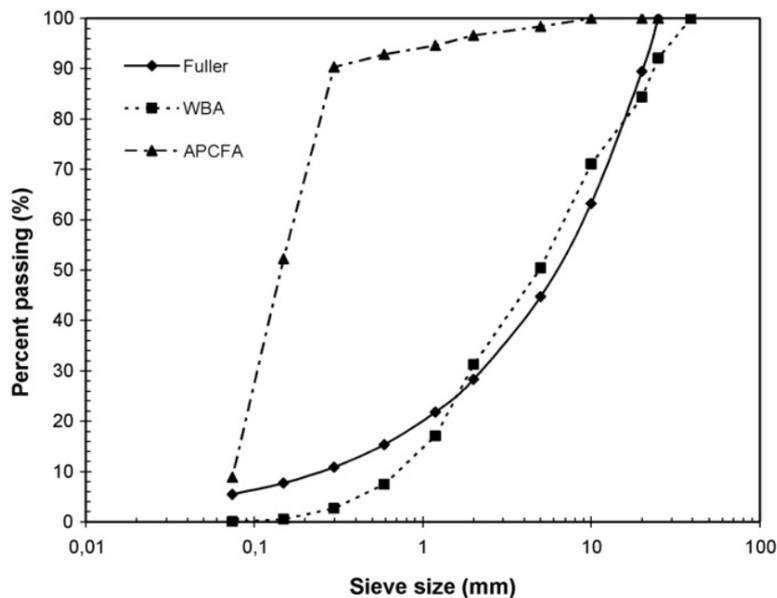


Figure 1-15 : Courbe de Füller-Thompson et répartition granulométrique de MIDND (WBA) et REFION (APCFA) issu de [Ginés et al. \(2009\)](#).

Pour [Tang et al., \(2015\)](#) et [Bawab et al., \(2021\)](#), la densité absolue des MIDND est comparable à celle des agrégats naturels et est comprise entre 2,15 et 2,84 g.cm<sup>-3</sup>. [Tang et al., \(2015\)](#) notent, par ailleurs, que les fractions les plus fines des MIDND sont également les moins denses, avec notamment une densité des fractions 0 – 0,15 mm de 2,58 g.cm<sup>-3</sup> contre 2,75 g.cm<sup>-3</sup> pour les fractions 8 – 11,2 mm. Pour [Pera et al., \(1997\)](#) au contraire, la densité des MIDND est plus faible (2,21 g.cm<sup>-3</sup>) que celle des agrégats naturels (2,47 g.cm<sup>-3</sup>).

[Pera et al. \(1997\)](#), [Tang et al. \(2015\)](#) et [Bawab et al. \(2021\)](#) s'accordent également pour dire que l'absorption d'eau des MIDND est supérieure à celle des agrégats naturels, ce qui peut limiter l'ouvrabilité de la pâte fraîche.

### *III.4.1.2. Performances des matériaux produits*

La résistance mécanique des matériaux cimentaires réalisés à l'aide de mâchefers est très dépendante du taux de substitution choisi (Cheng, 2012 ; Singh et al., 2022). D'après Bawab et al. (2021), il semblerait qu'un taux de 25 % permette les meilleures performances puisque certaines études obtiennent des résistances mécaniques comparables voir supérieures aux bétons traditionnels avec ce taux. Toutefois, les résultats sont très variables d'une étude à l'autre. Singh et al. (2022) font, par exemple, varier le taux de substitution entre 10 et 30 % et observent que seule la formulation faisant intervenir 10 % de MIDND est comparable aux témoins. Pera et al. (1997) et Müller & Rübner (2006) obtiennent des résistances de l'ordre de 25 MPa avec un taux de substitution de 50 %, tandis que les bétons de contrôle démontrent des résistances proches de 40 MPa. Finalement Yang et al. (2014) estiment qu'en substituant le sable par des MIDND, il est possible d'obtenir une résistance à la compression proche de 60 à 70 % de la résistance du témoin. Tang et al. (2015) avancent une plage plus large de 50 à 80 %.

Pera et al. (1997) suggèrent que cette diminution des résistances est majoritairement causée par la porosité induite par l'oxydation de l'aluminium métallique contenu dans les MIDND. Tang et al. (2014) démentent cette explication, car ils n'observent ni gonflement ni fissure sur leurs éprouvettes. Rübner et al. (2008), de la même manière, observent une diminution des résistances mécaniques, mais celle-ci n'est pas associée au développement de pores de grandes tailles (pores généralement induits par le piégeage du gaz produit lors de l'oxydation de l'aluminium). Néanmoins, de nombreux auteurs observent une augmentation de la porosité des matériaux produits (Müller & Rübner, 2006 ; Rübner et al., 2008 ; Bawab et al., 2021), mais celle-ci est souvent associée à la porosité intrinsèque des MIDND.

L'incorporation de MIDND dans les matériaux cimentaires est généralement accompagnée d'une diminution de l'ouvrabilité qui peut être mise en lien avec leur porosité élevée menant à une absorption d'eau importante (Pera et al., 1997 ; Tang et al., 2015 ; Bawab et al., 2021). Seule l'étude de Ferraris et al. (2009), utilisant des mâchefers vitrifiés, ne décrit pas de changement d'ouvrabilité jusqu'à un taux de substitution de 75 % du sable. Afin de répondre à la demande en eau accrue des MIDND, les rapports eau/liant des formulations avec mâchefers sont généralement plus grands que ceux des formulations traditionnelles, ce qui peut être un autre facteur limitant le développement des résistances mécaniques (Pera et al., 1997). A l'inverse, lorsque le rapport eau/liant est inchangé, la grande demande en eau des MIDND limite la quantité d'eau disponible pour l'hydratation du ciment, ce qui restreint de la même manière la formation d'hydrates responsables du développement des résistances mécaniques (Tang et al., 2015).

### III.4.2. Utilisation de MIDND en tant que liant

Les MIDND peuvent être valorisés dans le processus de fabrication du ciment, notamment comme matière première pour la production de clinker (Lam et al., 2010 ; Clavier et al., 2021a). De nombreuses études s'intéressent par ailleurs à leur utilisation dans les matériaux cimentaires comme substitut au liant (Bertolini et al., 2004 ; Jurič et al., 2006 ; Li et al., 2012 ; Tang et al., 2015 ; An et al., 2021).

#### III.4.2.1. MIDND dans la production de clinker

Dans l'étude de Clavier et al. (2021a), la substitution d'une partie du clinker par des MIDND est mise en œuvre à l'échelle industrielle. Ils sont incorporés à hauteur de 1 à 3 % de la masse de matière première nécessaire à la production de clinker, bien que des études préliminaires à l'échelle laboratoire aient démontré la faisabilité de substituer un taux plus important de matière première (Clavier et al., 2021b). L'incorporation d'un faible taux de MIDND dans le processus de fabrication du clinker favorise l'acceptabilité des industriels, puisque cela limite les aménagements opérationnels à utiliser (lorsque l'utilisation d'une quantité importante de MIDND nécessiterait des modifications de procédés importantes). Cette faible proportion de MIDND pourrait toutefois permettre d'en valoriser une quantité notable du fait des volumes considérables de clinker et de ciment produits (3,6 Gt de ciment dans le monde en 2011) (Branger & Quirion, 2013).

Les essais pilotes montrent que l'incorporation de 1 à 3 % de MIDND n'a pas d'influence sur le procédé de broyage du clinker, ni sur l'ouvrabilité, ni sur la cinétique de réaction, ni encore sur la résistance à la compression des matériaux finaux (Clavier et al., 2021a). Les concentrations dans les fumées et les essais de lixiviation semblent indiquer que l'ajout de MIDND, pourtant riches en métaux, n'influence pas les émissions de polluants. Une limite à l'utilisation de MIDND comme matière première pour la production de clinker est toutefois leur concentration importante en ions chlorure connus pour favoriser la corrosion du produit final (Lam et al., 2010).

#### III.4.2.2. MIDND en substitut du ciment

##### III.4.2.2.a. Réactivité et processus d'hydratation

Les MIDND, particulièrement s'ils sont riches en phases vitreuses, peuvent présenter un caractère pouzzolanique rendant intéressante leur valorisation en tant que substitut au ciment (Silva et al., 2019). Des traitements thermiques ou mécaniques sont toutefois nécessaires pour augmenter leur réactivité et améliorer leurs performances, bien que Cheng (2012) observe que, la fraction inférieure à 10 mm des MIDND, brute ou non, remplit les critères d'utilisation comme matière pouzzolanique (Bertolini et al., 2004 ; Tang et al., 2016).

Dans cette même étude, [Cheng \(2012\)](#) note que les mâchefers traités à haute température présentent un indice d'activité pouzzolanique supérieur à celui du ciment (124,8 % par rapport au ciment). Les MIDND uniquement soumis au broyage démontrent, quant à eux, une réactivité équivalente à 84 % de celle du ciment portland ([Cheng, 2012 ; Li et al., 2012](#)). La réaction pouzzolanique des MIDND broyés (de granulométrie initiale 2 – 6 mm) est décrite comme tardive par [Alderete et al. \(2021\)](#).

[Jurič et al. \(2006\)](#), [Li et al. \(2012\)](#) et [Tang et al. \(2016\)](#) constatent eux aussi un développement tardif des résistances, associé à un ralentissement des réactions d'hydratation du ciment. Ce ralentissement est causé par trois phénomènes distincts ([Tang et al., 2015](#)). Premièrement, les mâchefers sont riches en matière organique connue pour ralentir la prise en adsorbant les ions calcium en solution ([Trussell & Spence, 1994 ; Arickx et al., 2007 ; Clare & Sherwood, 2007](#)). Deuxièmement, les métaux lourds présents dans les mâchefers peuvent former des complexes avec le calcium dissous lors de l'hydratation du ciment, le rendant alors moins disponible ([Weeks et al., 2008](#)). Troisièmement, la présence d'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) dans les MIDND accroît la concentration en ions sulfate dans la solution, ce qui a également pour effet de retarder la prise ([Bawab et al., 2021](#)).

[Tang et al. \(2015\)](#) ont étudié, par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry (DSC)), l'impact de la substitution du ciment par des taux croissants de mâchefers sur les chaleurs d'hydratation de pâtes pures. Leurs résultats sont présentés ([Figure 1-16](#)). Ils montrent une baisse de la chaleur d'hydratation (caractérisée par la diminution de la surface du pic) et un retard d'hydratation (mis en évidence par le déplacement progressif du début du pic d'hydratation et de son maximum vers des températures plus élevées). Aucune chaleur d'hydratation n'est détectée pour le mâchefer seul.

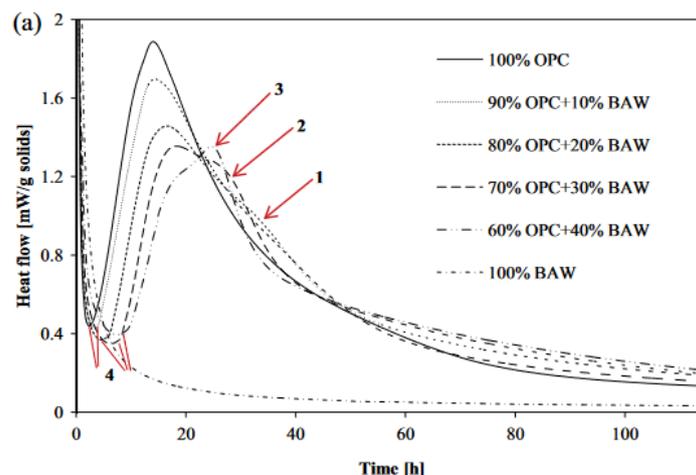


Figure 1-16 : Chaleur d'hydratation produite par unité de masse pour du ciment portland, des mélanges de MIDND et ciment et des MIDND seuls. Issue de [Tang et al. \(2015\)](#).

L'étude de [An et al. \(2021\)](#) décrit le processus chimique d'hydratation du ciment en présence de MIDND. Elle note que si la présence importante de  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  dans les mâchefers contribue à alimenter la solution en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^-$  ou  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  et favorise l'hydratation, la

présence de métaux peut, quant à elle, mener à la formation de nouvelles phases. Le Tableau 1-9 présente les nouveaux types d'hydrates observés par [An et al. \(2021\)](#). Ces nouvelles phases sont formées par substitution cationique dans la maille cristalline des produits d'hydratation conventionnels. De cette façon, le calcium est remplacé par des éléments comme le zinc, le fer ou le magnésium. Ces chercheurs constatent cependant toujours la présence de portlandite, d'ettringite et de C-S-H, comme dans les formulations sans MIDND. [Li et al. \(2012\)](#) et [Zhang et al. \(2021\)](#) observent toutefois moins de portlandite dans les échantillons avec mâchefers et des cristaux de C-S-H plus petits, mais plus nombreux. Ces C-S-H se formeraient à l'interface entre la portlandite et un gel siliceux résultant de l'interaction des MIDND avec l'eau. Cela expliquerait que la teneur en portlandite soit alors plus faible. La présence importante de C-S-H favoriserait alors la résistance aux cycles de gel-dégel des matériaux avec mâchefers ([Zhang et al., 2021](#)).

En parallèle, les phases anhydres initialement présentes dans les mâchefers, comme l'aluminate et les sulfates s'hydratent pour former de la thaumasite ( $\text{Ca}_3\text{SiCSO}_{25}\text{H}_{30}$ ), de l'ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{50}\text{H}_{64}$ ) ou encore de la kamaishilite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$ ). L'ettringite, qui possède deux produits d'hydratation majoritaires, la phase principale notée (AFt) et le monosulfoaluminate (AFm), est décrite comme interagissant grandement avec les polluants et permettant leur encapsulation ([Silva et al., 2019](#)).

Tableau 1-9 : Phases nouvellement formées à la suite de l'ajout de MIDND dans des AAC issues de [An et al. \(2021\)](#)

Minéraux	Formule chimique
Jahnsite	$\text{CaMg}_2\text{MnFe}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Ferrierite	$\text{NaMg}(\text{Si}_{15}\text{Al}_3)\text{O}_{36} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Lahnsteinite	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Zincate de Calcium	$\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Geminite	$\text{Cu}(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
Connellite	$\text{Cu}_{19}\text{2Cl}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{32} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

#### III.4.2.2.b. Performances des matériaux produits

Les matériaux utilisant des mâchefers comme substitut au ciment sont traditionnellement décrits comme étant moins résistants que ceux produits uniquement à l'aide de ciment ([Jurič et al., 2006](#) ; [Li et al., 2012](#) ; [Tang et al., 2016](#) ; [Zhang et al., 2021](#)). Cette faible résistance est en grande partie associée au développement de porosités liées à l'oxydation de l'aluminium métallique des mâchefers ([Bertolini et al., 2004](#) ; [Alderete et al., 2021](#)).

La résistance obtenue dépend grandement du taux de MIDND incorporés ([Jurič et al., 2006](#) ; [Li et al., 2012](#)). Pour [Jurič et al. \(2006\)](#), l'ajout de 1 % de mâchefers entraîne une diminution de résistance à la compression de l'ordre de 0,03 MPa des bétons. En incorporant 20 % de

MIDND broyés dans leurs formulations de bétons, [Zhang et al. \(2021\)](#) parviennent à produire un mortier démontrant une résistance équivalente à 85 % de celle obtenue avec du ciment portland pur. [Tang et al. \(2016\)](#) produisent quant à eux des mortiers réalisés avec 30 % de MIDND ne démontrant que 67 % de la résistance des mortiers normalisés après 28 jours de cure, mais notent que cet écart diminue avec le temps. Ce développement tardif des résistances a aussi été mis en évidence par [Bertolini et al. \(2004\)](#), [Jurič et al. \(2006\)](#) et [Alderete et al. \(2021\)](#), et est associé au retard d'hydratation décrit plus haut. [Bertolini et al. \(2004\)](#), en incorporant à hauteur de 30 % des mâchefers broyés en voie humide dans des bétons, sont les seuls à observer des résistances similaires à celle de béton traditionnel réalisé avec du ciment CEM I. Le broyage en voie humide favoriserait l'oxydation de l'aluminium métallique avant son incorporation, ce qui éviterait la détérioration des performances mécaniques. Les conséquences de l'utilisation de MIDND en substitution du ciment sont finalement comparables à celle observées quand le sable est substitué par des mâchefers.

D'un point de vue environnemental, les études s'accordent pour dire que l'incorporation de MIDND en substitut du ciment ne présente pas de risque supplémentaire pour le milieu naturel ([Li et al., 2012](#) ; [Silva et al., 2019](#) ; [An et al., 2021](#)). Pour toutes les études citées, les concentrations en éléments polluants mesurées dans les éluats sont bien inférieures aux seuils en vigueur. [An et al. \(2021\)](#) soulignent toutefois que la stabilisation de polluants dans les matrices cimentaires n'est pas aussi efficace pour tous les éléments. Ainsi, il semblerait que le Fe, le Ti ou le Cu soient plus enclins à la lixiviation car ils ne seraient piégés que physiquement dans la matrice (et non pas chimiquement).

### III.5. Cas d'incorporation de MIDND dans des matériaux aérés

En raison de la présence d'aluminium métallique dans les MIDND et de leur masse volumique relativement faible, des études s'intéressent à leur valorisation pour la production de matériaux cimentaires légers ([Pera et al., 1997](#) ; [Bertolini et al., 2004](#) ; [Dhir et al., 2018](#) ; [Li et al., 2018](#) ; [Bawab et al., 2021](#)).

L'obtention de matériaux légers repose principalement sur une expansion de la pâte fraîche, menant à un taux de porosité élevé. Pour [Bawab et al. \(2021\)](#) cependant, l'aluminium métallique présent dans les MIDND n'est pas le seul responsable de l'expansion des matrices cimentaires. Ils l'associent aussi à la réaction alcali-silice qui a lieu entre la silice ( $\text{SiO}_2$ ) dite réactive des mâchefers et le milieu alcalin de la matrice cimentaire ([Dron et al., 1998](#) ; [Müller & Rübner, 2006](#) ; [Courtois, 2020](#)). Par ailleurs, la présence importante de sulfates dans les MIDND peut également, en favorisant la formation d'ettringite, induire un gonflement de la matrice. Comme pour la production de matériaux cimentaires non aérés, les mâchefers peuvent être utilisés en substitution du ciment ou des agrégats ([Qiao et al., 2008](#) ; [Wongkeo et al., 2012](#) ; [Yang et al., 2015](#) ; [Lynn et al., 2016](#)). Ils peuvent également substituer ou venir en complément de l'agent porogène. Dans ce cas, leur rôle principal est de contribuer

à l'aération du matériau (Chen et al., 2014 ; Song et al., 2015). On distinguera dans cette partie la production d'AAC de celle des matériaux cimentaires légers, car leurs moyens de production et leurs propriétés diffèrent parfois significativement.

### III.5.1. Production de bétons aérés autoclavés.

L'autoclavage est utilisé pour la production de matériaux aérés, car il favorise le piégeage du gaz dans la matrice cimentaire et permet ainsi l'obtention de matériaux très légers et homogènes.

L'utilisation de particules fines de MIDND en substitution du sable permettrait d'accélérer la formation de gaz et donc de favoriser l'expansion rapide des AAC (Li et al., 2018). Song et al., (2015) parviennent aux mêmes conclusions en substituant la totalité de l'agent porogène par des mâchefers broyés. Il semblerait donc que, quelle que soit la matière première substituée, le broyage des mâchefers avant incorporation est bénéfique pour l'obtention du matériau le plus aéré possible. Néanmoins, la demande en eau importante des particules fines réduit l'ouvrabilité de la pâte, ce qui limite le développement plus tardif des porosités par coalescence notamment. Les densités obtenues sont toutefois comprises entre 600 et 900 kg.m<sup>-3</sup>, ce qui correspond à la gamme de valeurs attendues pour des AAC (Wongkeo et al., 2012 ; Song et al., 2015 ; Yang et al., 2015 ; Li et al., 2018).

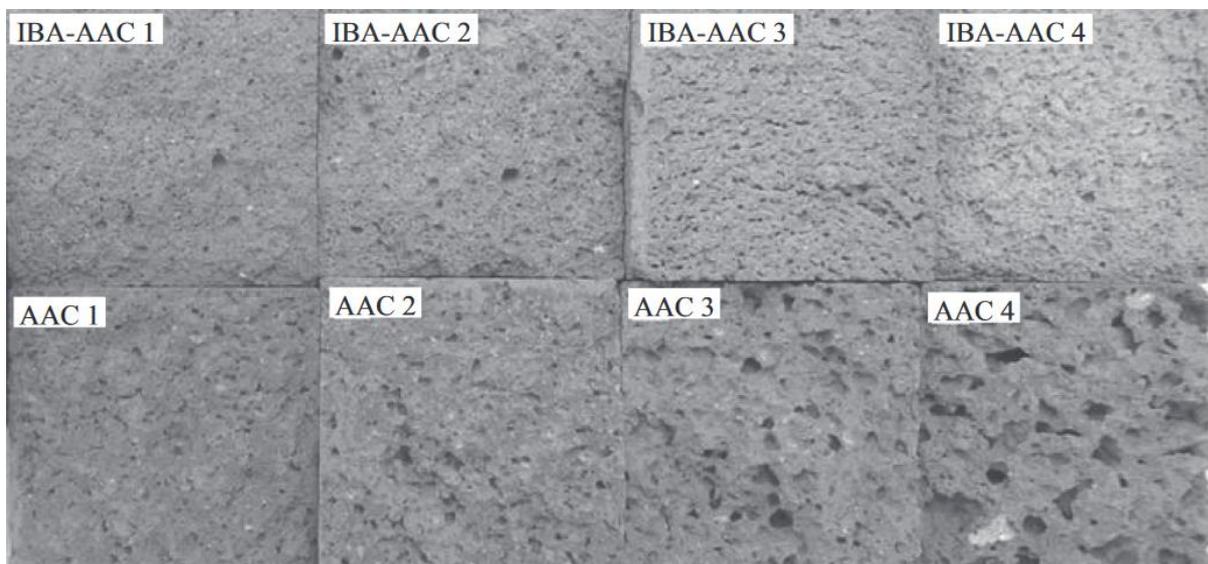


Figure 1-17 : Comparaison de la structure des pores d'AAC formés par l'ajout de MIDND (en haut) et par un agent d'expansion (en bas) à différentes teneurs (croissantes de gauche à droite). Issue de Song et al. (2015).

Bien que les densités obtenues soient similaires, Song et al. (2015) démontrent que la typologie des pores formés par les MIDND diffèrent de ceux générés par un agent porogène traditionnel. La Figure 1-17 compare la structure des pores d'un AAC réalisé avec des MIDND de celle d'un AAC réalisé avec un agent porogène conventionnel, et ce, à différentes teneurs d'agent d'expansion. Les pores des bétons contenant des MIDND sont beaucoup plus petits

que ceux générés par la poudre d'aluminium. Ils sont également répartis de manière plus homogène, ce qui permet l'obtention de matériaux plus résistants à densité égale (Song et al., 2015). Par exemple, un AAC réalisé avec des MIDND présente une résistance à la compression de 7,17 MPa pour une densité de 673 kg.m<sup>-3</sup>, contre 6,51 MPa pour un AAC classique.

En comparant les résultats d'études utilisant un agent d'expansion en plus des MIDND (Wongkeo et al. (2012) et Li et al. (2018)) avec ceux obtenus par Yang et al. (2015) ou Song et al. (2015) qui n'utilisent que des MIDND, il semblerait que l'ajout d'un agent d'expansion, en plus des MIDND n'exerce qu'une influence limitée sur les performances des AAC obtenus. Seule la résistance à la compression est affectée négativement par l'ajout de poudre d'aluminium, en raison de la structure plus irrégulière des pores générés par celle-ci.

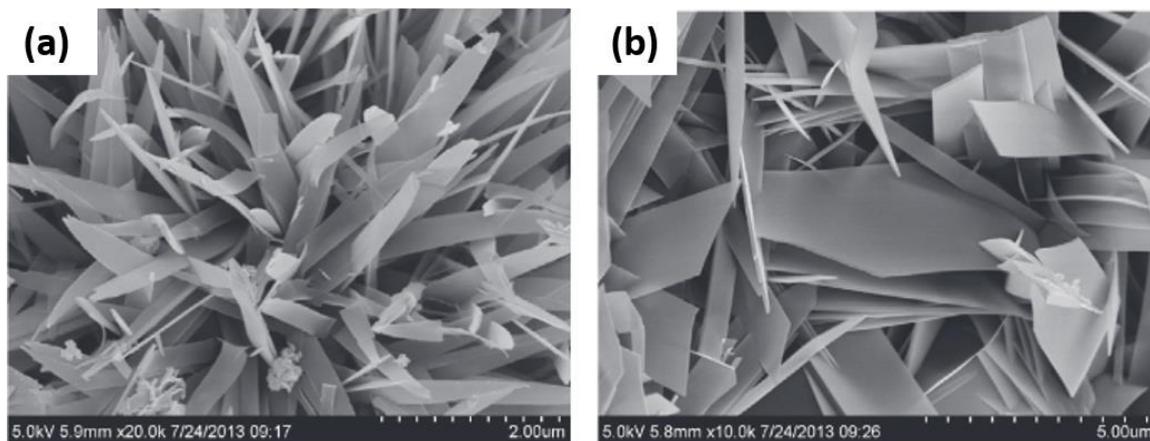


Figure 1-18 : Structure des cristaux de tobermorite dans (a) un AAC traditionnel, (b) un AAC contenant des MIDND. Issue de Song et al. (2015)

D'un point de vue minéralogique, les AAC traditionnels sont principalement composés de tobermorite et de C-S-H (Rahman et al., 2021) (voir II.4.2.1). L'incorporation de MIDND ne semble pas délétère pour la formation de ces phases (Wongkeo et al., 2012 ; Song et al., 2015 ; Li et al., 2018). Au contraire, pour Wongkeo et al. (2012) et Li et al. (2018), la présence de silice réactive dans les mâchefers favoriserait même leur développement. La forme des cristaux de tobermorite serait, en revanche, fortement impactée par l'incorporation de mâchefers (voir Figure 1-18). Les auteurs décrivent à l'unanimité la structure de la tobermorite en l'absence de mâchefers comme une structure en aiguille (Wongkeo et al., 2012 ; Song et al., 2015 ; Li et al., 2018). La présence de MIDND mènerait, quant à elle, à la formation de tobermorite plus large sous forme de feuillets. Li et al. (2018) ajoutent qu'une substitution totale du sable par les mâchefers entraîne la formation de C-S-H sous-forme de dendrite et modifie légèrement la structure de la tobermorite dont les feuillets deviennent plus fins (voir Figure 1-19).

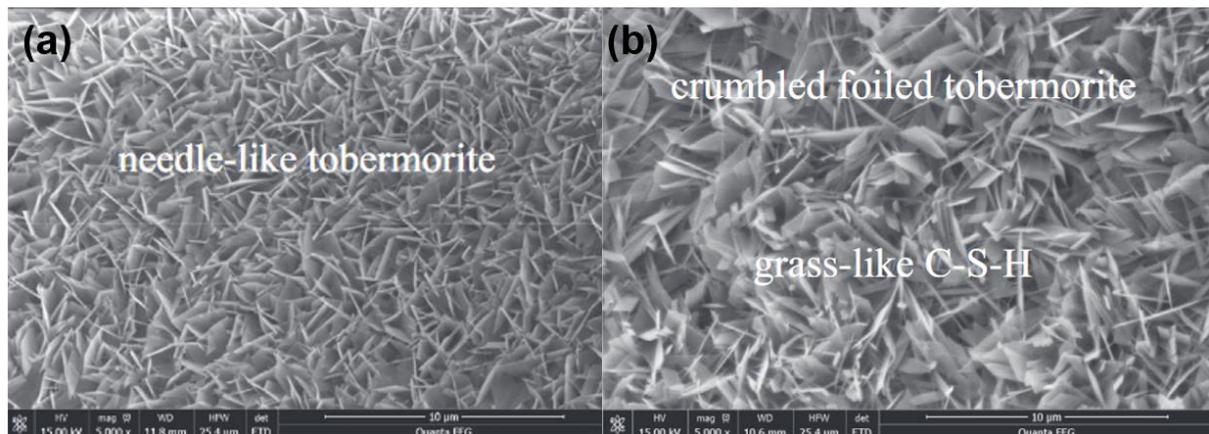


Figure 1-19 : Observation MEB de la structure des hydrates (a) tobermorite dans l'échantillon de référence sans MIDND ; (b) Tobermorite et C-S-H dans un échantillon produit en substituant 100 % du sable par des MIDND (Li et al., 2018).

### III.5.2. Production de matériaux cimentaires légers non autoclavés

La fabrication de matériaux cimentaires légers diffère de celle des AAC car aucun autoclave n'est utilisé dans le procédé. De fait, l'utilisation de techniques alternatives favorisant la bonne aération du matériau est nécessaire.

La majorité des études travaillent à température et pression ambiantes, mais il existe des exemples de cure en température. Chen et al. (2014), par exemple, comparent les performances de bétons obtenus après un passage de 72 heures à 80 °C avec ceux produits à température ambiante (20 °C). Leurs résultats démontrent une légère diminution de la masse volumique ( $1,55 \text{ g.cm}^{-3}$  contre  $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ) associée à une augmentation de la porosité (26 % contre 18 %) lorsque les échantillons mûrent à une température élevée.

Lorsque les mâchefers sont utilisés comme granulats, Lynn et al. (2016) proposent un traitement thermique de frittage, associé à un broyage et à la fabrication de pellets afin de réduire leur masse volumique. L'objectif de ces traitements est de favoriser l'expansion des granulats manufacturés (par oxydation de l'aluminium notamment), ce qui permet la diminution de leur masse volumique. A cause de la porosité importante de ces granulats manufacturés, leur absorption d'eau est importante, le frittage, en rendant moins poreuse la surface des granulats formés, permet toutefois de conserver une ouvrabilité acceptable. Les matériaux produits ont ainsi des masses volumiques comprises entre  $1,71$  et  $1,82 \text{ g.cm}^{-3}$  et présentent des résistances à la compression de 5 à 20 % plus faibles que celles des formulations préparées à l'aide d'agrégats légers conventionnels (Lynn et al., 2016). Les densités observées corroborent les résultats de Qiao et al. (2008) qui utilisent la fraction grossière des mâchefers broyés et traités thermiquement comme agrégat. Les résistances à la compression des deux études sont également comparables et sont comprises entre 12 et 18 MPa.

[Chen et al. \(2014\)](#) incorporent les mâchefers dans des mortiers légers pour qu'ils jouent le rôle d'agent porogène. Afin d'accélérer la réaction d'oxydation de l'aluminium, ils utilisent une solution alcaline de NaOH à la place de l'eau de gâchage et en plus du ciment. Cette substitution permet effectivement d'accroître le volume de porosité dans le matériau puisqu'ils obtiennent une porosité de 40 % pour certains échantillons, avec une masse volumique de  $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ . La résistance à la compression obtenue (1,5 MPa) est toutefois trop faible pour permettre une quelconque utilisation des matériaux produits.

### III.6. Autres utilisations

La valorisation des MIDND dans les matrices cimentaires est l'utilisation la plus souvent étudiée dans la littérature. [Lam et al. \(2010\)](#) notent toutefois que des exemples d'application en dehors de ce domaine sont possibles. Ils citent par exemple la valorisation de MIDND comme amendement pour l'agriculture, en raison de la quantité importante de phosphore qu'ils contiennent. Cette application est cependant limitée par le potentiel de lixiviation des métaux importants des MIDND, pouvant causer des pollutions importantes. D'autres études se sont intéressées à l'utilisation de mâchefers comme adsorbants en remplacement du charbon actif grâce à leur surface de contact développée ([Shim et al., 2003](#) ; [Gupta et al., 2005](#)). Toujours dans le domaine des matériaux de construction, les mâchefers peuvent être utilisés dans des géopolymères ou des matériaux alkalis activés, et démontrent des propriétés intéressantes ([Chindaprasirt et al., 2009](#) ; [Zhu et al., 2019](#) ; [Maldonado-Alameda et al., 2020](#)). [Chindaprasirt et al. \(2009\)](#) obtiennent par exemple des mortiers géopolymères avec mâchefers ayant une résistance à la compression de 18 MPa après 48 heures de cure à 65 °C. Les formulations de liants alkali-activés produits par [Maldonado-Alameda et al. \(2020\)](#) atteignent des résistances de l'ordre de 6,7 MPa après 28 jours de cure.

## IV. Conclusion

La production importante de MIDND en France et dans le monde pose des questions quant à la gestion de ce flux de matière. Des voies de valorisations existent déjà, et permettent par exemple d'utiliser une partie des MIDND en tant que matériaux alternatifs dans les sous-couches routières. Toutefois, 46 % des mâchefers produits en Europe ne sont pas valorisés et sont stockés en ISDND faute d'exutoires.

En parallèle, le secteur de la construction est l'un des principaux consommateurs de matière première minérale ce qui pèse lourd sur son empreinte carbone et son empreinte matière. Selon le rapport de 2022 de l'IEA, le verdissement de la filière doit passer par une diversification des sources d'approvisionnement en donnant la part belle à l'utilisation de matériaux alternatifs de récupération ([IEA, 2022](#)).

La composition chimique et la distribution granulométrique des mâchefers en font des candidats intéressants pour une utilisation comme MPS dans le domaine de la construction.

Leur valorisation aurait un double avantage environnemental et économique par rapport à l'utilisation de matières premières conventionnelles. Elle permettrait, en effet, de diminuer le volume de MIDND stockés, tout en réduisant le volume de matière première naturelle excavée, mais également de réduire les coûts de production grâce au faible prix d'achat des MIDND. Cela limiterait en outre les frais liés au transport de matières premières, du fait de la bonne répartition et du nombre important des sources de MIDND.

De fait, des études se sont intéressées à l'utilisation de MIDND dans des matériaux cimentaires. Celles-ci ont démontré que l'incorporation de MIDND dans de tels matériaux génère un gonflement et une porosité importante au détriment de la résistance mécanique. Ce gonflement a été principalement attribué à l'oxydation de l'aluminium métallique contenu dans les MIDND en milieu alcalin, bien que la réaction alcali-silice et la formation d'ettringite soient aussi mises en cause par quelques auteurs. Dans le but de mettre à profit ce phénomène d'aération, d'autres études se sont penchées sur la production de matériaux cimentaires aérés et légers. Des résultats prometteurs ont été obtenus lorsqu'un traitement des MIDND précède leur incorporation. Néanmoins, ces pré-traitements, souvent lourds et coûteux, réduisent les bénéfices économiques et environnementaux liés à l'utilisation des MIDND.

Ainsi, l'objectif de ce projet est de réaliser des matériaux cimentaires légers à partir de la fraction fine des MIDND. L'utilisation de la fraction fine (particules de moins de 2 mm de diamètre) devrait permettre de limiter les besoins en pré-traitements car sa granulométrie lui confère des propriétés intéressantes. En outre l'utilisation de la fraction fine a un réel intérêt environnemental puisqu'il s'agit de la fraction la plus polluée et donc la plus difficile et la plus rarement valorisée et qui représente entre 30 et 40 % de la masse des MIDND.



## Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

## Introduction

Ce chapitre détaille la démarche expérimentale mise en œuvre et les matériaux utilisés dans le but de valoriser la fraction fine des MIDND en tant qu'agent porogène pour la formulation de bétons aérés. L'objectif est de produire des matrices cimentaires présentant des propriétés comparables aux formulations aérées conventionnelles sans utiliser d'agent porogène classique. En plus de ces contraintes mécaniques et thermiques, les matériaux produits devront permettre la stabilisation des polluants contenus dans la fraction fine des MIDND.

Afin de répondre à ces objectifs de recherche et dans le but d'évaluer le caractère polluant des MIDND ainsi que leur possible valorisation conformément à l'Arrêté du 18 novembre 2011, relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, des essais de lixiviations sont réalisés. Une caractérisation complète des MIDND est ensuite réalisée avec l'intention d'adapter le scénario de valorisation à leurs propriétés physico-chimiques. Cette étude permettra également l'interprétation du comportement des matériaux cimentaires réalisés avec des MIDND.

Par la suite, des matrices cimentaires ont été mises en œuvre à trois échelles différentes : pâte pure, mortier et béton. À l'échelle des pâtes pures, les propriétés des matériaux avec MIDND sont comparées entre elles. Cette étude préliminaire à petite échelle permet d'évaluer les paramètres exerçant une influence importante sur les propriétés d'intérêt. Les paramètres étudiés sont : (i) la quantité d'eau, (ii) la quantité de MIDND et (iii) la forme des MIDND. Cette étape nécessite peu de matière première et est peu chronophage. De fait de nombreuses formulations peuvent être réalisées et testées à cette échelle.

Pour les mortiers et les bétons, les propriétés des matériaux réalisés avec des MIDND sont comparées à celles de matériaux de référence. Deux matériaux de référence sont produits : (i) une matrice cimentaire traditionnelle afin de comparer les résultats de cette étude à ceux d'études précédentes et (ii) une matrice cimentaire aérée afin de définir les propriétés cibles. Les mortiers sont couramment étudiés en amont des études sur les bétons car leur mise en œuvre est plus aisée et consomme moins de matériaux. Ici, leur étude permettra de :

- Valider les résultats obtenus à l'échelle de la pâte de ciment,
- Déterminer les paramètres optimaux permettant l'obtention des propriétés recherchées,
- Comprendre l'impact des MIDND sur le développement des propriétés d'intérêts et notamment,
- Comprendre l'interaction des MIDND avec les phénomènes d'hydratation.

Finalement, les formulations optimales sont mises en œuvre à l'échelle des bétons. Une caractérisation des propriétés mécaniques, thermiques, microstructurales et

environnementales est alors effectuée afin de confirmer la faisabilité et l'intérêt des formulations.

## I. Présentation des MIDND de l'étude

### I.1. Présentation des usines d'incinération

Les mâchefers étudiés dans le cadre du projet ReFina proviennent de deux unités de valorisation énergétique des déchets (UVED) différentes. Ils seront incorporés dans les matrices cimentaires sous forme brute (telle que reçus) ou après avoir subi un traitement.

La première UVED se situe à Doel en Belgique et est gérée par l'entreprise INDAVER. La seconde est exploitée par la société Pražské Služby et traite les déchets générés par la ville de Prague en République Tchèque.

Les échantillons de MIDND utilisés dans cette étude ont été fournis par les partenaires du projet ReFina, à savoir l'entreprise INDAVER et le laboratoire VITO pour les MIDND belges et l'ICPF pour les MIDND tchèques.

#### I.1.1. UVED Doel – INDAVER (Belgique)

L'UVED de Doel traite plus de 450 kT de déchets par an, générant 90 kT de MIDND la Figure 2-1 présente le schéma des fours et l'installation de traitement des fumées utilisés sur le site. La filière d'incinération est constituée de trois lignes distinctes toutes composées de fours à grille et d'un système de traitement des fumées similaire aux technologies utilisées en France. Cette installation est complétée par une unité de traitement des MIDND décrite sur la Figure 2-2 Cette plateforme gère uniquement les MIDND produit par l'UVED de Doel. Les MIDND bruts y sont séparés en 9 fractions différentes en fonction de la taille des particules, et de leur composition. Cette chaîne de traitement fait intervenir plusieurs procédés communément utilisés pour le traitement des mâchefers comme des cribles, des courants de Foucault ou encore des aimants.

La fraction fine (particules mesurant moins de 2mm) est obtenue par criblage et lavage des MIDND. Les sables (0,063 – 2 mm) sont séparés des gâteaux de filtration (0 – 0,063 mm) au sein de l'usine de traitement de l'eau via un procédé de filtration. Le procédé d'obtention de la fraction fine des mâchefers est représenté en bleu sur la Figure 2-2.

Dans cette étude seul le sable de MIDND (0,063 – 2mm) sera étudié.

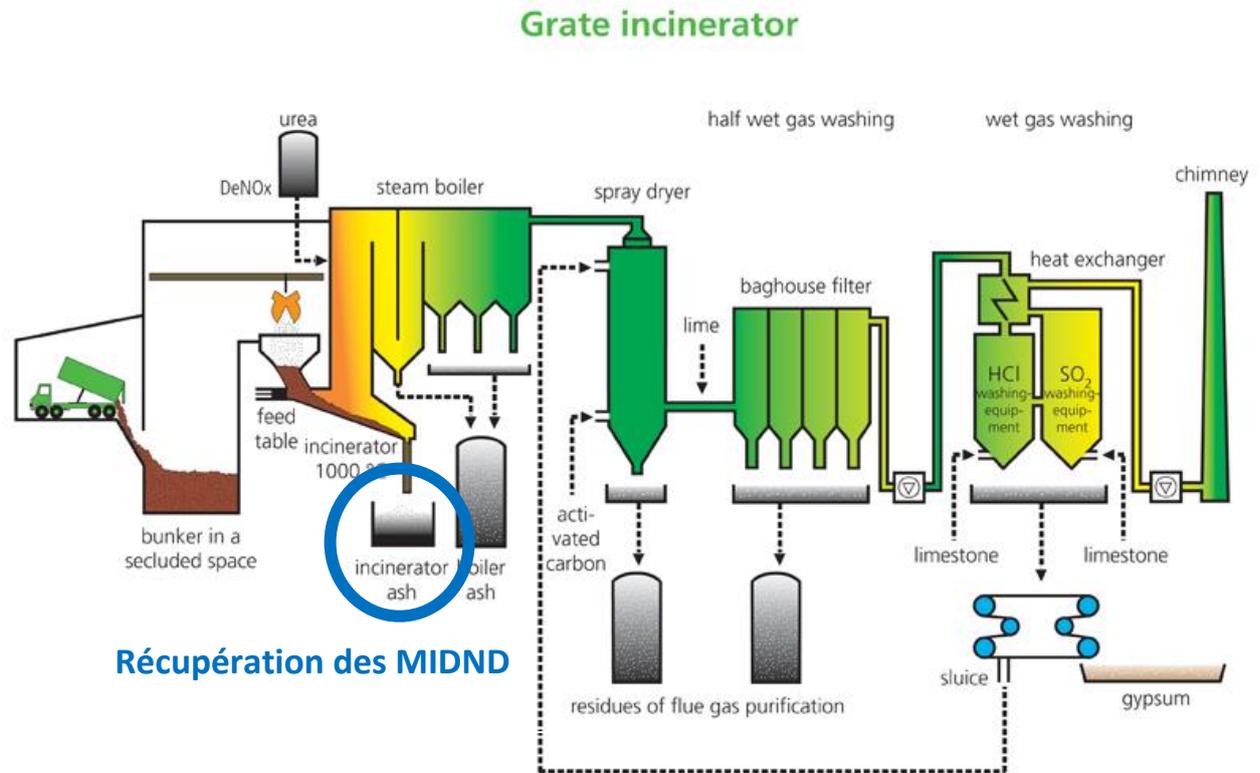


Figure 2-1 : Schéma de l'unité de traitement d'INDAVER. (Site web : INDAVER)

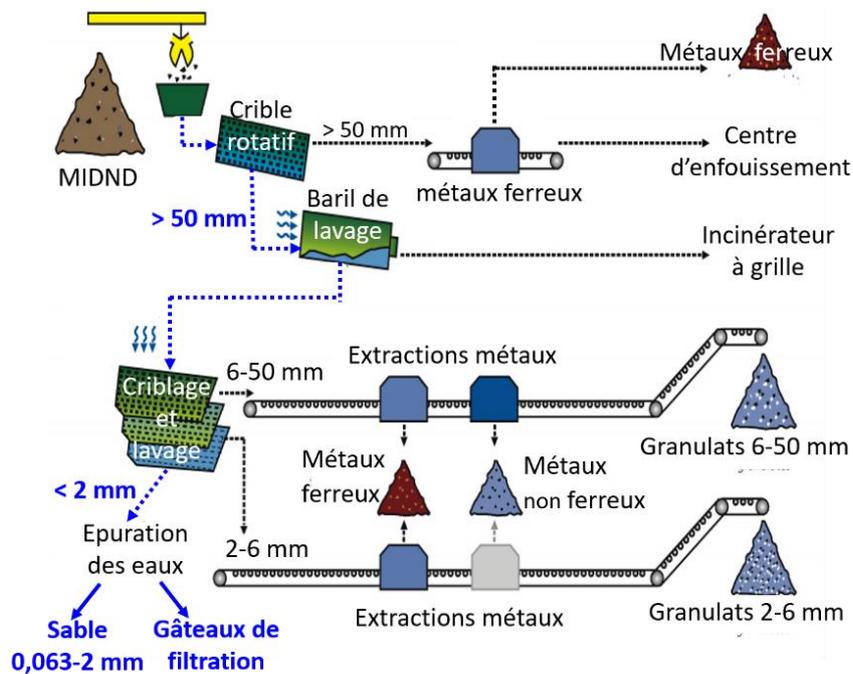


Figure 2-2 : Chaîne de traitement des MIDND. (Présentation INDAVER)

### 1.1.2. UVED Zevo Malešice – Pražské Služby

L'UVED Zevo Malešice située dans la banlieue de Prague en République Tchèque a une capacité de 300 à 400 kT de déchets par an. Elle est constituée de 4 lignes d'incinération et a produit plus de 62 kT de MIDND en 2020. Chaque ligne est composée d'un four à grille et d'une chaudière permettant de valoriser la chaleur des fumées. Ces dernières sont traitées ensembles à l'aide de filtres à particules et d'un catalyseur. La Figure 2-3 présente un schéma de l'unité de traitement. Les mâchefers sont extraits par voie humide et sont ensuite stockés tels quels en plateforme de stockage. Aucun criblage et aucune séparation granulométrique n'est effectuée sur place.

#### 1.1.2.1. Échantillonnage, préparation et conservation des MIDND

Les mâchefers de l'incinérateur de Doel ont été échantillonnés par INDAVER et envoyés au laboratoire VITO pour caractérisation. Ils ont été reçus au laboratoire DEEP (Lyon) en conditionnement de 25 kg en mars 2021, avec un taux d'humidité à réception de 27,4 %. Ces MIDND sont appelés « mâchefers belges » dans la suite de ce rapport.

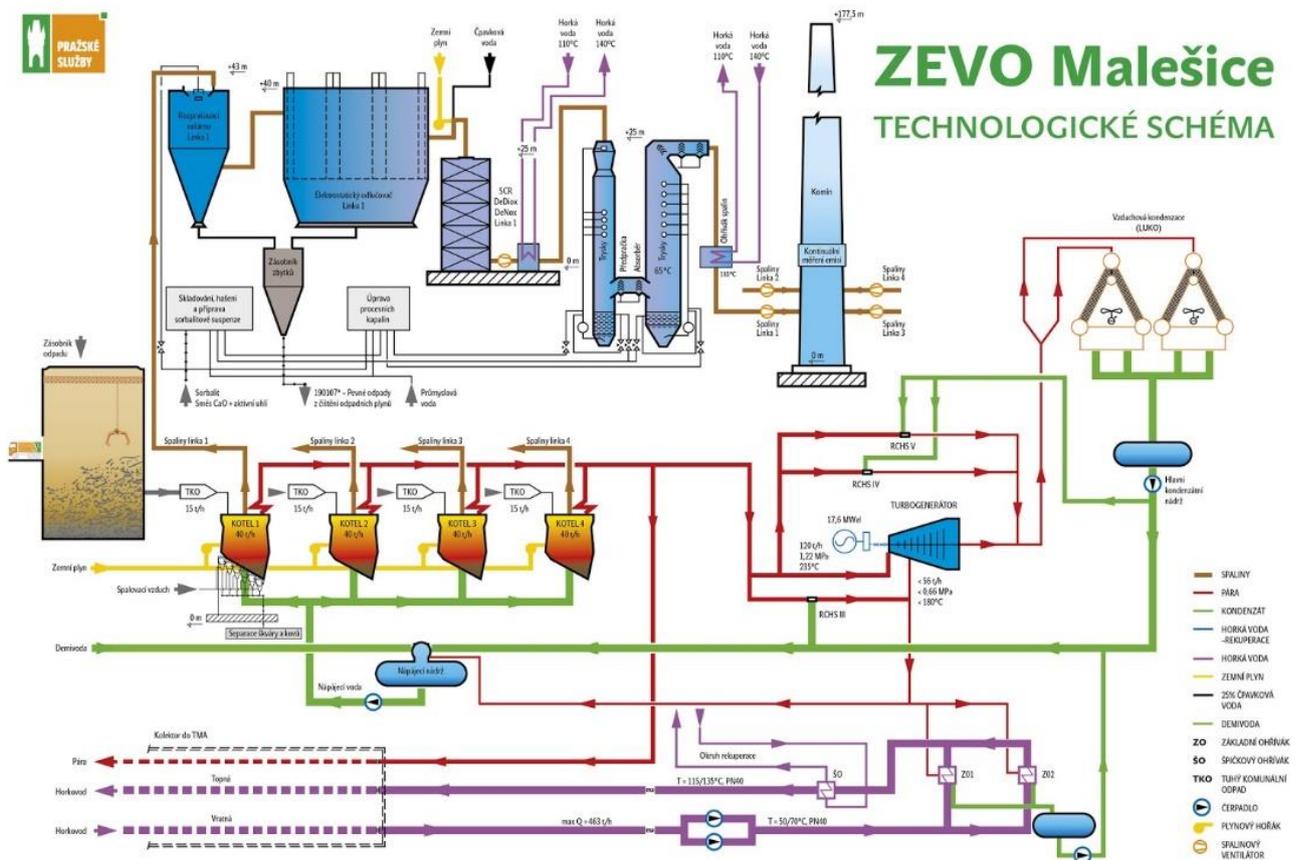


Figure 2-3 : Schéma de l'unité de traitement de Prague. (Site web : Pražské Služby)

Les MIDND de l'incinérateur de Malešice ont été échantillonnés au cours de 7 campagnes entre février 2021 et mai 2021. Ils ont ensuite été séchés, tamisés (afin d'obtenir la fraction inférieure à 2 mm) et homogénéisés à l'Institute of Chemical Process Fundamental (ICPF) de Prague à l'aide de la tamiseuse semi-industrielle de la Figure 2-4. Environ 1000 kg de mâchefers, conditionnés en poubelles de 100 kg, ont été reçus au laboratoire DEEP en juillet 2021 présentant un taux d'humidité de 14,1 %. Ces MIDND sont dénommés « mâchefers tchèques » dans la suite de ce rapport.



Figure 2-4 : Tamiseuse semi-industrielle. Crédit photo : Korotenko Ekaterina

A réception, les mâchefers belges et tchèques ont été séchés à l'étuve pendant une semaine à 50 °C avec des retournements réguliers. Ils ont ensuite été homogénéisés et stockés en chambre froide à 4°C dans des seaux étanches de 25 kg pour les MIDND belges et 100 kg pour les MIDND tchèques afin de limiter leur évolution (carbonatation, oxydation des métaux, ...).

### 1.2. MIDND traités

Dans le cadre de la coopération européenne ReFina, plusieurs centres de recherche travaillent à la récupération et la valorisation des métaux contenus dans la fraction fine des mâchefers. Le laboratoire VITO, en Belgique, et le laboratoire ICPF, en République Tchèque s'intéressent aux procédés physiques de récupération de ces métaux. Des MIDND préalablement traités par ces deux laboratoires, en vue d'en extraire certains métaux, sont inclus dans cette étude sous la dénomination « mâchefers traités ». Ils seront utilisés dans des formulations de béton afin d'évaluer les bénéfices des traitements réalisés sur les propriétés des bétons produits. En

outre, l'étude des formulations réalisées avec des MIDND traités répond à l'objectif global du projet ReFina qui est d'étudier la faisabilité d'une valorisation complète de la fraction fine des mâchefers.

### I.2.1. MIDND belges : procédé de traitement réalisé par VITO

Le laboratoire VITO traite uniquement la fraction inférieure à 2 mm des mâchefers belges. Le traitement est constitué de deux étapes : une étape de séparation densimétrique à l'aide d'une table vibrante, et une purification par flottation avec un agent moussant.

Dans un premier temps, les MIDND sont séparés en fonction de leur densité à l'aide d'une table vibrante en voie humide. Ce procédé est très fréquemment utilisé pour le traitement des minéraux. La Figure 2-5 montre un exemple d'une telle table. L'eau et les MIDND non traités sont introduits en haut à droite.

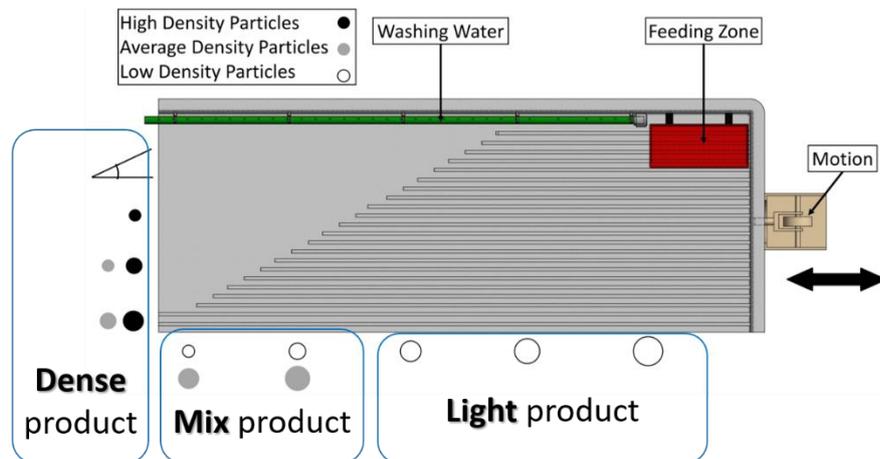


Figure 2-5 : Table vibrante en voie humide en cours de fonctionnement.

Schéma : ICPF Héctor Muñiz Sierra

Grâce au mouvement d'oscillation de la table et au flux d'eau continu, les particules sont réparties sur toute la largeur de la table en fonction de leur densité. Les particules les plus légères et les plus grosses flottent, et sont amenées rapidement vers le devant de la table (bas de l'image) par le flux d'eau, elles sont donc collectées du côté droit de la table (à droite sur la Figure 2-5). Les particules les plus lourdes et les plus petites, elles, sont d'avantage influencées par le mouvement d'oscillation de la table, elles sédimentent rapidement et suivent le chemin imposé par les rainures présentes. Elles sont alors collectées du côté gauche de la table. Plusieurs points de sortie intermédiaires au centre de la table permettent de collecter les particules de densité moyenne. L'eau et les particules sont collectées dans des bidons en bas de la table. La suite du traitement étant également réalisée en voie humide, aucun séchage n'est effectué à la suite de cette étape. À ce stade (expérimentation en laboratoire), aucun procédé de récupération et de traitement de l'eau n'a été mis au point.

La fraction dense est principalement composée de métaux tandis que la fraction fine est riche en poussière, matière organique et aluminium. Ce processus de séparation permet l'obtention de 4 sous-fractions (fraction 1 : particules les plus légères à fraction 4 : particules les plus denses et riches en métaux : Fe, Cu, Pb, Zn, etc.). Les caractéristiques de la fraction minérale 1 sont disponibles en [Annexe 2- 1](#). Elle correspond à 98% de la masse entrante et passe ensuite à travers une unité de flottation. Cette étape a pour but de séparer la fraction organique, principalement responsable de la lixiviation du cuivre, du reste des mâchefers. À la fin de ce traitement, 70 % de la masse entrante (soit environ 68,6% de la masse de MIDND initiale) se trouve sous la forme de résidus solides valorisables dans des matrices cimentaires. C'est cette fraction, la plus chargée en aluminium, qui sera retenue pour la formulation de mortiers et bétons aérés, Elle est appelée MIDND belges traités par la suite. La gestion et la dépollution de l'eau de process sont des enjeux majeurs de cette méthode de traitement et sont actuellement en cours de développement.

### I.2.2. MIDND tchèques : Procédé de traitement réalisé par l'ICPF

L'équipe de recherche du laboratoire ICPF traite uniquement les mâchefers d'origine tchèque, au cours d'un procédé en 3 étapes comportant : un tamisage, un passage à la table vibrante et un tri magnétique. Son objectif est de concentrer des métaux comme le cuivre, le zinc ou l'aluminium afin de faciliter leur valorisation.

La première étape consiste en un tamisage ayant pour but de séparer 3 sous-fractions granulométriques (fraction grossière 1 – 2 mm ; fraction fine 0,5 – 1 mm et une fraction ultrafine 0 – 0,5 mm). Cette séparation granulométrique améliore l'efficacité de la table vibrante en voie humide, qui trie les particules en fonction de leur masse et de leur taille. Les particules étant déjà séparées par taille grâce au tamisage, la table vibrante n'effectue qu'un tri en fonction de la densité des particules (ce qui permet de séparer efficacement les particules en fonction de leur composition). Ces trois sous-fractions sont donc traitées sur une table vibrante en voie humide afin de subdiviser la fraction entrante en 3 flux sortants : une fraction minérale légère, une fraction mixte et une fraction dense riche en métaux. Les fractions denses, qui sont les fractions les plus riches en métaux, passent finalement par un concentrateur magnétique afin de séparer les métaux ferreux des non-ferreux.

Un spectromètre de fluorescence des rayons X est utilisé afin d'estimer rapidement la composition élémentaire des différentes fractions traitées. Dans le cadre de cette étude, la fraction d'intérêt est celle qui est la plus riche en aluminium. Il s'agit ici de la fraction la plus légère des mâchefers ayant une granulométrie comprise entre 0,5 et 1 mm. L'[Annexe 2- 2](#) regroupe les données de caractérisation de la fraction 0,5 – 1 mm après les différentes étapes de traitement.

### 1.2.3. Traitements supplémentaires après réception des MIDND réalisés au laboratoire DEEP

Dans le but de connaître l'impact de la taille des particules et de la sous-fraction granulométrique utilisée dans les matériaux cimentaires, des traitements additionnels ont été effectués sur une partie des MIDND bruts après réception.

#### 1.2.3.1. Séparation de différentes sous-fractions granulométriques

Le terme sous-fraction granulométrique est utilisé pour désigner les particules des mâchefers ayant une taille comprise dans un intervalle donné. Chaque sous-fraction granulométrique a des spécificités minéralogiques et techniques qui lui sont propres. La séparation de sous-fraction granulométrique spécifique par tamisage permet de conserver et de s'appuyer sur ces spécificités lors de la valorisation. Pour cette étude, la fraction fine des MIDND a été tamisée au laboratoire DEEP à l'aide d'une tamiseuse de laboratoire Retsch AS 200, et 3 sous-fractions granulométriques sont définies :

- La **fraction S** (small), composée de particules mesurant entre 0 – 0,1 mm,
- La **fraction M** (medium), dont la taille des particules est comprise entre 0,1 – 0,25 mm,
- La **fraction L** (large), qui correspond aux particules les plus grossières de la fraction fine, mesurant entre 0,5 – 2 mm.

Au cours de ce travail, la fraction 0,25 – 0,50 ne sera pas incorporée dans les matériaux cimentaires .

#### 1.2.3.2. Diminution de la taille des particules de MIDND par broyage

Dans le but d'étudier l'impact de la taille des particules et son influence sur la réactivité des MIDND, un broyage de la fraction fine est effectué. Le broyage permet ici de réduire la taille des particules de MIDND introduites dans les matrices cimentaires tout en conservant les propriétés minéralogiques de l'ensemble de la fraction fine. Le broyage est réalisé à l'aide d'un broyeur à bille Fritsch Pulverisette 6 composé d'un bol et de 10 billes de 25 mm en agate, pendant 60 secondes à 450 rpm. Ce traitement réduit la taille des particules à un diamètre inférieur 0,5 mm.

#### 1.2.3.3. Dénomination des échantillons étudiés

Les MIDND sont identifiés par leur provenance et granulométrie et par les traitements reçus. Le Tableau 2-1 présente la nomenclature utilisée dans de ce rapport.

Tableau 2-1 : Codification des échantillons de MIDND à l'étude

Dénomination	Provenance	Granulométrie	Traitements
Cz 0 - 2 ou <b>Cz Tot</b>	Prague / République Tchèque	0 – 2 mm	-
<b>Cz B</b>		0 – 2 mm	Broyage (<0,5 mm après broyage)
Cz 0,5 - 2 ou Cz L		0,5 – 2 mm	Tamisage
Cz 0,1 - 0,25 ou <b>Cz M</b>		0,106 – 0,25 mm	Tamisage
Cz 0 - 0,1 ou <b>Cz S</b>		0 – 0,106 mm	Tamisage
Cz 0,5 - 1		0,5 – 1 mm	Tamisage
Cz 0,5 - 1 ou <b>Cz Traités</b>			Tamisage + procédé de traitement à l'ICPF
Be 0 - 2 ou <b>Be tot</b>	Belgique	0,063 – 2 mm	-
Be B		0,063 – 2 mm	Broyage (<0,5 mm après broyage)
Be 0,5 – 2 ou Be L		0,5 – 2 mm	Tamisage
Be 0,1 - 0,25 ou Be M		0,106 – 0,250 mm	Tamisage
Be 0 - 0,1 ou Be S		0,063 – 0,106 mm	Tamisage
Be Traités		0 – 2 mm	Traitement à VITO

Seuls les résultats des échantillons en gras seront présentés dans la suite de ce manuscrit

## II. Caractérisation physico-chimique des MIDND

Dans le but de connaître les propriétés des mâchefers utilisés et d'adapter le schéma de valorisation à celles-ci, une caractérisation physico-chimique et environnementale a été effectuée. Elle comporte une étude minéralogique, structurale et élémentaire ainsi que des essais de lixiviation.

### II.1. Taux d'humidité

Lorsqu'ils sont humides, les mâchefers peuvent être évolutifs et subir des phénomènes de carbonatation et d'oxydation. Il est donc primordial de connaître leur teneur en eau. Celle-ci a été évaluée conformément à la norme [NF EN 15934 :2002](#). Pour ce faire, trois échantillons préalablement pesés ont été placés à l'étuve à 105°C jusqu'obtention de masses constantes, puis refroidis en dessiccateur. Les masses sont mesurées sur une balance de précision. Le taux d'humidité est alors calculé à l'aide de la relation (2-1).

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{m_{\text{humide}}(\text{g}) - m_{\text{sèche}}(\text{g})}{m_{\text{humide}}(\text{g})} \times 100 \quad (2-1)$$

### II.1.1. Pertes au feu

La détermination de la perte au feu est effectuée à la suite de la mesure du taux d'humidité selon la norme [NF EN 15935 :2021](#). Pour ce faire, les échantillons secs sont mis à l'étuve à 550°C jusqu'à obtention d'une masse constante, la masse des échantillons est mesurée à l'aide d'une balance de précision. La perte au feu est alors calculée selon la relation (2-2) suivante :

$$\text{Pertes au feu (\%)} = \frac{m_{\text{échantillon sec}} - m_{\text{échantillon 550}}}{m_{\text{échantillon sec}}} \times 100 \quad (2-2)$$

La perte au feu, permet d'évaluer la teneur en matière organique résiduelle. En présence d'humidité, cette matière organique favorise le développement bactérien qui contribue à l'évolution des MIDND par carbonatation.

## II.2. Distribution granulométrique

Dans le cadre d'une valorisation des MIDND en tant que matière première dans des matériaux cimentaires, il est essentiel de connaître la distribution granulométrique des particules. En effet, cette information permet d'évaluer la faisabilité de la substitution des matières premières traditionnelles par les MIDND.

La répartition granulométrique de la fraction fine des mâchefers (0 – 2 mm), a été déterminée en voie sèche à l'aide d'une tamiseuse à vibration équipée de tamis ayant des tailles de mailles de : 1 mm, 500 µm, 250 µm, 106 µm et 32 µm. La colonne de tamisage utilisée est une colonne Retsch AS 200. Ces essais ont été réalisés en triplicata et avec 500 g d'échantillon dans le but de réduire les incertitudes.

## II.3. Masse volumique

Afin de comprendre les variations de densité des matrices cimentaires aérées, il est important de connaître la masse volumique de toutes les matières premières utilisées pour leur production.

La masse volumique d'un solide en poudre constitué d'un mélange de multiples composés correspond à sa masse moyenne par unité de volume (voir (2-3)).

$$\rho = \frac{m_{\text{éch}}}{V_{\text{éch}}} \quad (2-3)$$

Si la masse est très précisément mesurable et bien définie, le volume d'un tel solide est plus difficile à appréhender. Selon la méthode de détermination, les espaces interparticulaires et la porosité peuvent être inclus dans le volume. La méthode pycnométrique à l'hélium utilisée ici pour évaluer la masse volumique des MIDND donne accès au volume réel des particules

solides de l'échantillon du fait du faible rayon atomique de ce gaz qui lui permet de s'insinuer au mieux dans les porosités ouvertes. L'écart au volume théorique serait, pour une poudre solide de composition bien connue, dû à la porosité fermée. Le principe de cette méthode consiste à détendre, à température constante, de l'hélium initialement contenu dans une enceinte de référence de volume  $V_{\text{chb\_réf}}$ , sous une pression  $P_{\text{réf}}$ , par mise en communication avec une chambre de mesure, de volume  $V_{\text{chb\_mesure}}$ , contenant l'échantillon préalablement dégazé sous vide. Connaissant la pression finale mesurée  $P_{\text{mesure}}$ , le volume occupé par l'échantillon peut être calculé d'après la loi des gaz parfaits comme (2-4) :

$$V_{\text{éch}} = V_{\text{chb\_mesure}} - V_{\text{chb\_réf}} \left( \frac{P_{\text{réf}}}{P_{\text{mesure}}} - 1 \right) \quad (2-4)$$

Un pycnomètre à hélium Micrometrics Accupyc II, avec une cellule de volume  $1,284 \text{ cm}^3$ , a été utilisé pour déterminer les masses volumiques des matières premières (MIDND, ciment et sable) entrant dans la composition des matrices cimentaires aérées. Dix purges ont été réalisées au préalable des 100 cycles de mesures dans le but d'évacuer l'air présent dans l'échantillon. Les 100 cycles de mesures sont utilisés pour le calcul de la masse volumique moyenne.

#### II.4. Analyse élémentaire – contenu total

La caractérisation élémentaire des mâchefers a été confiée au Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM) du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG) du CNRS de Nancy. Elle a été réalisée selon le protocole décrit par [Carignan et al., \(2001\)](#).

Les échantillons sont, dans un premier temps, pulvérisés et mélangés avec du métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$ ) dans des creusets en platine à  $980^\circ\text{C}$  pendant 60 minutes. Le mélange ainsi obtenu est dissous dans une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (1M) et est analysé par ICP-MS. Les limites de détection et les résultats complets de cette caractérisation sont disponibles dans les annexes (voir [Annexe 2- 7](#) et [Annexe 2- 8](#)).

Cette technique de caractérisation a été utilisée sur les mâchefers, mais également sur les matières premières traditionnelles (sable, ciment et filler calcaire).

#### II.5. Quantification et cinétique de la réaction d'oxydation de l'aluminium métallique

La spéciation de l'aluminium présent dans les mâchefers est un paramètre clé dans la perspective de leur valorisation au sein de matrices cimentaires aérées. L'aluminium métallique est en effet le réactif qui va jouer le rôle d'agent proogène dans les matrices cimentaires. De fait, il est important de savoir dans quelle proportion celui-ci est présent dans

la fraction fine des mâchefers, mais aussi de connaître sa répartition au sein des sous-fractions définies plus haut.

L'aluminium est l'espèce métallique la plus largement présente dans les MIDND. Toutefois, d'autres métaux réducteurs comme le zinc, ou le titane par exemple, sont aussi contenus dans les mâchefers et peuvent contribuer au gonflement des matrices cimentaires via leur oxydation (voir Chapitre 1 section III.4). Les méthodes décrites plus bas ne permettent pas de différencier la nature des espèces réactives et produites. Ainsi, la totalité du volume de gaz produit sera considéré comme étant du dihydrogène provenant de la réaction d'oxydation de l'aluminium. Cette simplification est justifiée par l'abondance de l'aluminium par rapport aux autres espèces réductrices présentes dans les MIDND.

La cinétique de réaction est également étudiée car il est nécessaire que la production de gaz soit simultanée à la prise du matériau afin d'obtenir une aération convenable de la matrice.

### II.5.1.Principe général de la méthode

En milieu basique, l'aluminium métallique s'oxyde et produit du dihydrogène. Le volume de gaz produit est directement proportionnel à la quantité d'aluminium ayant réagi. La réaction d'oxydation de l'aluminium s'écrit alors :



Une mole d'aluminium métallique produit donc  $\frac{3}{2}$  moles de dihydrogène. En connaissant le volume de gaz produit et en utilisant la relation des gaz parfaits (2-6), il est alors possible de remonter à la quantité d'H<sub>2</sub> produit, et *in fine*, à la quantité de matière d'aluminium ayant initialement réagi.

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} \text{RT}}{\text{P}} \quad (2-6)$$

avec V<sub>H<sub>2</sub></sub> le volume de dihydrogène produit au cours de l'oxydation ; n<sub>H<sub>2</sub></sub> la quantité de matière de H<sub>2</sub> correspondant ; T, la température en Kelvin du gaz produit ; et P la pression atmosphérique.

Le montage expérimental précédemment éprouvé a été utilisé, celui-ci mesure le volume de gaz à l'aide d'un débitmètre à gaz. Cette méthode de quantification est notamment décrite par Biganzoli et al., (2013) et a été réalisée à l'ICPF.

## II.5.2. Caractéristiques techniques et protocole expérimental

### II.5.2.1. Présentation du montage expérimental

Le montage expérimental (voir Figure 2-6) est constitué d'une bouteille de réaction hermétique placée au bain marie, d'un flexible de raccordement en polyuréthane et d'un débitmètre à tambour. Le tout est placé sous une hotte.

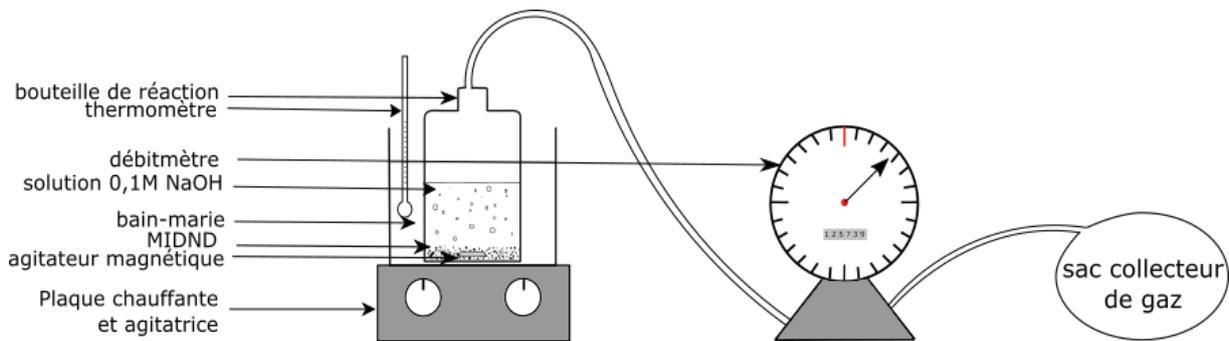


Figure 2-6 : Montage de quantification de l'Aluminium métallique et de détermination de sa cinétique d'oxydation

La bouteille de réaction contient un milieu réactif oxydant (solution aqueuse à 0,1M de NaOH du fournisseur Lach:ner) agité et maintenu à une température de 65°C afin d'augmenter la cinétique de réaction. Cette température est mesurée tout au long de l'expérimentation à l'aide d'un thermomètre. C'est dans ce milieu que sont introduits les MIDND en début d'expérimentation.

Les gaz produits au cours de la réaction d'oxydation sont évacués de la bouteille de réaction vers le débitmètre au travers du flexible. La réaction étant relativement lente, le gaz entrant dans le débitmètre est considéré à température ambiante et pression atmosphérique (ces hypothèses ont été vérifiées et confirmées lors de l'étape de calibration du montage).

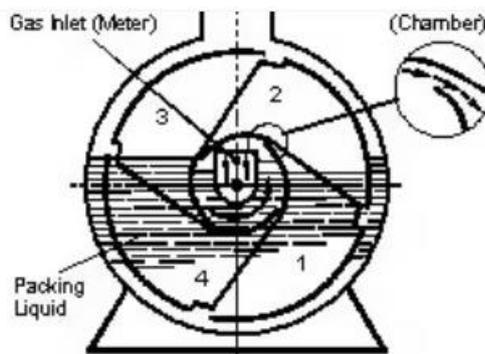


Figure 2-7 : Schéma de fonctionnement d'un débitmètre à tambour d'après <https://www.ritter.de/fr/produits/compteurs-de-gaz-a-tambour/>

Le débitmètre utilisé est un débitmètre à tambour de la marque Spektrum. Le principe de fonctionnement est illustré Figure 2-7.

Le flux de gaz fait tourner le tambour équipé de plusieurs chambres de mesures de volume calibré, dont les entrées sont orientées vers l'axe de rotation par lequel arrive le gaz et les sorties sont situées vers la périphérie du tambour. Le tambour contient un liquide de remplissage (de l'eau en général) dont le niveau doit être bien contrôlé de telle sorte que lorsque l'entrée d'une chambre émerge, celle de la chambre en opposition soit immergée et donc obturée. Le liquide entrant chasse alors le gaz vers la sortie. Les chambres de mesure se remplissent et se vidangent donc successivement lors de la rotation du tambour. Le comptage du nombre de tours permet d'accéder au volume de gaz émis

Afin d'étudier la cinétique de la réaction, le volume de gaz produit est relevé régulièrement tout au long de la réaction. La réaction est considérée complète lorsqu'aucune variation du volume de gaz n'est constatée entre deux points de mesure successifs. Le rythme des points de mesure est défini dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Fréquence de mesure du volume de gaz en fonction du temps écoulé depuis le début de la réaction

Temps depuis le début de l'expérience	Fréquence de mesure
De 0 à 15 min	1 min
De 15 à 30 min	5 min
De 30 à 1 h	15 min
De 1 h à 2 h	30 min
> 2 h	1 h

### *II.5.2.2. Calibration du montage*

Dans un premier temps et dans le but de vérifier l'étanchéité du montage, un essai d'oxydation d'une pastille d'aluminium métallique pure est réalisé. La pastille est pesée avant et après oxydation à l'aide d'une balance de précision afin de connaître précisément la quantité d'aluminium oxydée. À l'aide des équations (2-5) et (2-6), le volume de gaz théoriquement dégagé est comparé au volume de gaz mesuré par le débitmètre.

Dans un second temps, des essais avec des mélanges de sable et de poudre d'aluminium ont été réalisés en variant les teneurs en aluminium (0,5 %, 0,7%, 1,0 %, 1,3 %). L'objectif est de s'approcher au mieux des conditions réelles et d'évaluer l'impact potentiel de la présence d'autres éléments sur la cinétique de réaction et la quantité de gaz produite. La poudre d'aluminium utilisée provient de Penta Chemicals, de granulométrie inférieure à 300  $\mu\text{m}$  et de pureté supérieure à 93 %.

Enfin, dans le but de simuler la réaction d'oxydation des mâchefers au sein d'une matrice cimentaire riche en calcium, des expérimentations utilisant une solution aqueuse de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont réalisées. Ces essais ont été réalisés avec une solution à 0,05 M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Il est en effet impossible de préparer une solution à 0,1M de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (comme cela a été fait pour les solutions de NaOH) car la solubilité du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est très faible dans l'eau et décroît avec l'augmentation de la température (passant de 1,73 g.L<sup>-1</sup> à 20°C à 0,77 g.L<sup>-1</sup> à 100°C (INRS, 1997)).

Avant chaque expérimentation, la justesse du débitmètre est évaluée en insufflant un volume d'air connu au travers de celui-ci.

## II.6. Étude du comportement à la lixiviation des mâchefers

L'étude du comportement à la lixiviation des mâchefers est un impératif réglementaire. Ces analyses permettent d'étudier le comportement des polluants contenus dans les mâchefers en présence d'eau et donc de simuler leur potentiel polluant dans le milieu naturel. Des essais de lixiviation similaires ont été effectués sur les mortiers, ils sont détaillés dans la section III.2.3.

Les analyses de lixiviation sur mâchefers avant valorisation sont mises en œuvre au laboratoire DEEP et sont réalisées conformément à la norme [NF EN 123457-2 :2002](#). Un éluteur rotatif Heidolph Reax 20 est utilisé à une vitesse de 8 rotations par minute (rpm) pour une durée de 24h. Le ratio liquide/solide (L/S) est de 10 L.kg<sup>-1</sup>, et le liquide utilisé est de l'eau déminéralisée. Les essais sont réalisés en triplicatas.

Immédiatement après, les solutions sont filtrées et la valeur de pH, la température et la conductivité ionique sont mesurées à l'aide de l'appareil C3020 (Consort). L'analyse élémentaire est effectuée par ICP-OES (5800, Agilent) et ICP-MS (7850, Agilent). Les éléments analysés par ICP-OES et ICP-MS peuvent être retrouvés dans le [Tableau 2-3](#) avec leurs limites de détection respectives. Leurs concentrations (en mg.kg<sub>MS</sub><sup>-1</sup>) sont comparées à celles de l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#) et du [Soil Quality Decree \(2007\)](#). Les limites présentées dans ce tableau pour l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#) sont les limites pour les valorisations de type 2, qui sont les plus restrictives.

Des analyses au chromatographe ionique (ICS 5000+, ThermoScientific) permettent de déterminer les concentrations en ions fluorure, chlorure et sulfate. En sus, la concentration dans les lixiviats des éléments majoritaires (Si, Ca, Al, K, Mg, Fe, Na, Ti) des MIDND a été évaluée. Les limites de détection des appareils, initialement en mg.L<sup>-1</sup>, ont été converties en mg.kg<sup>-1</sup><sub>DM</sub> en utilisant un rapport L/S = 10.

Tableau 2-3 : Éléments analysés au cours de l'étude de lixiviation. Limites de détection, et seuils tels que définis dans l'Arrêté du 18 novembre 2011 et le Soil Quality Decree (2007).

Éléments	Limites de détection (mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup> si non précisées)	Limites de l'Arrêté du 18 novembre 2011 pour valorisation de type 2 (mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup> )	Limites définies par le Soil Quality Decree pour les matériaux non liés (mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup> )
Al	0,03		
As	0,03	0,6	0,9
Ba	0,01	28	22
Ca	0,01		
Cd	0,01	0,05	0,04
Cr	0,01	1,0	0,63
Cu	0,01	50	0,9
Fe	0,01		
Hg	0,01 µg/L	0,01	0,02
K	1,11		
Mg	0,01		
Mo	0,03	2,8	1,0
Na	0,01		
Ni	0,01	0,5	0,44
Pb	0,03	1,0	2,3
Sb	0,07	0,6	0,16
Se	0,01	0,1	0,15
Si	0,03		
Sn	0,04		0,4
Ti	0,01		
Zn	0,01	50	4,5
F <sup>-</sup> (Fluorure)	0,50	30	18
Cl <sup>-</sup> (Chlorure)	0,25	5000	616
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Sulfate	0,50	5000	1730

### III. Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux cimentaires

L'objectif de cette étude est la production de béton aéré utilisant les MIDND comme seuls agent porogène. Ces bétons doivent démontrer des propriétés proches de celles des bétons aérés produits à l'aide de poudre d'aluminium, c'est-à-dire être légers, isolants mais suffisamment résistants pour permettre leur utilisation en tant que matériau de structure.

Afin de faciliter le processus d'optimisation des matrices cimentaires, une démarche expérimentale à trois échelles a été mise en œuvre. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés à l'échelle de la pâte de ciment. Dans un second temps, les paramètres les plus prometteurs ont été utilisés pour la réalisation de mortiers. De nouveaux paramètres, comme la provenance des mâchefers, ont également été testés à cette échelle. Enfin, les formulations de mortiers jugées optimales ont été mises en œuvre dans des formulations de bétons.

#### III.1. Pâtes pures

##### III.1.1. Formulation des pâtes pures

Les pâtes de ciment sont les matrices cimentaires les plus simples et les plus homogènes. Elles sont composées d'eau et d'un liant, lui-même constitué dans le cadre de notre étude de ciment et de mâchefers. La bonne homogénéité de la pâte permet d'obtenir des échantillons représentatifs de petite taille, qui nécessitent donc peu de matière première pour leur production et dont la réalisation est aisée et peu chronophage. De fait, cette échelle est particulièrement adaptée pour déterminer les paramètres ayant le plus d'influence sur les propriétés des matrices cimentaires. À cette échelle, une attention particulière sera portée sur la consistance de la pâte fraîche et à sa propension à gonfler, ainsi qu'à la densité et la résistance à la compression des échantillons durcis.

##### *III.1.1.1. Paramètres étudiés*

Au cours de cette étude, 4 paramètres ont été identifiés comme pouvant influencer les propriétés des matériaux formulés :

- La quantité d'eau entrant en jeu dans les formulations,
- La quantité de mâchefers,
- La sous-fraction granulométrique des mâchefers utilisés,
- Le broyage.

Pour chaque paramètre, différents niveaux ont été associés et sont référencés dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Paramètres étudiés au cours de l'étape de formulation de pâte de ciment

Paramètres	Unités	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4
Rapport Eau/Liant <sup>1</sup>	-	0,40	0,55	0,70	0,85
Frac. granulométrique <sup>2</sup>	mm	0-2	0,063-0,106	0,106-0,250	0,5 – 2
Rapport massique MIDND/ciment	% masse ciment	20	50	100	150
Broyage	-	Oui	Non		

La **quantité d'eau** est exprimée sous la forme d'un rapport massique « eau/liant » comme traditionnellement dans la littérature ([Pauchet, 2010](#)). Ce rapport varie entre 0,40 et 0,85. La notion de liant fait ici référence à la quantité de ciment et de MIDND utilisés dans la formulation. Les MIDND possèdent en effet des propriétés pouzzolaniques leur permettant théoriquement d'être utilisés comme phase liante en présence d'hydroxyde de calcium.

La **quantité de MIDND** introduite dans les formulations est définie par rapport à la quantité de ciment et varie entre 20 % et 150 %. Les mâchefers sont ajoutés en plus de la quantité de ciment initiale, elle-même maintenue constante. Par exemple, dans une formulation comportant 20% de MIDND, la quantité de MIDND ajoutée correspond à 20% de la quantité de ciment initiale. Dans ce cas, 2g de MIDND seront ajoutés à une formulation contenant initialement 10 g de ciment. La quantité de liant dans cette formulation est alors de 12 g. Cette méthode a précédemment été décrite et utilisée par [Alderete et al., \(2021\)](#).

La **fraction granulométrique** des MIDND a été obtenue par tamisage. Le procédé de tamisage est décrit paragraphe I.2.3.1. Les fractions granulométriques utilisées dans ces formulations sont :

- Les fractions les plus fines obtenues par tamisage, à savoir :
  - La fraction « S » de granulométrie comprise entre 0 et 0,1 mm (voir [Tableau 2-1](#))
  - La fraction « M » de taille 0,1 – 0,25 mm (voir [Tableau 2-1](#))
  - La fraction la plus grossière obtenue par tamisage, appelée fraction « L » et de granulométrie 0,5 – 2 mm (voir [Tableau 2-1](#))
- La totalité de la fraction fine des mâchefers, de taille 0 – 2 mm et appelée fraction « totale » et est abrégée « tot » dans la dénomination des formulations (voir [Tableau 2-1](#))

Enfin, le **broyage** est réalisé à l'aide d'un broyeur à billes Fritsch Pulverisette 6 comme décrit dans la section I.2.3.

### III.1.1.2. Choix des formulations à l'aide d'un plan d'expérience

En combinant les différentes valeurs présentées dans le Tableau 2-4, 128 formulations sont réalisables. Bien que la réalisation des pâtes de ciment soit aisée, il est difficilement envisageable de réaliser chacune de ces combinaisons. Ainsi, un plan d'expérience, basé sur la méthode Taguchi réalisé à l'aide du logiciel Minitab, a été utilisé afin de sélectionner les 16 formulations les plus représentatives.

Un plan d'expérience permet de comprendre la réaction d'un système en fonction de la variation de différents facteurs, tout en limitant le nombre d'expérimentations à mettre en œuvre. Le plan d'expérience mis en place dans cette étude est un plan fractionnaire de 16 lignes ( $L_{16}$ ) avec 3 facteurs à 4 niveaux et 1 facteur à 2 niveaux ( $4^3 1^2$ ). L'étude statistique des résultats obtenus permet alors de connaître l'effet associé à chaque niveau.

Le Tableau 2-5 résume les formulations mise en œuvre sur pâte de ciment.

Tableau 2-5 : Formulations réalisées au cours de l'étude sur pâte de ciment

Formulation	Rapport eau/liant	Quantité de mâchefers	Fraction granulométrique des MIDND (mm)	Broyage
0,40-tot -20NB	0,40	20%	0 – 2	Non
0,40-S-50NB	0,40	50%	0 – 0,1	Non
0,40-M-100B	0,40	100%	0,1 – 0,25	Oui
0,4-L-150B	0,40	150%	0,5 – 2	Oui
0,55-tot-50B	0,55	50%	0 – 2	Oui
0,55-S-20B	0,55	20%	0 – 0,1	Oui
0,55-M-150NB	0,55	150%	0,1 – 0,25	Non
0,55-L-100NB	0,55	100%	0,5 – 2	Non
0,7-tot-100NB	0,70	100%	0 – 2	Non
0,7-S-150NB	0,70	150%	0 – 0,1	Non
0,7-M-20B	0,70	20%	0,1 – 0,25	Oui
0,7-L-50B	0,70	50%	0,5 – 2	Oui
0,85-tot-150B	0,85	150%	0 – 2	Oui
0,85-S-100B	0,85	100%	0 – 0,1	Oui
0,85-M-50NB	0,85	50%	0,1 – 0,25	Non
0,85-L-20NB	0,85	20%	0,5 – 2	Non

Les quantités de mâchefers sont ici exprimées par rapport à la quantité de ciment. Ainsi un pourcentage de 100 % signifie qu'il y a autant de ciment que MIDND dans la formulation.

### III.1.1.3. Matières premières et production des échantillons

Les MIDND utilisés pour la formulation des pâtes de ciment sont des mâchefers belges. En effet, ces formulations ont été réalisées au début du projet, avant la réception des mâchefers tchèques. Les résultats de caractérisation des MIDND étant similaires pour les échantillons belges et tchèques, l'hypothèse est faite que les résultats obtenus sur pâtes pures avec les MIDND belges pourront être étendus aux MIDND tchèques.

La préparation des pâtes est effectuée par mélange à sec du ciment et des MIDND. L'eau est ensuite ajoutée progressivement sous agitation. Des tubes en polypropylène de 3 cm de diamètre et 7 cm de haut sont utilisés comme moule (voir Figure 2-8). Un bouchon en plastique permet de conserver des conditions endogènes (sans échange avec l'extérieur et donc sans déperdition d'eau), pendant toute la durée de la cure. Les échantillons sont démoulés et caractérisés 60 jours après la date de formulation.

### III.1.2. Caractérisation des pâtes de ciment

Il n'existe pas d'essai normalisé pour la caractérisation des pâtes de ciment. De fait, les normes destinées aux mortiers sont adaptées et appliquées aux pâtes pures.

À cette échelle, seules des formulations contenant des mâchefers ont été réalisées, aucune formulation témoin n'a été produite. Ainsi, les propriétés sont évaluées par comparaison aux autres formulations avec mâchefers. L'objectif est d'obtenir des formulations peu denses mais résistantes.

La **consistance** est évaluée de manière qualitative lors du mélange à la spatule. L'objectif est d'obtenir un mélange ayant une consistance pâteuse, permettant une mise en moule facile à la spatule.



Figure 2-8 : Échantillon frais et échantillon après 7 jours de cure

Le **gonflement** est évalué visuellement à l'aide d'un suivi dans le temps de la hauteur de l'échantillon. La hauteur initiale de l'échantillon est repérée sur le moule et des photographies sont prises régulièrement pendant les 24 heures suivant le moulage. La rapidité du gonflement est évaluée via un traitement d'image. La hauteur finale est mesurée lors du démoulage. La Figure 2-8 montre un exemple de photographie prise au cours du gonflement.

La **densité** a été calculée à partir des mesures du volume et de la masse de chaque éprouvette. La masse est déterminée à l'aide d'une balance de précision. Pour la détermination du volume, une distinction a été réalisée entre les échantillons parfaitement cylindriques et les échantillons avec une partie supérieure conique, due à un gonflement irrégulier de la surface. La Figure 2-9 présente les différentes hauteurs mesurées et formules utilisées pour la détermination du volume. Un pied à coulisse est utilisé afin de mesurer les hauteurs et diamètres des échantillons.

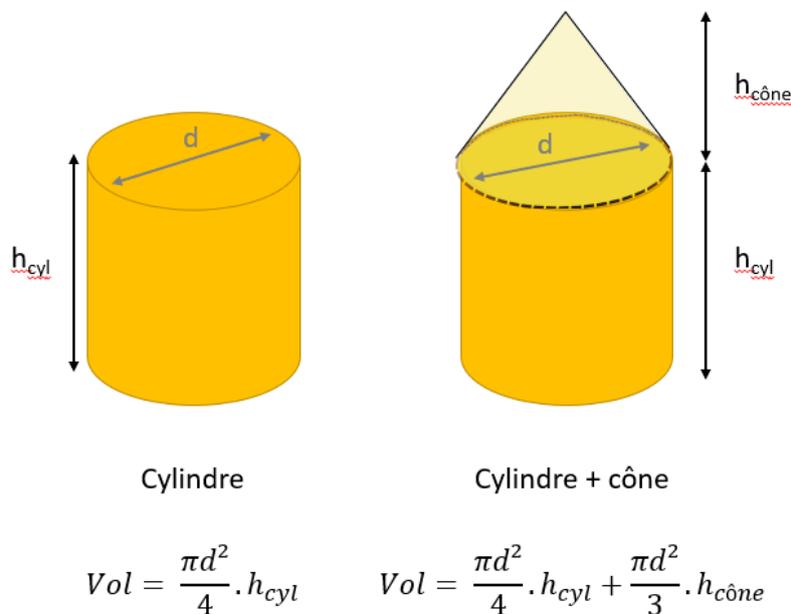


Figure 2-9 : Détermination du volume des échantillons de pâtes pures.

La **résistance à la compression**, a été réalisée à l'aide d'une machine d'essai mécanique polyvalente 3R Syntax outillée pour la compression. L'essai est réalisé avec une vitesse de déplacement de la traverse de 1 mm.min<sup>-1</sup> et un capteur de force de 100kN.

## III.2. Mortiers

### III.2.1. Formulation des mortiers

L'analyse des résultats des essais sur pâte de ciment a permis d'identifier des formulations suffisamment prometteuses pour être transposées sur mortiers (voir Chapitre 4 I.1.5). Cette analyse a également permis de révéler des niveaux intermédiaires et d'autres paramètres, non testés au cours de l'étude sur pâte de ciment, pouvant se révéler intéressants.

Les mortiers sont réalisés à l'aide de ciment, de sable normalisé, d'eau et de mâchefers. À cette échelle, des mortiers de référence, sans mâchefers ont été produits afin de comparer leurs propriétés avec celles des mortiers de mâchefers.

Des mortiers témoins ont été ainsi produits : un **mortier normalisé (MN)**, réalisé selon la norme [NF EN 196-1 :2016](#), et un **mortier aéré (MNA)**. Le témoin aéré est formulé en utilisant les mêmes proportions de matière première et méthodes que le mortier MN. L'aération est obtenue par ajout de 0,5% de poudre d'aluminium (pourcentage massique relatif à la masse de ciment) comme agent porogène. Il est ajouté et mélangé au ciment. La poudre d'aluminium utilisée est la poudre Alfa Aesar de pureté 99,5% avec une granulométrie maximale de 45 µm. Comme la norme le préconise, les poudres sont, dans un premier temps, mélangées à sec puis l'eau est ajoutée progressivement. Au total, la pâte de mortier est mélangée durant 3 minutes à moyenne puis grande vitesse.

En sus, deux formulations utilisant des fillers calcaires ont été réalisés. Les fillers calcaires sont des matières non réactives utilisées ici afin d'augmenter le volume de pâte. Ces formulations sont utilisées comme témoins, dans le but de mettre en évidence le rôle de la réactivité des mâchefers dans le développement des propriétés des formulations.

La nomenclature des formulations, présentée [Figure 2-10](#), permet de résumer les paramètres utilisés dans les formulations.

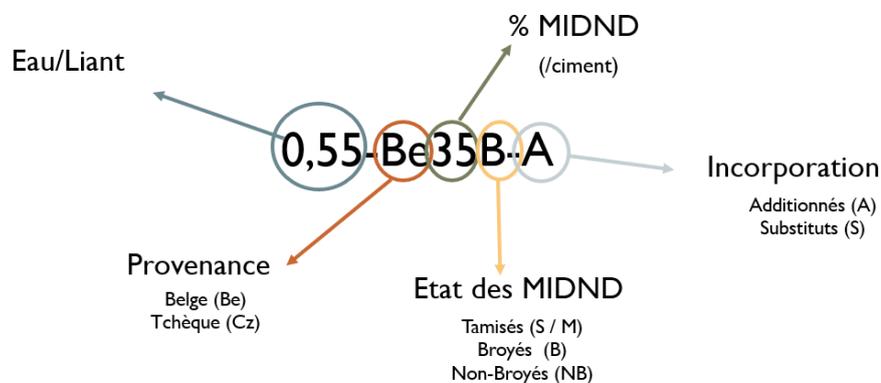


Figure 2-10 : Nomenclature des formulations de mortiers avec MIDND.

Les formulations avec mâchefers sont présentées dans le [Tableau 2-6](#). Elles ont également été réalisées en adaptant la norme [NF EN 196-1 :2016](#). La différence avec la norme est l'ajout de MIDND. Cet ajout est effectué en même temps que le ciment. Les mortiers ont été réalisés au cours de trois campagnes de formulations distinctes.

Tableau 2-6 : Formulations de mortiers avec MIDND.

Nom formulation	Campagne de formulation	Eau / Liant	Quantité MIDND	Forme MIDND	Provenance MIDND	Type d'incorporation
0,4-Cz20S-A	<i>Campagne 1</i>	0,40	20 %	Tamisés S	Tchèque	Addition
0,55-Cz20S-A	<i>Campagne 1</i>	0,55	20 %	Tamisés S	Tchèque	Addition
0,55-Cz50S-A	<i>Campagne 1</i>	0,55	50 %	Tamisés S	Tchèque	Addition
0,55-Cz50M-A	<i>Campagne 1</i>	0,55	50 %	Tamisés M	Tchèque	Addition
0,55-Cz20B-A	<i>Campagne 2.1</i>	0,55	20 %	Broyés	Tchèque	Addition
0,55-Cz35B-A	<i>Campagne 2.1</i>	0,55	35 %	Broyés	Tchèque	Addition
0,55-Cz50B-A	<i>Campagne 2.1</i>	0,55	50 %	Broyés	Tchèque	Addition
0,55-Cz20B-S	<i>Campagne 2.2</i>	0,55	20 %	Broyés	Tchèque	Substitution
0,55-Cz35B-S	<i>Campagne 2.2</i>	0,55	35 %	Broyés	Tchèque	Substitution
0,55-Cz50B-S	<i>Campagne 2.2</i>	0,55	50 %	Broyés	Tchèque	Substitution
0,55-Cz35NB-A	<i>Campagne 3</i>	0,55	35 %	Bruts	Tchèque	Addition
0,5-Cz35NB-A	<i>Campagne 3</i>	0,50	35 %	Bruts	Tchèque	Addition
0,5-Be35NB-A	<i>Campagne 3</i>	0,50	35 %	Bruts	Belges	Addition

La première campagne s'est intéressée à la production de mortiers avec différentes sous-fractions granulométriques de mâchefers obtenues par tamisage. Au cours de cette campagne la quantité d'eau et de MIDND sont variables. Elle a été réalisée à la suite des essais sur pâte de ciment et met en œuvre les formulations jugées optimales à cette échelle.

La campagne 2 a permis d'étudier le comportement des mortiers réalisés avec des MIDND broyés ajoutés en quantité variable en addition et en substitution des matières premières conventionnelles.

La campagne 3 s'est intéressée à la production de mortiers à l'aide de la fraction fine des MIDND belges et tchèques sans pré-traitements additionnels

De la même manière qu'au cours de l'étude des pâtes pures, l'eau est exprimée sous forme de rapport **eau/liant**, où la quantité de liant correspond à la quantité de ciment et de MIDND. Une fois encore, la **quantité de mâchefers** est définie par rapport à la quantité de ciment. Ainsi, une quantité de mâchefers de 35 % correspond à un apport de mâchefers correspondant à 35 % de la quantité de ciment introduite. Par exemple, pour les formulations faisant intervenir 450 g de ciment, cela revient à ajouter 157,5 g de MIDND.

La fraction fine des mâchefers est ajoutée sous forme **broyée, tamisée** ou **brute**.

Les formulations font intervenir des **MIDND d'origine différente** (tchèques et belges) afin d'étudier l'impact de l'origine sur les performances des matériaux.

La première partie de la nomenclature correspond au rapport E/L de la formulation. Les deux lettres suivantes correspondent à la provenance des mâchefers utilisés, elles sont suivies par un nombre indiquant la quantité de MIDND incorporés. Les deux dernières lettres correspondent respectivement au type de traitement subi par les MIDND avant incorporation et au type d'incorporation. Dans cette étude, deux types d'incorporation sont étudiés, il s'agit de l'addition et de la substitution.

Dans le cas de la **substitution**, les mâchefers sont ajoutés en remplacement d'une partie du ciment. Dans ce cas-là, la quantité de ciment est variable et dépend de la quantité de MIDND introduit. Par ailleurs, la quantité de liant est toujours égale à 450 g. Dans ce cas, une formulation avec un pourcentage de 35 % de MIDND en substitution contient  $450 - 0,35 * 450 = 292,5$  g de ciment et  $0,35 * 450 = 157,5$  g de MIDND.

Dans le cas de l'**addition**, la quantité de mâchefers est définie de la même manière qu'au cours de l'étude sur les pâtes de ciment. La quantité de ciment reste constante et est égale à 450 g pour toutes ces formulations. Les MIDND sont alors ajoutés en plus de la quantité initiale de ciment. La quantité de MIDND est calculée de la même manière que dans le cadre des pâtes de ciment. Plus la quantité de mâchefers augmente, plus le volume de pâte produit est important.

Tous les mortiers réalisés dans le cadre de cette étude ont été élaborés à l'aide d'un malaxeur Controlab. Le ciment utilisé est un ciment Portland 52,5 R du cimentier Lafarge. Le sable est un sable normalisé **NF EN 196-1 :2016**, commercialisé par la société nouvelle du littoral et emballé en sac de 1350 g  $\pm$  5 g conformément à cette même norme. Le pourcentage de SiO<sub>2</sub> minimal requis par la norme est de 98 % massique. L'eau de gâchage est de l'eau du robinet à température ambiante.

Les échantillons sont coulés dans des moules en polystyrène contenant trois empreintes d'éprouvettes mesurant 4x4x16 cm. Les échantillons sont ensuite stockés à température ambiante de manière endogène sous un film plastique.

### III.2.2. Caractérisation physique et mécanique des mortiers

#### III.2.2.1. Résistance à la flexion

Le test de résistance à la flexion est réalisé conformément à la norme [NF EN 12390-5 :2019](#) et est évaluée sur 3 éprouvettes. La machine utilisée est une machine d'essais mécaniques polyvalente 3R du département Génie Civil et Urbanisme (GCU) de l'INSA de Lyon, équipée d'un dispositif d'essais pour flexion 3 points (voir Figure 2-11).



Figure 2-11 : Photographie de la machine polyvalente 3R montée en flexion 3 points.

Le dispositif de flexion 3 points utilisé comporte deux points d'appuis inférieurs et un point de charge. La Figure 2-12 présente la position de ces points. Un montage de ce type permet de calculer la résistance en traction par flexion selon l'équation (2-7).

$$\sigma_{tf} = \frac{3FL}{2a^3} \quad (2-7)$$

Où  $F$  est la force appliquée au point de charge ;  $L$ , la longueur de l'échantillon et  $a$  la distance entre un point d'appui et le point de charge. Dans le cas de la norme [NF EN 196-1 :2016](#), la

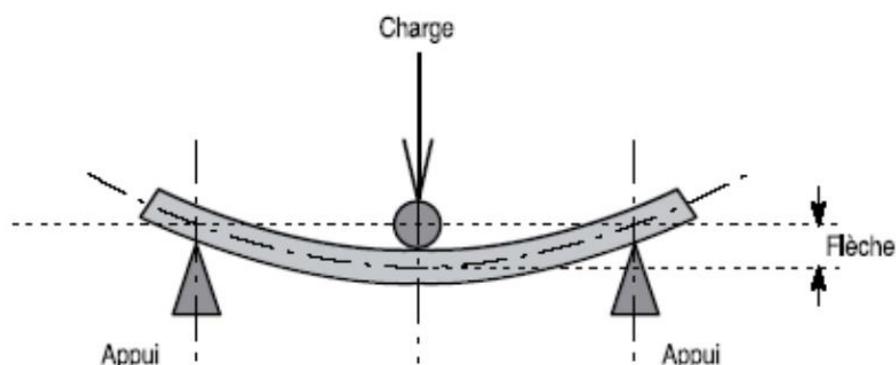


Figure 2-12 : Schéma de principe d'un montage de flexion 3 points

distance  $a$  est égale à 50 mm ; la montée en charge est effectuée par contrôle en déplacement à une vitesse de 1 mm/min.

### *III.2.2.2. Résistance en compression*

Les essais de résistance à la compression permettent d'observer le comportement des échantillons lorsqu'ils sont soumis à des charges menant à la réduction de leur taille par compression ou écrasement. Ces essais donnent des informations essentielles pour la conception des structures.

La mesure de la résistance en compression est également encadrée par la norme [NF EN 196-1 :2016](#). Ces tests sont réalisés sur la machine d'essais universelle 3R du département (GCU), équipée d'un dispositif d'essais en compression. Les essais sont réalisés sur 6 demi-éprouvettes, obtenues à la suite des essais en flexion 3 points.

La résistance à la compression est calculée à partir de la formule (2-8) suivante :

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \quad (2-8)$$

Où  $F$  représente la force appliquée, et  $S$  la surface d'application de cette force (traditionnellement 1600 mm<sup>2</sup>).

### *III.2.2.3. Masse volumique*

La légèreté des mortiers est un critère de validation des formulations, son évaluation passe par la détermination de la masse volumique des mortiers fabriqués. Dans le cas de matériau aéré, la détermination de la masse volumique peut également permettre d'obtenir des informations sur le niveau de porosité du matériau.

En effet, deux facteurs influencent principalement la masse volumique des mortiers :

- La masse volumique des matières premières utilisées,
- La compaction ou aération du matériau (en lien avec sa porosité) ([Chica & Alzate, 2019](#)).

Dans les deux cas, la masse volumique est déterminée à l'aide d'une estimation du volume et de la pesée des éprouvettes. Les variations dimensionnelles des éprouvettes n'ayant pas été étudiées, le volume d'une éprouvette est estimé égal au volume du moule utilisé pour leur conception (à savoir 4x4x16 cm soit 256 cm<sup>3</sup>).

#### **III.2.2.3.a. À l'état frais**

À l'état frais, la masse volumique est déterminée par différence entre la masse du moule rempli de pâte de mortiers et la masse du moule vide. De fait, l'estimation de la masse

volumique à l'état frais est obtenue à l'aide de trois éprouvettes. La balance utilisée est une balance Ohaus d'une précision de 0,1 g.

#### III.2.2.3.b. À l'état durci

La détermination de la masse volumique à l'état durci s'effectue après démoulage des échantillons et avant réalisation des tests de résistance mécanique. Les éprouvettes sont alors pesées séparément à l'aide d'une balance Ohaus ES Series d'une précision de 0,1 g.

#### III.2.2.4. Étalement

Les matériaux cimentaires sont des matériaux thixotropes, leurs propriétés d'écoulement varient dans le temps. Dans le cas des matériaux cimentaires, la viscosité augmente avec la structuration de la pâte et avec le temps. L'étude de l'étalement de la pâte à l'état frais permet d'estimer la viscosité des formulations à la fin du malaxage. Cette donnée est importante pour l'étude et la caractérisation des matrices aérées car le piégeage du gaz dépend grandement de la viscosité de la pâte.

Cet essai est réalisé à la fin du malaxage en positionnant la pâte fraîche dans un moule tronconique sur une table à choc. 30 chocs en 30 secondes sont alors infligés à la pâte, selon le rythme décrit par la norme [NF EN 196-1 :2016](#). Le diamètre final occupé par la pâte est mesuré à l'aide d'une règle de précision 1 mm.

#### III.2.2.5. Temps de prise

Le développement des porosités est grandement influencé par la viscosité du matériau et donc, par le temps de prise. La concomitance entre le dégagement de gaz et la prise de la pâte est essentielle pour garantir une bonne aération liée à un bon piégeage des bulles. Afin de connaître la vitesse de structuration du matériau, des essais de pénétration ou d'enfoncement peuvent être mis en œuvre. L'essai Vicat est l'un d'entre eux.

L'essai Vicat est un essai d'enfoncement utilisant un appareil Vicat, constitué d'une aiguille (de surface 1 mm<sup>2</sup>) ou d'une sonde de consistance (diamètre 10 mm) pouvant s'enfoncer dans le mortier frais sous l'influence d'un poids de 300 g. Cet essai est régi par la norme [NF EN 480-2:2006](#). L'enfoncement de l'aiguille dans la pâte est évalué à intervalle de temps régulier afin de connaître la vitesse de structuration du matériau. Moins l'aiguille s'enfonce dans le mortier, plus le matériau est résistant et donc plus la prise est avancée.

Le **temps de début de prise** est le temps entre la fin du malaxage et le moment où la distance entre le socle de l'appareil Vicat et l'aiguille est de 4 mm. Le **temps de fin de prise** est mesuré entre la fin du malaxage et le moment où l'aiguille ne s'enfonce pas de plus de 2,5 mm dans le mortier.

### III.2.2.6. Conductivité thermique

Dans le but de déterminer le caractère isolant d'un matériau, des mesures de conductivité thermique peuvent être réalisées.

Deux méthodes de mesures peuvent être différenciées : les méthodes en régime stationnaire et les méthodes en régime transitoire (Mohaine, 2018). Les méthodes en régime stationnaire reposent sur l'application d'un flux de chaleur unidirectionnel permettant de déterminer la résistance thermique d'un matériau. Les méthodes en régime transitoire reposent quant à elles sur l'application d'une perturbation thermique à un échantillon à l'équilibre. Une mesure du flux de « sortie » permet d'estimer la capacité thermique du matériau.

Ici, un outil de mesure en régime transitoire est utilisé. Il s'agit de l'appareil TPS 1500 de la marque Hot Disk®. Dans ce cas, le flux de chaleur est émis par une sonde placée entre deux morceaux d'une même éprouvette (après le test de flexion). Cette sonde reçoit également la réponse du matériau à la perturbation thermique infligée. La taille de la sonde est adaptée à la structure du matériau de sorte que son diamètre soit au moins trois fois supérieur au diamètre du plus gros défaut du matériau (une porosité est considérée comme un défaut) mais au moins deux fois plus petit que la plus petite longueur de l'échantillon.

Il est également nécessaire de régler la puissance de chauffe (en mW) et le temps (en s). Ces paramètres dépendent aussi du matériau étudié. En effet, des paramètres inadaptés peuvent mener à des données de conductivité erronées. Plus le matériau est isolant, moins la puissance de chauffe doit être importante pour limiter le risque d'échauffement du matériau. Pour les mortiers étudiés, le temps d'acquisition est de 80 s et la puissance varie de 180 à 600 mW

Ici la sonde utilisée est une sonde en nickel, isolée avec du Kapton supportant des températures de l'ordre de 200 °C (sonde 8563 de 19,8 mm de diamètre).

Afin de vérifier la justesse des données obtenues les valeurs suivantes doivent se trouver dans les gammes présentées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 : Paramètres de vérification pour la mesure de la conductivité thermique par Hot Disk

Paramètres	Plage de valeurs acceptable
Temps total caractéristique	0,3 à 1,0 s
Augmentation totale de la température	3 à 5°C
Écart-type	$10^{-4}$ à $10^{-5}$

Le temps total caractéristique est calculé comme suit selon l'équation (2-9) :

$$t_{tot.carac.} = \frac{Diffusivité * t_{acquisition}}{\phi^2_{sonde}} \quad (2-9)$$

### III.2.3. Analyse environnementale – essais de lixiviation

Les essais de lixiviation permettent d'étudier le potentiel de relargage des polluants en présence d'un agent lixiviant, ici de l'eau. Les mortiers sont concassés avant l'essai à l'aide d'un concasseur Retsch BBO afin d'obtenir des grains mesurant moins de 4 mm comme stipulé par la norme [NF EN 12457-2 :2002](#). Les échantillons concassés sont alors placés dans des flacons en Polyéthylène Haute-Densité d'une contenance d'un litre. Le rapport liquide/solide (L/S) est pris égal à 10 L.kg<sup>-1</sup>, en accord avec les recommandations de la norme. Dans cette étude, 50 g de mortiers ont donc été mis en contact avec 500 g d'eau déminéralisée. Un flacon témoin, ne contenant pas de mortier, a également été soumis au test.

Les échantillons sont ensuite agités à une vitesse de 8 tours par minute à l'aide d'un éluteur Heidolph reax 20 pour une durée de 24 heures. Par la suite, le lixiviat est filtré à l'aide de seringues NIPRO de 20 mL et des filtres Stedim minisart® Sartorius en acétate de cellulose avec un seuil de coupure de 0,45 µm.

La valeur de pH et la conductivité ionique sont mesurées à l'aide de l'analyseur C 3020 de la marque Consort. L'analyse élémentaire est réalisée par l'équipe d'analyse du laboratoire DEEP à l'aide d'un spectromètre à plasma à couplage inductif, couplé à un spectromètre d'émission optique (ICP-OES) et un spectromètre de masse (ICP-MS). La concentration en ions des lixiviats est analysée par chromatographie ionique (CI).

Les éléments analysés sont ceux définis par l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#) (Tableau 2-3). Les limites de détection sont dépendantes de la qualité des étalons et varient donc d'une campagne de mesures à l'autre. Elles sont disponibles [Annexe 2- 9](#).

## III.3. Les bétons

### III.3.1. Formulation des bétons

Dans le cadre de cette étude, la dernière étape est la production des bétons aérés. Les bétons se distinguent des mortiers par l'ajout de granulats de plus grandes tailles. Ils sont composés de ciment, de sable (0 – 2 mm), de gravier (2 – 31 mm), d'eau et de mâchefers.

Une démarche expérimentale similaire à celle mise en place pour l'étude sur mortier a été utilisée pour la caractérisation des bétons. Ainsi, deux formulations témoins, sans mâchefers, ont été mises en œuvre.

La norme NF EN 206 guide les formulations de bétons, au même titre que l'EN 196-1 guide les formulations de mortiers. Elle guide notamment sur les quantités de granulat, de ciment et d'eau à utiliser, en fonction de la classe de résistance et de fluidité recherchée. Le Tableau 2-8 présente les différentes classes de consistance de béton frais, définies par la norme [NF EN 206+A2:2021](#). Bien que cette norme ne s'applique pas aux bétons aérés, les classes de fluidité définies dans celle-ci seront utilisées pour évaluer la consistance des formulations produites. La fluidité est évaluée à l'aide d'un cône d'Abrams et est réalisée en accord avec la norme [NF EN 12350-2:2019](#).

Tableau 2-8 : Classes d'affaissement issues de la norme [NF EN 206 +A2:2021](#). Essais d'affaissement selon l'[EN 12350-2](#) au cône d'Abrams.

Classe	Affaissement (mm)
S1	10 à 40
S2	50 à 90
S3	100 à 150
S4	160 à 210
S5	> 220

La Figure 2-13 présente le principe de la mesure de l'affaissement au cône d'Abrams.

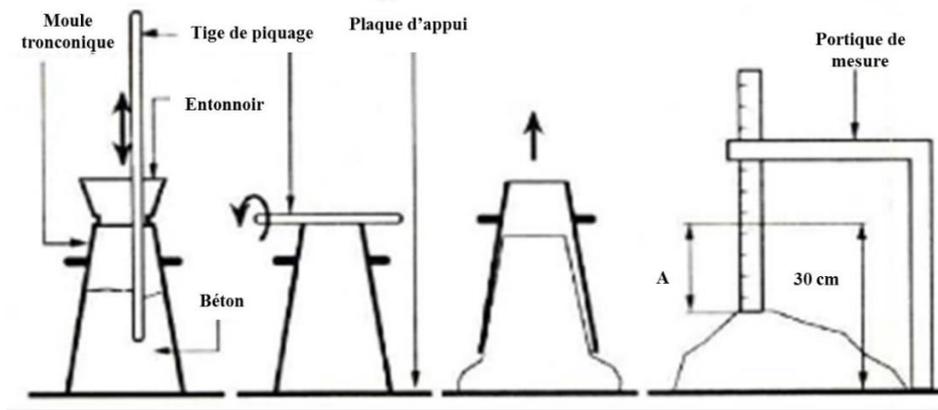


Figure 2-13 : Schéma du principe de mesure de l'affaissement au cône d'Abrams (tiré de [Umba Nzuzi \(2013\)](#))

Afin de définir les proportions communes, utilisées pour toutes les formulations de bétons, une étude bibliographique des proportions communément utilisées a été réalisée ([Jurič et al., 2006](#) ; [Ginés et al., 2009](#) ; [Shabbar et al., 2017](#) ; [Hammoud, 2019](#) ; [Alderete et al., 2021](#)). Le Tableau 2-9 présente ces proportions.

Tableau 2-9 : Proportions utilisées pour la réalisation de bétons témoins et des bétons avec MIDND

Matières premières	Quantité (kg.m <sup>-3</sup> )
Ciment	300
Sable	770
Graviers	980
MIDND (hors formulations témoins)	105

Le volume d'eau utilisé dans ces formulations est ajouté de sorte à obtenir un béton de classe S4 et varie d'une formulation à l'autre. L'étude sur mortiers ayant permis d'identifier la quantité de mâchefers la plus adéquate pour l'obtention des propriétés escomptées, toutes les formulations avec MIDND possèdent les mêmes proportions. La différence entre les formulations réside dans le type de mâchefers incorporés. Ainsi, cinq types de MIDND ont été utilisés :

- Mâchefers d'origine belge bruts,
- Mâchefers d'origine tchèque bruts,
- Mâchefers d'origine tchèque broyés,
- Sous-fraction M de MIDND d'origine tchèque obtenues par tamisage,
- Mâchefers tchèques traités par l'ICPF selon le procédé présenté section I.2.2.

Les bétons ont été réalisés à l'aide d'une bétonnière électrique Guy Noël GNT 350. Le ciment utilisé est un ciment 52,5 R de la cimenterie Lafarge. Le sable (0/4 mm) et les graviers (4/11,2 mm) proviennent de la carrière de Saint Laurent de Mure et ont une masse volumique absolue très proche respectivement de 2,6 et 2,7 t.m<sup>-3</sup>.

Des moules en carton cylindrique (diamètre 11 cm, hauteur 22 cm) sont utilisés pour la mise en forme des éprouvettes. Un couvercle en plastique permet de maintenir les échantillons à l'abri de l'air et de conserver l'humidité pour permettre une cure en endogène. Une aiguille vibrante est utilisée afin de permettre la bonne compaction de la pâte.

### III.3.2. Caractérisation physique et mécanique des bétons

#### III.3.2.1. Résistance à la compression

La résistance à la compression des échantillons de béton est définie ici comme étant la charge maximale applicable avant rupture. Elle est mesurée à l'aide d'une presse hydraulique 3R équipée d'un capteur de force 1000 kN. Ces mesures sont effectuées conformément à la norme [NF EN 12390-4 :2019](#) sur six éprouvettes avec une vitesse de charge de 0,6 MPa.s<sup>-1</sup>. Un surfaçage des éprouvettes est réalisé au préalable afin de rectifier les aspérités potentiellement présentes à la surface des éprouvettes. Ce surfaçage est réalisé à l'aide d'un

mélange de sable et de fleur de soufre dans des proportions 2 : 3 chauffé à 150°C. Il est réalisé la veille des essais à 7 jours et 28 jours, et 3 jours avant la casse des éprouvettes à 90 jours.

Les mesures de résistance à la compression sont réalisées après 7, 28 et 90 jours de prise. Les éprouvettes sont stockées en endogène jusqu'à leur surfaçage.

### *III.3.2.2. Conductivité thermique*

La conductivité thermique des bétons est mesurée à l'aide du Hot Disk TPS 1500, également utilisé pour la caractérisation des mortiers (voir III.2.2.6). La sonde utilisée est une sonde en nickel avec un câble en Kapton de diamètre 29,2 mm et de référence 4922. Elle est placée entre deux morceaux d'une même éprouvette. Le temps de chauffe est de 80 s pour tous les échantillons hormis pour le béton traditionnel pour lequel il est de 20 s. La puissance varie de 150 à 400 mW. Les mesures sont réalisées après 90 jours de prise.

### *III.3.2.3. Densité*

La masse volumique des bétons est évaluée de la même manière que celle des mortiers et pâte de ciment. Ainsi, le volume des éprouvettes est estimé grâce à une mesure de hauteur d'échantillon, et en considérant une géométrie cylindrique. Le diamètre des échantillons est fixé par la taille du moule et considéré égal à 110 mm. La masse de chaque éprouvette est mesurée à l'aide d'une balance précise au gramme près.

La masse volumique des bétons est alors calculée selon (2-10) :

$$\rho_{\text{béton}} = \frac{m_{\text{épreuvette}}}{\frac{\pi d^2}{4} h_{\text{épreuvette}}} \quad (2-10)$$

### *III.3.2.4. Étude de l'homogénéité du matériau à l'aide d'un test de fendage*

Dans le but de vérifier l'homogénéité des bétons produits, une éprouvette de chaque formulation est fendue à l'aide d'un essai de fendage brésilien, aussi appelé essai de compression diamétrale ou essai de traction indirecte. L'essai est réalisé à l'aide d'une machine Seidner équipée d'un capteur de force 200 kN du département GCU et permet une rupture suivant un plan net dans le sens de la hauteur des éprouvettes. L'observation des éprouvettes fendues permet alors d'étudier la répartition des porosités sur l'ensemble de la hauteur de l'échantillon. Cette observation est réalisée à l'œil nu et permet de dresser un bilan qualitatif de la bonne homogénéité des éprouvettes.

### III.3.3. Analyse environnementale - Test de lixiviation dynamique sur monolithe

Le potentiel de lixiviation des bétons est évalué au travers d'un test de lixiviation dynamique sur monolithe (conformément à la norme [NF EN 16637-2 :2021](#)). Le monolithe est obtenu par découpe d'une éprouvette de béton ( $\varnothing 11$  cm x 22 cm) à l'aide d'une scie circulaire à disque diamant 350 mm adapté pour la découpe à sec.

La Figure 2-14 présente les coupes réalisées dans l'éprouvette.

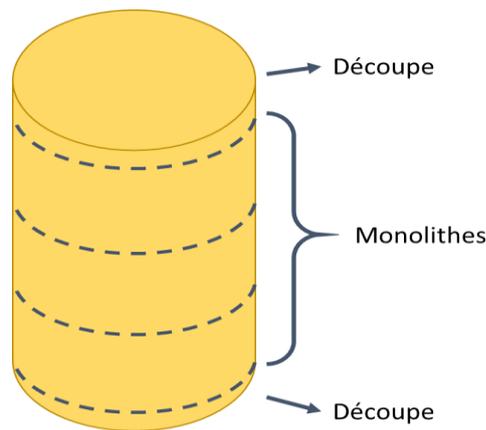


Figure 2-14 : Préparation des monolithes pour l'essai de lixiviation sur monolithe [NF EN 16 637-2](#)

Afin d'obtenir des monolithes semblables entre eux, le haut et le bas de l'éprouvette sont découpés et ne sont pas utilisés pour la lixiviation. La partie centrale est alors divisée en trois cylindres qui seront utilisés pour l'essai de lixiviation.

Les monolithes sont placés dans des seaux en PP de taille suffisante pour satisfaire les conditions exposées par la [NF EN 16637-2 :2021](#) à savoir :

- Un rapport L/A (volume de liquide/surface exposée) de  $80 \text{ L.m}^{-2}$ ,
- Une distance de 2 cm entre le sommet de l'échantillon et la surface libre du lixiviant,
- Une distance de 2 cm entre le bord de l'échantillon et la paroi du seau.

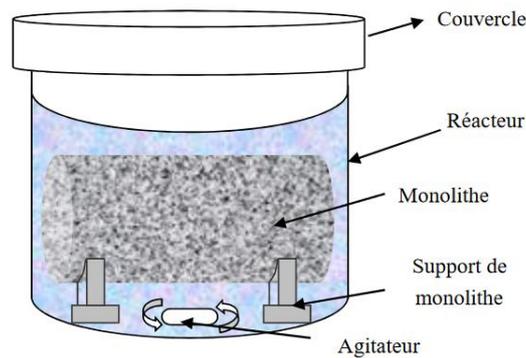


Figure 2-15 : Schéma de l'essai de lixiviation dynamique sur un monolithe de béton (Chen 2012).

La Figure 2-15 présente le montage expérimental pour cet essai. Les échantillons sont placés sur des supports en PVC permettant de considérer que la totalité de leur surface est en contact avec le lixiviant. Dans ce cas, le lixiviant utilisé est de l'eau déminéralisée. Un seau ne contenant que les supports en PVC et le lixiviant est utilisé comme témoin. Le lixiviant est renouvelé selon les intervalles de temps définis par la norme et présentés dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10 : Durée de renouvellement du lixiviant définie par la norme NF EN 16637-2 :2021.

Étapes	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Durée de l'étape spécifique</b>	6 h soit 0,25 j	18 h soit 0,75 j	1,25 j	1,75 j	5 j	7 j	20 j	28 j
<b>Durée depuis le début de l'essai</b>	0,25 j	1 j	2,25 j	4 j	9 j	16 j	36 j	64 j

À chaque étape de renouvellement, l'éluât est collecté et filtré, puis remplacé par de l'eau déminéralisée. La filtration est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie III.2.3. Les mesures de valeurs de pH, conductivité ionique et température sur l'éluât collecté sont suivies par des mesures de concentration élémentaire par ICP-OES et ICP-MS. La concentration ionique est déterminée par Cl. L'échantillon témoin subit le même processus de filtration et d'analyse que les échantillons issus de la lixiviation du béton.

## IV. Caractérisation microstructurale des matrices d'études

Afin de compléter et d'expliquer les résultats physiques et chimiques obtenus sur les MIDND et les matériaux cimentaires, les caractéristiques microstructurales de ces échantillons sont également évaluées. Ainsi, plusieurs propriétés, telles que la composition minéralogique, la porosité ou encore la topographie des matrices d'études sont étudiées. Les mêmes techniques de caractérisation microstructurale sont employées pour l'étude des MIDND et des matériaux cimentaires.

### IV.1. Analyse minéralogique par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse permettant d'identifier les composés cristallins d'un matériau et leur forme cristalline. Cette méthode a été utilisée afin de caractériser la composition minéralogique des MIDND et de leurs différentes sous-fractions granulométriques ainsi que celles des mortiers.

L'analyse par diffraction des rayons X consiste à irradier un échantillon solide avec un faisceau de rayons X d'une longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue et fixée tout en faisant varier l'angle d'incidence ( $\theta$ ). La longueur d'onde d'irradiation est déterminée par la nature de l'anticathode qui génère les rayons X. Lorsque ces rayons entrent en contact avec l'échantillon, ils sont diffractés par les plans réticulaires des cristaux présents dans le matériau étudié. Les angles de diffractions ( $2\theta$ ) dépendent de la distance interréticulaire et de la longueur d'onde incidente. Chaque phase cristalline est caractérisée par un ensemble de distances interréticulaires qui lui sont propres, générant un diagramme de diffraction caractéristique.

En comparant le diagramme de diffraction obtenu pour l'échantillon étudié avec les diagrammes de phases cristallines connues, il est alors possible de déterminer l'assemblage minéralogique dont est constitué l'échantillon. L'intensité des pics obtenus permet d'obtenir des informations semi-quantitatives sur les proportions des phases majoritaires.

La technique utilisée ici est celle de la DRX sur poudre. Les échantillons ont donc été broyés préalablement à l'analyse à l'aide du broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 6 à 450 rpm pendant 60 secondes. Le diffractomètre utilisé est le BRUKER D8 Advance du laboratoire MATEIS équipé d'un tube à rayons X avec une anode de cuivre (KFL Cu 2K) d'une puissance maximale de 2,2 kW. La raie K- $\alpha$  du cuivre a une énergie de 8,04 keV correspondant à une longueur d'onde de 1,5406 Å. Les analyses ont été effectuées entre les angles  $2\theta = 4^\circ$  et  $70^\circ$ , avec un pas de  $0,03048^\circ$  et un temps par étape de 3,00 s. L'exploitation des diagrammes a été réalisée à l'aide de la suite Diffracplus et plus particulièrement du logiciel EVA associé à la base de données Powder Diffraction File (PDF) distribuée par l'International Center for Diffraction Data (ICDD). Cette base de données comprend des informations sur les rapports d'intensité des différents pics par rapport à une référence ( $I/I_{cor}$ ) permettant la détermination semi-quantitative des proportions des phases majeures.

## IV.2. Analyse microstructurale Microscope électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est un outil permettant l'observation de la topographie des surfaces. Son fonctionnement repose sur la détection d'électrons secondaires émis par l'interaction d'un faisceau d'électrons primaire avec l'objet à observer. Lorsque le faisceau d'électrons primaire entre en contact avec la matière, il excite les atomes de l'échantillon. Cette excitation s'accompagne d'une émission de rayons X, d'un rayonnement électro-magnétique, mais aussi d'électrons appelés électrons secondaires. Un détecteur permet de mesurer ces derniers et d'obtenir une image réaliste de la structure de l'échantillon.

Le MEB est constitué d'une colonne sous-vide permettant d'isoler l'échantillon à observer et le faisceau d'électrons incident des perturbations ambiantes. Un canon à électrons associé à une source haute tension et à un accélérateur d'électrons permet de générer le faisceau incident. Enfin, un détecteur d'électrons et un système de visualisation permettent l'observation de l'échantillon.

Le MEB est couramment associé à d'autres dispositifs comme un détecteur de rayons X (Energy dispersive X-ray spectroscopy, abrégé EDX). Celui-ci permet de mesurer les rayons X émis par la matière au moment de l'interaction avec le faisceau d'électrons. Il génère un spectre d'émission représentant le nombre de photons reçus en fonction de leur énergie. Chaque niveau d'énergie étant relié à la présence d'un élément chimique particulier, il est possible d'obtenir une analyse qualitative des éléments en présence. Une étude de l'intensité associée à chaque niveau d'énergie peut ensuite permettre une détermination semi-quantitative de ses constituants.

Les observations étant basées sur l'émission d'électrons par l'échantillon, il peut être difficile d'observer des matériaux isolants. En effet, les matériaux isolants ont tendance à accumuler les électrons à leur surface ce qui brouille le signal et crée des effets de charge. Pour pallier ce problème, les échantillons isolants sont métallisés au préalable. Bien que facilitant l'observation de nombreux échantillons, cette technique interfère toutefois avec les observations réalisées à l'aide de l'EDX (car il détecte la métallisation, ce qui peut fausser les résultats de quantification, et même occulter la présence de certaines phases dont les niveaux d'énergie coïncident avec ceux du métal déposé).

Toutes les observations MEB de cette étude ont été réalisées sur le MEB TESCAN Vega 3 du département Science et Génie des Matériaux (SGM) de l'INSA de Lyon, avec une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 10 mm. Les échantillons ont été préalablement métallisés à l'or à l'aide du métalliseur BAL-TECH SCD 005. La métallisation est réalisée sous atmosphère d'argon pendant 90 secondes et avec une intensité de 30 mA afin d'obtenir une couche d'or de 15  $\mu\text{m}$  environ.

### IV.3. Caractérisation des porosités

Les mortiers et bétons sont des matériaux poreux de nature. En effet l'évaporation de l'eau libre ajoutée lors du gâchage induit des cavités (5 – 30  $\mu\text{m}$ ) dans la structure même des matrices cimentaires (Schober, 2011). De plus, la formation de phases hydratées (comme les C-S-H) conduisent à la création de porosités intra et inter-particulaires (> 20  $\mu\text{m}$ ). Dans le cas des mortiers et bétons aérés, des porosités supplémentaires, induites par le dégagement de gaz  $\text{H}_2$  lié à l'oxydation de l'agent porogène, sont présentes. Ces porosités présentent des tailles supérieures à celles liés à l'évaporation de l'eau libre et à la présence d'hydrates (< 100  $\mu\text{m}$ ). Elles jouent un rôle primordial dans la réponse du matériau aux contraintes mécaniques, thermiques et environnementales. C'est pourquoi une caractérisation de la taille, de la répartition et de la forme des porosités est réalisée.

Les MIDND sont également des matériaux poreux. De nombreuses vacuoles sont observables notamment dans leurs phases vitreuses (Dabo, 2008).

Du fait de la grande diversité des types et tailles de pores étudiés, deux méthodes d'analyse complémentaires sont mises en œuvre. La tomographie à rayons X, avec une résolution de 25  $\mu\text{m}$ , est utilisée pour caractériser les plus grosses porosités des matrices cimentaires. La porosimétrie mercure permet, quant à elle l'étude de porosités plus petites, jusqu'à 3 nm, et est utilisée pour la caractérisation des matrices cimentaires et des MIDND.

#### IV.3.1. Tomographie à rayons X

Le tomographe à rayons X permet d'obtenir un aperçu de la distribution des pores dans le matériau, ainsi que leur forme et leur taille. Couplé à un logiciel de traitement de l'image, il permet aussi d'estimer le pourcentage volumique occupé par les porosités. L'un des avantages de cette méthode est qu'il s'agit d'une méthode non-destructive.

Cette technique d'analyse est basée sur l'observation de rayons X transmis à travers un échantillon. Pour cela, un tube RX émet des rayons X perpendiculairement à la surface de l'objet à étudier. Un écran, situé de l'autre côté de l'échantillon permet d'observer les rayons X transmis, ou non absorbés, par l'objet. La capacité d'absorption de la matière est liée à sa composition ; plus un matériau est dense et plus son absorption est importante. Les variations du niveau de gris de l'image obtenue permettent de rendre compte des différences de densité au sein du matériau. Au cours de l'analyse, l'objet est soumis à une rotation de 360° pendant laquelle plusieurs centaines d'acquisitions sont réalisées. Une reconstruction via un logiciel de calcul permet alors d'obtenir une représentation 3D de la structure interne de l'objet.

L'utilisation d'un tomographe, couplé à un logiciel de visualisation, permet d'observer les porosités dans un volume d'étude donné. La taille de ce volume définit la résolution maximale de la représentation. Ce dernier possède en effet un nombre de voxels (comprendre : pixel en volume) défini et limité. Plus le volume étudié est de grande taille, plus les voxels sont eux

aussi de grande taille, limitant alors la résolution de l'image. A l'inverse un volume d'étude restreint améliorera la définition de l'image et permettra de visualiser des porosités plus petites. Ce petit volume doit toutefois être supérieur au volume élémentaire représentatif, sans quoi les résultats ne peuvent traduire l'hétérogénéité de l'échantillon avec fidélité. Ici par exemple, cela peut occulter la présence des plus grandes porosités.

Le tomographe à rayons X utilisé dans cette étude est le tomographe GE phoenix v|tome|x du laboratoire MATEIS. Le logiciel datos|x opère la reconstruction 3D du volume à partir des images enregistrées par le tomographe. Le traitement d'images et les observations sont effectués à l'aide du logiciel ImageJ.

Le tomographe est utilisé avec une résolution de 25 µm par voxel. La taille minimale des porosités observables est de 50 µm, soit deux fois la résolution. La puissance des rayons X est de 100 kV et 180 µA pour l'observation des mortiers et 110 kV et 16 µA ou 130 kV et 90 µA pour celles des bétons, qui, dû à l'épaisseur plus importante des échantillons amortissent davantage les rayons X.

La détermination du volume de porosité est réalisée grâce à une méthode de seuillage permettant de différencier les pores de la matrice solide plus dense.

### IV.3.2. Porosimètre à mercure

La porosimétrie au mercure est une méthode d'évaluation des porosités complémentaires à la tomographie aux rayons X. Elle permet d'accéder à des porosités plus fines mais connectées avec la surface de l'échantillon. Sa résolution permet, entre autres, d'accéder à des informations quant à la porosité fine générée par la présence d'hydrates. Cette méthode est utilisée pour caractériser la porosité des mâchefers ainsi que celle des mortiers et bétons produits.

Cette technique est basée sur le caractère non-mouillant du mercure vis-à-vis de la majorité des solides, c'est-à-dire que le mercure ne pénètre pas spontanément dans les porosités de l'échantillon étudié. Ainsi, il est nécessaire d'appliquer une pression pour forcer le mercure à s'introduire dans les porosités. Le modèle repose sur l'idée que la pression nécessaire au mercure pour rentrer dans une porosité dépend de la taille de cette porosité et est décrit par l'équation de Washburn (équation (2-11)).

$$D = \frac{-4\sigma \cos \theta}{P} \quad (2-11)$$

avec D, le diamètre de la porosité ;  $\sigma$  la tension de surface du mercure ;  $\theta$  l'angle de contact entre la surface de l'échantillon et le mercure, et P la pression appliquée.

Ces mesures peuvent être réalisées à basse pression ( $3,47 \cdot 10^{-3}$  à  $1,6 \cdot 10^{-1}$  MPa) et à haute pression ( $1,88 \cdot 10^{-1}$  à 398 MPa) permettant ainsi d'étudier un grand spectre de taille de

porosités. Au travers d'un pénétromètre de volume connu, l'échantillon et le mercure sont mis en contact. À pression donnée, l'appareil mesure le volume de mercure ayant pénétré dans le matériau et permet alors d'estimer le volume de pores de diamètre correspondant. Dans cette méthode d'estimation, tous les pores sont considérés cylindriques avec un diamètre égal au diamètre d'entrée de la porosité. Cette représentation, très adaptée aux pores dits « cylindriques », est moins précise pour l'étude de pores en « encrier » (c'est-à-dire avec un conduit d'entrée plus étroit que la « cavité » de la porosité et peut entraîner des biais importants). De plus, cette méthode ne permet pas de connaître la forme ou la répartition des pores dans l'espace.

Le porosimètre à mercure utilisé dans cette étude est un Autopore V du constructeur Micrometrics constitué de 4 ports basse pression et 2 ports haute pression. Pour tous les échantillons, la pression appliquée est comprise entre  $3,45 \cdot 10^{-3}$  et 398 MPa, permettant une intrusion dans des pores mesurant entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^3 \mu\text{m}$ .

Des cellules adaptées aux propriétés des matériaux étudiées ont été utilisées. Ainsi les MIDND ont été étudiés à l'aide de pénétromètres pour poudres avec un volume de capillaire de  $1,131 \text{ cm}^3$  et une cellule de  $5 \text{ cm}^3$ . Des pénétromètres avec une cellule de  $5 \text{ cm}^3$  et un capillaire de  $1,131 \text{ cm}^3$  sont également utilisés pour l'étude des mortiers et bétons. Pour les MIDND et les bétons, les mesures sont réalisées à minima en duplicata.

### **IV.4. Analyse thermogravimétrique couplée à l'Analyse Calorimétrique Différentielle (ATG-DSC)**

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle permet d'étudier le comportement d'un échantillon soumis à des changements de température sous atmosphère contrôlée (air, azote ou argon à débit connu). La perte de masse est ainsi associée à différents phénomènes comme la déshydratation ou la décomposition de certaines structures minérales (Otero et al 2002 ; Dell'Abate et al 2005 ; Gomez et al., 2005 ; de Brauer et al., 2010).

L'analyse calorimétrique différentielle permet quant à elle d'observer le flux de chaleur au cours de la variation de température. Ce flux de chaleur est associé aux mêmes phénomènes que la perte de masse. Couplés, ils permettent alors de déterminer les phases en présence et leurs proportions. Toutes les mesures sont effectuées relativement à une référence constituée d'un creuset vide.

L'ATG-DSC utilisée est une ATG-DSC 2 Mettler du laboratoire DEEP de l'INSA de Lyon couplée au logiciel d'exploitation STAR<sup>e</sup> system. Un programme de température adapté aux domaines de décomposition des phases cimentaires et hydratés a été mis au point. Les paramètres de ce programme et de la mesure sont regroupés dans le Tableau 2-11.

Tableau 2-11 : Paramètres opératoires pour l'ATG-DSC.

<b>Matériels utilisés</b>	
Canne	ATG-DSC – 1600 °C
Creuset	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 70 µL
Masse de la prise d'essai	25,0 ± 0,1 mg
<b>Paramètres du programme de température</b>	
Plage de température	30 à 1300 °C
Vitesse de montée en température	10 K.min <sup>-1</sup>
Nature et débit de l'atmosphère contrôlée	N <sub>2</sub> à 50 mL.min <sup>-1</sup>

## V. Bilan des expérimentations réalisées

Les Tableau 2-12, Tableau 2-13, Tableau 2-14 et Tableau 2-15 résument les essais réalisés au cours de ce travail. Ils précisent les analyses effectuées sur chaque échantillon.

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Tableau 2-12 : Bilan des expérimentations de caractérisation réalisées sur les matières premières

		Référence de l'échantillon											
		Belges					Tchèques					Matières premières	
		Be 0/2	Be 0,5/2	Be 0,1/0,25	Be 0/0,1	Be treated	Cz 0/2	Cz 0,5/2	Cz 0,1/0,25	Cz 0/0,1	Cz treated	Ciment	Sable
<b>Caractérisation physico-chimique</b>	Analyse élémentaire - contenu total (analyse du SARM)	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X
	Analyse élémentaire partielle - XRF					X					X		
	Taux d'humidité (NF EN 15934)	X					X						
	Perte au feu (NF EN 15935)	X					X						
	Analyse granulométrique	X					X						
	Quantification des métaux réducteurs	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
	Masse volumique apparente	X					X						X
	Masse volumique absolue - pycnométrie hélium	X					X		X	X	X	X	X
<b>Caractérisation microstructurale</b>	Analyse minéralogique DRX	X		X	X		X		X	X	X	X	X
	Analyse morphologique MEB	X					X		X	X			
	Porosimétrie mercure	X					X		X	X			
<b>Évaluation du comportement à la lixiviation</b>	Essais conformément à la norme NF EN 12457-2	X		X	X		X		X	X		X	X

Tableau 2-13 : Bilan des expérimentations de caractérisation de des mortiers de références et des mortiers réalisés avec des mâchefers tamisés

	Mortiers de références				Mortiers avec mâchefers tamisés			
	MN	MNA	0,55-FC35	0,5-FC35	0,4-Cz20S-A	0,55-Cz20S-A	0,55-Cz50S-A	0,55-Cz50M-A
Prise Vicat (NF EN 196-3)	X	X	X	X	X	X	X	X
Étalement (NF EN 12350-5)	X	X	X	X	X	X	X	X
Densité à l'état frais	X	X	X	X	X	X	X	X
Résistance mécanique (Flexion compression) à J+28 (NF EN 196-1)	X	X	X	X	X	X	X	X
Evolution de la résistance mécanique (Flexion compression) (NF EN 196-1)	7 à 28 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours				
Conductivité thermique	X	X	X	X	X	X	X	X
Evolution de la conductivité thermique		28 et 90 jours	X	X				
Densité durcie	X	X	X	X	X	X	X	X
DRX	X	X	X		X	X	X	X
MEB	X	X	X		X	X	X	X
Tomographie	X	X	X	X	X	X	X	X
Porosimétrie mercure	X	X	X	X	X	X	X	X
Essais de lixiviation conformément à l'EN 12 457-2	X	X	X	X	X	X	X	X

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Tableau 2-14 : Bilan des expérimentations sur les mortiers réalisés avec des MIDN broyés en substitution et en additon et des MIDND non broyés d'origines différentes

	Mâchefers broyés						Mâchefers bruts		
	0,55- Cz20B-A	0,55- Cz35B-A	0,55- Cz50B-A	0,55-Cz20B-S	0,55-Cz35B-S	0,55-Cz50B-S	0,55-Cz35NB-A	0,5-Cz35NB-A	0,5-Be35NB-A
Prise Vicat (NF EN 196-3)	X	X	X			X	X	X	X
Étalement (NF EN 12350-5)	X	X	X	X		X	X	X	X
Densité à l'état frais	X	X	X				X	X	X
Résistance mécanique (Flexion compression) à J+28 (NF EN 196-1)	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Evolution de la résistance mécanique (Flexion compression) (NF EN 196-1)	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours	7 à 90 jours
Conductivité thermique	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Evolution de la conductivité thermique									
Densité durcie	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DRX	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MEB		X		X	X	X	X	X	X
Tomographie	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Porosimétrie mercure	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Essais de lixiviation conformément à l'EN 12 457-2	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tableau 2-15 : Bilan des expérimentations réalisés sur les bétons

	Bétons de référence		Bétons de MIDND				
	Traditionnel	Aéré	Be35NB	Cz35NB	Cz35B	Cz35M	Cz35 Treated
Estimation de la consistance - Essai d'affaissement (NF EN 12350-2)	X	X	X	X	X	X	X
Masse volumique	Jour 90	Jour 90	Jour 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90
Résistance en compression (NF EN 12390-3)	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90	Jour 7, 28, 90
Conductivité thermique (J90)	X	X	X	X	X	X	X
Étude des porosités par intrusion de mercure	X	X	X	X	X	X	X
Étude des porosités par tomographie aux rayons X	X	X	X	X	X	X	X
Analyse morphologique et minéralogique - MEB	X	X	X	X	X	X	X
Essais de lixiviation dynamique sur monolithes (prEN 16637-2)	X	X	X	X	X	X	X



# Chapitre 3 : Caractérisation des matières premières utilisées dans les matériaux cimentaires

## Introduction

La caractérisation du comportement environnemental des mâchefers est un prérequis réglementaire à leur valorisation. La détermination de leurs propriétés physico-chimiques permet, en outre, de choisir un scénario de valorisation adapté à ces propriétés. Ce chapitre se focalise sur la caractérisation physique, chimique, et environnementale des matières premières utilisées pour la fabrication des matériaux cimentaires de l'étude. En particulier, les propriétés des MIDND tchèques, belges et des sous-fractions utilisées dans la suite sont décrites. Il est important de souligner que ce travail de thèse traite uniquement de la fraction fine des MIDND (fraction 0 – 2 mm). De ce fait, le terme MIDND fera référence à cette seule fraction fine dans la suite de ce manuscrit. Les résultats issus de la caractérisation chimique et environnementale du sable normalisé et du ciment utilisés sont également présentés.

Au cours de cette étude, la distribution granulométrique, la composition chimique et la minéralogie des MIDND et des matières premières ont été déterminées. Le caractère valorisable des MIDND (conformément à l'Arrêté du 18 novembre 2011) a été évalué via des tests de lixiviation. La teneur en aluminium métallique des MIDND et son temps de réaction ont été étudiés afin d'adapter la quantité de MIDND à incorporer dans les formulations pour obtenir un taux d'aluminium et une aération comparable aux matériaux aérés conventionnels.

## I. Caractérisation physique

### I.1. Taux d'humidité et pertes au feu

Les taux d'humidités et de pertes au feu ont été mesurés à réception de la fraction fine des MIDND. Bien que les échantillons aient été séchés par la suite, la détermination de leurs taux d'humidité et de leurs pertes aux feux à réception est utile pour évaluer la propension des MIDND à évoluer au cours de la période de transport. En effet, la présence d'eau dans les mâchefers induit des processus d'hydratation, de dissolution/précipitation et est propice, en présence de matière organique résiduelle (décelable par mesure de la perte au feu) au développement d'une activité microbienne génératrice de CO<sub>2</sub> et par conséquent à la carbonatation du matériau (Rendek et al. 2006). La connaissance des conditions de conservation peut ainsi aider à comprendre la présence de certaines phases minéralogiques. Le Tableau 3-1

Échantillons	Be 0 – 2	Cz 0 – 2	Cz 0,1 – 0,25	Cz 0 – 0,1
Taux d'humidité	27,4 ± 0,7 %	14,1 ± 2,1 %	-	-
Pertes aux feux	2,7 ± 0,1 %	3,3 ± 1,5 %	10,1 ± 0,2 %	20,6 ± 0,3 %

résume les taux observés dans les mâchefers belges et tchèques. Le taux d'humidité des MIDND belges ( $27,40 \pm 0,72$  %) est près de deux fois supérieur à celui des mâchefers tchèques ( $14,05 \pm 2,06$  %).

Tableau 3-1 : Taux d'humidité et pertes aux feux des MIDND belges et tchèques à réception, mesurés conformément à l'EN 15934 et 15935 respectivement

Échantillons	Be 0 – 2	Cz 0 – 2	Cz 0,1 – 0,25	Cz 0 – 0,1
Taux d'humidité	$27,4 \pm 0,7$ %	$14,1 \pm 2,1$ %	-	-
Pertes aux feux	$2,7 \pm 0,1$ %	$3,3 \pm 1,5$ %	$10,1 \pm 0,2$ %	$20,6 \pm 0,3$ %

Ce taux élevé d'humidité est la conséquence du procédé en voie humide mis en œuvre pour récupérer certains métaux et minéraux (lavage au cours du criblage à 6 mm). Les MIDND tchèques sont extraits en voie humide à l'incinérateur de Zevo Malešice. Leur humidité est relativement faible par rapport aux taux d'humidité traditionnellement observés dans ce cas (entre 20 et 30 %) car un séchage partiel a été réalisé à l'ICPF pour faciliter le tamisage (Silvestre, 2001 ; Rendek, 2006 ; Gonzalez, 2014).

Très rapidement après la réception au laboratoire, les MIDND ont été séchés à l'air à 50°C puis conditionnés en seaux fermés en chambre froide (+ 4 °C) afin de limiter autant que possible leur évolution durant le stockage sur la durée de cette étude. Le taux d'humidité des sous-fractions Cz 0,1 – 0,25 et Cz 0 – 0,1 a été évalué après cette étape de séchage, c'est pourquoi il n'est pas présenté ici. Les pertes au feu des sous-fractions Cz 0,1 – 0,25 et Cz 0 – 0,1 sont proches mais inférieures aux valeurs avancées par Alam et al. (2016). Ils mesurent des pertes au feu de 24,2 % dans la fraction 0,125 – 1 mm et 27,1 % dans la fraction 0 – 0,125. Tandis que Loginova et al. (2019) évaluent les pertes au feu de leur fraction 0 – 0,125 mm à 15 %. Les pertes au feu mesurées sur les fractions les plus fines des MIDND sont donc cohérentes avec les valeurs de la littérature. De plus les résultats d'Alam et al. (2016) et ceux de cette étude indiquent que le taux de pertes au feu, et donc la teneur en matière organique, sont grandement influencés par la sous-fraction granulométrique étudiée.

Les pertes au feu sont mesurées à 550 °C à la suite du séchage. Cette technique est traditionnellement utilisée pour évaluer le taux d'imbrulés dans les MIDND. Cependant la teneur en matière organique résiduelle ainsi obtenue est généralement maximisée, car d'autres phénomènes tels que la décomposition d'hydrates et la volatilisation de certains sels peuvent engendrer des pertes de masse dans ce domaine de température. Les pertes au feu des mâchefers belges et tchèques sont comparables et conformes aux valeurs citées dans la littérature (proche de 3 %) pour les mâchefers dans leur ensemble (Dugenest et al., 1999 ; Pepin et al., 2001 ; Rendek, 2006). Toutefois, les mâchefers tchèques présentent une variabilité plus importante que les MIDND belges. Il apparaît que les traitements subis par les

MIDND belges favorisent davantage l'homogénéisation que le séchage modéré et le tamisage auxquels ont été simplement soumis les mâchefers tchèques.

## I.2. Distribution de la taille des particules des mâchefers

La distribution granulométrique d'une poudre est une propriété fondamentale lorsque celle-ci a vocation à être utilisée pour la production de matériaux cimentaires. Ici, elle permet de vérifier l'adéquation entre la répartition des particules du matériau choisi et celle du matériau à substituer.

La Figure 3-1 présente la répartition granulométrique de la fraction fine des MIDND belges, tchèques ainsi que celle du sable normalisé CEN 196-1. Les données pour le sable normalisé proviennent du fournisseur.

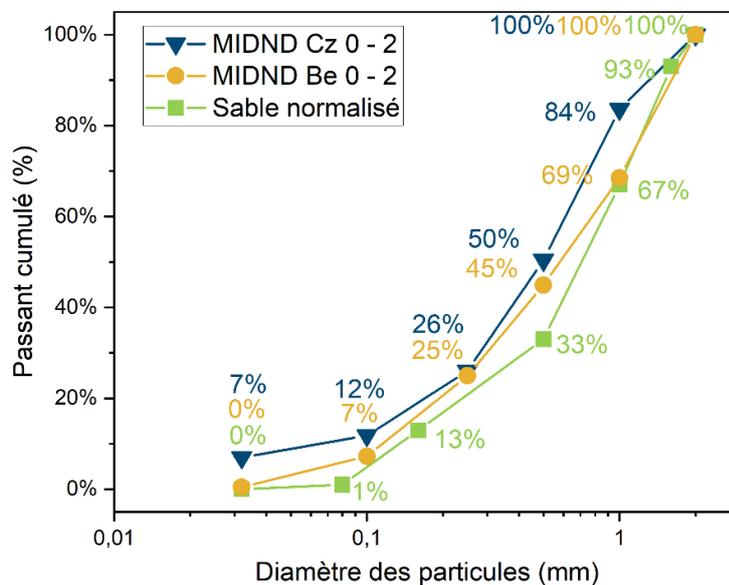


Figure 3-1 : Distribution granulométrique des MIDND belges, tchèques (< 2 mm) et du sable normalisé CEN 196-1. Mesures effectuées sur les MIDND à des tailles de tamis de 0,032 mm ; 0,106 mm ; 0,250 mm ; 0,500 mm ; 1 mm et 2 mm. Mesures effectuées par la SNL pour le sable normalisé à des tailles de tamis de 0,032 mm ; 0,080 mm ; 0,160 mm ; 0,500 mm ; 1 mm ; 1,6 mm et 2 mm

Les distributions granulométriques des mâchefers belges et tchèques sont relativement proches. Les mâchefers belges sont toutefois moins riches en particules fines (du fait de la filtration à 63 µm au cours de leur procédé d'extraction) et ont une distribution qui se rapprochent davantage de celle du sable normalisé.

En raison du potentiel caractère pouzzolanique des MIDND, cette étude s'est intéressée à leur utilisation comme substitut partiel au ciment. Dans le but de vérifier la possibilité d'une telle substitution, des MIDND ont été broyés pour favoriser leur réactivité (Cheng., 2012 ; Li et al., 2012). La Figure 3-2 présente l'impact du broyage sur la distribution granulométrique des mâchefers. Le broyage permet de réduire légèrement la taille globale des particules

puisque 100 % des particules broyées ont un diamètre inférieur à 1 mm contre 84 % pour les MIDND bruts. Néanmoins, les particules mesurant plus de 50 µm sont traditionnellement considérées comme inertes. Ici, seulement 10 % environ des particules mesurent moins de 50 µm après broyage, ce qui présage une faible réactivité des MIDND broyés. Le broyage permet néanmoins de doubler la quantité de particules de diamètre inférieur à 50 µm.

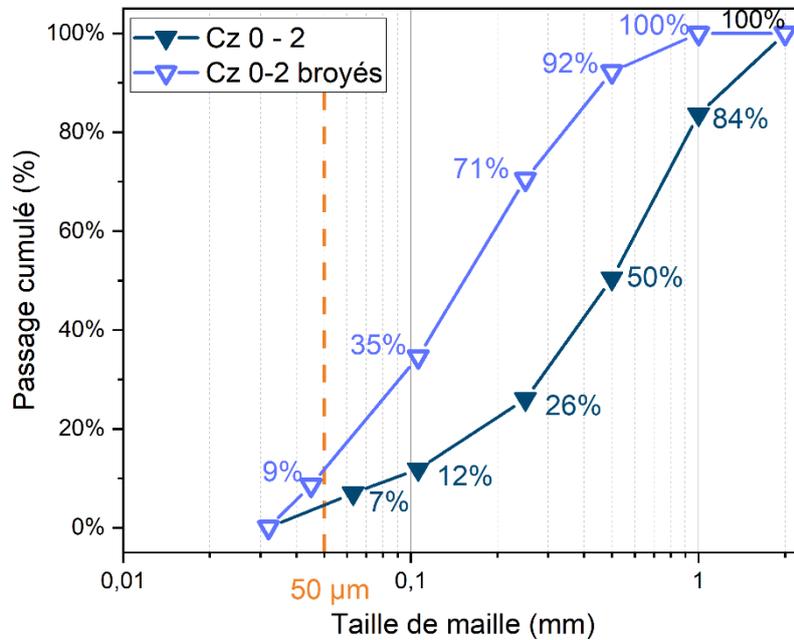


Figure 3-2 : Distribution granulométrique de la fraction 0 – 2 mm des MIDND tchèques bruts et broyés

### I.3. Masse volumique

#### I.3.1. Masse volumique réelle

Les masses volumiques réelles des fines de MIDND et des matières premières entrant dans la formulation des mortiers ont été mesurées par pycnométrie à l'hélium sur Micrometrics Accupyc II. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Masses volumiques réelles des fractions fines de MIDND, du sable normalisé et du ciment utilisés dans les formulations de mortiers. Résultats obtenus par pycnométrie à l'hélium (Micrometrics Accupyc II)

Échantillons	Cz 0 – 2	Cz 0 – 2 broyés	Cz 0,1 – 0,25	Cz 0 – 0,1
Masse volumique réelle (g.cm <sup>-3</sup> )	2,553 ± 0,002	2,570 ± 0,003	2,481 ± 0,003	2,445 ± 0,031
Échantillons (suite)	Cz Treated	Be 0 – 2	Sable normalisé	Ciment
Masse volumique réelle (g.cm <sup>-3</sup> )	2,344 ± 0,004	2,655 ± 0,002	2,640 ± 0,001	3,101 ± 0,001

Le ciment est la matière première la plus dense avec une masse volumique mesurée de 3,101 g.cm<sup>-3</sup>. Les masses volumiques des mâchefers belges Be 0 – 2 (2,655 g.cm<sup>-3</sup>) et du sable normalisé (2,640 g.cm<sup>-3</sup>) sont proches. Les mâchefers tchèques Cz 0 – 2 sont légèrement moins denses (2,553 g.cm<sup>-3</sup>). Le broyage de cette fraction a peu d'impact sur la masse volumique réelle résultante (2,570 g.cm<sup>-3</sup>). Cette relative proximité suggère que le broyage n'induit par l'« ouverture » de pores initialement fermés dans la fraction non-broyée. Ces résultats montrent que la masse volumique réelle des mâchefers a tendance à diminuer avec la taille des particules. En effet, les sous-fractions fines Cz 0,1 – 0,25 et Cz 0 – 0,1 sont moins denses avec une masse volumique réelle respectivement égale à 2,481 g.cm<sup>-3</sup> et 2,445 g.cm<sup>-3</sup>. Cette diminution de la masse volumique réelle est à mettre en lien avec la composition élémentaire de ces fractions qui sera détaillée plus loin dans ce chapitre. De la même façon, Cz Treated est significativement moins dense que les autres échantillons de mâchefers tchèques. Ce résultat n'est pas surprenant puisque cette fraction est la plus légère obtenue à l'issue du traitement à la table vibrante en voie humide.

Dans l'objectif de réaliser des matériaux cimentaires légers, l'utilisation de mâchefers pourrait se révéler intéressante puisque leur squelette solide est légèrement moins dense que celui des matières premières conventionnelles.

### I.3.2. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente, dite aussi masse volumique vrac, dépend à la fois de la masse volumique réelle des particules, de leurs porosités ouvertes mais aussi de l'empilement granulaire. Elle est estimée en pesant un récipient de volume connu rempli du matériau dont on souhaite connaître la masse volumique apparente. Le Tableau 3-3 rassemble les masses volumiques apparentes des mâchefers bruts et des matières premières conventionnelles.

Tableau 3-3 : Masse volumique apparente ou vrac des mâchefers bruts et des matières premières conventionnelles

Échantillons	Be 0 – 2	Cz 0 – 2	Sable	Graviers
Masse volumique vrac ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$0,977 \pm 0,004$	$0,848 \pm 0,012$	$1,70 \pm 0,03$	$1,61 \pm 0,01$

Ici, le sable et le gravier utilisés pour la fabrication du béton ont une masse volumique de 1,70 et 1,61  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectivement. Dans le cas des mâchefers, une différence très significative est observée entre les masses volumiques apparentes et réelles témoignant d'une porosité ouverte probablement très importante et d'un empilement granulaire de faible compacité. De fait, les mâchefers belges Be 0 – 2, dont la masse volumique réelle est comparable à celle du sable, présentent une masse volumique apparente de 0,977  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , bien inférieure à la masse volumique apparente de celui-ci. Comme précédemment, les mâchefers tchèques Cz 0 – 2 présentent une masse volumique apparente plus faible que celle des mâchefers belges.

Avec une masse volumique en vrac inférieure à 1,00  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , les mâchefers sont la matière première la plus légère entrant dans le procédé de fabrication des mortiers et bétons et peuvent être considérés comme granulats légers selon la norme [NF EN 13055-1](#).

### I.4. Morphologie (MEB)

L'utilisation d'un faible grossissement (x50 à x100) permet d'observer la forme et la taille des particules. La Figure 3-3 regroupe les observations MEB réalisées sur les échantillons de l'étude. Avant toute chose, il est important de noter que les observations MEB sont toujours réalisées sur une petite prise d'essai. Les mâchefers étant très hétérogènes, il est difficile de tirer des informations quantitatives d'un si petit échantillon. Ces observations ont donc vocation à donner des tendances générales. Toutefois, les clichés présentés dans ce chapitre ont été choisis pour leur représentativité vis-à-vis des observations réalisées au MEB.

### I.4.1. Observation à faible grossissement (x 50 à x 100)

Les photographies présentées ici ont été réalisées à un grossissement de 50 (Figure 3-3 (a), Figure 3-3 (c) et Figure 3-3 (e)). Seule la Figure 3-3 (g) a été prise à un grossissement de 100 du fait de la petite taille des particules composant la fraction Cz 0 – 0,1 montrée sur cette image.

Les Figure 3-3 (a) et Figure 3-3 (c) présentent respectivement des vues de Be 0 – 2 et Cz 0 – 2 à faible grossissement. La taille des particules observées a été estimée à l'aide de l'outil « Mesures » du MEB. De nombreuses particules de plus de 0,5 mm de diamètre sont visibles au sein de l'échantillon Be 0 – 2 (Figure 3-3 (a)), tandis que deux seulement sont observées dans Cz 0 – 2 (Figure 3-3 (b)). Il est possible de distinguer séparément les petites particules de Be 0 – 2. A l'inverse, la finesse des particules les plus petites de Cz 0 – 2 ne permet pas de les distinguer les unes des autres. À l'observation, il semble donc que l'échantillon Be 0 – 2 soit globalement composé de plus grosses particules que Cz 0 – 2 ce qui corrobore les mesures de distribution granulométrique. Dans les deux cas, la forme des particules est assez irrégulière ce qui justifie la différence importante entre les masses volumiques réelles et apparentes des mâchefers.

En effet, les particules non sphériques et qui ne sont pas des plaquettes, forment des empilements aléatoires moins compacts que les particules sphériques. De nombreuses fibres sont visibles sur la Figure 3-3 (a) de l'échantillon Be 0 – 2. Elles semblent agglomérées entre elles ou encore collées à la surface des particules. L'échantillon Cz 0 – 2, quant à lui, ne contient pas d'éléments facilement reconnaissables.

La Figure 3-3 (e) et la Figure 3-3 (g) correspondent aux observations à faible grossissement réalisées sur Cz 0,1 – 0,25 et Cz 0 – 0,1 respectivement. Sur ces clichés, la taille des particules est homogène, traduisant l'efficacité du tamisage. Par ailleurs, certains éléments reconnaissables sont visibles sur les deux photographies. Par exemple, un fil de cuivre et des fibres sont observables sur la Figure 3-3 (e). Quelques fibres sont également visibles Figure 3-3 (g).

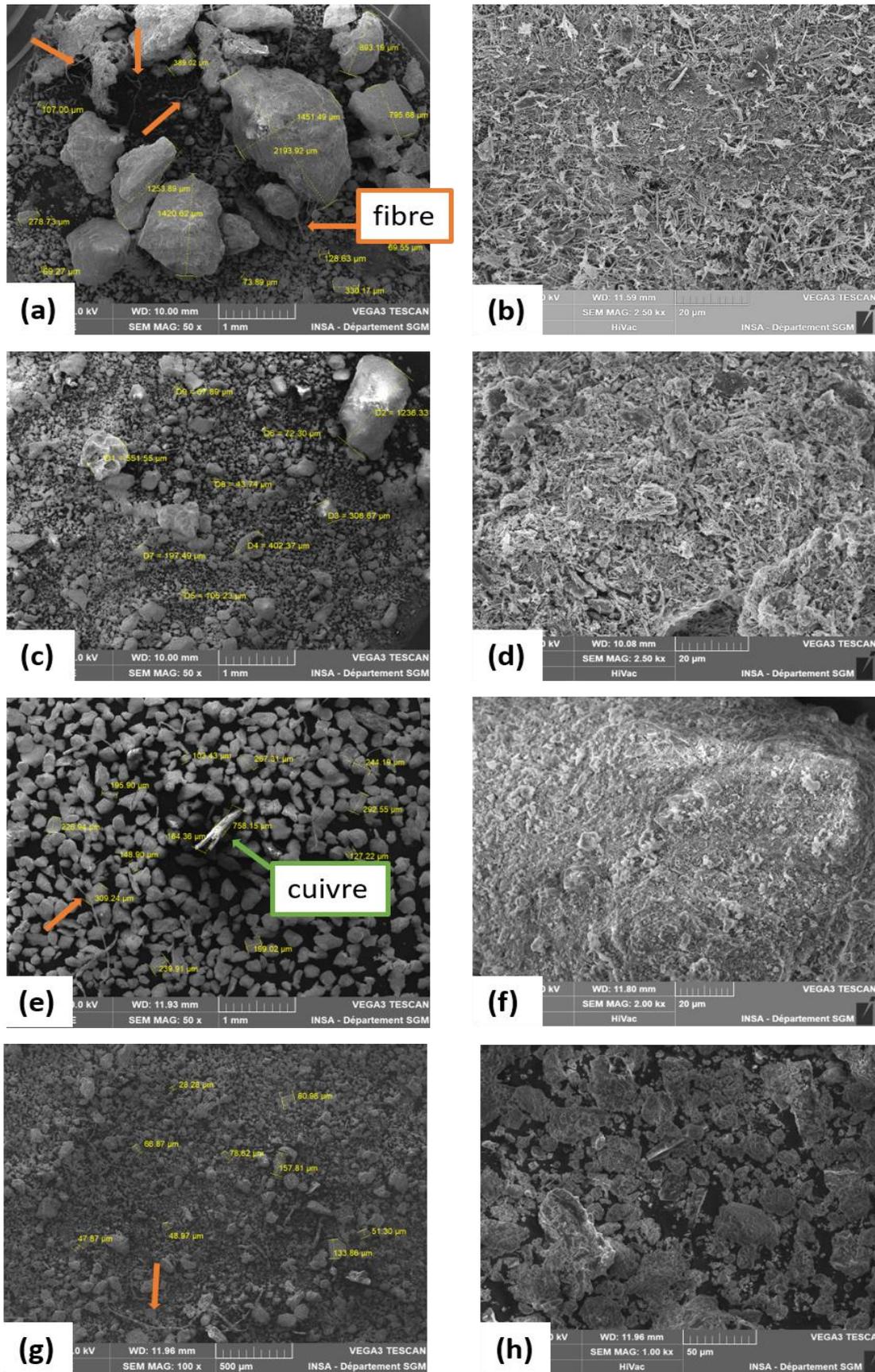


Figure 3-3 : Observations MEB à faible grossissement à gauche, et à fort grossissement à droite. (a-b) Be 0 – 2 ; (c-d) Cz 0 – 2 ; (e-f) Cz 0,1 – 0,25 et (g-h) Cz 0 – 0,1

### I.4.2. Observation à fort grossissement (x 1000 à x 2500)

Les surfaces des mâchefers Be 0 – 2 et Cz 0 – 2 sont visibles Figure 3-3 (b) et Figure 3-3 (d) respectivement. Les surfaces de ces deux échantillons, sont rugueuses et couvertes d'aiguilles d'oxydes. Des particules de plus petites tailles semblent également accrochées à la surface de Cz 0 – 2. Cette observation est en accord avec les travaux de [Loginova et al. \(2019\)](#) qui observent également que les particules de diamètre inférieur à 500  $\mu\text{m}$  sont très irrégulières et présentent une surface rugueuse. Pour [Inkaew et al. \(2016\)](#) ces aiguilles pourraient également être attribuées à la présence de Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H), qui sont également le produit d'hydratation du ciment. Leur formation dans les mâchefers aurait lieu au cours de la trempe ([Inkaew et al., 2016](#)). Les observations sur les fractions Cz 0 – 0,1 et Cz 0,1 – 0,25 n'ont pu être réalisées qu'à un grossissement de 1000 du fait des effets constatés au-delà (Figure 3-3 (f) et Figure 3-3 (h)). Il semblerait toutefois que la surface de Cz 0,1 – 0,25 soit également rugueuse et couverte d'aiguilles (bien qu'il soit difficile de l'affirmer avec certitude). Les particules de Cz 0 – 0,1 sont trop petites, même à grossissement 1000, pour pouvoir être étudiées. La forme des particules de cette fraction présente les mêmes caractéristiques que celles de Be 0 – 2 et Cz 0 – 2 : elles sont anguleuses et très irrégulières.

## II. Caractérisation chimique

### II.1. Contenus totaux

#### II.1.1. Contenu élémentaire dans les mâchefers : impact de l'origine et de la sous-fraction granulométrique

Les teneurs en éléments majeurs et mineurs des échantillons des mâchefers belges et tchèques sont regroupées dans le Tableau 3-4. Un tableau plus complet, présentant les contenus totaux de toutes les sous-fractions est disponible en Annexe 2- 3 et Annexe 2- 4.

Les teneurs en éléments majeurs des mâchefers Be 0 – 2 et Cz 0 – 2 sont comparables. Ils sont principalement composés de silicium (181 et 207  $\text{g.kg}^{-1}$  pour Be 0 – 2 et Cz 0 – 2 respectivement), de calcium (116 et 132  $\text{g.kg}^{-1}$  respectivement), de fer et d'aluminium. Ces résultats sont en accord avec les gammes présentées Tableau 1-1 et tendent à démontrer que l'origine des mâchefers influence peu leur composition chimique principale. Au contraire, les teneurs en éléments mineurs et traces peuvent varier sensiblement selon la provenance des échantillons. Par exemple, certains éléments de la famille des lanthanides : le cérium et le lanthane sont plus abondants dans les mâchefers belges. Ainsi la teneur en cérium dans Be 0 – 2 atteint 309  $\text{mg.kg}^{-1}$  alors qu'elle n'est que de 43  $\text{mg.kg}^{-1}$  dans Cz 0 – 2. De même, la teneur en lanthane vaut 151  $\text{mg.kg}^{-1}$  dans Be 0 – 2 et seulement 21  $\text{mg.kg}^{-1}$  dans Cz 0 – 2.

Tableau 3-4 : Contenus élémentaires en éléments majeurs et mineurs des mâchefers belges et tchèques

Éléments majeurs	Be 0 – 2	Cz 0 – 2	Cz 0,1 – 0,25	Cz 0 – 0,1
	(g.kg <sup>-1</sup> )			
Si	207 ± 4	181 ± 4	134 ± 3	81 ± 2
Ca	116 ± 2	132 ± 3	165 ± 3	196 ± 4
Fe	60 ± 6	55 ± 5	35 ± 3	22 ± 21
Al	35 ± 1	39 ± 4	40 ± 4	42 ± 2
Na	23 ± 2	19 ± 2	17 ± 2	15 ± 2
Mg	13 ± 1	10 ± 1	11 ± 1	11 ± 1
K	11 ± 1	13 ± 1	12 ± 1	9 ± 1
P	10 ± 1	9 ± 1	10 ± 1	9 ± 1
Éléments mineurs	(mg.kg <sup>-1</sup> )			
Ba	1216 ± 61	1310 ± 65	1497 ± 75	1590 ± 79
Ce	309 ± 15	43 ± 4	40 ± 4	37 ± 4
Co	120 ± 6	137 ± 7	81 ± 8	57 ± 6
Cr	638 ± 32	375 ± 19	357 ± 18	404 ± 20
Cu	9242 ± 739	2442 ± 195	1766 ± 141	1271 ± 102
La	150,6 ± 7,5	21,3 ± 1,1	20,5 ± 1	20 ± 1
Ni	291 ± 15	154 ± 8	123 ± 6	106 ± 5
Pb	614 ± 61	436 ± 44	365 ± 36	422 ± 42
Sb	94 ± 5	76 ± 4	82 ± 4	112 ± 6
Sn	371 ± 19	468 ± 23	190 ± 10	266 ± 13
Sr	536 ± 27	316 ± 16	372 ± 19	395 ± 20
Ti	8010 ± 800	6780 ± 670	7810 ± 780	7190 ± 720
Zn	5854 ± 585	3421 ± 342	3700 ± 370	3833 ± 383
Zr	208 ± 10	167 ± 8	151 ± 8	146 ± 7

D'autres éléments comme le chrome, le nickel ou le zinc sont également plus concentrés dans les mâchefers belges. Le baryum, l'antimoine et le cobalt sont présents à des taux comparables et seul l'étain est légèrement plus concentré dans les mâchefers tchèques que dans les mâchefers belges.

La comparaison des teneurs élémentaires des différentes sous-fractions de mâchefers tchèques permet d'évaluer l'impact des coupures granulométriques. La teneur en calcium augmente dans les sous-fractions les plus fines au détriment du silicium, corroborant ainsi de nombreuses observations de la littérature (Chimenos et al., 2003 ; Huber et al., 2019 ; Loginova et al., 2019). Ces mêmes études font généralement état d'une augmentation du taux de fer dans les fractions les plus fines, ce qui n'est pas le cas ici, puisqu'il décroît de 181 g.kg<sup>-1</sup>

dans Cz 0 – 2 à  $81 \text{ g.kg}^{-1}$  dans Cz 0 – 0,1. Aucune variation notable n'est observée pour les autres éléments majeurs comme le potassium, le phosphore, le magnésium ou encore l'aluminium.

Les coupures granulométriques semblent également impacter la concentration en certains éléments mineurs. C'est le cas de l'antimoine, du baryum et du zinc qui voient leurs concentrations augmenter avec la diminution de la taille des particules. A l'inverse, le cuivre et le nickel sont davantage présents dans les fractions les plus grossières. La proportion de lanthane et de cérium est très stable au sein des différentes sous-fractions de mâchefers tchèques, ce qui laisse penser que le taux de lanthanides est très dépendant du gisement de déchets mais peu de la fraction granulométrique étudiée.

### II.1.2. Contenu élémentaire des matières premières conventionnelles

Le Tableau 3-5 présente les résultats d'analyse en contenus totaux des matières premières conventionnelles utilisées pour la production de matériaux cimentaires. Les résultats complets sont présentés Annexe 2- 5. Pour obtenir ces valeurs, le même protocole expérimental que celui utilisé pour les MIDND a été mis en œuvre.

Les concentrations en éléments majeurs du ciment sont en accord avec celles communiquées par le fournisseur. Ainsi, il est riche en calcium, et contient également un pourcentage non négligeable de silicium, de fer et d'aluminium. De nombreux éléments métalliques et polluants sont présents dans le ciment à des teneurs non négligeables. Le taux de strontium, par exemple, est mesuré à plus de  $1,2 \text{ g.kg}^{-1}$ .

Le sable normalisé est bien conforme à la norme CEN 196-1 puisqu'il contient  $470 \pm 8 \text{ g.kg}^{-1}$  de silicium, ce qui correspond à une teneur de 98,0 % en Silice. Les principaux éléments traces retrouvés dans le sable sont le baryum, le strontium et le zirconium. Certains mortiers ont été réalisés avec des sacs de sable normalisé, disponibles au laboratoire au début de ce travail et non ouverts. Les résultats en contenu total de ce sable ont démontré que celui-ci n'était toutefois pas conforme à la norme puisqu'il ne contenait que 86 % de silice. Les résultats d'analyse en contenu total complet de ce sable sont disponibles en Annexe 3- 1.

Tableau 3-5 : Contenus élémentaires en éléments majeurs et mineurs du ciment, du sable et du filler calcaire

Éléments majeurs	Sable	Ciment	Filler Calcaire
	(g.kg <sup>-1</sup> )		
Si	470 ± 8	104 ± 2	0,38 ± 0,08
Ca	< L.D.	460 ± 9	399 ± 8
Fe	0,23 ± 0,02	15,8 ± 1,6	0,12 ± 0,02
Al	1,3 ± 0,2	10,07 ± 1,5	0,19 ± 0,04
Na	< L.D.	0,77 ± 0,19	< L.D.
Mg	< L.D.	4,3 ± 0,6	1,5 ± 0,3
K	1,4 ± 0,3	1,2 ± 0,3	< L.D.
P	< L.D.	< L.D.	< L.D.
S	0,2 ± 0,01	8,3 ± 0,8	<L.D.
Éléments mineurs	(mg.kg <sup>-1</sup> )		
Ba	53 ± 3	73 ± 4	< L.D.
Ce	5,6 ± 0,3	15,4 ± 0,8	0,29 ± 0,01
Co	0,15 ± 0,01	3,6 ± 0,2	< L.D.
Cr	3,2 ± 0,2	40 ± 2	2,8 ± 0,1
Cu	< L.D.	44,4 ± 3,5	< L.D.
La	2,9 ± 0,1	11,4 ± 0,6	0,22 ± 0,01
Ni	< L.D.	42 ± 2	< L.D.
Pb	2,3 ± 0,2	36 ± 4	0,54 ± 0,05
Sb	0,24 ± 0,01	0,98 ± 0,05	< L.D.
Sn	< L.D.	1,48 ± 0,07	< L.D.
Sr	10 ± 1	1258 ± 63	108 ± 5
Ti	< L.D.	80	< L.D.
Zn	< L.D.	163 ± 16	< L.D.
Zr	26,2 ± 1,3	44 ± 2	2,5 ± 0,1

D'après le fournisseur, les fillers calcaires sont un assemblage de calcite (CaCO<sub>3</sub>) et de dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Les analyses thermogravimétriques, réalisées au laboratoire et présentées en *Annexe 3- 2*, montrent une seule perte de masse de 43,7 ± 0,1 % qui se produit entre 600°C et 825°C, et qui est donc liée à la décarbonatation de la dolomite et de la calcite. Les résultats d'analyse élémentaire figurant dans le tableau 5 permettent d'estimer que le filler calcaire est constitué à 99% de calcite et à 1% de dolomite. Cette composition conduit théoriquement à une perte de masse de 44% cohérente avec celle mesurée par TG-DSC.

La présence importante de silicium dans les mâchefers est un argument en faveur de leur utilisation en substitution du sable dans les formulations. Toutefois, la part non négligeable

de calcium permet aussi d'envisager une substitution d'une partie du ciment. Pour vérifier la pertinence de cette substitution, les indices d'activité pouzzolaniques ont été calculés par deux méthodes différentes : d'une part avec la norme **NF EN 450-1**, d'autre part en utilisant différents indicateurs empiriques de réactivité des laitiers de haut fourneaux (**Pal et al., 2003**). L'ensemble des résultats est disponible en Annexe 3- 3.

Selon la norme **NF EN 450-1** aucun des mâchefers étudiés ne présentent les caractéristiques requises pour être considéré comme additif pouzzolanique. En effet, cette norme stipule que la somme des teneurs en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doit être supérieure à 70 % et seule la fraction Be 0 – 2 s'approche de cette condition, avec un pourcentage de 62,4 %. En revanche, la fraction S des MIDND tchèques valide les cinq indicateurs empiriques de réactivité du laitier de haut-fourneau tandis que la fraction M n'en vérifie qu'un seul. Toutes les autres fractions ne présentent pas les propriétés souhaitées.

## II.2. Forme minéralogique / DRX + MEB

### II.2.1. Minéraux observables des MIDND

La Figure 3-4 présente les diffractogrammes de diffractions des rayons X des mâchefers belges, tchèques et de ses sous-fractions granulométriques. Les fiches JCPDS utilisées sont regroupées en Annexe 3- 4.

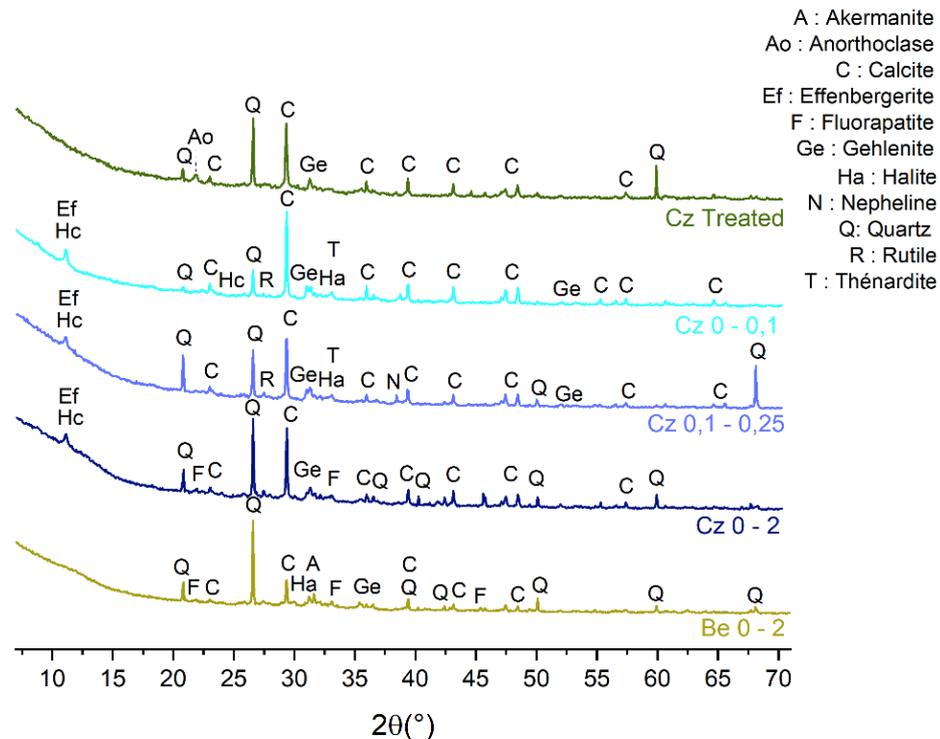


Figure 3-4 : Diffractogrammes des rayons X des MIDND belges et tchèques

Seules les phases principales sont identifiées sur ce graphique. Le Tableau 3-6 regroupe de manière plus détaillée les phases observées et leur teneur estimée à l'aide du modèle FPM Evaluation du logiciel EVA DiffracPlus®.

La calcite et le quartz sont facilement identifiables sur tous les diffractogrammes. Sur ceux des échantillons Cz 0 – 0,1 et Cz 0,1 – 0,25, le plus grand pic correspond au pic principal de la calcite. Pour l'échantillon Cz 0 – 0,1 la teneur en calcite est estimée à 42 %, ce qui en fait effectivement la phase majoritaire. C'est également la phase majoritaire des échantillons Cz 0,1 – 0,25 et Cz treated puisqu'elle représente respectivement 29 % et 35 % des phases cristallines. Pour les échantillons belges et tchèques (Be 0 – 2 et Cz 0 – 2), le pic principal est celui du quartz, qui représente respectivement 22 % et 25 % des phases cristallisées. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'analyse en contenu total qui mesure davantage de Si dans les fractions grossières, mais qui quantifie le Ca comme élément majoritaire dans les fractions les plus fines. Une réduction de la teneur en quartz en parallèle de la diminution de la taille des particules est également décrite dans la littérature (Chimenos et al., 2003 ; Huber et al., 2019 ; Loginova et al., 2019).

Les autres phases minérales principales observées sont des phases calciques et silicatées conformément aux résultats de l'analyse chimique. La fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) est retrouvée à des teneurs importantes (entre 16 et 7 % en fonction de l'échantillon) et est décrite par Saikia et al. (2008) comme une phase principale des MIDND de leur étude.

Tableau 3-6 : Phases minéralogiques principales observées dans les MIDND et semi-quantification évaluée à l'aide du logiciel EVA Diffrac plus et du modèle FPM Eval

Espèces cristallines		Be	Cz	Cz	Cz	Cz
		0 – 2	0 – 2	0,1 – 0,25	0 – 0,1	treated
Dénomination	Formule chimique	%				
Quartz	$\text{SiO}_2$	22	25	19	9	26
Calcite	$\text{CaCO}_3$	15	22	29	42	35
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	19	–	–	–	–
Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	16	8	7	9	6
Gehlénite	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$	–	4	7	5	10
Thénardite	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	–	8	7	4	–
Halite	$\text{NaCl}$	8	4	1	5	–
Oxyde de fer	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	8	1	1	–	3
Nepheline	$\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$	3	–	3	4	–
Effenbergerite	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$	–	4	10	7	–
Hydrocalumite	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_{6,5}\text{Cl}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3$	–	9	7	11	–
Anorthoclase	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	–	–	–	–	8

Globalement, les mêmes minéraux sont présents dans tous les échantillons belges et tchèques. Toutefois, l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), qui est la seconde phase la plus abondante dans Be 0 – 2 (16 %) semble caractéristique de cet échantillon puisqu'elle n'est pas détectée dans les mâchefers tchèques. Elle se forme à haute température, probablement dans les fours d'incinération. La présence d'anorthite dans les MIDND est également observée par Eighmy et al. (1994), Basuyeno & Schmal (2010), Saffarzadeh et al. (2011) et Yuan et al. (2023). La gehlénite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ), la thénardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), l'hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6,5\text{ClO},5(\text{H}_2\text{O})_3$ ) et l'effenbergerite ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) sont uniquement observées dans les mâchefers tchèques. L'hydrocalumite, caractéristique des MIDND tchèques, est observée dans les mâchefers par Basuyeno & Schmal (2010), Saffarzadeh et al. (2011) et Inkaew et al. (2016). Elle est décrite comme une phase instable typique des MIDND frais. L'effenbergerite est très peu documentée dans la littérature, et n'est pas à ce jour, décrite comme une phase traditionnelle des MIDND. Elle a une structure analogue à la gillespité ( $\text{BaFe}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ) et à la cuprorivaite ( $\text{CaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ) dont la présence dans les MIDND n'est également pas documentée (Giester et al, 1994). En outre, la composition chimique de l'effenbergerite, phase silicatée, est en accord avec la composition des MIDND.

L'Anorthoclase ( $(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ) est uniquement observée dans les mâchefers ayant subi un traitement de séparation en voie humide à l'ICPF. Cette phase est également retrouvée par Saikia et al. (2008) dans la fraction fine des MIDND extraits et traités en voie humide.

### II.2.2. Phases minéralogiques des matières premières conventionnelles

La Figure 3-5 présente les diffractogrammes des rayons X du ciment CEM I et du sable normalisé CEN 196-1 utilisés dans cette étude. Sans surprise, le sable normalisé est exclusivement composé de quartz tandis que le ciment est un mélange d'alite, de bélite et de gypse. Ces résultats sont typiques des matériaux étudiés.

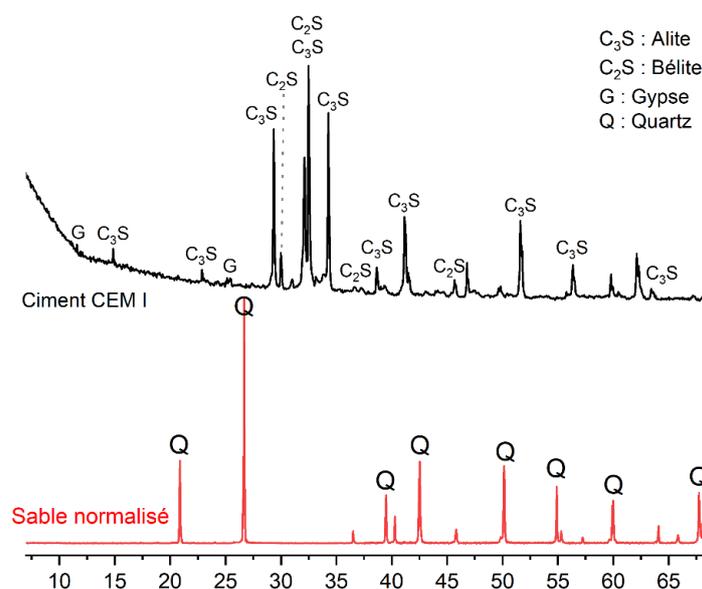


Figure 3-5 : Diffractogrammes des rayons X du ciment CEM I et du sable normalisé CEN 196-1

### II.3. Quantification des métaux réducteurs

La quantification des métaux réducteurs est primordiale pour évaluer la quantité de MIDND à incorporer dans les matériaux cimentaires afin d'obtenir l'aération et la légèreté souhaitées. La Figure 3-6 présente les résultats de cette quantification, ainsi que la cinétique de réaction à 60 °C. Cette dernière est appréciée à travers le temps permettant de générer 95 % du volume de gaz produit au cours de la réaction, noté  $t_{0,95}$ . Les résultats complets de cette quantification sont présentés en Annexe 3- 5.

#### II.3.1. Quantification et variabilité de la teneur en aluminium métallique en fonction de l'origine et de la fraction granulométrique des mâchefers

Le taux d'aluminium métallique dans les mâchefers tchèques 0 – 2 est de 1,55 %, alors qu'il est évalué à 1,84 % dans l'échantillon Be 0 – 2. Cette différence n'est toutefois pas significative du fait des grandes incertitudes pesant sur la quantification de l'aluminium ( $\pm 0,33\%$  et  $0,54\%$  respectivement pour Cz 0 – 2 et Be 0 – 2) et ce, malgré la réalisation de 3 réplicats au minimum par échantillon.

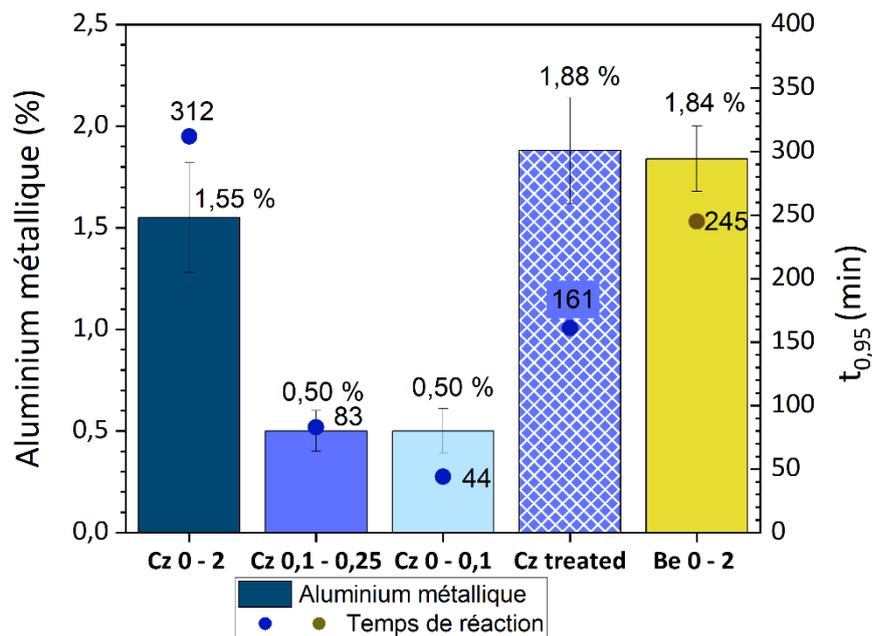


Figure 3-6 : Quantification de l'aluminium métallique et des métaux réducteurs dans les MIDND. Étude du temps de réaction. Les sous-fractions granulométriques Cz 0,1 – 0,25 et Cz 0 – 0,1 sont obtenues par tamisage de Cz 0 – 2.

Ces teneurs sont en accord avec les valeurs publiées dans la littérature qui sont, elles aussi, affectées d'une incertitude importante (Hu et Rem, 2009 ; Saffarzadeh et al., 2016). L'origine des mâchefers ne semble pas non plus avoir d'incidence sur le temps de réaction  $t_{0,95}$ , compte

tenu des incertitudes sur les mesures. En effet, les valeurs moyennes obtenues pour les échantillons Cz 0 – 2 et Be 0 – 2 sont respectivement  $312 \pm 88$  min et  $245 \pm 77$  min.

La quantité d'aluminium métallique et le temps de réaction diminuent drastiquement avec la diminution de la taille des particules. Ainsi, les deux sous-fractions Cz 0 – 0,1 et Cz 0,1 – 0,25 contiennent seulement 0,50 % d'aluminium métallique ( $\pm 0,23$  % pour Cz 0 – 0,1 et  $\pm 0,08$  % pour Cz 0,1 – 0,25). En parallèle, le temps de réaction de Cz 0,1 – 0,25 n'est que de 83 min et celui de Cz 0 – 0,1 de 44 min.

La diminution des temps de réaction est directement liée à la diminution de la taille des particules. Cette dernière entraîne un accroissement de la surface d'échange favorable à une réactivité accrue. En effet, pour une particule sphérique de rayon R (la sphère représentant la forme géométrique pour laquelle le rapport surface/volume est le plus faible), le volume est donné par  $V = 4\pi R^3/3$  et la surface par  $S = 4\pi R^2$ . Le rapport S/V est donc égale à  $3/R$  et augmente quand R diminue. Ainsi, la surface par unité de volume est plus grande quand la taille de la particule sphérique diminue.

La diminution de la quantité d'aluminium métallique avec la taille des particules peut, elle aussi, être justifiée par la réactivité importante de ces sous-fractions granulométriques.

L'aluminium est un métal très réducteur, qui à priori s'oxyde donc facilement. Toutefois, lorsque l'oxydation conduit à la formation d'une couche d'alumine ( $Al_2O_3$ ) en surface, celle-ci joue le rôle d'une barrière protectrice empêchant l'oxydation ultérieure. Ce phénomène est appelé passivation de l'aluminium. Il se produit spontanément à l'air, ou en milieu aqueux de pH compris approximativement entre 4 et 9. Cependant, lorsqu'un grain d'aluminium passivé est plongé dans un milieu très basique (solution de soude lors de la quantification de Al ou liquide interstitiel dans un MIDND ou une matrice cimentaire), cette couche d'alumine se dissout sous forme d'ions aluminate  $AlO_2^-$  ou de complexe hydroxo ( $Al(OH)_4^-$ ), ce qui rend à nouveau la surface de la particule réactive. Comme la couche de passivation mesure quelques nanomètres, elle peut représenter une proportion non négligeable des particules les plus petites (Campbell et al., 1999). Cela explique alors la faible teneur en aluminium métallique des sous-fractions les plus fines. La diminution de la teneur en aluminium métallique avec la réduction de la taille des particules de MIDND est également mentionnée dans la littérature, notamment par Del Valle-Zermeno et al. 2017 mais est contestée par Muchová (2004) et Biganzoli et al. (2013).

### II.3.2. Amélioration de la réactivité des mâchefers riches en aluminium

Dans la partie précédente, la diminution du temps de réaction des mâchefers a été associée à la diminution de la taille des particules. De fait, un broyage des mâchefers Cz 0 – 2 et Be 0 – 2, fractions les plus concentrées en aluminium, est réalisé dans le but d'augmenter leur réactivité c'est-à-dire de diminuer leur temps de réaction.

La Figure 3-7 présentent l'impact du broyage sur la réactivité de l'aluminium métallique

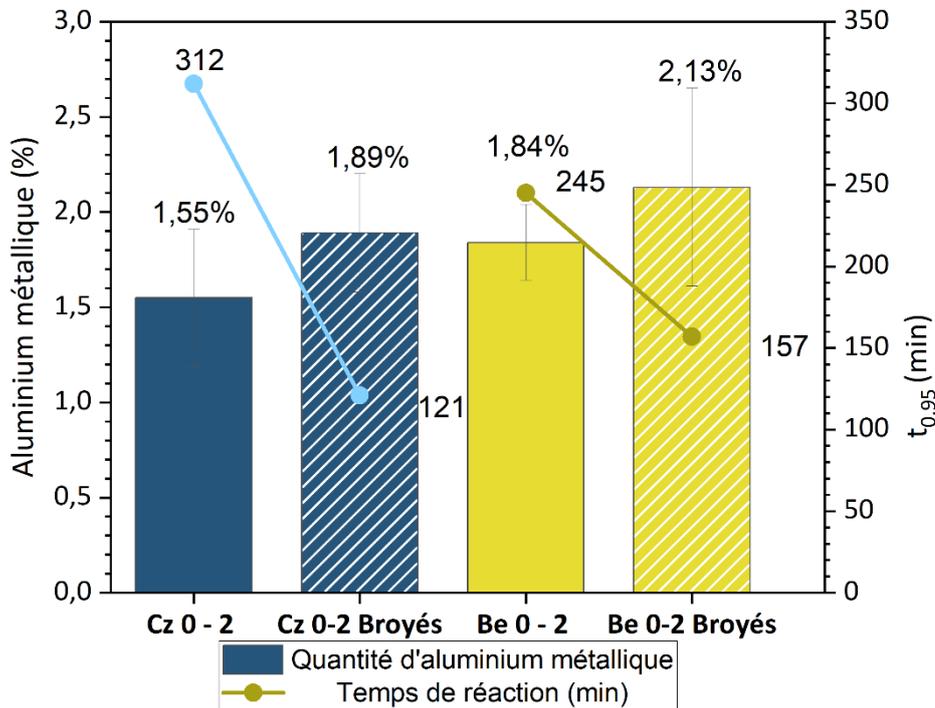


Figure 3-7 : Influence du broyage sur la réactivité de l'aluminium métallique

Quelle que soit l'origine des mâchefers, la réduction de la taille des particules par broyage entraîne une diminution du temps de réaction. Ainsi, le temps de réaction de Cz 0 – 2 est divisé par deux et passe de 312 min soit plus de 5 heures, à 121 min, ce qui correspond à environ 2 heures. De la même façon, le temps de réaction de Be 0 – 2, initialement de 245 min, est réduit à 157 min.

En parallèle, bien que les incertitudes ne permettent pas de confirmer de manière certaine cette tendance, la quantité d'aluminium moyenne réagissant lors des essais de quantification est plus importante lorsque les MIDND ont été broyés, quelle que soit l'origine des mâchefers et passe de 1,55 % à 1,89 % pour les mâchefers tchèques respectivement non-broyés et broyés, et 1,84 % et 2,13 % pour les mâchefers belges dans le même ordre. Ainsi, le broyage, en déchiétant les particules d'aluminium passivées faciliterait l'accès au métal réactif. Par ailleurs, [Saffarzadeh et al. \(2016\)](#) rapportent qu'une partie de l'aluminium métallique pourrait être incluse au sein de matrices siliceuses peu réactives. Le broyage permettrait de libérer ces inclusions d'aluminium de leur gangue siliceuse.

### III. Caractérisation environnementale

#### III.1. Appréciation générale

La Figure 3-8 présente les résultats des tests de lixiviation réalisés sur les mâchefers, conformément à la norme NF EN 12457-2. Les résultats, exprimés en  $\text{mg.kg}^{-1}\text{MS}$  de mâchefers, sont comparés aux seuils définis par l'Arrêté du 18 novembre 2011. Les concentrations en métaux lourds dans les lixiviats de tous les échantillons, hormis Cz 0 – 0,1, sont inférieures aux seuils définis par l'Arrêté pour une valorisation de type 1. Ils sont donc légalement valorisables.

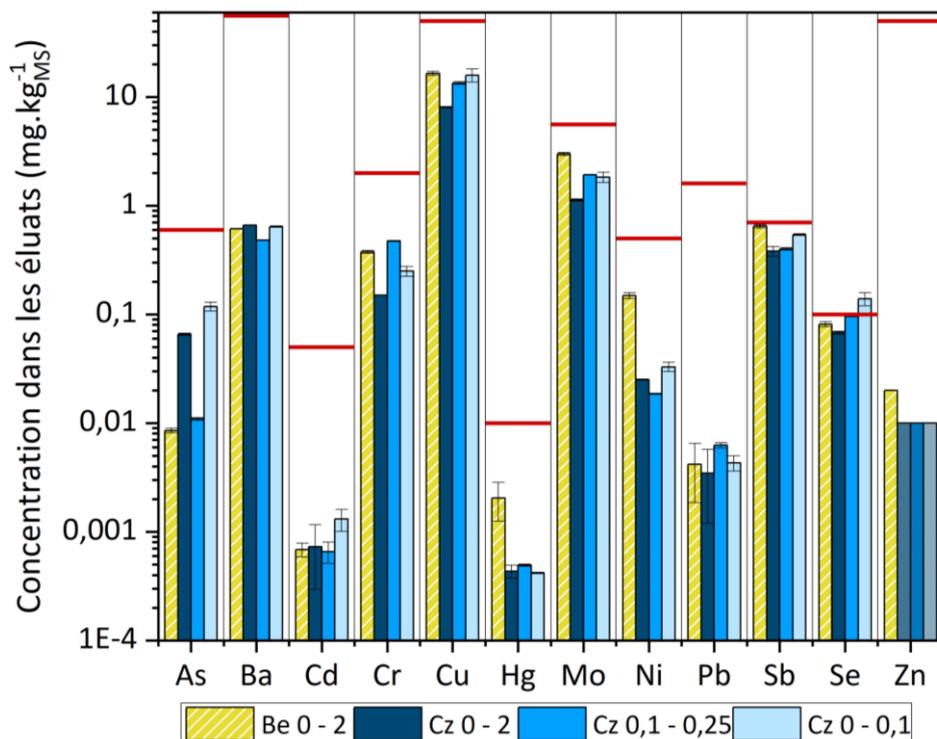


Figure 3-8 : Lixiviation des mâchefers conformément à la norme NF EN 12457-2 et comparaison aux seuils de l'Arrêté du 18 novembre 2011

Les concentrations en Fe et Ti dans les éluats sont inférieures aux limites de détection de ces éléments, à savoir  $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ . La concentration en Zn est inférieure à la limite de détection ( $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) sauf pour l'échantillon Be 0 – 2 pour lequel la concentration dans le lixiviat est légèrement supérieure à la limite de détection de  $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ , ce qui est toutefois bien inférieur au seuil de l'Arrêté ( $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ ).

Malgré quelques exceptions, les concentrations en un élément donné sont du même ordre de grandeur pour tous les échantillons quelle que soit la sous-fraction granulométrique étudiée ou l'origine des MIDND.

### III.2. Lixiviation des éléments majeurs

Le Tableau 3-7 présente les concentrations dans les éluâts, des éléments majeurs des MIDND. Ce tableau regroupe également les pH et les conductivités des éluâts. Enfin, des données issues de la littérature sont également reportées dans ce tableau. Soulignons toutefois que les données recueillies dans des publications ne concernent pas uniquement la fraction fine (<2 mm) des mâchefers, car celles-ci sont rares dans la littérature. Les domaines de variation présentés dans le Tableau 3-7 permet tout de même de vérifier l'ordre de grandeur des résultats obtenus.

Tableau 3-7 : Concentrations dans les éluâts, des éléments majeurs contenus dans les MIDND, pH et conductivité. Données issues de [Gonzalez 2014](#), [Huber et al., 2020](#)

Élément	Unité	Littérature	Be 0 – 2	Cz 0 – 2	Cz 0,1–0,25	Cz 0 – 0,1
<b>Al</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	1-960	696 ± 50	165 ± 22	710 ± 31	313 ± 22
<b>Ca</b>		8704	2403 ± 25	3200 ± 27	3267 ± 85	5680 ± 600
<b>Fe</b>		0,4	< 0,01 mg.kg <sup>-1</sup>			
<b>K</b>		162 – 470	1277 ± 67	1430 ± 10	1593 ± 50	2723 ± 220
<b>Mg</b>		0,96	1,08 ± 0,03	10,02 ± 0,78	0,56 ± 0,01	5,30 ± 0,49
<b>Na</b>		83 – 794	5743 ± 280	3757 ± 25	4267 ± 131	6992 ± 591
<b>Si</b>		5,3	5,85 ± 0,08	3,68 ± 0,12	3,75 ± 0,03	5,94 ± 0,43
<b>pH</b>	–	12,8 – 11,8	10,85 ± 0,01	10,31 ± 0,05	10,97 ± 0,05	10,49 ± 0,57
<b>Conductivité</b>	mS.cm <sup>-1</sup>		3,83 ± 0,08	3,96 ± 0,35	4,16 ± 0,36	6,9 ± 0,57

Les concentrations en aluminium observées dans les éluats sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Pour les autres éléments, les concentrations mesurées ne correspondent pas aux plages de variation de la littérature mais les ordres de grandeurs observés sont globalement similaires.

### III.3. Impact de la sous-fraction granulométrique étudiée sur le relargage des éléments mineurs et traces

L'échantillon Cz 0 – 0,1 présente une concentration en sélénium dans l'éluât trop élevée pour être valorisable (0,139 ± 0,019 mg.kg<sup>-1</sup> pour l'échantillon avec un seuil défini à 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>). Sa teneur dans les MIDND n'ayant pas été mesurée au cours de l'analyse élémentaire en contenu total, il est difficile de faire des hypothèses sur les raisons de ce relargage accru. D'après les résultats de [Huber et al. \(2020\)](#), il semblerait que la teneur en Se augmente dans les fractions

les plus fines mais ces auteurs ne notent aucune différence significative entre les sous-fractions de particules de moins de 2 mm.

Les concentrations en cuivre, en arsenic et en antimoine dans les éluats, varient en fonction de la sous-fraction étudiée. Ces éléments sont davantage élués des fractions les plus fines. Pour ces éléments, une comparaison avec le contenu total a été réalisée et est présentée Tableau 3-8. La suite de cette partie traite principalement des mécanismes expliquant les différences de relargage entre les différentes sous-fractions granulométriques. Bien que les termes de « relargage accru » ou « relargage plus important » soient employés, il est important de garder à l'esprit que les relargages des éléments exposés ci-dessous sont de manière générale relativement faibles. Le molybdène est le seul élément qui semble très mobile avec un taux de relargage allant jusqu'à 18 % (voir Tableau 3-8).

Le relargage du cuivre augmente graduellement avec la diminution de la taille des particules, et passe de 0,47 % du contenu total de Cz 0 – 2 à 1,75 % pour Cz 0 – 0,1. Cela se traduit par une concentration plus importante dans les éluats des fractions fines malgré une teneur intrinsèque plus faible que dans Cz 0 – 2. Cette différence de relargage peut être expliquée par la plus grande teneur en matière organique des fractions Cz 0 – 0,1 et Cz 0,1 – 0,25 relativement à Cz 0 – 2. Des études précédentes ont en effet démontré que la présence de carbone organique dissous augmentait significativement la lixiviation du cuivre (Meima et al. 1999 ; Arickx et al., 2007). De plus, la petite taille des particules constituant ces sous-fractions induit une grande surface de contact, ce qui favorise le relargage des polluants en général, et du cuivre en particulier.

Tableau 3-8 Concentrations de quelques ETM et pourcentage des contenus élémentaires relargués dans les lixiviats des tests NF EN 12457-2

Élément	Be 0 – 2			Cz 0 – 2			Cz 0,1 – 0,25			Cz 0 – 0,1		
	Lixi (mg.kg <sup>-1</sup> <sub>MS</sub> )	CT	Relarg %	Lixi (mg.kg <sup>-1</sup> <sub>MS</sub> )	CT	Relarg %	Lixi (mg.kg <sup>-1</sup> <sub>MS</sub> )	CT	Relarg %	Lixi (mg.kg <sup>-1</sup> <sub>MS</sub> )	CT	Relarg %
As	0,01	11,7	0,07	0,07	10,48	0,62	0,01	12,2	0,09	0,12	16,1	0,73
Cu	16,5	9242	0,18	11,5	2442	0,47	15	1766	0,85	22,2	1271	1,75
Mo	2,99	16,5	18,1	1,13	9,37	12,1	1,92	10,4	18,5	1,83	11,2	16,3
Ni	0,16	291	0,05	0,05	154	0,03	0,05	123	0,04	0,06	106	0,06
Sb	0,64	94,3	0,68	0,38	75,6	0,5	0,4	82,3	0,49	0,54	111,8	0,48

L'arsenic, quant à lui, semble plus mobile dans les fractions des mâchefers tchèques Cz 0 – 2 et Cz 0 – 0,1 que dans la fraction Cz 0,1 – 0,25 puisque les pourcentages relargués sont respectivement de 0,62 % et 0,73 % contre 0,09 % pour la fraction Cz 0,1 – 0,25. En parallèle, la teneur en arsenic augmente avec la diminution de la taille des particules. Peu d'études se sont intéressées à la spéciation de l'arsenic dans les mâchefers. Les travaux de

[Smedley et Kinniburgh \(2002\)](#) montrent toutefois que sa mobilité serait diminuée lorsqu'il est lié à des oxydes de fer. La faible teneur en fer de l'échantillon Cz 0 – 0,1 pourrait donc expliquer son relargage plus important.

Au contraire, l'augmentation de la teneur en antimoine dans les fractions les plus fines n'est pas associée à une augmentation du relargage. Le pourcentage relargué est de l'ordre de 0,50% pour toutes les différentes sous-fractions de MIDND. L'augmentation de la concentration en Sb dans les éluats des sous-fractions est à mettre en lien avec une teneur en antimoine plus importante dans ces fractions. En outre, la différence de relargage entre ces fractions peut être expliquée par l'interaction forte de cet élément avec l'ettringite ([Cornelis et al., 2006](#)). Quand la valeur de pH s'approche de 11,5, l'ettringite fixe une grande partie de l'antimoine. Lorsque la valeur de pH diminue et devient inférieure à 10,5, l'ettringite est dissoute petit à petit libérant ainsi l'antimoine qu'elle retient.

### III.4. Impact de l'origine des MIDND sur le relargage des éléments mineurs et traces

La lixiviation de l'arsenic, du mercure et du nickel semble impactée par l'origine des mâchefers. La concentration en arsenic est beaucoup plus faible dans les éluats de l'échantillon Be 0 – 2 que dans ceux de Cz 0 – 2. Cette différence n'est pas associée à une teneur intrinsèque différente et conduit à des taux de relargage bien plus faible pour l'échantillon belge (0,07 % contre 0,62 % pour le tchèque), ce qui est probablement lié à leur teneur en fer plus importante favorisant la formation de complexe d'hydroxo de fer (III) et de fer (II) ([Chatain, 2004](#)). En effet, l'arsenic est connu pour être stabilisé à la surface et au sein de ces complexes amorphes ([Bissen & Frimmel, 2003](#)).

A l'inverse, les concentrations en mercure et en nickel sont plus élevées dans les éluats des MIDND belges. La teneur intrinsèque en mercure des échantillons n'ayant pas pu être déterminée, seul le pourcentage de nickel relargué a pu être calculé et présenté dans le [Tableau 3-8](#). La teneur en Ni des mâchefers belges est 2 fois supérieure à celle des mâchefers tchèques, ce qui explique une concentration dans les éluats belges plus élevée malgré un taux de relargage comparable.

### III.5. Lixiviation du sable et du ciment

Comme attendu du fait de sa composition chimique, la concentration en Ca dans les éluats de ciment ( $11\,100 \pm 265 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) est bien supérieure à celles des MIDND (entre  $2403 \pm 25$  et  $5680 \pm 600 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) et du sable ( $23 \pm 12 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Le fer et le baryum sont davantage lixiviés par le sable (respectivement  $0,43 \pm 0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $0,014 \pm 0,004 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) et le ciment (respectivement  $0,35 \pm 0,06 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $8,3 \pm 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) que par les MIDND. En effet, la lixiviation du fer dans les MIDND serait dirigée par la solubilité des hydroxydes de fer, peu solubles à pH 10 ([Dijkstra et al., 2008](#)). La concentration en mercure et en magnésium est du

même ordre de grandeur dans les éluats respectifs du sable et des mâchefers, tandis que la concentration du chrome est comparable dans les éluats de MIDND et de ciment. Les autres éléments sont davantage lixiviés dans les mâchefers que dans le ciment et le sable, ce qui est un résultat attendu.

## Conclusions

Ce chapitre a permis d'explorer les propriétés physiques, chimiques et environnementales des mâchefers, et de les comparer à celles des matières premières conventionnelles. Les résultats ont permis de vérifier si l'utilisation de MIDND en tant qu'agent porogène était envisageable au regard de leurs propriétés environnementales et techniques. Cette conclusion revient dans un premier temps sur les caractéristiques environnementales des MIDND, puis répertorie les propriétés techniques permettant de les considérer comme des matières premières secondaires pour la production de matériaux cimentaires aérés.

En l'absence de réglementation spécifique encadrant la valorisation des MIDND dans des matériaux cimentaires, le caractère valorisable des MIDND de cette étude a été évalué à l'aide de l'[Arrêté du 18 novembre 2011](#) relatif à leur utilisation en techniques routières. La mise en œuvre d'essais de lixiviation a montré qu'à l'exception de Cz 0 – 0,1, toutes les fractions fines de mâchefers étudiées sont valorisables au sens de cet arrêté, du point de vue de leur potentiel polluant. En ce qui concerne la fraction Cz 0 – 0,1, seule la teneur en Se est supérieure au seuil de l'arrêté. Le relargage des éléments suivis est relativement faible (inférieur à 2 % pour tous les éléments et tous les échantillons), excepté pour le molybdène qui a des taux de relargage pouvant atteindre 18 % (sans que cela soit un frein au caractère valorisable des MIDND). Enfin, des concentrations notables en fer et en baryum ont été mesurées dans les éluats du ciment et du sable.

Dans le but d'étudier la faisabilité d'incorporer des MIDND en tant qu'agent porogène pour la production de matériaux cimentaires aérés, la quantité d'aluminium réactif contenu dans ces mâchefers ainsi que sa réactivité ont été évaluées. L'aluminium métallique est concentré dans les fractions les plus grossières, ainsi les échantillons Cz 0 – 2 et Be 0 – 2 sont les plus riches et contiennent respectivement  $1,55 \pm 0,33$  % et  $1,84 \pm 0,54$  % d'aluminium métallique. L'ajout d'une étape de broyage augmente la réactivité des MIDND, ce qui pourrait favoriser l'aération des matériaux cimentaires dans lesquels ils sont incorporés. Toutefois, la teneur en aluminium des MIDND, même broyés, est faible. De fait, des quantités de mâchefers importantes devront être introduites dans les formulations pour atteindre une teneur en aluminium métallique comparable à celle de référence. Par exemple, pour que le pourcentage d'aluminium métallique introduit représente 0,5 % de la masse de ciment, il faudrait ajouter une quantité de fraction la plus concentrée des MIDND équivalente à 50 % de la masse de ciment.

La distribution granulométrique et la teneur en quartz des mâchefers Be 0 – 2 et Cz 0 – 2, pourrait permettre de substituer une partie du sable lors de l'incorporation d'une quantité de

MIDND importante. L'utilisation des mâchefers en addition du ciment peut également être envisagée, notamment pour les fractions granulométriques les plus fines (Cz 0 – 0,1 et Cz 0,1 – 0,25). Leur faible taille de particules, couplée à leur réactivité, comparable à celle des laitiers de haut-fourneau, permettent d'espérer une bonne réactivité de la part de ces sous-fractions. Il sera toutefois nécessaire de porter une attention particulière au bon déroulement de l'hydratation, car la matière organique et les métaux lourds contenus dans les MIDND peuvent freiner ce processus de prise.

En outre, la production de matériaux cimentaires légers est facilitée par l'utilisation de matières premières peu denses. L'étude des masses volumiques réelles et apparentes confirme que l'utilisation des mâchefers, légèrement moins denses que les matières premières conventionnelles, pourrait permettre une réduction de la masse volumique du produit final.

En résumé, les propriétés environnementales des MIDND permettent d'envisager leur utilisation dans des matériaux de construction sans impact négatif pour l'environnement. Les teneurs en aluminium métallique des mâchefers sont faibles, mais leur incorporation en quantité importante pourrait rendre possible l'obtention de matériaux aérés. La distribution granulométrique des fractions Cz 0 – 2 et Be 0 – 2 paraît propice à une substitution partielle du sable, tandis que la composition élémentaire des fractions les plus fines permet d'envisager leur utilisation comme addition cimentaire.





# Chapitre 4 : Etude préliminaire : Formulation et caractérisation de pâtes de ciment et mortiers aérés incorporant des fines de MIDND

## Introduction

Le chapitre précédent a confirmé que les MIDND de cette étude répondent aux critères de [l'arrêté du 18 novembre 2011](#), et sont donc valorisables. Leur teneur en aluminium métallique, bien que relativement faible, permet d'espérer une bonne aération des matériaux cimentaires pour une quantité de MIDND incorporée suffisante. En outre, la distribution granulométrique des échantillons Cz 0 – 2 et Be 0 – 2 est proche de celle du sable, et pourrait permettre de les utiliser comme substituts. La composition chimique et la finesse des sous-fractions S (0 – 0,1 mm) et M (0,1 – 0,25 mm) indiquent une utilisation potentielle en additions cimentaires.

La préparation et l'étude des bétons nécessitent des quantités de matières et des durées d'expérimentations importantes. Or, de nombreux paramètres, présentés dans le Chapitre 1, sont connus pour influencer les propriétés des matériaux cimentaires. La quantité d'eau, et la nature des constituants entrant dans les formulations sont, par exemple, deux d'entre eux. Au cours de cette thèse, le choix a été fait d'étudier l'impact et l'optimisation de ces paramètres sur des matériaux cimentaires plus rapidement et facilement mis en œuvre. Ce chapitre porte ainsi, sur la caractérisation des pâtes de ciment et des mortiers réalisés dans le cadre d'une étude préliminaire à la production de bétons légers produits à l'aide de la fraction fine des MIDND.

La première partie de ce chapitre présente les résultats d'un plan d'expériences à l'échelle des pâtes de ciment. Celle-ci a vocation à définir les paramètres ayant le plus d'impact sur les propriétés d'intérêts des formulations, à savoir la masse volumique et la résistance à la compression. Cette étude permet d'identifier les valeurs des paramètres menant aux propriétés les plus intéressantes.

La seconde partie développe à la caractérisation de mortiers produits à la suite de l'étude sur pâte de ciment. A cette échelle, les paramètres précédemment jugés intéressants sont optimisés. Premièrement, l'impact de ces paramètres sur les propriétés d'usage des mortiers à l'état frais et à l'état durci est présenté. Dans la partie suivante, une étude de la minéralogie et de la porosité des formulations est utilisée afin d'expliquer les variations de propriétés d'usage précédemment observées. L'analyse environnementale effectuée via des essais de lixiviation clôture ce chapitre, et permet de vérifier que l'incorporation de MIDND dans des matériaux cimentaires répond aux normes environnementales imposées par le [Soil Quality Decree](#).

## I. Pâte de ciment

Les pâtes de ciment sont les matériaux cimentaires les plus simples. Elles sont uniquement composées d'eau et de ciment. Dans cette étude, des MIDND sont également introduits afin d'étudier leur impact au sein d'une matrice cimentaire peu complexe. Une étude à cette échelle permet d'obtenir un grand nombre de données en limitant les quantités de matières premières utilisées.

A cette échelle, l'influence de quatre paramètres est évaluée :

- La teneur en eau, symbolisée par le rapport eau/solide (E/S), varie entre 0,40 et 0,85.
- La sous-fraction granulométrique des MIDND introduits, (0 – 2 mm ; 0,063 – 0,106 mm ; 0,106 – 0,250 mm et 0,5 – 2 mm)
- La quantité de MIDND introduits, mesurée par rapport à la quantité de ciment et variant entre 20 % et 150 %.
- Le broyage ou non des MIDND.

Au cours de cette étude, 16 formulations sont réalisées. Elles ont été choisies à l'aide d'un plan d'expériences, présentés dans le Chapitre 2 section III.1.1.2, ce qui assure la mise en œuvre de formulations faisant intervenir de manière équitable et représentative les niveaux de variations des paramètres. La liste complète de ces formulations est visible dans le Chapitre 2 (voir Tableau 2-5), elle est aussi disponible dans le Tableau 4-1 qui fait le bilan de cette partie.

Dans un premier temps, l'influence des quatre paramètres sur la consistance et le gonflement est étudiée. La suite de cette partie porte sur l'évolution de la masse volumique et de la résistance en compression des formulations en fonction des paramètres de formulations utilisés.

### I.1. Consistance des formulations et gonflement

La mise en œuvre des formulations est évaluée de manière qualitative à partir de la consistance du mélange. Elle est mesurée dans le but d'évaluer la faisabilité de la mise en œuvre à plus grande échelle. Par ailleurs, le gonflement des pâtes est étudié tout au long du durcissement du matériau. Le piégeage des bulles de gaz étant très dépendant de la viscosité de la pâte, et donc de sa consistance, ces deux paramètres sont présentés conjointement dans la suite de cette partie. L'objectif est d'obtenir des pâtes homogènes, facile à mélanger mais pas assez liquide pour être versées. En parallèle, le gonflement maximum est souhaité.

### 1.1.1. Influence de la quantité d'eau

Les observations ont montré que les formulations mises en œuvre à un rapport eau/solide (**E/S**) de **0,40** sont très pâteuses et difficilement manipulables. Un léger gonflement est observé à ce rapport E/S pour la formulation contenant 150 % de MIDND (0,40-L-150B). La nomenclature de ces formulations est expliquée dans la Figure 2-10 du Chapitre 2. Le volume de pâte de deux mélanges (0,40-tot20NB et 0,4-M100B) ne varie pas tandis que la pâte 0,40-S-50NB présente un léger retrait. Des exemples visuels de la variation du volume de pâte sont présentés Figure 4- 1. La faible quantité d'eau introduite dans les mélanges pourrait limiter la part d'eau disponible pour oxyder l'aluminium. En outre, la viscosité importante de la pâte rend plus difficile le développement des porosités. De fait, une quantité MIDND très importante (150 %) est nécessaire pour qu'un léger gonflement soit observé.

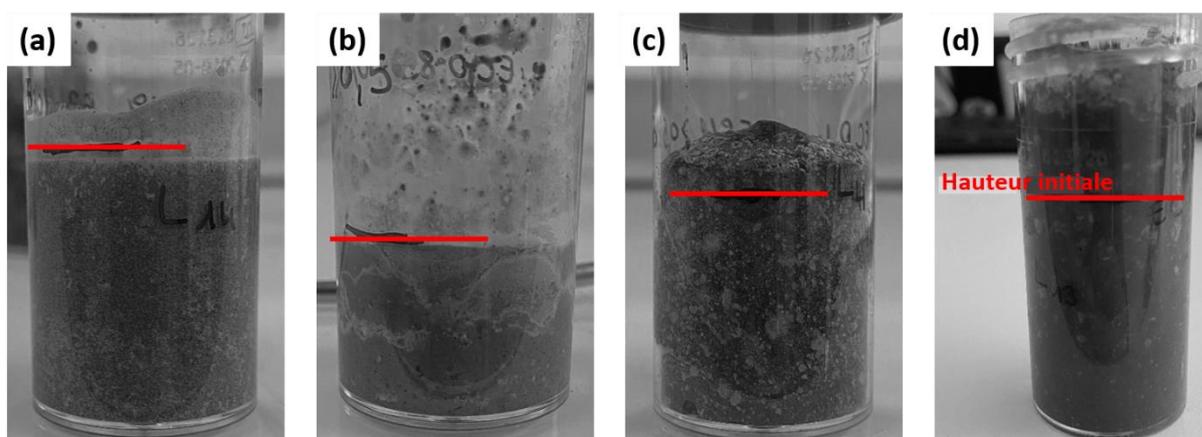


Figure 4- 1 : Exemple des différents retraits et gonflements observés sur les échantillons de pâtes de ciment. La hauteur initiale de la pâte fraîche est représentée sur tous les échantillons par une barre horizontale rouge. (a) retrait sur l'échantillon 0,85-S-100B(b) pas de variation de hauteur échantillon 0,40-M-100B; (c) léger gonflement de l'échantillon 0,40-L-150B; (d) gonflement important de l'échantillon 0,85-tot-150B

Lorsqu'un rapport **E/S = 0,55** est utilisé, la pâte est plus malléable et il est facile d'obtenir un mélange homogène. Celle-ci n'est toujours pas « versable » mais il est facile de la remuer à l'aide d'une spatule. Des disparités notables entre les formulations contenant des sous-fractions de MIDND différentes sont toutefois observées à ce rapport E/S. Dans la formulation contenant la sous-fraction L des MIDND (0,5 – 2 mm), après quelques dizaines de minutes, le mélange décante et de l'eau apparaît en surface (l'exemple d'un tel ressuage est donné Figure 4- 2). Ce n'est pas le cas dans les formulations contenant les sous-fractions granulométriques les plus fines S (0 – 0,1 mm) et M (0,1 – 0,25 mm) et la fraction fine totale (0 – 2 mm), pour lesquelles, la consistance de la pâte a été jugée satisfaisante. Un léger gonflement est par ailleurs, observé dans ces formulations (voir Tableau 4-1). Le mélange le plus liquide (0,55-L-100-NB), ne présente quant à lui, aucun gonflement.

Les échantillons réalisés avec un rapport **E/S = 0,70** ont tous une consistance liquide qui permet de les verser. Peu de différences sont observées entre les échantillons. Par contre, la

fraction solide a tendance à sédimenter rapidement (dès l'arrêt du mélange). Il est donc difficile d'obtenir une pâte homogène. De plus, de l'eau de ressuage apparait environ 10 min après le gâchage. La Figure 4- 2 montre un exemple de ressuage observé 20 min après l'ajout de l'eau. Trois des quatre formulations réalisées à ce rapport E/S présentent un retrait par rapport à la hauteur de pâte initiale. Celui-ci peut être mis sur le compte de l'évaporation de l'eau de ressuage, diminuant alors le volume de pâte. Il semble par ailleurs qu'une pâte très liquide ne permette pas le piégeage des bulles produites au cours de l'oxydation de l'aluminium et limite donc l'aération du matériau final.

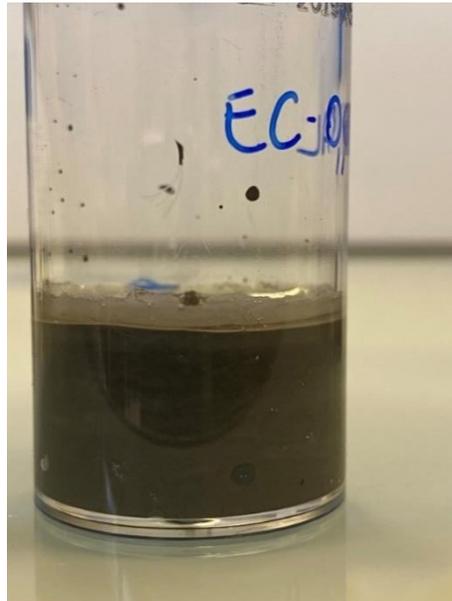


Figure 4- 2 : Exemple de ressuage observé 20 min après le gâchage sur la formulation 0,70-L50NB (réalisée avec un E/S=0,70, en incorporant la sous-fraction L à hauteur de 50 % de la masse de ciment)

Toutes les formulations réalisées avec un ratio **E/S = 0,85** ont été jugées trop liquides. Un ressuage important et immédiat a été observé pour tous les échantillons. Des gonflements importants ont été observés pour une formulation (0,85-tot-150B) tandis qu'un retrait est présent pour les trois autres (0,85-S-100NB ; 0,85-M-50NB et 0,85-L-20NB).

### 1.1.2. Sous-fractions granulométriques des MIDND

Les sous-fractions granulométriques des MIDND employées semblent être de seconde importance vis à vis de la consistance. Les observations réalisées à des rapports E/S = 0,40 et 0,55 suggèrent toutefois que l'utilisation des sous-fractions les plus fines (S 0 – 0,1 mm et M 0,1 – 0,25 mm) mène à la formation de mélanges pâteux, moins liquides que ceux réalisés avec les sous-fractions L et totale. Cette différence de consistance peut être mise sur le compte de l'adsorption d'eau importante par les particules les plus fines, liée à leur grande surface spécifique (Huynh & Ngo, 2022).

Il n'est pas possible, sur la base des 16 formulations réalisées, de mettre clairement en évidence un lien entre la sous fraction granulométrique mise en œuvre et l'aptitude au gonflement de la formulation.

### I.1.3. Quantité de MIDND

Il est important de noter que la quantité de mâchefers incorporés a une influence directe sur la masse d'eau ajoutée dans le mélange. La proportion d'eau, calculée à partir du rapport eau/solide, dépend en effet de la masse de solide, elle-même résultant de la somme de la masse de ciment et des MIDND. Ainsi, l'incorporation d'une masse de mâchefers plus importante induit l'augmentation de la quantité d'eau introduite dans ce mélange. Cette augmentation du volume d'eau est accompagnée d'une fluidification de la pâte, quel que soit le rapport E/S utilisé.

Néanmoins, à **faible rapport E/S** ( $E/S = 0,40$  par exemple), cette fluidification permet d'obtenir une consistance satisfaisante, c'est-à-dire une pâte homogène et facilement remuable. Les formulations contenant peu de MIDND sont plus pâteuses que celles en contenant davantage, et donc moins propices au gonflement (voir Tableau 4-1).

Pour un **rapport E/S = 0,85, élevé**, une fluidification de la pâte n'est pas désirable. En effet, toutes les formulations présentant un  $E/S = 0,85$ , quelle que soit leur quantité de MIDND, sont trop liquides. L'augmentation de la teneur en MIDND accroît cependant cette fluidité. Ainsi, les formulations contenant peu de MIDND présentent une consistance légèrement plus proche de celle attendue.

A **petit et grand rapport E/S** toutefois, l'augmentation de la quantité de MIDND favorise le gonflement. En incorporant une masse de mâchefers plus importante, la teneur en aluminium métallique présente dans le mélange augmente. L'étude de [Song et al. \(2015\)](#) a montré que l'augmentation de la quantité d'aluminium métallique, sous forme de MIDND broyés ou d'agent porogène classique, augmentait dans tous les cas, le gonflement des bétons. Il semblerait que ce constat soit également valable à l'échelle des pâtes de ciment, et avec la fraction fine des MIDND (0 – 2 mm) comme agent porogène.

### I.1.4. Broyage des MIDND

Le broyage des MIDND ne semble pas influencer de manière significative la consistance des pâtes fraîches. Des différences de consistances entre les échantillons broyés et non broyés sont relevées pour des rapport  $E/S = 0,40$  et  $0,70$  (voir Tableau 4-1). Dans les deux cas, les formulations contenant des MIDND broyés montrent une consistance plus satisfaisante que les mélanges réalisés à partir de MIDND non broyés.

Cependant, ces différences de consistances peuvent également être mises sur le compte de la quantité de MIDND. Les formulations de  $E/S = 0,40$ , contiennent des MIDND broyés à

hauteur de 100 et 150 %. Or, nous avons vu dans la section précédente, que l'augmentation de la quantité d'eau, liée à l'augmentation de la quantité de MIDND, favorise la fluidité de la pâte, ce qui est bénéfique à faible E/S. A l'inverse à rapport E/S élevé, la fluidification n'est plus désirable, les formulations contenant moins de mâchefers démontrent donc une consistance plus intéressante. Les formulations à  $E/S = 0,70$  ayant une consistance satisfaisante sont réalisées à des teneurs de 20 et 50 % de MIDND broyés. Leur fluidité peut, elle aussi, être mise sur le compte d'une teneur en MIDND adéquate.

Le gonflement des pâtes est, quant à lui, fortement dépendant du broyage des MIDND. En effet, les cinq formulations pour lesquelles un gonflement est observé, sont toutes réalisées à l'aide de mâchefers broyés.

### I.1.5. Conclusions

La **consistance est donc majoritairement influencée par le rapport E/S**. Des quantités d'eau intermédiaires, correspondant à des rapport  $E/S = 0,55$  ou  $0,70$  permettent l'obtention d'une fluidité satisfaisante. La quantité de mâchefers joue également un rôle important dans la détermination de la consistance de la pâte, tandis que le broyage et la sous-fraction granulométrique sont de second plan.

Le gonflement est également impacté par la teneur en eau. Ainsi, un rapport  $E/S = 0,80$ , couplé à une forte teneur en MIDND, induit un gonflement important, tandis que de légers gonflements apparaissent pour des rapport  $E/S$  plus faibles ( $E/S = 0,40$  et  $0,55$ ). La **quantité de MIDND et le broyage sont toutefois les déterminants principaux du gonflement**.

## I.2. Etude de la masse volumique des pâtes de ciment

L'objectif de cette partie est d'identifier les facteurs qui ont le plus d'influence sur la masse volumique.

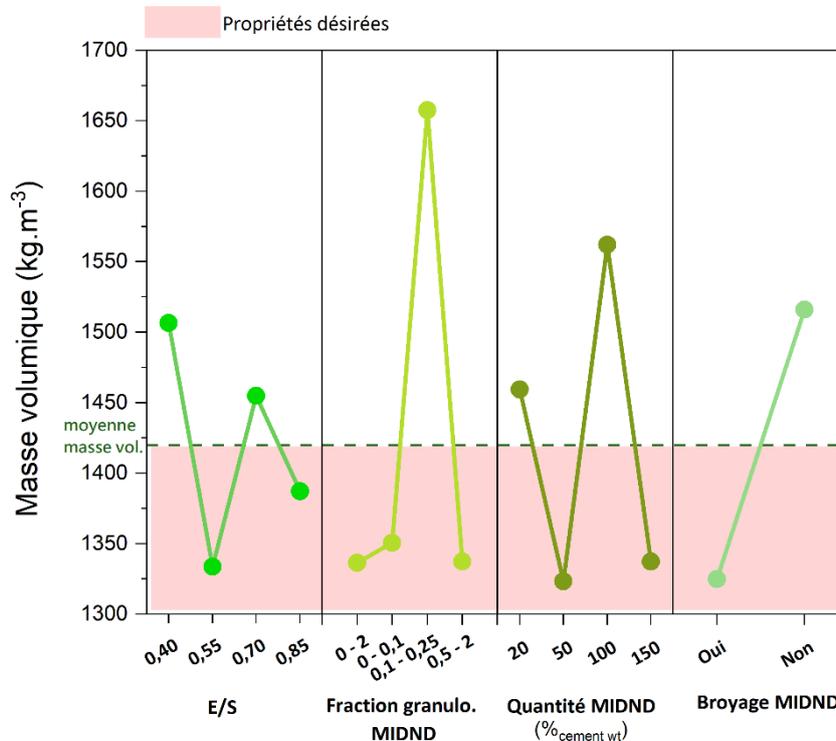


Figure 4- 3 : Diagramme des effets des paramètres étudiés sur la masse volumique des 16 formulations de pâtes de ciment contenant des MIDND

La Figure 4- 3 synthétise les effets des paramètres étudiés sur la masse volumique apparente, pour toutes les formulations de pâte de ciment. Conformément à la théorie des plans d'expérience, chaque point correspond à la valeur de masse volumique moyenne des quatre formulations faisant intervenir ce paramètre. Par exemple le point le plus à gauche de ce graphique, est une moyenne de la masse volumique des échantillons 0,40-tot-20NB, 0,40-S-50NB, 0,40-M-100B et 0,40-L-150B. Le choix des formulations via un plan d'expérience assure que les moyennes sont influencées le moins possible par la variation des autres paramètres. La comparaison des moyennes permet de comparer l'effet des différents niveaux d'un même paramètre.

La masse volumique moyenne des pâtes pures produites est de 1421 kg.m<sup>-3</sup>. Les niveaux des paramètres permettant d'obtenir une masse volumique inférieure à cette moyenne seront considérés comme intéressants pour la suite de l'étude.

Malgré l'absence de la tendance linéaire attendue, il est heureux de constater que pour ces deux paramètres liés, les valeurs évoluent selon des tendances similaires. Ainsi, il semblerait qu'un rapport E/S = 0,55 et une quantité de mâchefers de 50 ou 150 % par rapport au ciment

soient particulièrement intéressants pour obtenir une faible masse volumique. Ces variations non linéaires pourraient traduire la présence d'une consistance optimale, maximisant le développement et le piégeage du gaz, ce qui mènerait alors à une masse volumique minimale. Le rapport  $E/S = 0,55$ , favorisant le piégeage des bulles, favorise également l'obtention d'une consistance satisfaisante (à savoir une pâte homogène et facilement remuable à la spatule, sans pour autant être versable). Par ailleurs, les formulations présentant une consistance trop pâteuse pour la manipulation, comme celles ayant un rapport  $E/S = 0,40$ , ont une masse volumique moyenne élevée ce qui peut traduire un mauvais piégeage ou dégagement de gaz. Les formulations les plus liquides (avec des  $E/S = 0,70$  et  $0,85$ ) ont des masses volumiques intermédiaires sans qu'un lien clair entre leur consistance et leur masse volumique puisse être dégagé.

La sous-fraction granulométrique est le paramètre influençant le plus la masse volumique. Ainsi, l'utilisation de la sous-fraction M induit une densité moyenne d'environ  $1650 \text{ kg.m}^{-3}$  contre  $1330 \text{ kg.m}^{-3}$  pour la fraction fine-totale et la sous-fraction L et  $1350 \text{ kg.m}^{-3}$  pour la sous-fraction S. Il est difficile d'expliquer cette différence par les propriétés des mâchefers. En effet, la masse volumique des sous-fractions S et M, ainsi que leur contenu en éléments réducteurs sont relativement proches et laissent donc à penser que les matériaux cimentaires produits à l'aide de ces deux fractions auraient des comportements similaires.

Enfin, le **broyage** est bénéfique pour l'obtention de matériau avec de faibles masses volumiques. Il facilite probablement la réaction des éléments réducteurs.

### 1.3. Etude du comportement mécanique des pâtes de ciment

La Figure 4- 4 compile les résultats de résistance à la compression obtenus pour tous les échantillons. Elle est utilisée afin d'identifier les paramètres qui influencent le plus les résistances mécaniques, et particulièrement ceux qui les maximisent. De la même façon que pour la masse volumique, chaque point correspond à la moyenne de la résistance en compression des quatre formulations réalisées à partir du paramètre en question (8 formulations pour le broyage).

Contrairement à ce qui a été observé pour la masse volumique, des tendances se dégagent naturellement.

La résistance à la compression décroît lorsque le rapport  $E/S$  ou la quantité de MIDND introduite augmentent. Ainsi, les formulations les plus résistantes contiennent entre 20 et 50 % de mâchefers et sont réalisées avec un rapport  $E/S$  de 0,4. Les formulations réalisées avec un  $E/S$  de 0,55 et 0,7 ont des résistances très proches et comparables à la résistance moyenne de 4943 N. L'augmentation de la quantité de mâchefers induit une diminution de la

proportion globale de ciment en augmentant le volume de pâte, ce qui peut ainsi réduire les résistances mécaniques (Sahin et al., 2003).

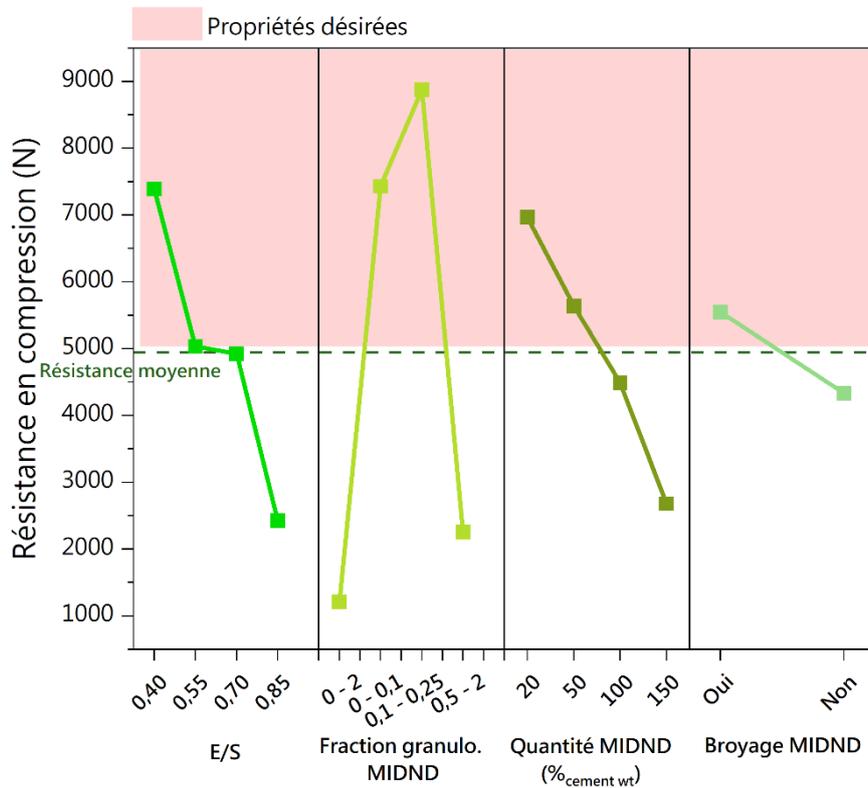


Figure 4- 4 : Diagramme des effets sur la résistance à la compression des 16 formulations de pâtes de ciment contenant des MIDND

L'utilisation des **sous-fractions** les plus fines S et M est également bénéfique pour obtenir des résistances à la compression élevées. La résistance importante à la compression démontrée par la sous-fraction M peut également être mise en lien avec la masse volumique (supérieure à la moyenne) des échantillons réalisés avec cette sous-fraction. En outre, les fractions S et M ont des indicateurs de réactivités, supérieurs aux fractions les plus grossières et comparables à ceux de laitiers de haut-fourneaux. Leur meilleure résistance en compression est donc à mettre sur le compte de cette réactivité accrue, favorisant le développement d'hydrates responsables des résistances mécaniques.

Enfin, le **broyage** des MIDND permet l'obtention de matériaux plus résistants. Le broyage, en réduisant la taille des particules, augmenterait leur réactivité et rendrait la distribution granulométrique plus homogène, ce qui éviterait l'apparition de points de fragilité dans le matériau.

## I.4. Bilan

Le Tableau 4-1 présente un bilan des propriétés obtenues dans l'étude des pâtes pures.

Tableau 4-1 : Bilan des propriétés des pâtes de ciments réalisées avec des MIDND dans le cadre du plan d'expérience

Echantillons	Consistance	Gonflement	Masse volumique	Résistance à la compression	Note globale
Unités	–	–	kg.m <sup>-3</sup>	MPa	
<b>0,40-tot -20NB</b>	Très pâteux	Non	1773,62	1,6	-
<b>0,40-S-50NB</b>	L'ajout d'eau serait nécessaire pour former une vraie pâte	Retrait	1179,14	22,9	++
<b>0,40-M-100B</b>	Pâteux	Non	1787,58	19,0	+
<b>0,4-L-150B</b>	Satisfaisant	Léger	1285,90	4,2	-
<b>0,55-tot-50B</b>	Satisfaisant	Léger	1190,43	3,0	+
<b>0,55-S-20B</b>	Satisfaisant	Léger	1112,74	17,5	++
<b>0,55-M-150NB</b>	Satisfaisant	Léger	1572,39	7,8	+
<b>0,55-L-100NB</b>	Très liquide	Non	1458,82	4,4	-
<b>0,7-tot-100NB</b>	Trop liquide ; sédimentation	Retrait	1467,56	2,6	-
<b>0,7-S-150NB</b>	Trop liquide ; sédimentation ; homogénéisation difficile	Non	1576,65	4,8	-
<b>0,7-M-20B</b>	Assez liquide	Retrait	1560,73	22,7	+
<b>0,7-L-50B</b>	Assez liquide	Retrait	1214,20	2,2	-
<b>0,85-tot-150B</b>	Trop liquide	Important	914,01	0,7	-
<b>0,85-S-100B</b>	Trop liquide	Retrait	1534,23	3,0	-
<b>0,85-M-50NB</b>	Trop liquide	Retrait	1709,49	8,2	+
<b>0,85-L-20NB</b>	Trop liquide	Retrait	1390,58	3,7	-

Tout au long de cette étude, l'objectif est de produire des matériaux aussi légers et résistants que possible. Cependant, la masse volumique et la résistance mécanique des matériaux cimentaires traditionnels et aérés sont généralement décrits comme étant inversement proportionnels (Talbot & Richart, 1923 ; Hoff, 1972 ; Baranova et al., 2022). De fait, à l'échelle des pâtes pures, dans le cas où un compromis serait nécessaire, il a été choisi, de manière arbitraire, de favoriser la résistance mécanique au détriment de la légèreté des formulations.

Dans le but de maximiser les résistances à la compression, les rapports **E/S** sélectionnés sont les ratios **les plus faibles à savoir 0,40 et 0,55**.

Les **sous-fractions granulométriques les plus fines** à savoir **0 – 0,106 mm (S)** et **0,106 – 0,250 mm (M)** sont les fractions les plus intéressantes à mettre en œuvre, car elles permettent d’obtenir des résistances en compression supérieures aux autres fractions. Bien que le broyage impacte de manière positive la masse volumique et les résistances mécaniques, ces sous-fractions S et M ne seront pas broyées avant incorporation, afin de simplifier le processus de fabrication. Le broyage de ces sous-fractions ne réduit par ailleurs pas significativement la taille des particules, déjà fines initialement. Toujours avec l’objectif de simplifier le processus de fabrication, des formulations seront réalisées en utilisant la **totalité de la fraction fine des MIDND (0 – 2 mm)**, car cela réduit le nombre d’étape nécessaire avant son utilisation. La fraction fine sera incorporée dans sa globalité sous forme broyées et non broyées. La Figure 4- 5 regroupe les sous-fractions granulométriques utilisées au cours de l’étude sur pâte de ciment, et celles transposées dans les formulations de mortiers.

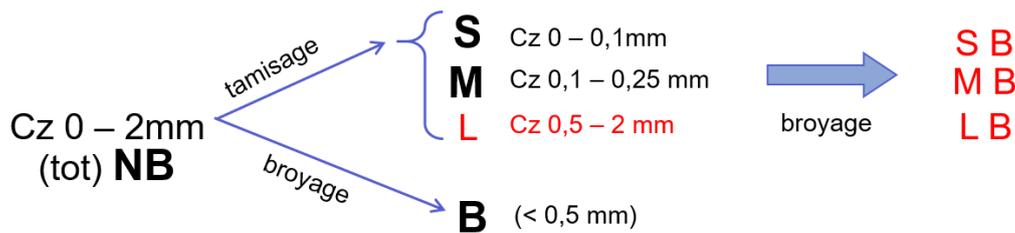


Figure 4- 5 : Schéma d'obtention des sous-fractions utilisées dans l'étude sur les pâtes de ciment. En rouge : formulation non transposée à l'étude des mortiers.

Les **MIDND seront incorporés à hauteur de 20 et 50 %**, ce qui semble être les teneurs en MIDND à privilégier pour obtenir des résistances mécaniques élevées (Figure 4- 4). Une teneur intermédiaire de 35 % sera également étudiée dans le but d’approfondir l’impact du taux de mâchefers dans cet intervalle.

Finalement, peu de paramètres, hormis le broyage et l’utilisation de la fraction M sont conjointement bénéfiques à la diminution de la masse volumique et au développement des résistances mécaniques. Les formulations mises en œuvre sur mortier sont donc, le fruit de compromis et de réflexion quant à l’impact des différents paramètres sur chaque propriété. L’étude des mortiers permettra en outre de confirmer que les résultats et variations observés sur des pâtes pures sont transposables à plus grande échelle.

## II. Etudes des propriétés des mortiers

A l'issue de l'étude sur pâte pure (réf Tableau 4-1), treize formulations ont été jugées intéressantes à mettre en œuvre à l'échelle des mortiers. Ces formulations ont été choisies à l'aide des résultats obtenus sur pâtes pures et d'arguments pragmatiques visant à limiter les étapes de préparation des MIDND.

Un tableau regroupant ces 13 formulations est présenté Chapitre 2 (Tableau 2-6). Des formulations de référence (mortiers aéré et mortier normalisé), sans mâchefers, ont également été produites et sont utilisées ici afin de comparer leurs propriétés à celles des mortiers avec mâchefers. L'objectif est de trouver les paramètres qui permettent de produire un mortier de MIDND démontrant les propriétés les plus proches possible de celles du mortier de référence aéré. Cette partie est subdivisée en différentes sections s'intéressant chacune à une propriété précise des mortiers.

La première section présente l'impact des paramètres de formulations sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci des mortiers. Les variations observées sont alors discutées à travers une étude de la microstructure des formulations. La dernière partie développe les résultats d'essais de lixiviation. Ces tests permettent de s'assurer que l'utilisation de la fraction fine des MIDND dans les mortiers n'entraîne pas de relargage de polluants pouvant être nocifs pour l'environnement.

Au sein de chaque section, l'impact de la quantité de mâchefers, de leur origine et de leurs pré-traitements avant incorporation, et en particulier l'impact du broyage, est discuté.

### II.1. Propriétés des mortiers à l'état frais

Dans cette première partie, le temps de prise initial et final, l'étalement et la masse volumique des formulations à l'état frais sont étudiés. La réponse des mortiers de MIDND est comparée à celles des mortiers de référence. L'étude du temps de prise et de l'étalement permettent d'appréhender le comportement des mâchefers et leurs interactions dans une pâte en cours d'hydratation. L'évaluation de la masse volumique à l'état frais est utilisée afin d'identifier le rôle de la masse volumique intrinsèque des MIDND dans la détermination de la masse volumique finale du mortier.

#### II.1.1. Temps de prise

Le temps de prise est évalué à travers le temps de début et de fin de prise comme défini par la norme **NF EN 196-3**. La mesure du temps de prise permet d'évaluer l'intensité des interactions entre les MIDND et le ciment.

### II.1.1.1. Formulations de référence

La Figure 4- 6 présente les temps de prises des formulations de référence : mortier normalisé (MN) et mortier aéré (MA). Le MA a un temps de prise initial légèrement plus faible que celui du MN (d’une dizaine de minutes environ). Cette différence, n’est toutefois pas significative puisque les mesures ont été réalisées toutes les 10 min. La même tendance est observée pour le temps de fin de prise avec cette fois un écart de 15 min entre les deux références. Cet écart, faible mais significatif, pourrait être attribué à un séchage légèrement plus rapide du MA en lien avec sa porosité plus importante, ce qui faciliterait les échanges avec l’air ambiant et pourrait, en raison d’une évaporation plus importante, contribuer au durcissement plus rapide du matériau. De plus, la chaleur dégagée par la réaction d’oxydation de l’aluminium pourrait également mener à une légère accélération de la prise.

### II.1.1.2. Impact de la quantité de mâchefers

La Figure 4- 6 met en évidence une augmentation des temps de prise initiaux et finaux en lien avec l’augmentation de la teneur en MIDND broyés.

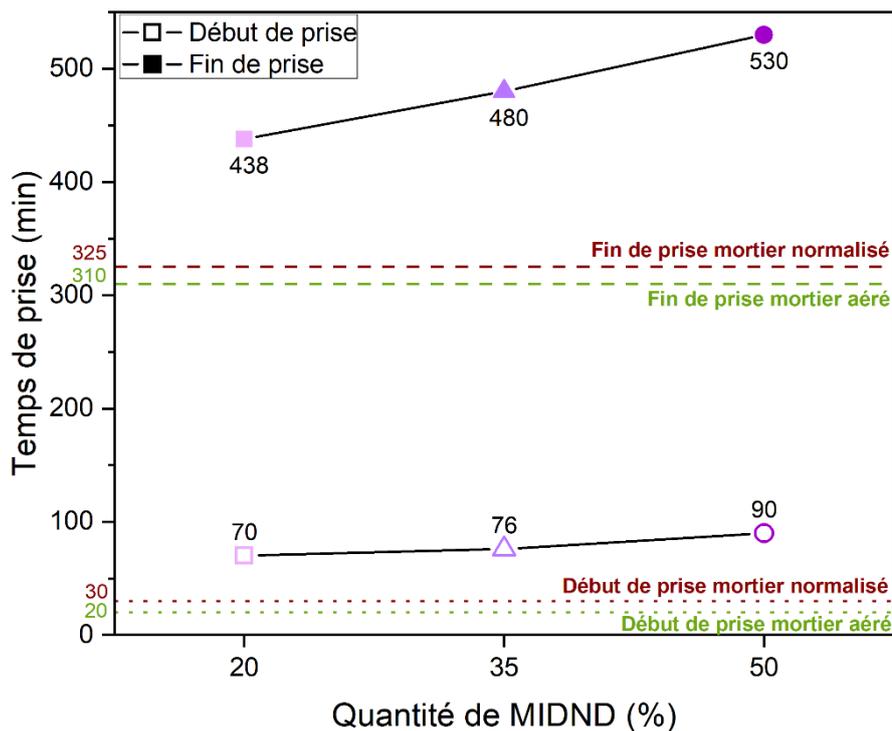


Figure 4- 6 : Evolution des temps de prise initiaux et finaux en fonction de la quantité de MIDND incorporée dans la formulation– comparaison avec les mortiers de référence.

Compte-tenu du nombre de formulations, il est difficile de confirmer que le retard de prise est directement proportionnel à la teneur en MIDND. Néanmoins, il est possible d’affirmer que l’échantillon 0,55-Cz50B, réalisé avec la teneur la plus importante en MIDND, est celui ayant le temps de prise le plus long et que l’échantillon contenant le moins de MIDND est celui faisant prise le plus rapidement. En outre, les temps de prise des mortiers de MIDND sont

largement supérieurs à ceux des mortiers de référence. Cela traduit clairement que l'introduction de MIDND entraîne un retard de prise. Dans le but de limiter ce retard, et les interactions entre le ciment et les MIDND, **il est préférable d'utiliser une quantité de MIDND la plus faible possible.**

Des retards de prise ont également été observés par [Li et al. \(2012\)](#) et [Cheng \(2012\)](#) lors de l'incorporation de mâchefers dans des matrices cimentaires. Ils observent également un accroissement de ce retard avec l'augmentation de la teneur en MIDND dans les formulations. [Li et al. \(2012\)](#) expliquent ce phénomène par la présence de cations métalliques dans les MIDND tels que le  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , qui pourrait notamment interférer avec l'hydratation en se fixant dans les C-S-H ([Murat et Sorrentino, 1996](#)).

La matière organique, présente à hauteur de  $3,3 \pm 1,5$  % dans les MIDND (voir Tableau 3-1), peut aussi jouer le rôle de retardateur de prise à travers plusieurs phénomènes complémentaires ([Trussell & Spence, 1994](#) ; [Clare and Sherwood, 2007](#)). Premièrement, en s'adsorbant directement à la surface des grains de ciment en cours d'hydratation, la matière organique forme des liaisons hydrogène entre ces groupes hydroxyles et les atomes d'oxygène du ciment. [Bullard et al. \(2011\)](#) et [Pauchet \(2020\)](#) notent que la formation d'hydrates intervient à partir d'une certaine concentration en ion  $Ca^{2+}$  dans l'eau des pores. En s'adsorbant à la surface des grains de ciment, la matière organique limite donc la dissolution des ions  $Ca^{2+}$  et bloque également sa réabsorption pour former des C-S-H (car la matière organique est elle-même adsorbée sur les sites potentiels de formation de C-S-H).

Il est important de souligner que l'augmentation de la quantité de mâchefers est associée à un accroissement du volume d'eau absolue. En effet, dans cette étude, le rapport E/L est calculé en tenant compte de la teneur en MIDND dans la formulation. De ce fait, bien que toutes les formulations présentées ici aient été réalisées au même rapport E/L, le volume d'eau ajouté dans la formulation 0,55-Cz50B-A est supérieur à celui de 0,55-Cz20B-A et 0,55-Cz35B-A. Cette augmentation du volume d'eau peut ainsi mener, *in fine*, à une diminution de la concentration en ion  $Ca^{2+}$  dans la solution, et donc conduire au ralentissement de la prise. Ce ralentissement induit par l'augmentation de la quantité d'eau a été mis en évidence par [Hu et al. \(2014\)](#).

### II.1.1.3. Impact des prétraitements des MIDND

La Figure 4- 7 présente les temps de début et de fin de prise des formulations réalisées avec différentes sous-fractions granulométriques obtenues par tamisage et broyage.

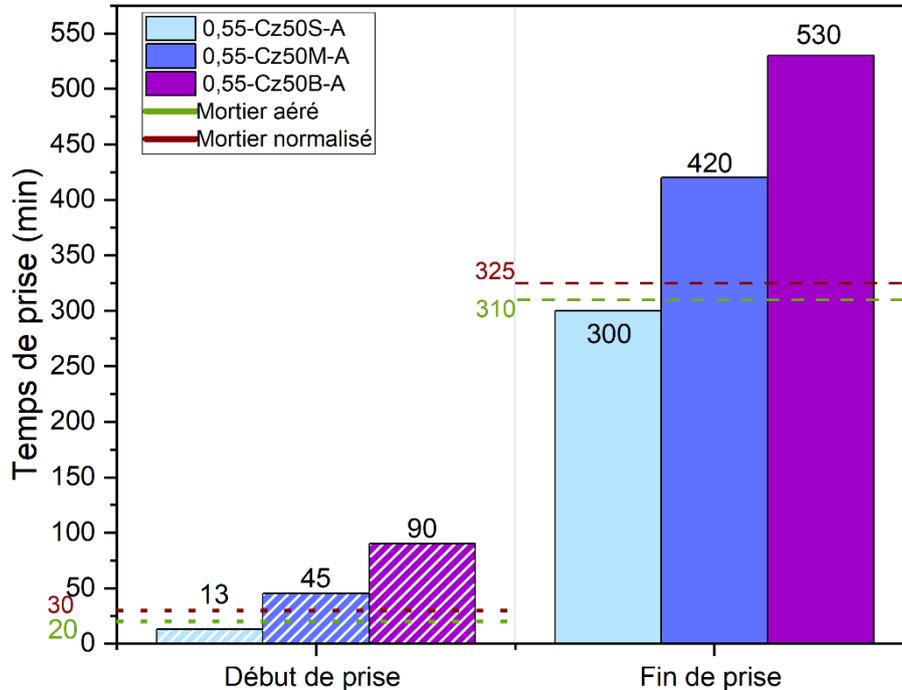


Figure 4- 7 : Evolution des temps de prise initiaux et finaux en fonction du pré-traitement des mâchefers (broyage (B), tamisage (fraction S et M)) – comparaison avec les mortiers de référence.

Les résultats présentés ici mettent en avant l'influence décisive de la granulométrie des sous-fractions des MIDND utilisées et de leur composition. En effet, **la formulation 0,55-Cz50S-A, réalisée avec la fraction 0 – 0,106 mm des mâchefers tchèques, avec un temps de début et de fin de prise légèrement inférieurs, est celle se rapprochant le plus des mortiers de référence.** Cette sous-fraction est pourtant, de loin, la plus riche en matière organique (avec 20,6 % de pertes au feu, contre 10,2 % pour la fraction M (0,1 – 0,250 mm) et 3,3 % pour les MIDND broyés cf. Tableau 3-1). Elle est aussi la plus riche en métaux (tels que le zinc et le plomb) connus pour retarder la prise (Trussell & Spence, 1994). Toutefois, la sous-fraction S est aussi la fraction la plus riche en calcium. Ainsi, il est possible que son incorporation génère une plus grande concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution porale, menant alors à une accélération de la prise. La teneur en calcium entre donc probablement en compte pour contrebalancer les effets de la matière organique et des métaux.

Comme observé dans la section II.1.1.2 de ce chapitre, les temps de début et de fin de prise des deux autres formulations avec MIDND 0,55-Cz50M-A et 0,55-Cz50B-A sont plus importants que ceux des mortiers de référence. La formulation contenant la sous-fraction M, de taille intermédiaire, démontre également un temps de prise intermédiaire aux deux autres.

La formulation réalisée avec les mâchefers broyés présente le retard de prise le plus important.

La réactivité hydraulique de ces sous-fractions de MIDND a été estimée à l'aide des paramètres d'activité utilisés pour caractériser les laitiers de haut-fourneau (voir Chapitre 3 II.1.1, voir Annexe 3- 3). Ces résultats ont montré que les fractions les plus fines, qui sont les plus riches en CaO, ont un indice d'activité conforme aux préconisations des laitiers de haut-fourneau, et pourraient donc être utilisée en addition pour le ciment. Cette réactivité accrue peut toutefois rentrer en compétition avec le ralentissement de l'hydratation, à cause de la présence accrue de matière organique et de métaux dans les sous-fractions les plus fines des MIDND.

**L'accélération de la prise de 0,55-Cz50S-A indique que les effets de l'augmentation de la teneur en CaO l'emportent sur la présence de matière organique et de métaux.** Un court temps de prise traduit une cohésion rapide du matériau, elle-même à mettre sur le compte d'un développement rapide des hydrates. Les résultats de l'étude minéralogique, présentés plus loin (voir II.3.2 de ce chapitre) démontrent effectivement que l'utilisation de la sous-fraction S favorise les réactions pouzzolaniques et le développement des C-S-H. Les mêmes phénomènes pouzzolaniques sont observés dans le mortier contenant la fraction tamisées M.

#### II.1.1.4. Impact du broyage

La Figure 4- 8 compare les temps de prise des formulations réalisées à partir de MIDND broyés et non broyés et non broyés.

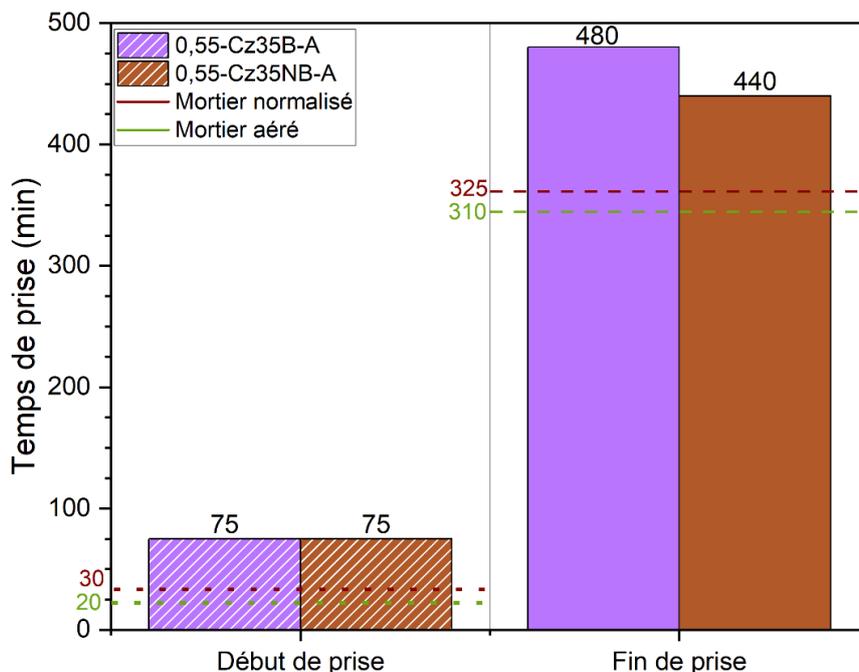


Figure 4- 8 : Evolution des temps de prise initiaux et finaux pour des formulations incorporant des MIDND broyés et non broyés – comparaison avec les mortiers de référence.

Le temps de début de prise est fortement influencé par l'ajout de MIDND mais ne semble pas impacté par le broyage, puisque les deux formulations ont un temps de début de prise égal à 75 min. La fin de prise diffère entre les deux formulations et intervient 40 min plus tôt pour la formulation réalisée avec des mâchefers non broyés. Ce résultat est étonnant puisque le broyage a été décrit dans la littérature comme favorisant la réactivité des mâchefers et donc favorisant l'hydratation (Li et al., 2012). Il est toutefois possible que le broyage induise une libération des métaux retardant la prise comme le  $Zn^{2+}$ , le  $Pb^{2+}$  ou le  $Cd^{2+}$ .

### II.1.1.5. Impact de l'origine des MIDND

La Figure 4- 9 regroupe les temps de début et de fin de prise, obtenus pour les mortiers de référence, et ceux réalisés avec la fraction fine totale non broyée des mâchefers belges et tchèques. Une fois encore, l'incorporation de MIDND dans les mortiers retarde le début et la fin de la prise, et ce, quelle que soit leur origine.

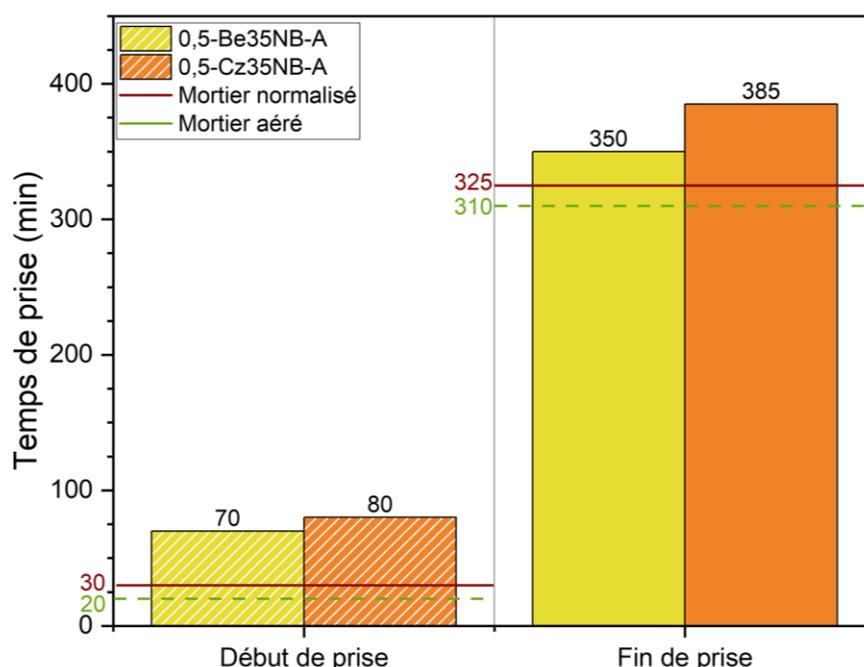


Figure 4- 9 : Evolution des temps de prise initiaux et finaux en fonction de l'origine des MIDND – comparaison avec les mortiers de référence

Les **temps de fin et début de prise des formulations contenant des MIDND d'origine différentes sont du même ordre de grandeur**, bien que la fin de prise du mortier tchèque soit légèrement plus tardive. La concentration en matière organique ( $2,7 \pm 0,1$  % pour Be et  $3,3 \pm 1,5$  % pour Cz) pourrait expliquer cette différence (voir Tableau 3-1).

### *II.1.1.6. Conclusions*

L'incorporation de MIDND dans des matériaux cimentaires entraîne un retard du début et de la fin de la prise par rapport aux matériaux de référence. Ce retard peut être mis sur le compte de la présence de matière organique, de métaux et de sulfates dans les mâchefers, qui sont connus pour retarder la prise du ciment (Trussell and Spence 1994, Clare & Sherwood 2007, An et al., 2021). De fait, l'augmentation de la quantité de mâchefers et l'utilisation de MIDND tchèques, riches en éléments délétères pour l'hydratation du ciment, induit un accroissement du temps de prise. Le broyage des MIDND, probablement en augmentant la réactivité de ces phases délétères, accroît également le retard de prise. Seule l'utilisation de la sous-fraction tamisée S aurait tendance à accélérer le début et la fin de prise. Ses particules très fines, mesurant moins de 100  $\mu\text{m}$ , couplée à sa teneur importante en CaO, pourraient favoriser sa réactivité.

### *II.1.2. Etalement*

La mesure de l'étalement est réalisée conformément à la norme NF EN 12350-5 et permet d'obtenir des informations sur l'ouvrabilité de la pâte de mortier fraîche. L'ouvrabilité est la capacité de la pâte à pouvoir être mise en œuvre facilement, c'est-à-dire sa fluidité. Elle dépend donc directement de la viscosité de la pâte. Or, la section II.4.3. du Chapitre 1 démontre que la viscosité est un facteur déterminant pour le développement des pores. Une viscosité trop élevée (soit une ouvrabilité faible) peut ainsi limiter le développement des porosités de grandes tailles et favoriser la fissuration du matériau si elle est associée à un temps de prise court (Hussin et al., 2010 ; Pinilla Melo et al., 2014). Une viscosité trop faible, à l'inverse, ne permet pas toujours le piégeage du gaz, ce qui nuit alors à l'obtention d'une porosité importante.

#### *II.1.2.1. Impact de la quantité de mâchefers*

La Figure 4- 10 représente l'étalement de la pâte de mortier en fonction de la quantité de MIDND introduite dans les formulations.

Une différence non négligeable entre l'étalement du MN et du MA est observée sans que cela puisse être expliquée par la composition des formulations. En effet, seul l'ajout de la poudre d'aluminium dans le MA le distingue du MN. Toutefois, il semble peu probable que l'ajout d'une faible quantité d'aluminium (0,5 %<sub>m.ciment</sub>) influence de manière significative l'étalement.

Les mortiers avec MIDND ont un étalement plus important que les références. Cet écart peut être attribué à la différence de ratio eau/liant (E/L) existant entre les formulations avec MIDND (E/L = 0,55) et les formulations de références (E/L = 0,50). La formulation de référence 0,55-FC35, réalisée avec des fillers calcaires, et un E/L de 0,55 présente un étalement de

23,3 ± 0,3 cm, ce qui est comparable à l'étalement des formulations avec mâchefers réalisés à ce E/L et confirme cette hypothèse.

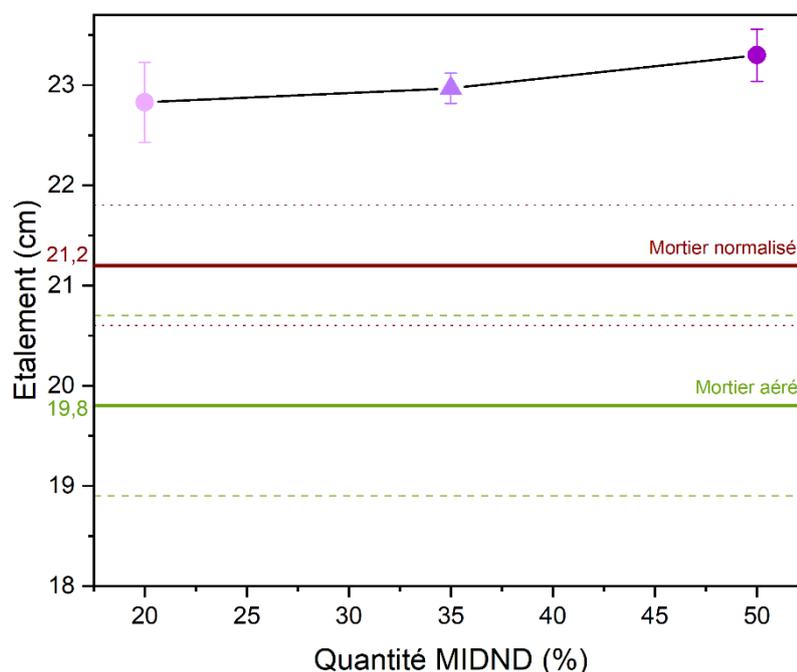


Figure 4- 10 : Evolution de l'étalement en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence (pointillés représentant l'écart-type)

**L'étalement des trois formulations à différents teneurs en MIDND est comparable, ce qui valide le choix expérimental d'inclure les MIDND dans le calcul de rapport E/L. Cela permet d'étudier les propriétés à l'état durci à ouvrabilité constante.**

Traditionnellement, la littérature relate une diminution de l'étalement avec l'augmentation de la teneur en MIDND (Tang et al 2013 ; Zhang et al., 2014). Ce lien n'est pas observé ici car le volume d'eau utilisé tient compte de la quantité de MIDND incorporé et permet de compenser l'absorption d'eau accrue des MIDND par rapport aux granulats naturels.

### II.1.2.2. Impact des prétraitements des MIDND

L'étalement des formulations est grandement influencé par la sous-fraction granulométrique utilisée (voir Tableau 4-2). La formulation 0,55-Cz50S-A, réalisée à partir de la sous-fraction contenant les particules les plus petites, montre un étalement bien inférieur à celui des deux formulations réalisées avec d'autres sous-fractions de MIDND.

Tableau 4-2 : Evolution de l'étalement en fonction des prétraitements des MIDND (tamisage, broyage) – Comparaison avec les mortiers de référence

Echantillons	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz50S-A	0,55-Cz50M-A	0,55-Cz50B-A
Etalement (cm)	21,2 ± 0,6	19,8 ± 0,9	15,6 ± 0,2	19,7 ± 0,2	23,3 ± 0,6

Le mortier réalisé avec la fraction M, soit des particules de taille intermédiaire, a un étalement intermédiaire et la formulation 0,55-Cz50B-A, réalisée avec des particules broyées à 500 µm démontre l'étalement le plus important. Cette diminution de l'étalement avec l'utilisation des fractions les plus fines pourrait être expliquée par la petite taille des particules, qui favorise l'adsorption d'eau et réduit donc l'ouvrabilité (Liu et al., 2013 ; Singh et al., 2022). Les teneurs en matière organique des différentes sous-fractions pourraient également expliquer les variations d'étalement (voir Chapitre 3 Tableau 3-1). En effet, Hudson (1994) a démontré que l'augmentation de la quantité de matière organique dans des matériaux comme le sable, entraîne une augmentation de l'absorption de l'eau. Au sein de matériaux cimentaire, cela pourrait donc mener à une réduction de l'étalement.

### II.1.2.3. Impact du broyage

Le Tableau 4-3 regroupe les résultats d'étalement mesurés pour les formulations de référence et celles des formulations réalisées à partir de MIDND broyés et non broyés.

Tableau 4-3 : Evolution de l'étalement en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Echantillons	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz35B-A	0,55-Cz35NB-A
Etalement (cm)	21,2 ± 0,6	19,8 ± 0,9	23,0 ± 0,2	22,4 ± 0,4

L'étalement des deux formulations avec MIDND est plus grand que celui des deux formulations de référence, car les premières sont mises en œuvre à un rapport E/L de 0,55 contre 0,5 pour le MN et le MA. L'étalement de 0,55-Cz35NB-A est légèrement plus faible que celui de 0,55-Cz35B-A, mais cette différence n'est pas significative. Dans la littérature la présence accrue de particules fines dans les MIDND est cependant reconnue comme améliorant l'ouvrabilité des matériaux cimentaires. Ce résultat est étonnant car la présence accrue de particules fines dans les MIDND est connue pour réduire l'ouvrabilité des matériaux cimentaires produits (Liu et al., 2013 ; Singh et al., 2022).

#### II.1.2.4. Impact de l'origine des MIDND

Les résultats d'étalement sont regroupés dans le Tableau 4-4. Ici, les mortiers de MIDND tchèques et belges ont des résultats très différents.

Tableau 4-4 : Evolution de l'étalement en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Echantillons	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,5-Be35NB-A	0,5-Cz35NB-A
<b>Etalement</b> (cm)	21,2 ± 0,6	19,8 ± 0,8	20,8 ± 0,2	17,5 ± 0,3

Le mortier réalisé à l'aide de MIDND belges démontre un étalement intermédiaire à celui des deux références, confirmant une ouvrabilité adéquate. **L'utilisation de MIDND tchèque réduit très fortement l'ouvrabilité de la pâte fraîche. Cette différence de plus de 15 % entre les deux mortiers peut être expliquée par la variation de granulométrie entre ces deux échantillons.** En effet, la fraction fine totale des MIDND belges est uniquement composée des particules mesurant entre 0,063 mm et 2 mm (puisque au cours du procédé de valorisation d'INDAVER, une filtration est effectuée afin de la séparer de la fraction 0 – 0,063 mm). Au contraire, les MIDND tchèques sont composés de particules mesurant entre 0 et 2 mm. L'analyse de la distribution granulométrique a par ailleurs montré que la fraction 0 – 0,063 mm représente environ 10 % massique des MIDND tchèques. Or, la présence accrue de particules fines est connue pour augmenter l'absorption en eau, et donc réduire l'ouvrabilité (Liu et al., 2013 ; Singh et al., 2022). En outre, les MIDND tchèques sont légèrement plus riches en matière organique, ce qui pourrait expliquer en partie leur adsorption d'eau accrue (Hudson, 1994).

#### II.1.2.5. Conclusions

Finalement, la quantité de mâchefers et leur broyage ne semble pas influencer significativement l'ouvrabilité de la pâte fraîche. A l'inverse, des écarts importants sont observés entre les mortiers réalisés à partir de sous-fractions de MIDND ou de MIDND d'origine différente. Les mesures d'étalement des pâtes contenant différents pourcentages de mâchefers permettent de valider le choix expérimental d'inclure les MIDND dans le calcul de rapport E/L. La comparaison des formulations contenant des MIDND broyés et non-broyés suggère, qu'à composition élémentaire constante, la diminution de la taille des particules n'influence pas significativement l'ouvrabilité. Cette constatation est toutefois nuancée par les variations observées entre les mortiers réalisés à partir de sous-fractions de MIDND et de MIDND d'origines différentes, pour lesquelles, la présence accrue de particules fines entraîne une diminution de l'étalement. De plus, la composition des mâchefers utilisés, notamment à travers la présence de matière organique, est un facteur déterminant pour l'étalement.

### II.1.3. Masse volumique à la mise en œuvre

La mesure de la masse volumique des pâtes de mortiers à l'état frais permet d'étudier les variations induites par l'utilisation de matière première de masses volumiques différentes. Elle permet également, lorsqu'elle est comparée aux masses volumiques des mortiers durcis, d'évaluer les variations de masse volumique dues au piégeage du gaz généré lors du phénomène d'aération.

#### II.1.3.1. Formulations de référence

A l'état frais, la masse volumique du MA ( $2191 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et du MN ( $2188 \text{ kg.m}^{-3}$ ) sont comparables, car les mêmes matières premières ont été utilisées dans des proportions semblables pour produire ces deux formulations. La seule différence réside dans l'ajout de 0,5 % de poudre d'aluminium dans le MA. A l'état frais toutefois, cette dernière n'a pas encore réagi pour permettre l'aération du matériau et n'influence donc pas la masse volumique.

#### II.1.3.2. Impact de la quantité de mâchefers

L'évolution de la masse volumique des mortiers à différentes teneurs en MIDND est présentée Figure 4- 11.

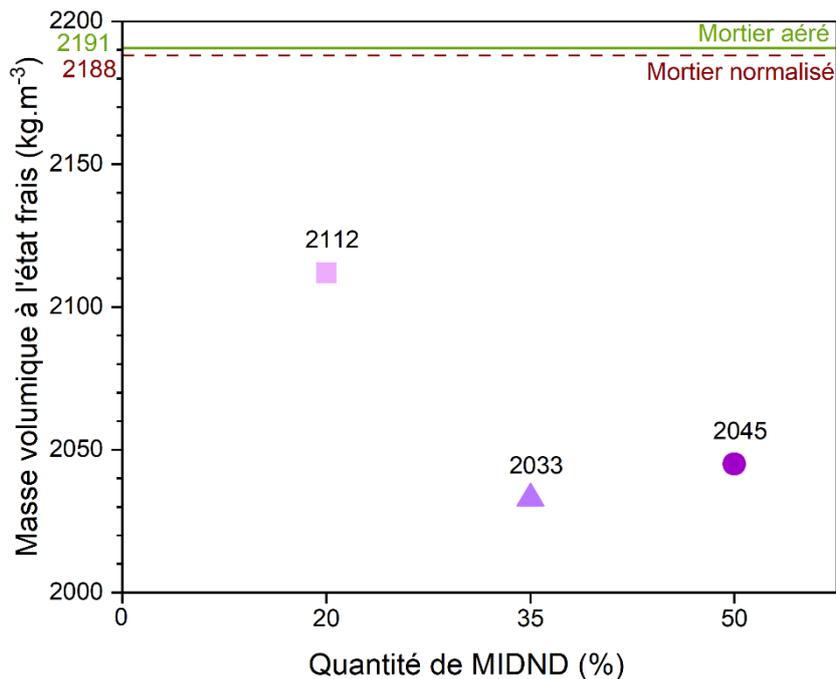


Figure 4- 11 : Evolution de la masse volumique à l'état frais en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

**Toutes les formulations avec mâchefers, quel que soit le taux introduit, ont une masse volumique à l'état frais inférieure à celles des références.** La masse volumique du mortier réalisé avec 20 % de MIDND est significativement supérieure à celles des échantillons produits avec 35 % et 50 % de mâchefers. L'ajout de mâchefers permet donc de réduire la masse

volumique à l'état frais des matériaux cimentaires. Ceci est certainement dû au fait que la masse volumique des MIDND ( $2,553 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est légèrement plus faible que celle des matières premières conventionnelles ( $2,640 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le sable et  $3,101 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le ciment).

Afin de vérifier cette hypothèse, la masse volumique théorique a été calculée, et est comparée à la masse volumique expérimentale. La valeur théorique est calculée en utilisant les données de masse volumique réelle des matières premières présentées Tableau 3-2 et les proportions dans lesquelles elles ont été introduites dans les formulations. Le Tableau 4-5 présente les résultats obtenus.

Tableau 4-5 : Comparaison des masses volumiques expérimentales et théoriques à l'état frais

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz20B-A	0,55-Cz35B-A	0,55-Cz50B-A
<b>Masse volumique théorique</b> ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,30	2,30	2,21	2,18	2,15
<b>Masse volumique réelle</b> ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,19	2,19	2,11	2,03	2,05
<b>Différence</b>	4,7 %	4,7 %	4,5 %	6,7 %	4,8 %

Un écart de 4,7 % est observée entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les formulations de référence. Cette surestimation peut être liée à l'inclusion d'air dans la pâte au cours du malaxage. Celle-ci ne peut pas être prise en compte dans les calculs et traduit la « non-compacité » de la pâte. Les formulations 0,55-Cz20B-A et 0,55-Cz50B-A présentent un écart entre théorie et mesurée de 4,5 % et 4,8 % respectivement, ce qui est comparable aux écarts obtenus sur les matériaux de référence.

Pour la formulation 0,55-Cz35B-A, une différence plus importante (6,7 %) est observée. Cet écart est toutefois raisonnable. **La diminution de la masse volumique à l'état frais des formulations avec l'augmentation de la quantité de mâchefers est donc vraisemblablement en lien direct avec la masse volumique des MIDND.**

II.1.3.3. Impact des prétraitements des MIDND

La Figure 4- 12 représente les masses volumiques à l'état frais des trois formulations de mortiers réalisés avec des MIDND ayant subi des prétraitements (broyage et tamisage).

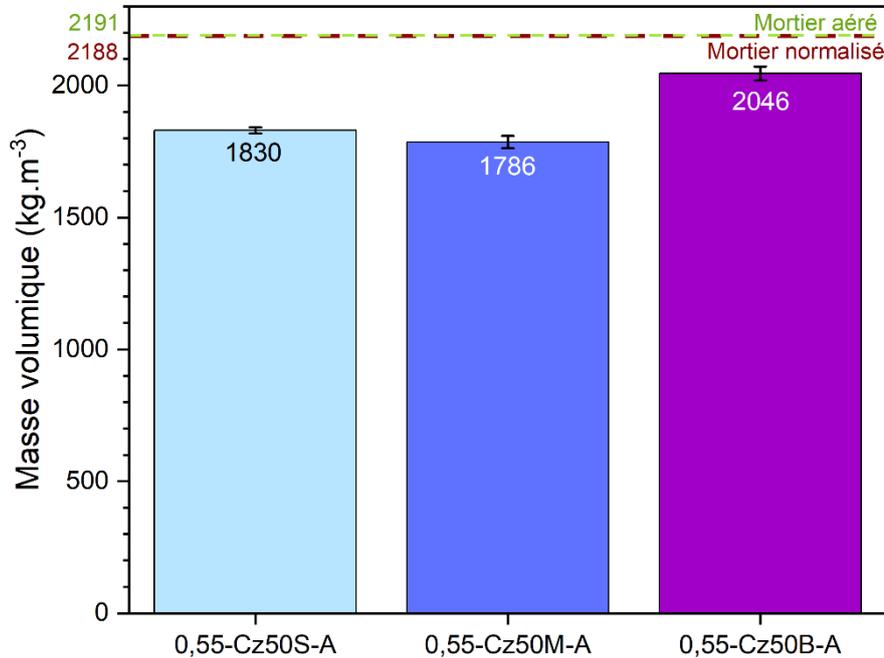


Figure 4- 12 : Evolution de la masse volumique à l'état frais en fonction du prétraitement des MIDND (tamisage, broyage) – Comparaison avec les mortiers de référence

Des variations importantes de masse volumique à l'état frais sont observées entre ces trois formulations. L'échantillon 0,55-Cz50M est le moins dense, bien que les MIDND incorporés dans cette formulation soient légèrement plus denses que la fraction S. La formulation réalisée à partir de MIDND broyés a une masse volumique à l'état frais largement supérieure aux deux autres formulations avec MIDND. Cette différence est à mettre sur le compte de la masse volumique des MIDND broyés, supérieure elle aussi, à celle des sous-fractions les plus fines.

Tableau 4-6 : Comparaison de la masse volumique à l'état frais théorique et réelle de formulations réalisées avec des MIDND ayant subi différents prétraitements

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz50S-A	0,55-Cz50M-A	0,55-Cz50B-A
<b>Masse volumique théorique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	2,30	2,30	2,14	2,14	2,15
<b>Masse volumique réelle (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	2,19	2,19	1,83	1,79	2,05
<b>Différence</b>	4,7 %	4,7 %	15,5 %	20,4 %	4,8 %

De la même manière que dans la section précédente, le Tableau 4-6 compare les masses volumiques théoriques et réelles à l'état frais. Cette fois un écart conséquent entre la théorie et la réalité est observé pour les formulations réalisées avec des mâchefers tamisés. Cette différence signifie que les pâtes réalisées avec des mâchefers tamisés sont moins compactes que ce qui était attendu, ce qui pourrait être expliquée par un faible empilement granulaire.

#### II.1.3.4. Impact du broyage

Une fois encore, les deux formulations 0,55-Cz35NB-A et 0,55-Cz35B-A, réalisées avec des mâchefers, démontrent une masse volumique inférieure aux deux formulations de référence. A l'état frais, la formulation contenant des mâchefers broyés ( $2033 \text{ kg.m}^{-3}$ ) a une masse volumique bien supérieure à celle du mortier réalisé avec des mâchefers bruts ( $1885 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Cette différence est peut-être à mettre sur le compte du meilleur empilement granulaire des MIDND broyés. En outre, **le broyage, en réduisant la taille des particules de MIDND réduit par la même occasion la porosité de ces particules**. Dans le cas des MIDND étudié, cela n'induit qu'une très faible augmentation de leur masse volumique apparente ( $2,55 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les MIDND non broyés contre  $2,57 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les MIDND broyés).

#### II.1.3.5. Impact de l'origine des MIDND

La masse volumique à l'état frais, des deux formulations réalisées avec des MIDND tchèques 0,55-Cz35NB-A ( $1826 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et belges, 0,55-Be35NB-A ( $1863 \text{ kg.m}^{-3}$ ) est inférieure à celle des références. Comme cela a été discuté dans la section II.1.3.2, la relative légèreté des mortiers de MIDND est expliquée par la masse volumique des MIDND, plus faible que celle des matières premières conventionnelles. La comparaison des masses volumiques théoriques et réelles est présentée Tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Evolution des masses volumiques théoriques et expérimentales à l'état frais en fonction de l'origine des MIDND– Comparaison avec les mortiers de référence

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,5-Be35NB-A	0,5-Cz35NB-A
<b>Masse volumique théorique (<math>\text{g.cm}^{-3}</math>)</b>	2,30	2,30	2,18	2,17
<b>Masse volumique réelle (<math>\text{g.cm}^{-3}</math>)</b>	2,19	2,19	1,86	1,83
<b>Différence</b>	4,7 %	4,7 %	14,7 %	16,2 %

Une fois encore, un écart très important entre la théorie et la réalité est à noter pour les formulations avec mâchefers. Celui-ci est toutefois du même ordre de grandeur pour les deux mortiers. Il semblerait donc que la **différence de masse volumique des deux formulations puisse être expliquée par la différence de masse volumique des MIDND employés**. Cependant, un autre phénomène, commun aux deux mortiers avec mâchefers, entraîne une

diminution importante de la masse volumique réelle par rapport aux attentes théoriques. Aucune explication à ce phénomène n'a pour le moment été trouvée

### *II.1.3.6. Conclusions*

**Toutes les formulations avec mâchefers démontrent une masse volumique à l'état frais inférieure à celle des mortiers de référence.** Cet écart peut, en partie, être mis sur le compte de la **différence de masse volumique des MIDND par rapport aux matières premières conventionnelles.** Cette explication justifie en grande partie les variations de masse volumique à l'état frais, observées avec la modification du taux et de l'origine des MIDND. Elle ne permet toutefois pas d'expliquer en totalité les variations entre les formulations réalisées avec des mâchefers obtenus à l'aide de différents prétraitements. Des différences d'empilement granulaires pourraient justifier les différences de masses volumiques observées. Une étude complémentaire sur les empilements granulaires des différents mâchefers utilisés pourrait permettre de confirmer ou non cette hypothèse.

## **II.2. Propriétés au cours de la cure**

Cette section présente les propriétés à l'état durci des mortiers préparés (masse volumique, résistance mécanique en flexion et en compression et conductivité thermique). La cure est réalisée en condition endogène jusqu'à l'évaluation de ces propriétés, ce qui permet de limiter l'évaporation de l'eau des mortiers. Ces propriétés sont étudiées à 28 jours pour toutes les formulations. Pour certains mortiers, une évaluation à 7, 14, 21 et 90 jours a également été réalisée. Ici, l'objectif est de comparer les propriétés des mortiers de MIDND avec les propriétés attendues d'un mortier aéré.

### **II.2.1. Masse volumique**

Les masses volumiques apparentes des formulations de référence et des mortiers contenant des sous-fractions de MIDND différentes ont été évaluées après 28 jours de cure. Pour les autres paramètres (*i.e.* quantité de MIDND, broyage et origine), les résultats sont également présentés à 7, 14 et 21 jours de cure. La masse volumique des mortiers 0,5-Be35NB-A et 0,5-Cz35NB-A, dont la comparaison permet d'étudier l'influence de l'origine des mâchefers, a, en outre, été mesurée à 90 jours. Afin d'estimer la perte de masse volumique induite par l'oxydation de l'aluminium, la première mesure de masse volumique à l'état durci est comparée à celle mesurée à l'état frais.

#### *II.2.1.1. Formulations de référence*

La Figure 4- 13 présente les masses volumiques des formulations de référence et celles des mortiers contenant différents teneurs de MIDND. Une diminution importante de la masse volumique du MA est observée entre l'état frais et à 28 jours de cure endogène. Cette diminution de 15 % de la masse volumique met en évidence le phénomène d'aération du MA

ayant lieu suite à l'incorporation de la poudre d'aluminium. Comme le montre la Figure 4- 13, cette aération se produit principalement entre 0 et 7 jours. Entre 0 et 28 jours, la masse volumique du MN ne connaît pas d'évolution, car aucun phénomène d'aération n'a lieu dans cette formulation.

### II.2.1.2. Impact de la quantité de mâchefers

La Figure 4- 13, montre l'évolution de la masse volumique de trois mortiers incorporant la fraction 0-2 mm des MIDND tchèques dans des proportions variant de 20 à 50 % de la quantité de ciment entre 0 et 28 jours de cure. Ces évolutions y sont comparées à celles des mortiers normalisé et aéré de référence.

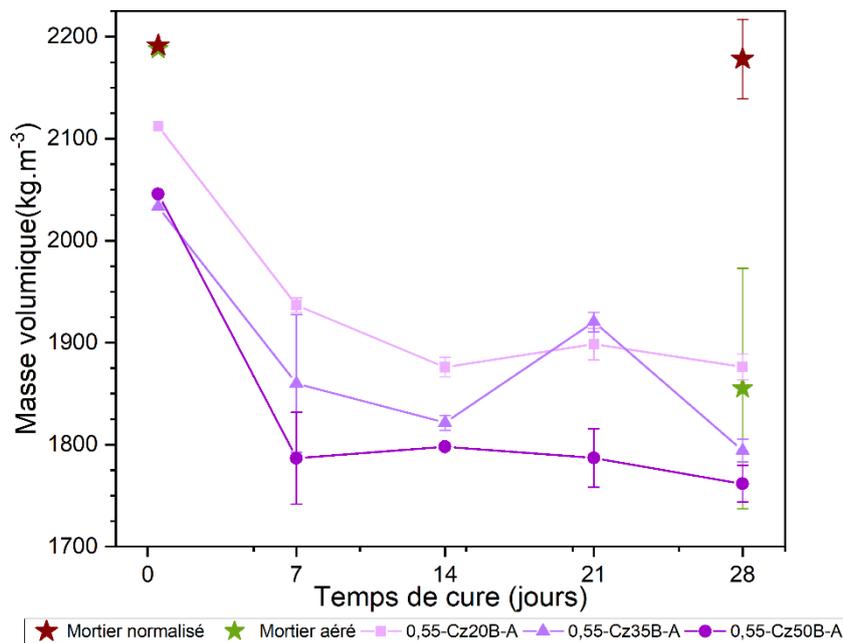


Figure 4- 13 : Evolution de la masse volumique en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Tous les échantillons avec MIDND présentent une diminution importante de leur masse volumique entre l'état frais et 7 jours de cure. Cette diminution permet de mettre en évidence l'aération du matériau, due à la présence d'aluminium métallique dans les mâchefers. Entre le 7<sup>ème</sup> et le 28<sup>ème</sup> jour de cure, la masse volumique des mortiers avec MIDND décroît encore progressivement et se stabilise autour de la valeur finale. La masse volumique au 21<sup>ème</sup> jour de cure de 0,55-Cz35-B-A se démarque grandement des autres, malgré son faible écart-type cette valeur ne semble pas représentative de la masse volumique réelle.

Au total, entre l'état frais et le 28<sup>ème</sup> jour de cure, la masse volumique des échantillons réalisés avec 20 %, 35 % et 50 % de MIDND a diminué de 11,2 %, 11,8 % et 13,9 % respectivement. La diminution de la masse volumique est donc d'autant plus importante que la teneur en mâchefers augmente. Toutefois, elle n'est pas directement proportionnelle, puisqu'une

variation plus faible est obtenue entre 20 et 35 % qu'entre 35 % et 50 %. A 28 jours, la masse volumique de tous les échantillons avec MIDND est comparable ou inférieure à celle du mortier aéré de référence.

Enfin, **l'augmentation de la quantité de MIDND incorporée entraîne une diminution significative mais pas proportionnelle de la masse volumique des mortiers, principalement via l'augmentation de la quantité d'aluminium réactif qu'elle induit.**

### II.2.1.3. Impact des prétraitements des mâchefers

La Figure 4- 14 montre que la masse volumique des trois formulations avec MIDND prétraités est comparable. La masse volumique de ces trois échantillons est également comparable à la masse volumique du MA.

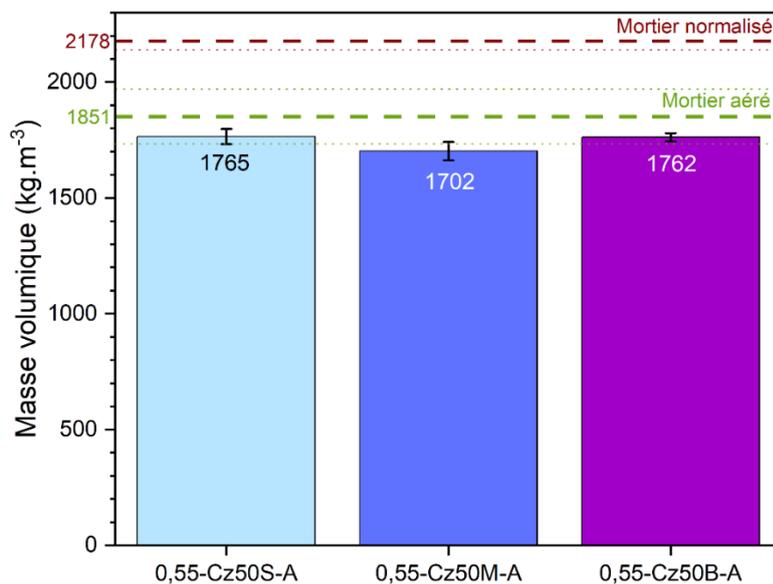


Figure 4- 14 : Masse volumique à 28 jours en fonction des prétraitements des MIDND (tamisage, broyage) – Comparaison avec les mortiers de référence

**La masse volumique des mortiers est peu impactée par le changement de sous-fraction granulométrique, et aucune différence notable entre les échantillons n'est observée.** Par rapport à l'état frais, l'échantillon 0,55-Cz50S-A voit sa masse volumique diminuer de 3,3 %, 0,55-Cz50M-A de 4,7 % et 0,55-Cz50B-A de 13,9 %. Ainsi, la diminution de la masse volumique des formulations semble d'autant plus importante que la teneur en aluminium métallique des MIDND est importante (voir Figure 3-6). En outre, la prise rapide de la sous-fraction S par rapport à la sous-fraction M peut limiter le piégeage du gaz et le développement de la porosité, ce qui expliquerait la diminution de masse volumique plus importante observée dans l'échantillon 0,55-Cz50M-A.

### II.2.1.4. Impact du broyage

La Figure 4- 15 présente l'évolution, pendant la cure, de la masse volumique de deux formulations 0,55-Cz35B-A et 0,55-Cz35NB-A qui ne se différencient que par l'incorporation de MIDND broyés ou non.

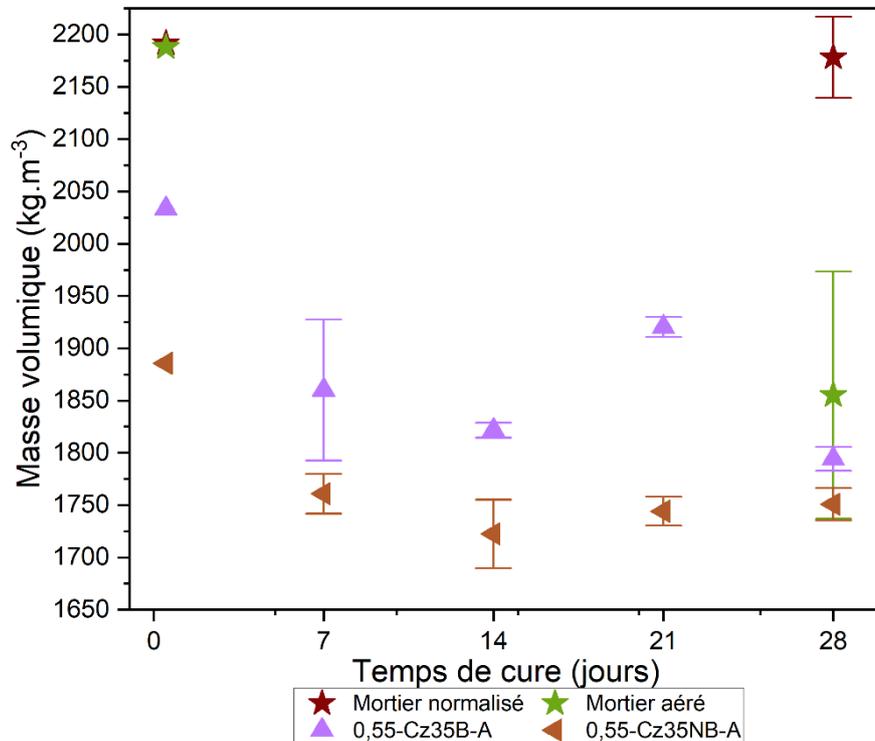


Figure 4- 15 : Evolution de la masse volumique en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Une diminution importante de la masse volumique a lieu entre l'état frais et le 7<sup>ème</sup> jour pour les deux formulations ce qui montre que l'aération du mortier par capture des bulles d'hydrogène produites par la réaction de l'aluminium en milieu basique s'est opérée de façon satisfaisante. Cette **diminution est du même ordre de grandeur pour les deux formulations**. La masse volumique à l'état frais de la formulation 0,55-Cz35B-A étant supérieure à celle de 0,55-Cz35NB-A, les mêmes écarts sont observés au 7<sup>ème</sup> jour.

L'écart entre les deux formulations avec mâchefers tend cependant à diminuer au cours de la cure. Au 28<sup>ème</sup> jour, les masses volumiques des deux formulations sont proches mais l'échantillon 0,55-Cz35B-A est encore une fois légèrement plus dense que l'échantillon 0,55-Cz35NB-A. Ce dernier montre alors une masse volumique significativement plus faible que la référence aérée, tandis que 0,55-Cz35B-A a une masse volumique comparable au MA. L'augmentation de la masse volumique au 21<sup>ème</sup> jour de cure de 0,55-Cz35-B-A n'est pas expliquée et n'est probablement pas représentative de la réalité. La différence de masse volumique observée entre ces deux mortiers de mâchefers est mise sur le compte de la densification des MIDND à la suite du broyage.

### II.2.1.5. Impact de l'origine des mâchefers

La Figure 4- 16 présente l'évolution de la masse volumique des mortiers 0,5-Be35NB-A et 0,5-Cz35NB-A, produits avec des MIDND belges et tchèques entre l'état frais et le 90<sup>ème</sup> jour de cure. La masse volumique de ces deux formulations est relativement proche, mais le mortier réalisé avec des MIDND tchèques est significativement plus léger tout au long de la cure, excepté au 7<sup>ème</sup> jour. La diminution de la masse volumique entre l'état frais et le 7<sup>ème</sup> jour, témoigne de l'aération du matériau causé par l'oxydation de l'aluminium présent dans les MIDND, et est plus faible pour l'échantillon tchèque (1,7 %) que pour l'échantillon belge (6,1 %). Cela s'explique par la teneur en aluminium métallique plus importante dans les MIDND belges (1,84 %) que dans les tchèques (1,55 %) et un temps de réaction plus court (235 min contre 312 pour les tchèques) permettant à davantage de gaz d'être piégé dans la matrice.

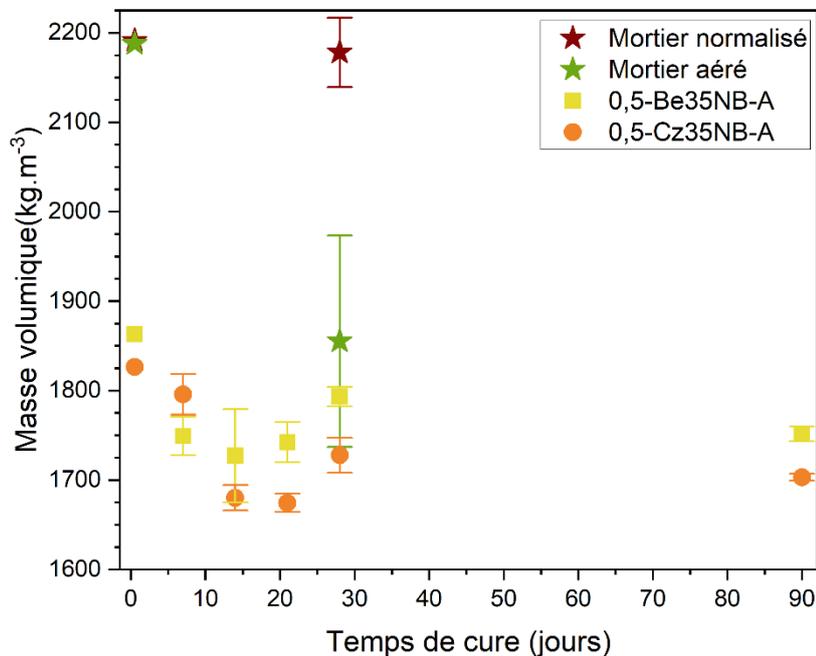


Figure 4- 16 : Evolution de la masse volumique en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

La masse volumique des deux échantillons diminue tout au long de la cure (hormis entre le 21<sup>ème</sup> et 28<sup>ème</sup> jour sans que cette augmentation puisse être expliquée de manière certaine). A 7 et 14 jours de cure, la masse volumique des deux échantillons est comparable. Par la suite, l'écart entre les deux se stabilise et le mortier 0,5-Cz35NB-A possède une masse volumique plus faible que le 0,5-Be35NB-A. La diminution progressive de la masse volumique des mortiers est également expliquée par l'évaporation de l'eau contenue dans les échantillons tout au long du processus de cure en endogène. Au 28<sup>ème</sup> jour, les deux mortiers de mâchefers ont une masse volumique inférieure à celle de la référence aérée.

### *II.2.1.6. Conclusions*

Cette section a présenté les variations de masse volumique entre l'état frais et pendant la cure. Toutes les formulations contenant des MIDND voient leur masse volumique diminuer au cours de la cure. Cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en MIDND est importante. Les résultats obtenus sur des mortiers contenant des MIDND d'origine et des sous-fractions différentes démontrent que la teneur en aluminium des mâchefers joue un rôle important dans la diminution de la masse volumique entre l'état frais et la fin de la cure. Le broyage, en densifiant la pâte à l'état frais, mais en facilitant l'aération par la suite a finalement un impact global limité sur la masse volumique finale.

**Finalement, toutes les formulations avec MIDND démontrent *a minima* une masse volumique comparable à celle du mortier aéré**, ce qui répond donc à l'objectif de l'étude. D'après la recommandation [RILEM \(1972\)](#), un béton léger a une masse volumique sèche inférieure à  $1800 \text{ kg.m}^{-3}$ . Ici, bien que les masses volumiques humides aient été mesurées (surestimation des valeurs), **7 des 8 formulations avec mâchefers entrent dans la catégorie « formulation légère »**. Les masses volumiques sèches étant plus faibles, elles rentreront donc forcément dans les spécifications. Seul l'échantillon 0,55-Cz20B-A ( $1876 \text{ Kg.m}^{-3}$ ), contenant le moins de mâchefers, possède une masse volumique trop élevée pour être classé comme matériau léger.

## II.2.2. Résistance mécanique en flexion

Les résistances mécaniques en flexion et compression des mortiers contenant des sous-fractions de MIDND différentes ont été évaluées après 28 jours de cure. Pour le mortier normalisé (MN), les résultats sont présentés à 7, 14, 21 et 28 jours de cure. Les résistances mécaniques du mortier aéré (MA) et des autres mortiers de MIDND ont, en plus, été mesurées après 90 jours de cure.

### II.2.2.1. Impact de la quantité de mâchefers

Les évolutions, pendant la cure, des résistances en flexion de trois mortiers formulés à partir de la fraction 0-2 mm broyée des MIDND tchèques, incorporée dans des proportions variant de 20 à 50 % de la quantité de ciment, est comparée à celles des mortiers de référence MN et MA en Figure 4- 17. Les valeurs de résistances en flexion sont toutes soumises à des incertitudes fortes, ce qui rend difficile la détermination d'une tendance claire.

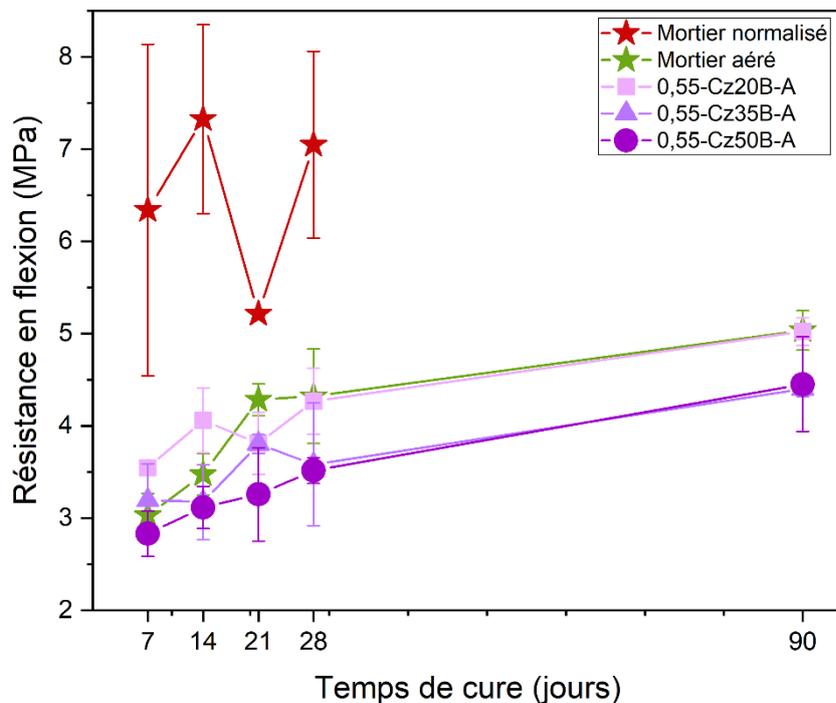


Figure 4- 17 : Evolution de la résistance en flexion en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Les résistances en flexion des échantillons contenant des MIDND sont inférieures à celles du MN et, selon les formulations et le temps de cure, comparables ou inférieures à celles du MA. Les mesures relatives au mortier normalisé présentent des écart-type si importants que l'évolution de la résistance en flexion ne paraît pas significative pendant les 28 jours de cure. La résistance de ce témoin est toutefois significativement supérieure à celle de tous les autres échantillons.

D’une manière générale, La résistance en flexion du MA et des mortiers avec MIDND croît au cours du temps. Au 28<sup>ème</sup> jour post-formulation, la résistance en flexion de 0,55-Cz20B-A est comparable à celle de MA. Les échantillons contenant 35 et 50 % de MIDND, quant à eux, présentent une résistance comparable entre eux, mais légèrement inférieure à celle de MA. Ce résultat est en accord avec les observations de [Li et al. \(2012\)](#) qui notent une diminution claire des résistances en flexion avec l’augmentation de la teneur en MIDND. En outre, cette diminution n’est pas surprenante compte tenu de la plus faible masse volumique des échantillons avec MIDND ([Baranova et al., 2022](#)).

Pour tous les échantillons contenant des MIDND, un accroissement des résistances moyennes est observé entre le 28<sup>ème</sup> et le 90<sup>ème</sup> jour de cure, ce qui leur permet d’atteindre des résistances comparables à celles démontrées par le MA à 28 jours, et ce, quelle que soit la quantité de mâchefers utilisée. Ce **développement tardif des résistances pourrait indiquer que l’ajout de MIDND ne diminue pas les résistances maximales atteignables mais les retarde** simplement. Cela confirme les résultats obtenus par [Alderete et al. \(2021\)](#) qui notent des réactions pouzzolaniques tardives en présence de mâchefers. Cette étude, alors menée sur des bétons, avaient même conduit à l’obtention de résistance en flexion supérieure à celle de bétons de référence n’intégrant pas de mâchefer. Ce point n’est pas confirmé par notre étude sur mortier sur 90 jours de cure.

### II.2.2.2. Impact des prétraitements des mâchefers

La Figure 4- 18 permet de visualiser les résistances en flexion à 28 jours de cure des échantillons réalisés avec des MIDND ayant subi différents traitements avant incorporation.

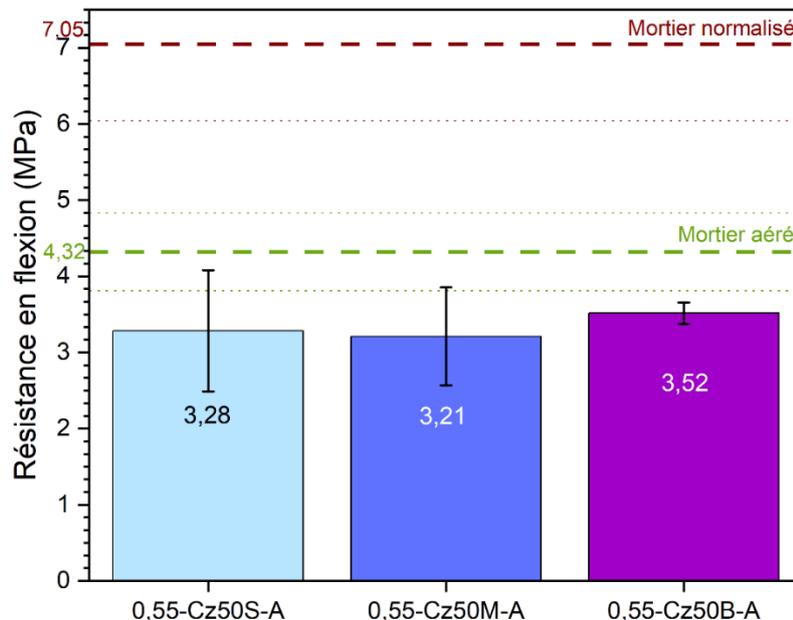


Figure 4- 18 : Résistance en flexion à 28 jours en fonction des prétraitements des MIDND (tamisage, broyage) – Comparaison avec les mortiers de référence (les incertitudes en pointillés et les barres d’erreur correspondent à l’écart-type)

Les valeurs des résistances en flexion (voir Figure 4- 18) confirment la moindre résistance des mortiers de MIDND par rapport au mortier normalisé. Les formulations réalisées avec des mâchefers tamisés (0,55-Cz50S-A et 0,55-Cz50M-A) démontre une résistance comparable à celle du mortier aéré. L'échantillon 0,55-Cz50B, malgré une résistance moyenne supérieure à celles de 0,55-Cz50S-A et 0,55-Cz50M-A, présente une résistance en flexion inférieure à celle du mortier aéré (du fait du faible écart-type pesant sur sa mesure). Finalement, les trois formulations réalisées avec des mâchefers prétraités ont une résistance en flexion comparable entre elles. Comme cela a été mentionné dans la section, II.2.2.1, ce résultat est prévisible puisque les masses volumiques de ces échantillons étaient comparables.

### II.2.2.3. Impact du broyage

La Figure 4- 19 regroupe les résistances à la flexion des échantillons 0,55-Cz35B-A, 0,55-Cz35NB-A et des mortiers de références.

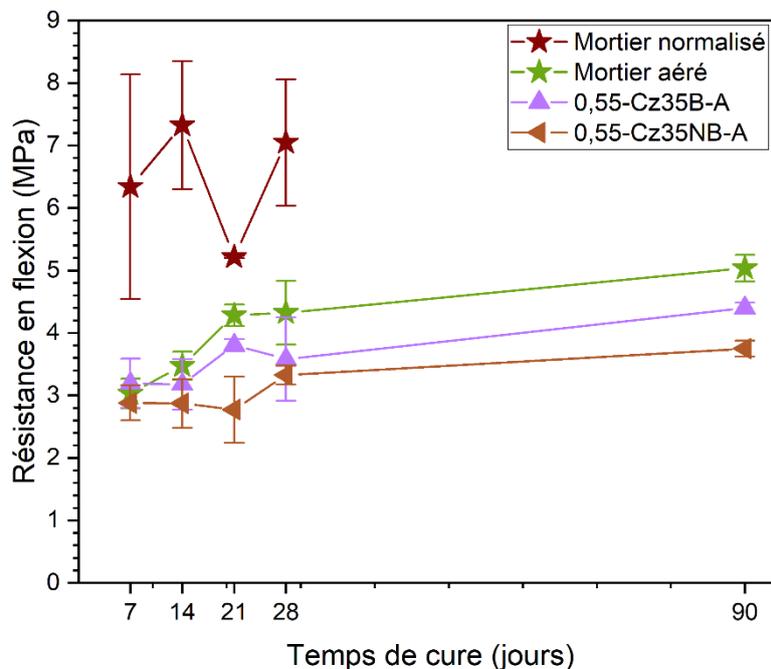


Figure 4- 19 : Evolution de la résistance en flexion en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Le développement des résistances en flexion des deux échantillons avec MIDND sont relativement comparables. Un écart significatif est à noter 21 jours après la formulation, du fait d'une augmentation importante des résistances de 0,55-Cz35B entre le 14<sup>ème</sup> et le 21<sup>ème</sup> jour. Une augmentation semblable des résistances de 0,55-Cz35NB-A a lieu entre le 21<sup>ème</sup> et le 28<sup>ème</sup> jour. Ainsi, cette observation suggère que la résistance à la flexion se développe plus rapidement dans les formulations utilisant des MIDND broyés, grâce une réactivité plus importante de ces mâchefers, due à leur plus petite taille de particules. Des résultats similaires ont été décrits par Cheng (2012) qui observe une augmentation de la réactivité des mâchefers lorsqu'ils sont préalablement soumis à un broyage. Enfin, les

résistances des deux mortiers continuent de se développer après le 28<sup>ème</sup> jour. Après 90 jours de cure, un écart faible mais significatif en faveur de 0,55-Cz35B est toujours observable, plaidant une fois encore pour une réactivité des MIDND accrue grâce au broyage.

#### II.2.2.4. Impact de l'origine des mâchefers

Les résistances en flexion des mortiers réalisés avec des mâchefers d'origine différentes 0,5-Be35NB-A et 0,5-Cz35NB-A sont présentées Figure 4- 20.

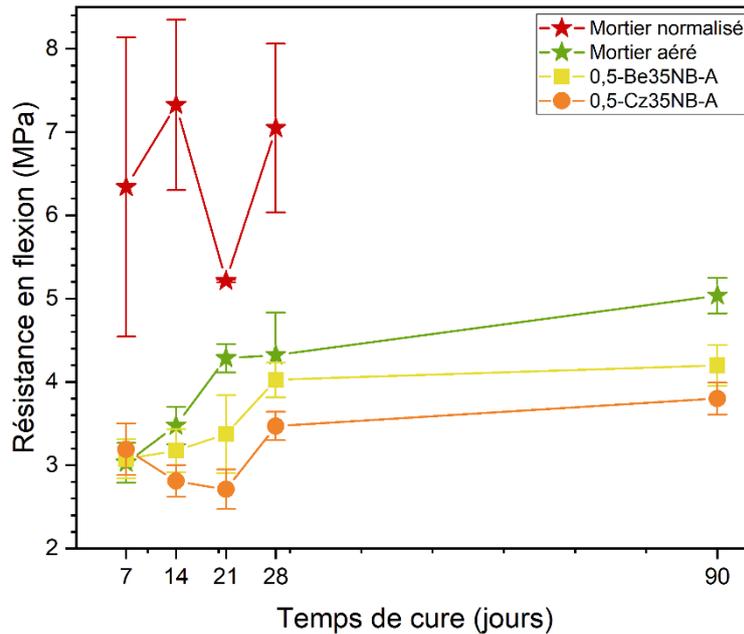


Figure 4- 20 : Evolution de la résistance en flexion en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Quelle que soit l'origine des mâchefers utilisés, la résistance en flexion après 7 jours de cure des mortiers de MIDND est comparable à celle du mortier aéré. Par la suite, la résistance en flexion du MA se développe plus rapidement et plus fortement que celles des mortiers de MIDND. De fait, après 7 jours de cure, ces derniers sont dans l'ensemble moins résistants aux sollicitations en flexion que la référence aérée.

Tout au long de la cure, 0,5-Be35NB-A apparaît légèrement plus résistant que 0,5-Cz35NB-A. Après 28 jours de cure, l'écart observé entre les résistances du mortier réalisé avec des MIDND belges et celui contenant des MIDND tchèques est vraiment significatif. La masse volumique légèrement plus importante de l'échantillon réalisé avec des mâchefers belges justifie cet écart de résistance. Enfin, pour les deux mortiers contenant des mâchefers, le développement des résistances est relativement tardif avec un accroissement important des résistances entre le 21<sup>ème</sup> et le 28<sup>ème</sup> jour.

### II.2.2.5. Conclusions

Les mortiers avec MIDND présentent tous une résistance en flexion largement plus faible que celle du mortier normalisé. Cinq formulations contenant des mâchefers montrent par ailleurs une résistance comparable à celle du mortier aéré. **La teneur en mâchefers a un impact prépondérant sur le développement des résistances** puisque les formulations contenant 20 % et 35 % de MIDND sont comparables au MA, tandis que l'échantillon réalisé avec 50 % de MIDND a une résistance inférieure. Les formulations réalisées à partir de sous-fractions de mâchefers obtenues par tamisage sont soumises à des incertitudes importantes, mais les résultats indiquent que leurs résistances sont comparables à celles du MA. Par ailleurs, **le mortier réalisé avec des MIDND belges se distingue de son homologue tchèque par une résistance aux contraintes de flexion plus élevée**, en lien avec sa masse volumique plus élevée.

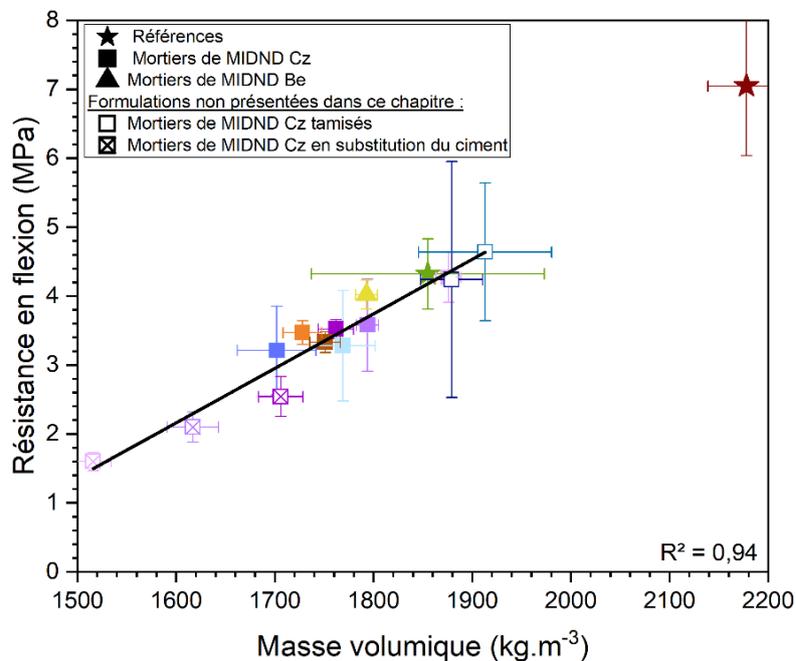


Figure 4- 21 : Représentation de la corrélation entre la résistance en flexion et la masse volumique à 28 jours des formulations

**L'incorporation de mâchefers dans les mortiers retarde le développement des résistances, mais ce phénomène pourrait être limité par le broyage préalable des MIDND.** Enfin, la Figure 4- 21 montre que pour toutes les formulations, la résistance à la flexion à 28 jours est plutôt bien corrélée avec la masse volumique du mortier.

La Figure 4- 21 présente la tendance linéaire observée entre la résistance à la flexion et la masse volumique des mortiers de MIDND. Cette figure présente également des formulations non discutées dans ce manuscrit, en particulier les mortiers 0,55-Cz20B-S, 0,55-Cz35B-S et 0,55-Cz50B-S réalisés en substituant une partie du ciment par des mâchefers broyés. Bien que cette représentation n'ait pas vocation à prédire les résultats de flexion à l'aide de la masse

volumique, le coefficient de détermination linéaire de Pearson ( $R^2=0,94$ ) proche de 1 indique que les deux grandeurs sont effectivement fortement liées.

### II.2.3. Résistance mécanique en compression

Cette section développe les résultats obtenus lors d'essais de résistance en compression dans le but d'identifier les paramètres permettant de la maximiser.

#### II.2.3.1. Mortiers de références

La Figure 4- 22 regroupe les mesures de résistance en compression réalisées sur les mortiers de référence MN et MA, et les mortiers contenant des teneurs variables de MIDND.

La résistance à la compression du MN est plus de deux fois plus élevée que celle du MA. Un développement important de 32 % des résistances en compression entre les jours 7 et 14 est à noter pour le mortier normalisé. Une stabilisation autour de la valeur maximale ( $53,6 \pm 3,6$  MPa) est observée à partir du 14<sup>ème</sup> jour. Cette valeur de résistance en compression est cohérente avec les valeurs attendues compte tenu du ciment utilisé (CEM I 52,5R).

Le mortier aéré montre une résistance au 28<sup>ème</sup> jour de  $19,7 \pm 1,43$ MPa. Ses résistances en compression se développent principalement avant le 7<sup>ème</sup> jour, puisqu'à ce moment-là sa résistance est déjà de  $17,0 \pm 0,6$  MPa. Seul un léger développement est observé par la suite entre le 14<sup>ème</sup> et le 21<sup>ème</sup> jour, ce qui est plus tardif que pour le MN.

#### II.2.3.2. Impact de la quantité de mâchefers

Les résultats de résistance en compression pour des formulations se différenciant par la quantité de MIDND incorporée sont présentés Figure 4- 22. Toutes les formulations contenant des MIDND sont moins résistantes que le MN et, au mieux, leur résistance est comparable à celle du MA.

Au 7<sup>ème</sup> jour de cure, une différence significative entre les échantillons réalisés à différents taux de MIDND est visible, mais cette différence s'estompe et n'est plus significative à partir du 28<sup>ème</sup> jour de cure. La **quantité de mâchefers introduit dans les formulations est donc un paramètre déterminant pour la vitesse de développement des résistances en compression au cours du temps, mais influence peu la valeur finale de résistance.**

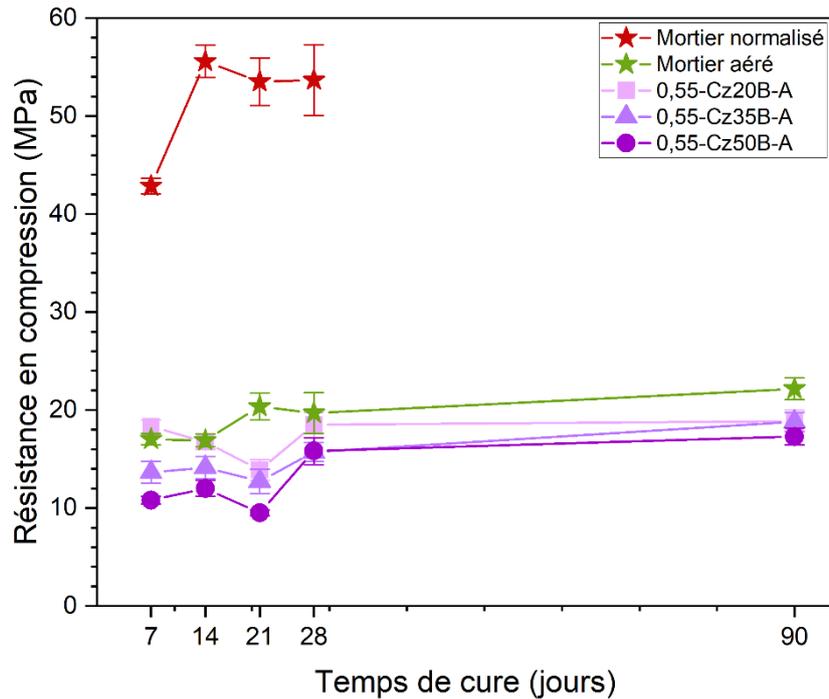


Figure 4- 22 : Evolution de résistance en compression en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Ainsi, les mortiers réalisés avec 20 et 35 % de MIDND atteignent dès le 7<sup>ème</sup> jour une résistance proche de leur résistance finale. Celle-ci n’augmente que de respectivement 1 et 5 % pour 0,55-Cz20B-A et 0,55-Cz35B-A entre le 7<sup>ème</sup> et le 28<sup>ème</sup> jour. Sur cette même période, le mortier 0,55-Cz50B-A voit sa résistance à la compression augmenter de 46 %, ce qui lui permet d’atteindre des valeurs comparables aux autres formulations avec MIDND. Cette augmentation a principalement lieu entre le 21<sup>ème</sup> et le 28<sup>ème</sup> jour, ce qui est plus tardif que pour le MA ou le MN.

Ce retard dans le développement des résistances est probablement à mettre sur le compte de la présence de matière organique dans les MIDND. De fait, l’augmentation de la teneur en mâchefers entrainerait une augmentation de la teneur en matière organique dans les formulations, ce qui générerait un retard d’autant plus important. Les résistances maximales atteintes par les mortiers à différents taux de MIDND étant comparables, cela indique que la **matière organique des MIDND jouerait seulement un rôle de retardateur de prise mais pas d’inhibiteur.**

De nombreux résultats de la littérature montrent que l’ajout de MIDND entraîne une diminution des résistances en compression (Juric et al., 2006 ; Li et al., 2012 ; Caprai et al., 2019). Cependant, les études de Bertolini et al. (2004) et Alderete et al. (2021) attestent que l’ajout de mâchefers entrainerait un ralentissement du développement des résistances mécaniques, sans pour autant diminuer leur valeur finale. Les résultats présentés ici corroborent la thèse de Bertolini et al. (2004) et Alderete et al. (2021).

### II.2.3.3. Impact des prétraitements des mâchefers

La Figure 4- 23 présente les résultats de résistance en compression des formulations réalisées avec des mâchefers ayant subi différents prétraitements (tamisage, et broyage).

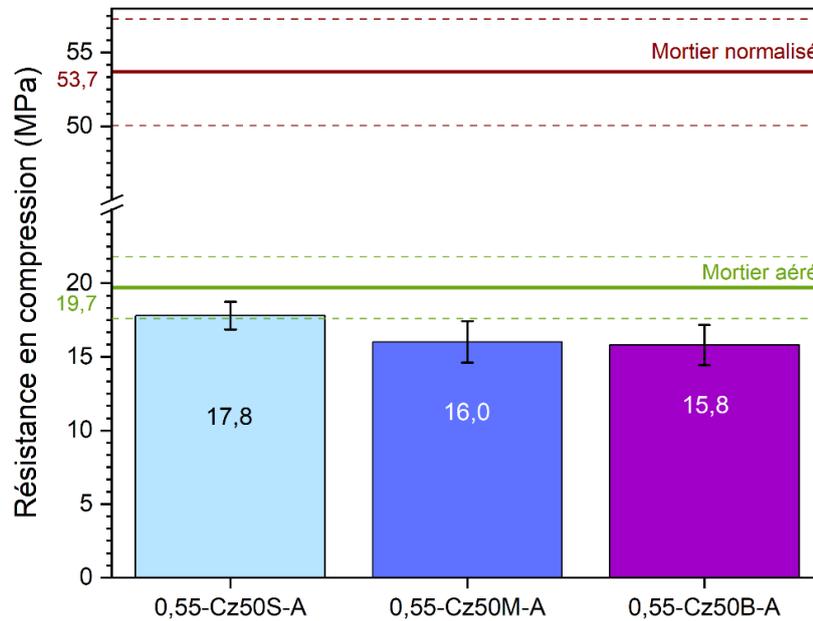


Figure 4- 23 : Résistance à la compression à 28 jours en fonction des prétraitements des MIDND (tamisage, broyage) – comparaison avec les mortiers de référence

Une fois encore, les résistances en compression des trois mortiers de MIDND sont comparables entre elles. La formulation réalisée avec la fraction S montre une résistance comparable à celle du mortier aéré tandis que les deux autres échantillons sont légèrement moins résistants. Ces trois échantillons présentent **une masse volumique comparable qui permettrait d'expliquer leur comportement proche** (Baranova et al., 2022).

### II.2.3.4. Impact du broyage

La Figure 4- 24 permet d’observer l’impact du broyage sur les résistances en compression des formulations 0,55-Cz35B-A et 0,55-Cz35NB-A.

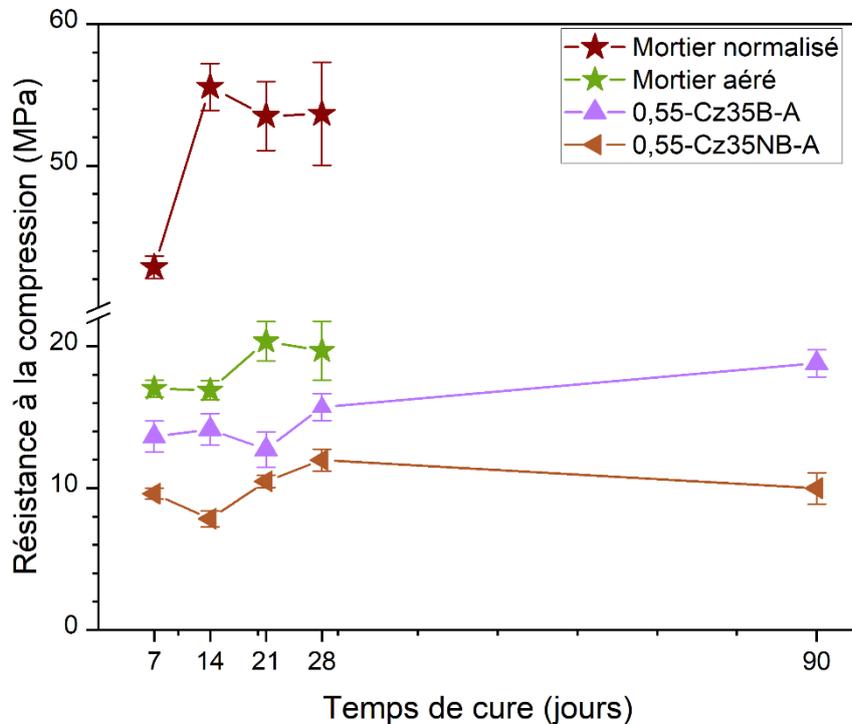


Figure 4- 24 : Evolution de résistance en compression en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Les deux formulations, réalisées respectivement avec des MIDND broyés et non broyés, montrent toutes les deux des résistances en compression inférieures à celle du MA. Ce résultat n’est pas étonnant compte tenu de leur plus faible masse volumique comparativement au MA. Pour les mêmes raisons, il n’est pas surprenant que la **résistance en compression du mortier réalisé à partir de mâchefers broyés soit supérieure à celles des mortiers incorporant des MIDND non broyés.**

A 28 jours de cure toutefois, ces deux mortiers présentent une masse volumique comparable, ne permettant pas de justifier l’écart de résistance observé. Ce même phénomène ayant été observé en flexion, il semblerait donc que le broyage induise un gain de réactivité menant à un meilleur développement des résistances mécaniques, et ce, probablement grâce à un réseau d’hydrates plus développé. L’étude de la minéralogie des mortiers présentées II.3.2.6 ne permet cependant pas de confirmer cette hypothèse.

### II.2.3.5. Impact de l'origine des mâchefers

La résistance à la compression des mortiers réalisés avec des mâchefers tchèques et belges est présentée Figure 4- 25.

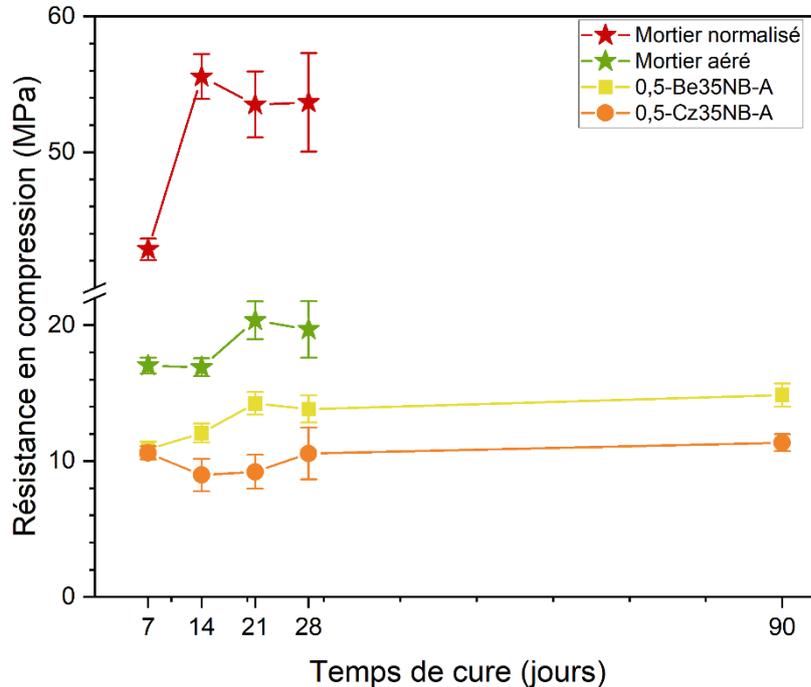


Figure 4- 25 : Evolution de résistance en compression en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

Celles-ci sont inférieures à la résistance du mortier aéré et du mortier normalisé pour les deux échantillons. Comme cela a été décrit pour la flexion dans la section précédente (voir II.2.2.4 et II.2.3.5) **la résistance des mortiers réalisés avec des MIDND tchèques est inférieure à celle des MIDND belges**. Néanmoins, les résistances des deux échantillons sont proches notamment à cause de leur masse volumique.

Comme pour le mortier aéré, les mortiers de mâchefers atteignent dès 7 jours de cure une résistance à la compression proche de leur résistance maximale, et ce, quelle que soit l'origine des MIDND. Néanmoins, un léger développement des résistances (comparable à celui du MA) est observé entre le 14<sup>ème</sup> et le 21<sup>ème</sup> jour pour l'échantillon belge.

### II.2.3.6. Conclusions

De nombreux phénomènes précédemment observés au cours de l'analyse des résistances en flexion impactent également le développement des résistances en compression. Le premier est **l'influence de la masse volumique sur les résistances mécaniques**. La Figure 4- 26 permet de visualiser l'évolution de la résistance en compression en fonction de la masse volumique. Il semblerait toutefois que la masse volumique soit moins déterminante pour la résistance en

compression qu'elle ne l'est pour la flexion. Le développement d'hydrates et la porosité des formulations (volume et distribution de la taille des pores) seront étudiés plus loin dans ce chapitre afin d'observer si un lien plus probant avec ces propriétés peut être fait.

La teneur en MIDND influence la rapidité du développement des résistances en compression, mais a peu d'impact sur la valeur finale de celle-ci. Par ailleurs, le broyage et l'origine des mâchefers influence de manière significative le développement et la résistance mécanique des mortiers produits. Comme cela était le cas en flexion, le mortier réalisé avec des MIDND belges montre une résistance en compression supérieure à celle du mortier utilisant des MIDND tchèques. De même, le broyage des MIDND permet d'atteindre une résistance en compression plus importante que le MIDND brut.

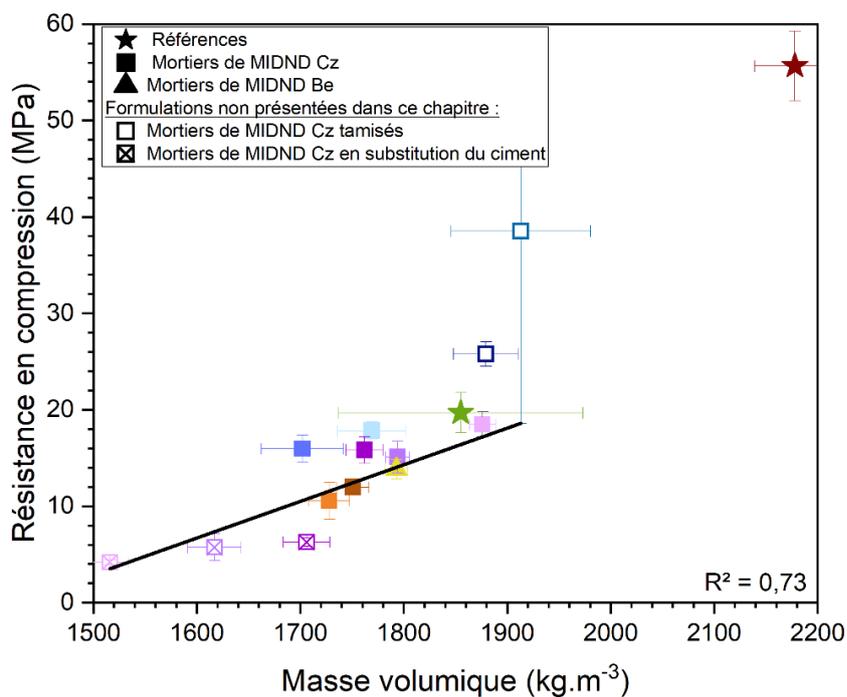


Figure 4- 26 : Représentation graphique du lien entre résistance en compression et masse volumique

Afin d'être utilisé comme matériau structurant, un béton léger doit montrer une résistance en compression supérieure à 15,0 MPa (RILEM, 1972). Ici, **7 des 8 mortiers de mâchefers remplissent ces conditions d'utilisation en matériau de structure**. Les trois formulations réalisées à partir de MIDND bruts (c'est-à-dire 0,5-Be35NB-A ; 0,5-Cz35NB-A et 0,55-Cz35NB-A) ne remplissent pas cette condition.

## II.2.4. Conductivité thermique

La conductivité thermique de tous les échantillons a été évaluée après 28 jours de cure, sur des échantillons non séchés afin de se rapprocher au mieux des conditions d'usage. La présence d'eau résiduelle dans les mortiers non-séchés implique des conductivités thermiques supérieures à ce qui est traditionnellement présenté dans la littérature. Les matériaux cimentaires aérés pouvant être utilisés comme isolants, une conductivité thermique minimale est désirée.

### II.2.4.1. Mortiers de référence aéré et traditionnel

La conductivité thermique du mortier normalisé ( $\lambda = 2,94 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est bien supérieure à celle des mortiers avec mâchefers et du mortier aéré ( $\lambda = 1,71 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Ce résultat est cohérent avec ce qui était attendu puisque la conductivité thermique est corrélée à la densité et à la porosité des matériaux minéraux tels que les matériaux cimentaires (Cermak & Rybach, 1982 ; Ganjian, 1990 ; Nguyen, 2013 ; Asadi et al., 2018). Cette corrélation est largement décrite pour le cas particulier des matériaux cimentaires aérés ou à granulats légers (Kreft et al., 2011 ; Sengul et al., 2011 ; Real et al., 2016 ; Sun et al., 2017 ; Chen et al., 2021 ; Jiang et al., 2022).

### II.2.4.2. Impact de la quantité de mâchefers

Sur la Figure 4- 27, qui présente la conductivité thermique des mortiers contenant différents taux de MIDND (20, 35 et 50 %), les incertitudes semblent relativement importantes. Il est à noter cependant que la petite échelle de la figure est à l'origine de cette observation. En effet, l'utilisation du Hot Disk a permis de déterminer les valeurs de conductivité thermique avec une précision de  $\pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

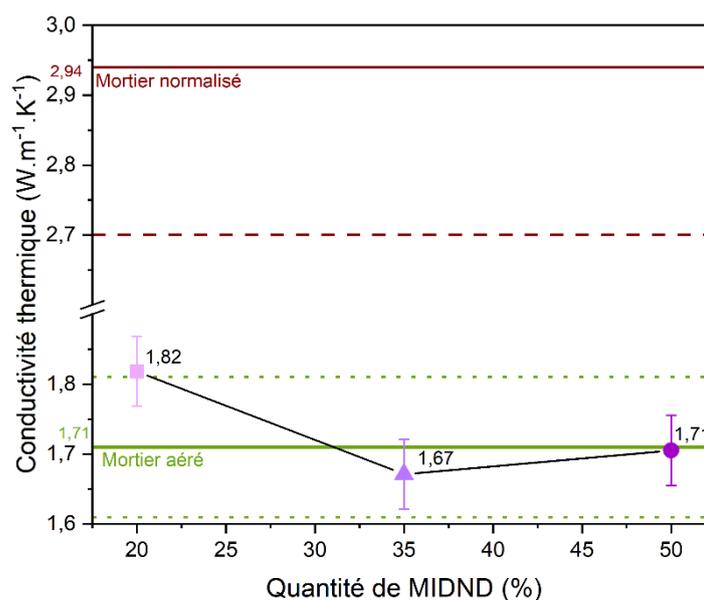


Figure 4- 27 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence (les pointillés et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type)

Le mortier réalisé avec 20 % de MIDND est celui présentant la conductivité thermique la plus élevée ( $\lambda = 1,82 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Celle-ci se stabilise avec l'augmentation de la quantité de MIDND puisque 0,55-Cz35B-A ( $\lambda = 1,67 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et 0,55-Cz50B-A ( $\lambda = 1,71 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ont des conductivités thermiques comparables entre elles et avec celle du MA. Ce résultat est à mettre en lien avec la masse volumique à 28 jours relativement proche de ces deux échantillons alors que celle de 0,55-Cz20B-A est plus élevée.

Le lien de proportionnalité entre la densité et la conductivité thermique a été décrite par de nombreux auteurs, notamment dans le cas de mortiers et bétons réalisés à l'aide de granulats légers (Newman, 1993; Uysal et al., 2004; Real et al., 2016). En outre, Caprai et al. (2019) ont également observé une **diminution de la conductivité thermique de ces échantillons en lien avec une augmentation de la quantité de MIDND**. Ces travaux portaient toutefois sur la fabrication de matériaux composites de mâchefers, de bois et de ciment. A l'inverse Wongkeo et al. (2012) ont observé une augmentation de la conductivité thermique de bloc de bétons cellulaires autoclavés avec l'augmentation de la quantité de MIDND.

### II.2.4.3. Impact des prétraitements des mâchefers

Les conductivités thermiques des formulations contenant des mâchefers broyés (0,55-Cz50B-A) et tamisés (0,55-Cz50S-A et 0,55-Cz50M-A) à hauteur de 50 % sont présentées sur la Figure 4- 28.

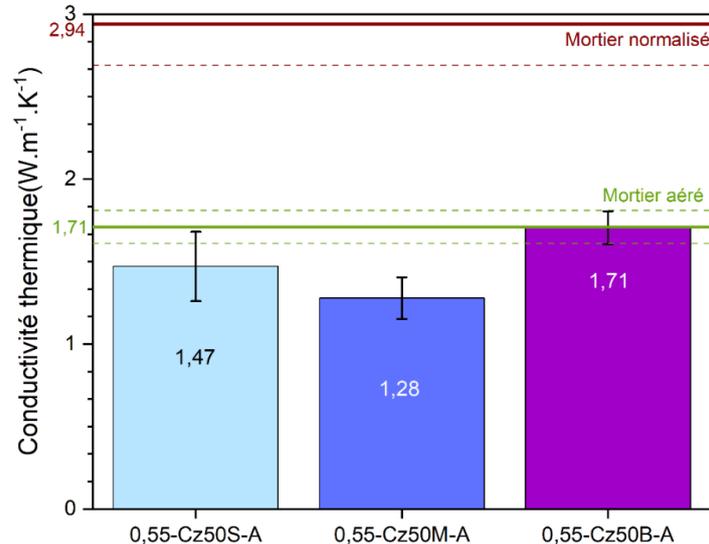


Figure 4- 28 : Evolution de la conductivité thermique en fonction du prétraitement des MIDND (tamisage, broyage) – Comparaison avec les mortiers de référence (les pointillés et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type)

Les formulations avec MIDND étudiées ici ont toutes une **conductivité thermique comparable ou inférieure à celle du mortier aéré**. L'échantillon 0,55-Cz50M-A, avec une conductivité thermique de  $1,28 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est le plus isolant des formulations réalisées au cours de cette étude.

Traditionnellement, la masse volumique est nommée comme déterminant principal de la conductivité thermique. Ici, bien que la masse volumique soit comparable entre les formulations réalisées avec des MIDND, les conductivités de 0,55-Cz50M et de 0,55-Cz50B diffèrent sensiblement. La **taille, le volume, la forme et la répartition de la porosité sont à l'origine de cette différence** et seront étudiées dans une section suivante.

#### II.2.4.4. Impact du broyage

Indépendamment du broyage des mâchefers, la conductivité thermique des deux formulations avec MIDND (0,55-Cz35NB-A et 0,55-Cz35B-A) est comparable à celle du mortier aéré (voir Figure 4- 29).

**Une différence significative en faveur de la formulation 0,55-Cz35NB** est toutefois observée. Cette dernière, avec une conductivité thermique de  $1,56 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , est la plus isolante

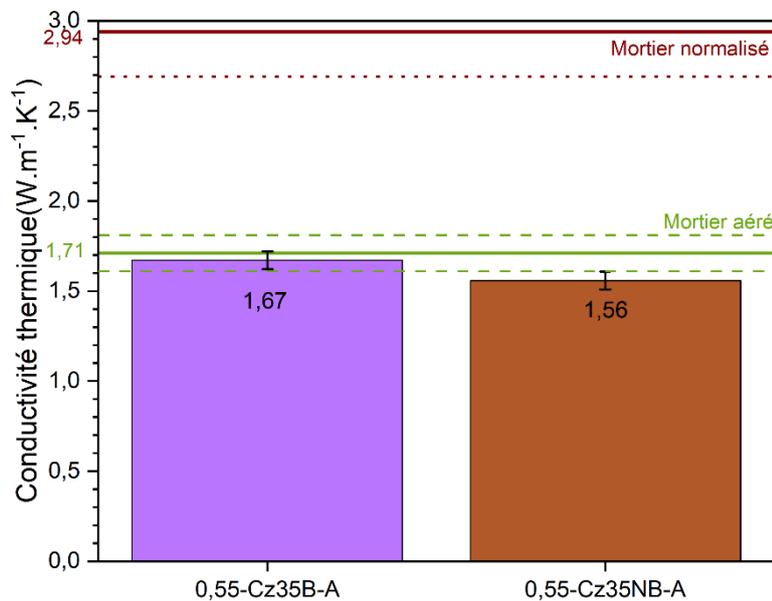


Figure 4- 29 : Evolution de la conductivité thermique en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence (les pointillés et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type)

des formulations réalisées avec la fraction fine totale des MIDND, et ce, quel que soit le taux de mâchefers incorporés. Une fois encore la faible densité de cette formulation permet d'expliquer ce résultat.

### II.2.4.5. Impact de l'origine des mâchefers

Les résultats de conductivité thermique obtenus pour les mortiers de MIDND belges 0,5-Be35NB-A et tchèques 0,5-Cz35NB-A sont présentés Figure 4- 30.

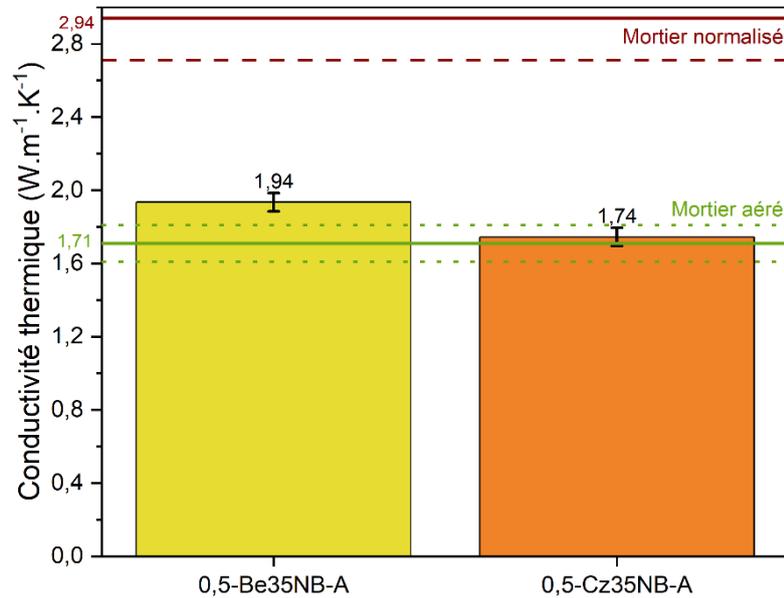


Figure 4- 30 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence (les pointillés et les barres d'erreur correspondent à l'écart-type)

Ici, **le mortier réalisé avec des mâchefers belges est moins isolant que celui produit avec des mâchefers tchèques**. Ce dernier démontre une conductivité thermique comparable à celle du MA et inférieure au mortier de MIDND belge. L'écart entre ces deux mortiers de mâchefers est de 10 % et peut, en partie, être expliqué par la différence de masse volumique des deux échantillons.

### II.2.4.6. Conclusions

Comme l'atteste la Figure 4- 31, **la masse volumique des mortiers permet d'expliquer une partie des résultats de conductivités thermiques** présentés ici. Toutefois, de nombreux écarts sont observés et sont supposément dus à des variations d'abondance, de taille, de forme et de répartitions des pores entre les mortiers étudiés. L'étude de la porosité, présentée section II.3.3 de ce chapitre, sera donc mise à profit afin d'approfondir le lien entre la porosité et la conductivité thermique. En outre, l'absence de séchage des mortiers avant les mesures de conductivité thermique peut induire de légères différences entre les échantillons.

Notons également que 4 des 7 formulations de mortiers de MIDND présentées dans ce chapitre sont plus isolantes que le mortier aéré de référence.

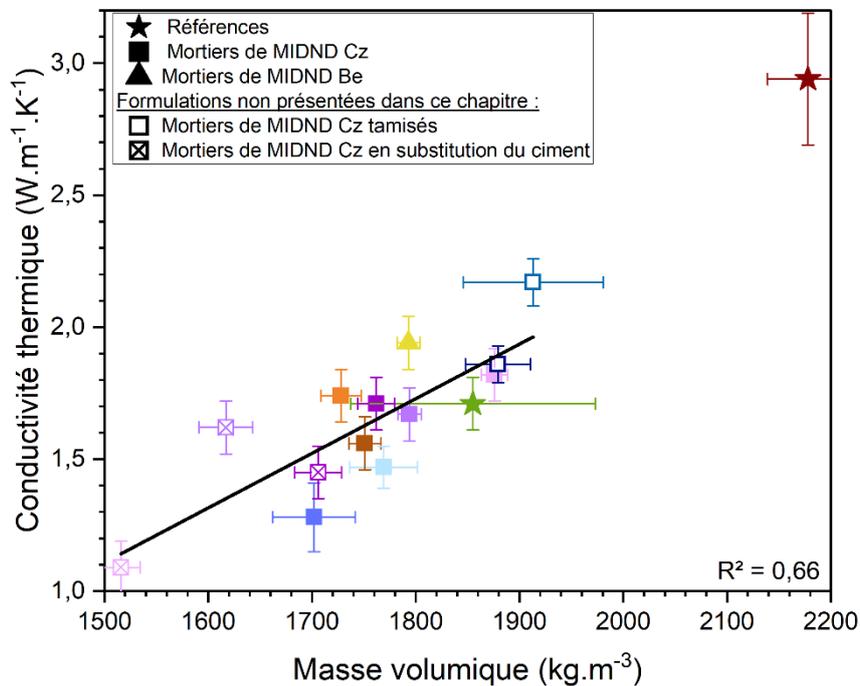


Figure 4- 31 : Représentation graphique du lien entre masse volumique et conductivité thermique des formulations

### II.2.5. Conclusions sur les propriétés macroscopiques des mortiers

L'évaluation des propriétés d'usage des mortiers, à l'état frais et au cours de la cure a démontré qu'il est **possible de produire des mortiers légers en utilisant la fraction fine des MIDND comme agent porogène.**

A l'état frais, le temps de prise est allongé pour les mortiers incorporant des MIDND du fait de la présence de matière organique, d'ions sulfate et de cations métalliques. Le retard induit est d'autant plus long qu'une quantité importante de MIDND est utilisée. Les mesures d'étalement indiquent qu'il est possible de produire des pâtes de même ouvrabilité que celles des mortiers conventionnels. Ces mesures confirment également qu'il est judicieux de prendre en compte la quantité de MIDND et de ciment pour le calcul de la quantité d'eau entrant dans les formulations. En effet, les faibles variations observées entre les différents étalements s'expliqueraient par des variations de teneur en matière organique des MIDND, connue pour sa capacité à retenir l'eau.

Toutes les formulations de MIDND étudiées ont une **masse volumique inférieure ou comparable à celle du mortier aéré** de référence. De plus, sept des huit mortiers de MIDND peuvent être considérés comme « légers » selon la recommandation [RILEM \(1972\)](#) (masse volumique sèche inférieure à  $1800 \text{ kg.m}^{-3}$ ). La résistance en flexion des formulations de MIDND est très influencée par la quantité de MIDND et leur pré-traitement. Seules les formulations contenant des MIDND broyés à hauteur de 20 %, et des MIDND tamisés (à hauteur de 50 %) ont une résistance en flexion comparable au mortier aéré. La variation de la **résistance en flexion est bien décrite par la variation de la masse volumique. Aucune corrélation claire ne peut cependant être établie entre la résistance en compression et la masse volumique** des formulations. Par ailleurs la résistance en compression des formulations de MIDND est inférieure à celle du mortier aéré pour six des huit mortiers étudiés (excepté pour 0,55-Cz20B-A et 0,55-Cz50S-A). Ces **résistances en compressions sont généralement suffisantes pour permettre une utilisation comme matériaux de structure** (contrainte maximale supérieure à 15,0 MPa). Seules les formulations réalisées à partir de MIDND bruts ne répondent pas à ce critère. Leur plus faible résistance mécanique peut être attribuée à une moins bonne cohésion due à la plus grande hétérogénéité de la taille de leurs particules.

Aucun critère permettant l'évaluation de l'isolation des bétons légers de construction n'est défini dans le document [RILEM \(1972\)](#). Les conductivités thermiques des mortiers de MIDND mesurées ici sont comprises entre  $1,94 \pm 0,1$  et  $1,28 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (respectivement 0,5-Be35NB-A et 0,55-Cz50M-A). Ces valeurs sont comparables ou inférieures à celle du mortier aéré de référence de cette étude ( $1,71 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) mais supérieures à celles attendues pour un matériau d'isolation. En effet, dans thèse de [Nguyen \(2013\)](#), les conductivités thermiques des bétons légers de structure (fabriqués à partir de granulats légers conventionnels) sont comprises entre  $1,60 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $0,43 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . D'autre part, les carreaux de Siporex®, ont une conductivité thermique de  $0,14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cependant, ce béton cellulaire industriel peut être utilisé comme cloison mais pas comme matériau structurant.

Cette étude démontre toutefois qu'à condition de cure équivalente, il est possible de produire des mortiers de MIDND démontrant un pouvoir isolant comparable voire supérieur à celui de mortier aéré conventionnel.

## II.3. Propriétés microstructurales

L'étude des propriétés d'usage à l'état frais et au cours de la cure ont démontré la faisabilité de produire des mortiers de MIDND aux propriétés escomptées. Des variations de propriétés entre les mortiers de MIDND ont été observées, et certaines ont été expliquées par leur différence de masse volumique. C'est notamment le cas de la résistance en flexion. Cependant, d'autres variations, comme celles de la conductivité thermique ou de la résistance en compression, ne peuvent être uniquement imputées à la masse volumique. De fait, et dans le but d'expliquer les phénomènes observés à l'échelle macroscopique, une caractérisation microstructurale des mortiers est réalisée.

La morphologie des échantillons est observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Cette technique permet également de visualiser la présence de minéraux et de localiser leur zone de développement préférentielle. Une étude minéralogique des phases cristallines est réalisée par Diffraction des Rayons X (DRX). Enfin, la porosité des matériaux est évaluée par Tomographie à rayons X et par porosimétrie par intrusion de mercure. La tomographie rend possible la visualisation de la forme et de la répartition des pores au sein d'un échantillon. Avec cette technique, il est aussi possible de calculer le volume de porosités (mesurant plus de 50  $\mu\text{m}$  dans le cadre de cette étude) contenu dans un échantillon. La porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) est utilisée pour étudier le volume et la distribution de la taille des pores mesurant entre 300 et 0,003  $\mu\text{m}$ .

### II.3.1. Morphologie

La surface des échantillons de mortier est observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé à faible grossissement. Les surfaces étudiées sont celles de cassures fraîches représentatives de l'intérieur des échantillons. L'étude de ces surfaces permet d'observer la forme des pores et leur répartition. La Figure 4- 32 présente les clichés obtenus pour les mortiers de références (Figure 4- 32(a) et Figure 4- 32 (b)) et pour les mortiers de mâchefers (Figure 4- 32(c) à Figure 4- 32(h)).

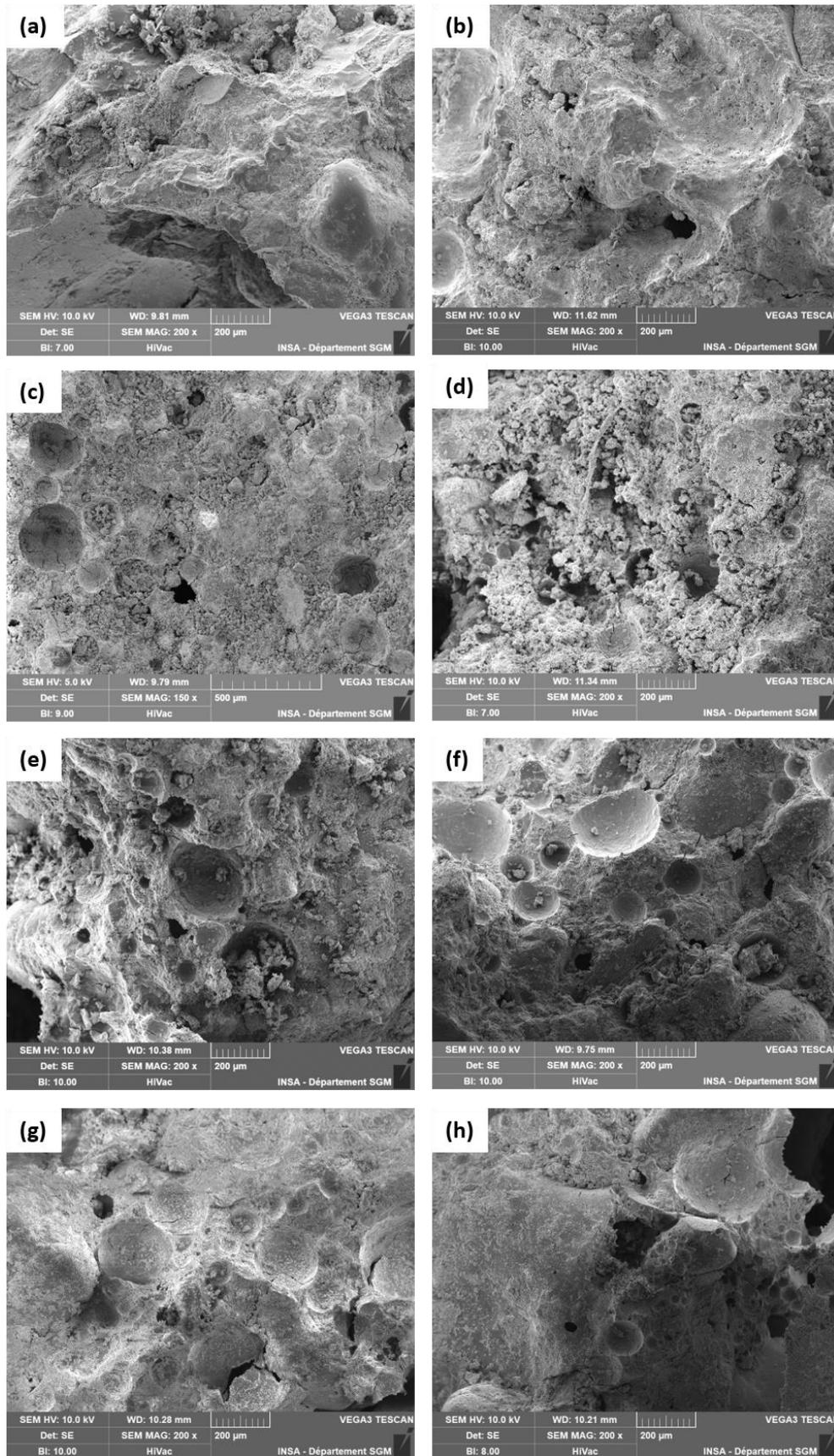


Figure 4- 32 : Observation de la surface des mortiers à faible grossissement (x 200) à l'aide du MEB. (a) Mortier normalisé ; (b) Mortier aéré ; (c) 0,55-Cz50S-A (grossissement x 150); (d) 0,55-Cz50M-A ; (e)0,35CzB-A;(f) 0,55-Cz35NB-A ; (g) 0,5-Be35NB-A et (h) 0,5-Cz35NB-A

### *II.3.1.1. Mortiers de références*

Au grossissement de 100 la surface du mortier normalisé apparaît dénuée de pores (voir Figure 4- 32(a)). Elle possède quelques zones de rupture franche qui semblent avoir été causées par le concassage réalisé avant l'observation. La surface du mortier aéré est visible Figure 4- 32(b). Le faciès de rupture est moins franc que celui du MN et est lié à la porosité du MA. Des porosités d'un diamètre de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  sont observables et sont attribuées à la coalescence des bulles. En outre, de nombreuses porosités de très petite taille parsèment la surface de l'échantillon. Elles sont à peine visibles et se présentent sous l'aspect de petits points noirs.

### *II.3.1.2. Mortiers de mâchefers*

Les Figure 4- 32(d) à Figure 4- 32(h) présentent des observations MEB réalisés sur des mortiers contenant des mâchefers à grossissement 200. Seule la Figure 4- 32(c), qui correspond à l'observation du mortier 0,55-Cz50M-A, est prise à un grossissement de 150. Toutes les observations révèlent la présence de porosités en forme de demi-sphères très régulières. Celles-ci sont générées par l'incorporation de mâchefers dans les mortiers et sont particulièrement visibles Figure 4- 32(c) et Figure 4- 32(f). Ces pores sont beaucoup plus petits et plus nombreux que ceux observés sur MA. Il semblerait donc que les MIDND ne génèrent pas le même type de porosité qu'un ajout direct d'aluminium.

Le type de MIDND et leur quantité influence la porosité des mortiers de mâchefers. Les porosités de 0,55-Cz50M-A sont de tailles très variables, relativement sphériques mais sont réparties uniformément sur l'ensemble de la surface (voir Figure 4- 32(c)). A l'inverse, l'échantillon 0,55-Cz50S-A (Figure 4- 32(d)) contient principalement des pores de diamètre inférieur à 50  $\mu\text{m}$ . La surface paraît constituée de grains assez peu densément répartis dans l'ensemble et qui laissent apparaître un volume important de microporosités. Cette surface granuleuse a également été observée sur l'échantillon 0,55-Cz50M-A à plus fort grossissement (voir Annexe 4- 1).

Peu de différences sont à noter entre les échantillons 0,55-Cz35B-A et 0,55-Cz35NB-A (voir Figure 4- 32(e) et Figure 4- 32 (f)). Leurs surfaces possèdent toutes deux des porosités de tailles variables, de forme régulière, et réparties sur l'ensemble de la surface.

L'échantillon réalisé avec des mâchefers belges (voir Figure 4- 32(g)) présente des porosités de plus grandes tailles que celui réalisé avec les mâchefers tchèques 0,5-Cz35NB-A (Figure 4- 32 (h)) qui semble constellé de petites porosités.

Ainsi, **l'utilisation de mâchefers comme agent porogène modifie la forme, la taille et l'abondance des pores**. Le mortier aéré de référence est principalement composé de porosités de grandes tailles, qui peuvent être devinées par les cavités observées à sa surface. L'ajout de MIDND permet la formation de pores de plus petites tailles très circulaires. En outre

L'utilisation de la sous-fraction S ne semble générer que des pores de petites tailles, tandis que l'incorporation de mâchefers belges limiterait leur développement en faveur de la formation de pores de plus grande taille. Notons cependant que les observations MEB ne permettent pas de conclure de manière certaine sur la taille des pores et leur abondance dans l'ensemble de l'échantillon. Les résultats de porosité présentés section II.3.3, permettront de quantifier avec plus de précision la taille et le volume des pores des mortiers de MIDND.

### II.3.2. Minéralogie

La composition minéralogique des mortiers est influencée par la composition des matières premières et leurs réactions. Elle est, de fait, un bon indicateur des interactions entre les MIDND et le ciment. La composition minéralogique des MIDND et des matières premières est présentées dans le Chapitre 3 (voir Tableau 3-6 et Figure 3-5).

Cette partie s'intéresse donc à la composition minéralogique des mortiers de MIDND dans le but de comprendre les facteurs favorisant les interactions entre les MIDND et le ciment. L'étude de la minéralogie est réalisée à l'aide d'analyse de Diffraction des Rayons X (DRX).

Les analyses de Diffraction des Rayons X réalisées ont permis d'obtenir les diffractogrammes des mortiers de référence et des mortiers avec mâchefers. L'utilisation de la fonction FPM Eval a, en outre, permis d'évaluer de manière semi-quantitative la proportion des phases en présence. Les fiches JCPDS utilisées sont disponibles Annexe 4- 2. Les résultats bruts de quantification peuvent être trouvés en Annexe 4- 3.

La DRX étant réalisée sur des quantités de matière très faibles (de l'ordre de quelques mg), il est difficile d'obtenir des échantillons représentatifs de l'assemblage minéralogique du matériau étudié. C'est pourquoi, afin de pouvoir comparer les résultats de quantification des phases cristallines, le choix a été fait de normaliser les proportions mesurées par rapport à la quantité de quartz contenu théoriquement dans les échantillons.

#### II.3.2.1. Mortiers de référence

Les diffractogrammes des mortiers de référence et la semi-quantification de leurs phases sont présentés respectivement Figure 4- 33 et Tableau 4-8.

Comme attendu, la phase cristalline la plus visible est le quartz. De par la quantité de sable introduit dans les formulations, le quartz est la phase la plus abondante. Des pics associés à la présence de portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), de diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et de larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), résidus de ciment anhydre, sont également observés. Par ailleurs, la composition des deux mortiers de référence est comparable, les espèces cristallines étant observées dans des proportions similaires.

Tableau 4-8 : Résultats de quantification des phases cristallines en présence des mortiers de référence MN et MA à 28 jours de cure

Phase	Formule	Mortier normalisé	Mortier aéré
Quartz	SiO <sub>2</sub>	75 %	75 %
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	3,6 %	2,9 %
Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	6,3 %	5,9 %
Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26H <sub>2</sub> O	-	-
Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,0 %	2,0 %
C-S-H	(CaO) <sub>x</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub>	4,9 %	5,6 %
Gehlenite	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> AlSiO <sub>7</sub>	-	-
Larnite	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4,3 %	4,2 %
Effenbergerite	BaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-	-
Hydrocalumite	Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> [Cl <sub>1-x</sub> (OH) <sub>x</sub> ] (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-	-
Diopside	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,9%	4,3 %
Ratio Ca(OH) <sub>2</sub> / C-S-H		1,3	1,0

### II.3.2.2. Observations générales pour les mortiers de mâchefers

Les diffractogrammes des mortiers contenant des MIDND sont plus complexes que ceux des mortiers de référence (voir Figure 4- 33).

Sur tous les diffractogrammes, les pics les plus intenses sont les pics de diffraction du quartz.

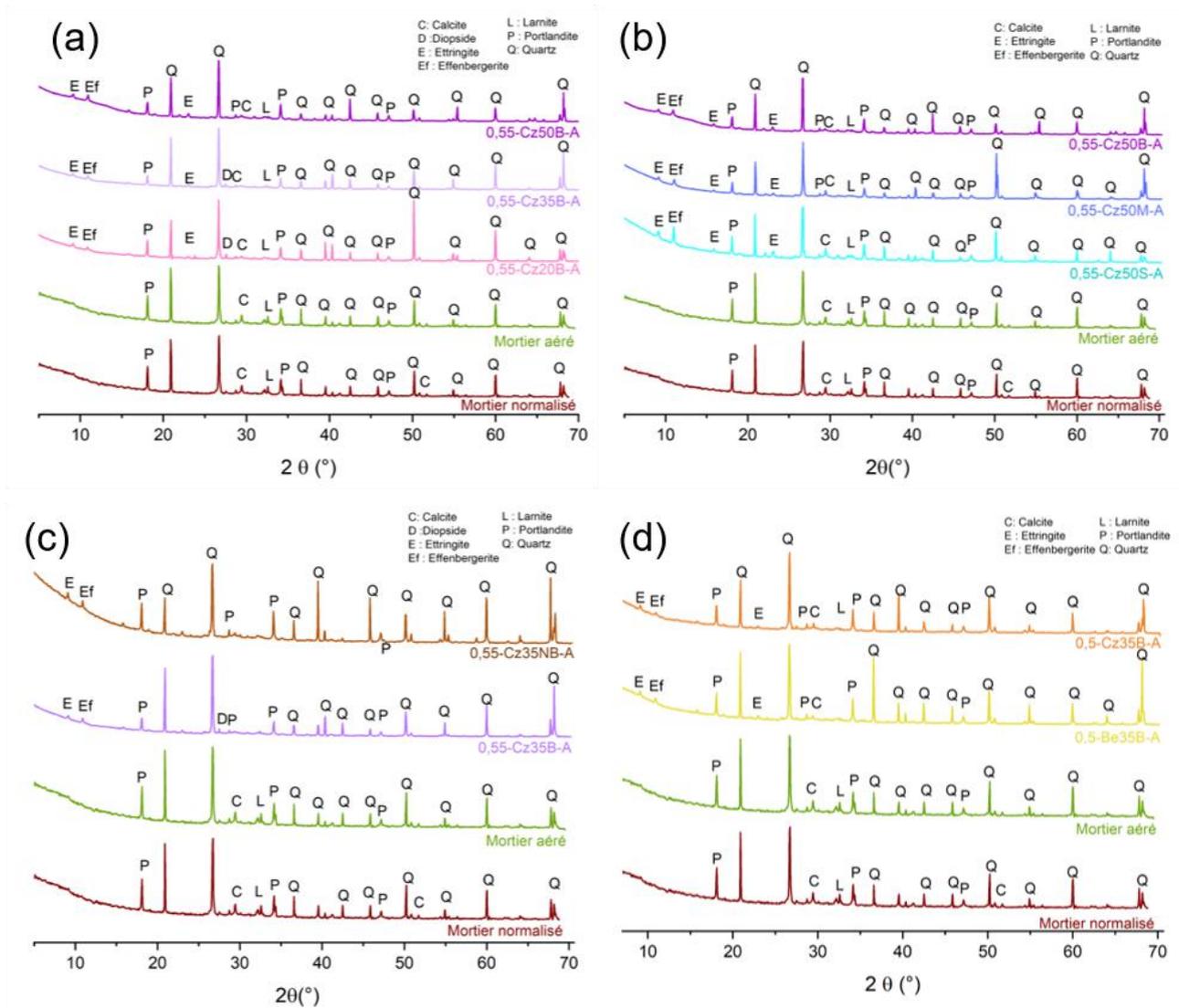


Figure 4- 33 : Diffractogrammes des Rayons-X de mortiers contenant des MIDND – comparaison avec les mortiers de référence à 28 jours de cure (a) mortiers contenant différentes teneurs de MIDND ; (b) mortiers de MIDND pré-traités (tamisage, broyage) ; (c) mortier de MIDND broyés et non broyés ; (d) mortier de MIDND d’origine différentes

Leur intensité est telle qu’elle écrase les pics liés à la présence d’autres espèces minérales. Ceci est dû au fait que la teneur en quartz est importante dans tous les échantillons. Il représente plus de 60 % des phases cristallines.

En plus du quartz, de la portlandite, de la calcite, de la larnite et du diopside, de l’ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) et de l’effenbergerite ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) sont également visibles sur tous les diagrammes des mortiers de MIDND. L’effenbergerite est une phase provenant

directement des MIDND. L'ettringite, quant à elle, est un produit d'hydratation couramment observé dans les matériaux cimentaires. Sa formation nécessite la présence de sulfate, ce qui explique donc sa production dans les mortiers contenant des MIDND, qui contiennent des sulfates (Chinchon-Paya et al., 2011). C'est également une phase couramment observée dans les MIDND carbonatés, mais elle n'a pas été retrouvée dans les MIDND de cette étude (voir Tableau 1-2, Tableau 3-6; Saikia et al., 2015 ; Blanc et al., 2018 ; Hammoud, 2019).

En outre, tous les mortiers étudiés présentent de **faibles teneurs en larnite, témoignant d'une hydratation avancée** dans toutes les formulations. La teneur en larnite des mortiers de MIDND est par ailleurs plus faible que celle des mortiers de référence. Cela peut être expliqué par la diminution de la part de ciment lorsque des MIDND sont ajoutés dans les formulations.

Les teneurs en C-S-H présentées prennent en compte les teneurs en thaumasite ( $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) et en afwillite ( $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La jennite ( $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) et la tobermorite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), d'autres formes de C-S-H, ne sont détectées dans aucun de ces échantillons. Il est important de noter toutefois que les C-S-H sont principalement de nature amorphe. La quantification ne prenant en compte que la phase cristalline, ces résultats sont à considérer avec précaution.

### II.3.2.3. Impact de la quantité de mâchefers

Les diffractogrammes des mortiers avec des teneurs de MIDND différentes (0,55-Cz20B-A ; 0,55-Cz35B-A et 0,55-Cz50B-A) sont représentés Figure 4- 33(a). La Figure 4- 34 présente les teneurs en phases hydratées et en larnite estimées à l'aide de la fonction FPM Eval ; les résultats complets de semi-quantification sont disponibles en Annexe 4- 3.

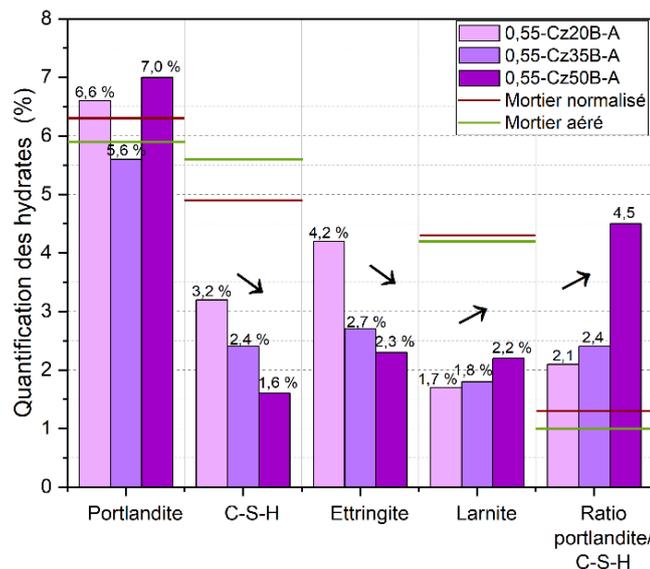


Figure 4- 34 : Teneurs en phases cristallines - comparaison de mortier à différentes teneurs de MIDND avec les mortiers de référence après 28 jours de cure

Les résultats de la Figure 4- 34 montrent une faible teneur en larnite associée à des pourcentages de portlandite, de C-S-H et d’ettringite non négligeable confirmant que l’hydratation du ciment est possible en présence de MIDND. Toutefois, **l’augmentation de la teneur en MIDND entraîne une diminution de la teneur en C-S-H, en ettringite et une augmentation de la teneur en larnite**. Ces variations traduisent une moins bonne hydratation du ciment. L’augmentation importante du ratio  $\text{Ca(OH)}_2/\text{C-S-H}$  avec la teneur en mâchefer suggère également une interaction entre les MIDND et les produits d’hydratation. Celle-ci est associée à une diminution de la teneur en C-S-H mais n’affecte pas la proportion de portlandite. Pour Chinchon-Paya et al. (2011), la réaction du sulfate avec le ciment produit de l’ettringite ou de la thaumasite. Cela justifierait alors la diminution de la quantité de C-S-H observée en parallèle de l’augmentation de la quantité d’ettringite, lorsque la teneur en MIDND augmente. Cette diminution de la teneur en C-S-H est observée en parallèle de la diminution de résistance mécanique, bien qu’aucun lien de proportionnalité n’ait été trouvé.

Les observations réalisées au MEB confirment la présence d’hydrates dans les formulations avec MIDND. La Figure 4- 35 atteste notamment de la présence de portlandite, de C-S-H sous forme alvéolaire et d’ettringite.

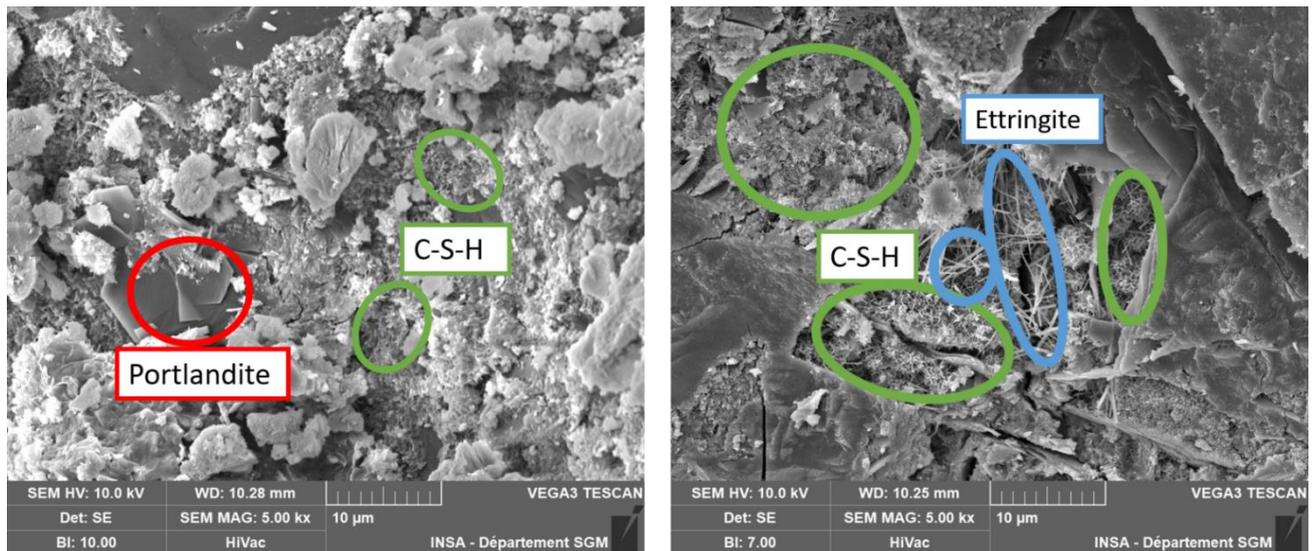


Figure 4- 35 : Observation à fort grossissement (x 5 000) au MEB des hydrates de l'échantillon 0,55-Cz35B-A

### II.3.2.4. Impact des prétraitements des mâchefers

La Figure 4- 33(b) présente les diffractogrammes des mortiers réalisés avec des mâchefers ayant subi différents prétraitements. Les résultats de la semi-quantification sont regroupés en Annexe 4- 3 et sur la Figure 4- 36.

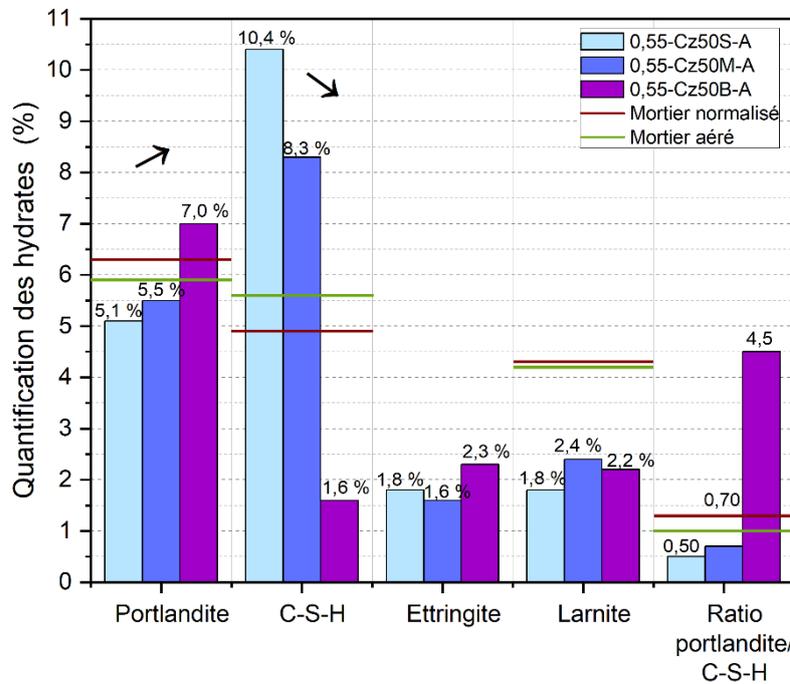


Figure 4- 36 : Teneurs en phases cristallines - comparaison de mortiers de MIDND tamisés et broyés avec les mortiers de référence après 28 jours de cure

Le rapport  $\text{Ca(OH)}_2/\text{C-S-H}$  est plus faible pour les formulations contenant des MIDND tamisés 0,55-Cz50S et 0,55-Cz50M que pour les formulations de référence MN et MA. Cela pourrait traduire **un comportement pouzzolanique des mâchefers tamisés**, ces derniers réagissant avec la portlandite pour former des C-S-H. Ce comportement n'est pas observé pour le mortier contenant des mâchefers broyés, ce qui en fait une spécificité des mâchefers tamisés. Ce comportement des mâchefers tamisés est à mettre en lien avec leur petite taille de particules et leurs indicateurs empiriques de réactivité, comparables à ceux du laitier de haut-fourneaux (voir Chapitre 3 section II.1.2). Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont en effet démontré, que seules les sous-fractions tamisées S et M ont une activité proche de celles des additions conventionnelles. Comme évoqué précédemment, le ratio  $\text{Ca(OH)}_2/\text{C-S-H}$  élevé de l'échantillon contenant les MIDND broyés traduit une interaction des MIDND avec les produits d'hydratation du ciment. Ces différences de ratio portlandite/ C-S-H ne sont toutefois pas accompagnées de résistance mécanique différente.

Il est à souligner que la teneur en C-S-H estimée, des mortiers 0,55-Cz50S-A et 0,55-Cz50M-A est presque deux fois plus élevée que celle des mortiers de références. Les C-S-H étant principalement amorphes, ce résultat ne permet cependant pas d'affirmer avec certitude que

les mortiers de MIDND tamisés contiennent effectivement plus de C-S-H que MA et MN. Cela indique cependant que la forme des C-S-H des mortiers de MIDND diffère certainement de celle des mortiers de référence.

### II.3.2.5. Impact du broyage

Le broyage est décrit dans la littérature comme pouvant augmenter la réactivité des phases et faciliter la formation d'hydrates (Cheng, 2012 ; Li et al., 2012). Cela peut *in fine*, générer une modification des phases hydratées, quantifiable par DRX. Les résultats présentés parties II.2.2.3 et II.2.3.4 montrent que les résistances mécaniques en compression et en flexion sont améliorées avec l'utilisation de MIDND broyés. Ces observations ont alors été hypothétiquement mises sur le compte d'un développement d'hydrates plus important dans les mortiers. Les quantifications présentées ici vont toutefois à l'encontre cette hypothèse.

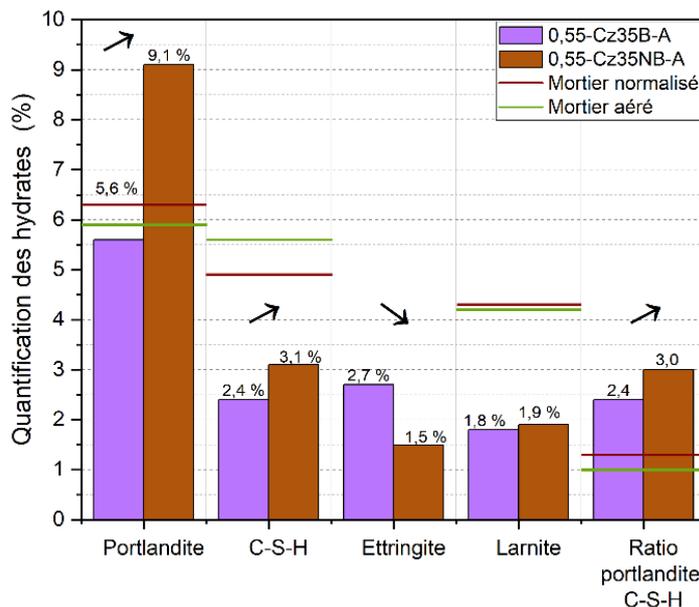


Figure 4- 37 : Teneurs en phases cristallines - comparaison de mortier de MIDND broyés et non-broyés avec les mortiers de référence après 28 jours de cure

L'impact du broyage des MIDND avant incorporation sur la minéralogie des mortiers peut être observé avec les résultats présentés Figure 4- 33(c). La Figure 4- 37 met en avant l'impact du broyage sur le développement des phases hydratées cristallines et sur la consommation de la larnite.

Les teneurs en portlandite et C-S-H du mortier contenant des MIDND broyés (voir Figure 4- 37) sont plus faibles que celles du mortier réalisé avec des mâchefers non broyés. Le **broyage pourrait alors favoriser la réactivité des phases permettant la formation d'hydrates mais aussi de celles des phases délétères à leur développement**. Cette thèse est appuyée par la quantité d'ettringite plus importante dans l'échantillon contenant des MIDND broyés, et dont la formation est possible par réaction avec le gypse présent dans les mâchefers.

Seule une faible différence en larnite ratio  $\text{Ca(OH)}_2/\text{C-S-H}$  est à noter entre les deux échantillons contenant des MIDND. Le rapport légèrement plus faible du **mortier de mâchefers broyés, indique que ces derniers ont un comportement pouzzolanique** plus important, ce qui, cette fois corrobore les observations de Cheng (2012) et Li et al. (2012). Les deux rapports sont néanmoins supérieurs à ceux des mortiers de référence.

### II.3.2.6. Impact de l'origine des mâchefers

Les diffractogrammes des mortiers de référence et des deux mortiers réalisés avec des mâchefers d'origine différente peuvent être retrouvés Figure 4- 33(d).

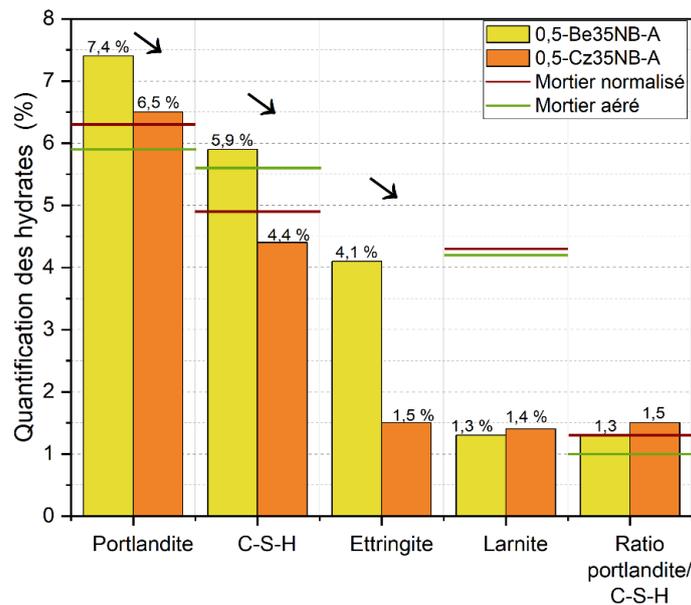


Figure 4- 38 : Teneurs en phases cristallines - comparaison de mortier de MIDND d'origine différentes avec les mortiers de référence après 28 jours de cure

Le **mortier de MIDND belges est plus riche en phases hydratées que le mortier de MIDND tchèques** (voir Figure 4- 38), ce qui pourrait expliquer ses meilleures performances mécaniques. Il est à souligner que le mortier belge a des teneurs en portlandite et C-S-H supérieures à celles observées dans les mortiers de référence. Le faible pourcentage d'ettringite mesuré dans le mortier 0,5-Cz35NB-A indique que la présence de sulfate dans les MIDND tchèques n'est pas la cause du mauvais développement des C-S-H ou de la portlandite. De plus, les rapports  $\text{Ca(OH)}_2/\text{C-S-H}$  des deux échantillons sont comparables entre eux et avec le mortier normalisé. Le taux de larnite des mortiers de MIDND belges et tchèques est faible, ce qui, combiné au rapport  $\text{Ca(OH)}_2/\text{C-S-H}$  proche de 1, tend à montrer que l'interaction des mâchefers non-broyés belges et tchèques avec le processus d'hydratation est faible. Ce résultat n'est cependant pas en adéquation avec les observations du paragraphe précédent (II.3.2.5) sur l'échantillon 0,55-Cz35NB-A.

### II.3.2.7. Conclusions

L'analyse DRX a permis d'identifier les phases majeures constituant les mortiers de référence et des mortiers de MIDND. Tous présentent une teneur importante en quartz et en produits d'hydratation. Tous les échantillons réalisés avec des MIDND contiennent en outre de l'ettringite dont le développement est favorisé par la présence de sulfates dans les mâchefers. Des phases caractéristiques des mâchefers, précédemment observées sur les diffractogrammes des différents types de MIDND dans le [Tableau 3-6](#), sont visibles sur tous les échantillons contenant des mâchefers. En effet, l'effenbergerite et le diopside sont observés dans tous les mortiers de MIDND, tandis que l'hydrocalumite et la gehlenite ne sont retrouvés que sur certains échantillons. Par ailleurs, les nouvelles phases décrites par [An et al. \(2021\)](#) lors de l'incorporation de MIDND dans des bétons, telles que la jahnsite, la geminite ou la lahnsteinite n'ont été observées dans aucun échantillon de cette étude.

Bien que les mêmes phases cristallines composent les mortiers de MIDND de cette étude, elles ne sont pas retrouvées dans les mêmes proportions dans tous les échantillons. Ce constat souligne le rôle crucial des paramètres de formulations pour produire des matériaux cimentaires stables. **L'augmentation de la teneur en MIDND altère l'hydratation du ciment** ce qui se traduit par une teneur en larnite résiduelle plus importante dans les échantillons contenant davantage de mâchefers, et une diminution de la part de C-S-H et d'ettringite. Le taux de MIDND influence donc fortement le teneur en hydrates responsables de la cohésion de la matrice cimentaire. Il s'agit d'un paramètre déterminant lors du choix de la formulation. **Le tamisage**, en réduisant la taille des particules et augmentant la part de CaO, **favorise le développement des réactions pouzzolaniques**. Le **broyage**, à l'inverse ne semble pas **bénéfique** pour la production de phases hydratées, malgré les résultats de la littérature à ce propos et les meilleures performances mécaniques présentées dans les parties II.2.2.3 et II.2.3.4 ([Cheng, 2012](#), [Li et al., 2012](#)). Enfin, les mortiers contenant des **MIDND belges sont plus riches en phases hydratées** que ceux fait à partir de MIDND tchèques, sans que cela ne se traduisent par des différences importantes de résistances mécaniques.

### II.3.3. Porosités

Une étude de la porosité des mortiers est réalisée dans le but d'observer dans quelle mesure l'incorporation de MIDND impacte le développement des pores. Par ailleurs, certaines propriétés, comme la conductivité thermique par exemple, sont fortement influencées par la forme et la taille des pores ([Ganjian, 1990](#) ; [Chandra et Berntsson, 2003](#) ; [Kreft et al., 2011](#) ; [Sun et al., 2017](#) ; [Asadi et al., 2018](#) ; [Chen et al., 2021](#)). Cette étude a donc également pour vocation de vérifier si un lien entre la porosité et la conductivité thermique est observé pour les mortiers de MIDND.

Les volumes de porosités des différents mortiers ont été estimés à l'aide d'un porosimètre à mercure (MIP) et d'un tomographe. Le porosimètre à mercure évalue le volume de pores ayant un diamètre d'accès compris entre 0,003 et 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, tandis que la

tomographie à rayons X, combinée au logiciel de traitement d'images ImageJ permet la détermination des pores de plus de 50 µm. La combinaison de ces deux techniques a permis l'évaluation de la porosité totale à l'aide de calculs simples.

Celle-ci est déterminée en sommant le volume de pores mesurant entre 0,003 et 50 µm, obtenu à l'aide du porosimètre à mercure, et le volume de pores de plus de 50 µm mesuré au tomographe. A partir des données MIP, il est possible de connaître le volume de mercure introduit entre 300 et 59 µm ainsi qu'entre 300 et 47 µm. Une interpolation linéaire entre ces deux valeurs permet alors d'estimer le volume de mercure introduit entre 50 et 300 µm, et donc de connaître le volume de pores dans cet intervalle. De fait, le volume de porosité totale est calculé comme suit :

$$\text{Poros. tot. (\%)} = \text{Vol. MIP}_{0,003 - 300\mu\text{m}} - \text{Vol. MIP estim\acute{e}}_{50 - 300\mu\text{m}} + \text{Vol. tomo.}_{<50\mu\text{m}} \quad (4-1)$$

Avec *Poros. tot.* le volume de porosité total ; *Vol. MIP*<sub>0,003 – 300 µm</sub> le volume de pores mesuré au Porosimètre à mercure (MIP) (en %) ; *Vol. MIP estim\acute{e}*<sub>50 – 300 µm</sub> : volume de pores mesurant entre 50 et 300 µm estimé à partir des mesures MIP (en %) et *Vol. tomo.*<sub><50µm</sub> : volume de pores mesuré au tomographe (en %).

### II.3.3.1. Mortiers de référence

Le Tableau 4-9 regroupe les volumes de porosités obtenus à l'aide de ces différentes techniques pour les mortiers de références. La distribution de la taille des porosités, mesurée à l'aide du MIP, est présentée et comparée aux distributions des mortiers à différents teneurs de MIDND Figure 4- 41.

Tableau 4-9 : Volume de pores des mortiers de référence normalisé et aéré

	Mortier normalisé	Mortier aéré
<b>Volume de porosité mesurant plus de 50 µm (% du volume total)</b>	3,8	31,8
<b>Volume de porosité mesurant entre 0,003 et 300 µm (% du volume total)</b>	13,1	21,8
<b>Volume total de porosité (% du volume total)</b>	15,8	42,7

Les volumes de porosité sont très différents en fonction de la gamme de tailles étudiée. Toutefois, comme cela était attendu, le MN est l'échantillon le moins poreux, toute échelle confondue. Avec une porosité totale de 15,8 %, le mortier normalisé se positionne dans la

gamme ( $\approx 12 - 20\%$ ) avancée par [Kim et al. \(2014\)](#). Le mortier aéré a une porosité totale de 42,7 %, ce qui est inférieur au volume de pores des bétons aérés autoclavés (proche de 80 %), mais comparable à la gamme de 30 % à 80 % avancée par [Hoff \(1972\)](#) ([Narayanan & Ramamurthy, 2000b](#) ; [Schober, 2011](#) ; [Fatré, 2013](#)).

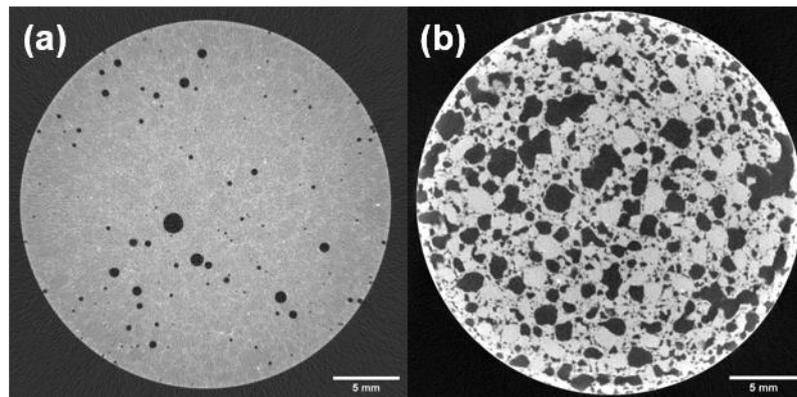


Figure 4- 39 : Coupe de tomographie des mortiers de référence (a) mortier normalisé ; (b) mortier aéré

A l'échelle du tomographe, le mortier aéré est l'échantillon contenant le plus gros volume de porosité, ce qui traduit la présence de nombreuses porosités de diamètre supérieur à 50  $\mu\text{m}$  (voir Figure 4- 39). Sa porosité à cette échelle est plus de 8 fois supérieure à celle du MN. La Figure 4- 41 met en évidence que plus de 50 % du volume de porosité mesurable au MIP, de MA ont un diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$ . Ce résultat confirme les observations à faible grossissement au MEB (voir Figure 4- 32). Ces porosités mesurent plusieurs mm de diamètre et ont un périmètre très irrégulier. Leur forme irrégulière provient du phénomène de coalescence qui mène au regroupement des pores de petites tailles pour en former de plus grands. Il s'agit des pores générés au cours du phénomène d'aération du matériau notamment par l'oxydation de l'aluminium ([Narayanan & Ramamurthy, 2000\(b\)](#) ; [Schober, 2011](#)). Pour [Schober \(2011\)](#), ce type de pores, appelés pores « air », mesure entre 100  $\mu\text{m}$  et 3 mm. Ces pores représentent moins de 10 % de la porosité du MN. Ce faible volume de pores macroscopiques peut être constaté Figure 4- 39. Les quelques pores visibles sur cette coupe mesurent moins d'un mm et sont de forme circulaire très régulière. Ils proviennent de l'occlusion de bulles d'air ayant lieu au cours du malaxage pour les plus gros, et de l'évaporation d'eau au cours de la cure pour les plus petits ([Schober, 2011](#)).

Bien que très peu poreux à l'échelle macroscopique, 13,1 % du volume de MN est composé de pores de moins de 300  $\mu\text{m}$ . Près de 70 % des pores du MN mesurent moins de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces porosités de petites tailles sont liées à la présence d'hydrates comme les C-S-H qui ont une importante porosité interne ([Liu et al., 2020](#)). Elles sont également présentes dans MA mais ne comptent que pour 20 % du volume de pores quantifiable au MIP.

### II.3.3.2. Impact de la quantité de mâchefers

La porosité des échantillons de mortiers réalisés à différentes teneurs de MIDND est présentée dans le Tableau 4-10. La distribution de la taille de leurs pores est visible Figure 4- 41.

#### II.3.3.2.a. Volume de pores

Tableau 4-10 : Evolution de la porosité en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz20B-A	0,55-Cz35B-A	0,55-Cz50B-A
<b>Volume de porosité mesurant plus de 50 µm</b> (% du volume total)	3,8	31,8	12,05	19,78	10,1
<b>Volume de porosité mesurant entre 0,003 et 300 µm</b> (% du volume total)	13,1	21,8	19,7	24,6	18,4
<b>Volume total de porosité</b> (% du volume total)	15,8	42,7	29,0	42,1	26,5

Le volume de porosité des mortiers de MIDND, mesurable au tomographe (*i.e* supérieures à 50 µm de diamètres) est inférieur à celui de MA quel que soit le taux de MIDND incorporé. A l'échelle du MIP cependant, l'échantillon 0,55-Cz35B-A (24,6 %) a une porosité supérieure à la référence aérée (21,8 %), tandis que les mortiers 0,55-Cz20B-A et 0,55-Cz50B-A ont une porosité légèrement plus faible (respectivement 19,7 % et 18,4 %). En outre, la **porosité totale du mortier contenant 35 % de MIDND est comparable à celle mortier aéré**. Elle est la plus faible lorsque la teneur en MIDND est de 50 %.

Par ailleurs, à toutes les échelles de l'étude, l'échantillon contenant 50 % de MIDND est le moins poreux. Il semblerait donc **qu'au-delà d'un certain taux, l'ajout de MIDND ne mène pas à l'augmentation de l'aération**. Ce résultat est contraire à ce qui était attendu. En effet, la porosité des matériaux cimentaires aérés est décrite comme proportionnelle à la quantité d'aluminium métallique introduit (Song et al., 2015). Or, plus la quantité de MIDND est grande, plus il y a d'aluminium métallique présent dans la formulation, et donc meilleure est supposée l'aération. La Figure 4- 40(e) montre une coupe de l'échantillon 0,55-Cz50B-A. Sur celle-ci, des pores de plusieurs mm de diamètres sont visibles. Ils sont moins nombreux que sur la coupe de 0,55-Cz35B-A mais plus gros que sur 0,55-Cz20B-A (voir respectivement Figure 4- 40(c) et Figure 4- 40(d)). Comparativement aux formulations contenant 20 et 35 % de MIDND, l'échantillon 0,55-Cz50B-A contient moins de petites porosités et semble donc plus compact. L'ajout de MIDND au-delà d'un certain taux semble mener à « une compaction » de la matrice par le remplissage des petites porosités.

Le volume de pores mesuré au porosimètre à mercure suit la même tendance. Il est maximal pour un taux de MIDND de 35 % et minimal pour une teneur de 50 %. A cette échelle cependant, il est à noter que le volume de pores de 0,55-Cz35B est supérieur à celui de la référence aérée. De fait, l'incorporation de MIDND entraîne un changement de la taille des pores, mais permet d'obtenir des mortiers avec un volume de pores comparable à celui du mortier aéré conventionnel. Ce résultat est en adéquation avec les observations réalisées au MEB, qui suggéraient que la morphologie des pores des mortiers de MIDND différait de celles du MA.

### II.3.3.2.b. Morphologie des pores

L'observation des coupes obtenues au tomographe à rayons X permet de différencier **deux types de pores macroscopiques** dans les mortiers de MIDND (voir Figure 4- 40). Ces pores ont déjà été observés dans les mortiers de référence (voir II.3.3.1).

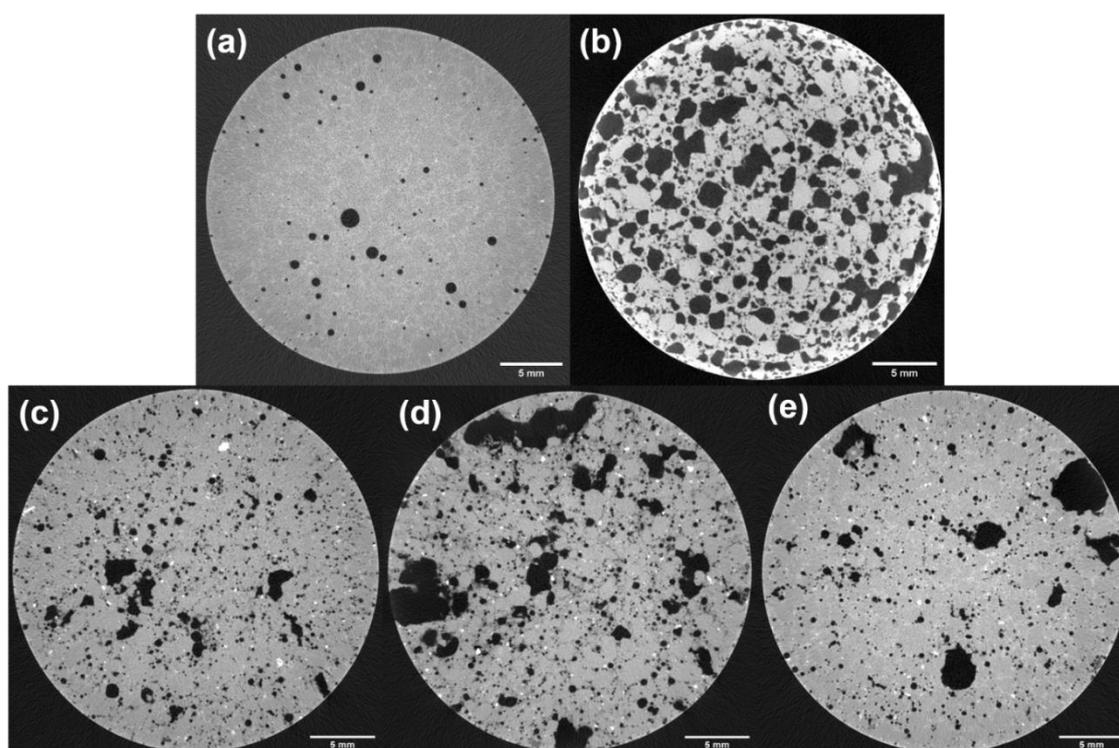


Figure 4- 40 : Observations au tomographe à rayon X des échantillons : (a) Mortier normalisé ; (b) Mortier aéré ; (c) 0,55-Cz20B-A ; (d) 0,55-Cz35B-A et (e) 0,55-Cz50B-A

Les **pores « air »**, **typique du mortier aéré** sont présents dans tous les échantillons contenant des MIDND, leur forme diffère toutefois en fonction du taux de mâchefers de la formulation. Ils sont plus petits et moins nombreux dans 0,55-Cz20B-A, de forme allongée et irrégulière dans 0,55-Cz35B-A et sont peu nombreux et relativement sphériques dans 0,55-Cz50B.

Les **pores liés à l'évaporation de l'eau** (de moins d'un mm) **et à l'occlusion d'air** au cours du malaxage sont également visibles dans tous les échantillons. Dans les mortiers contenant des MIDND, **une partie de ces petites porosités de moins d'un mm peuvent être mises sur le**

**compte du gaz dégagé au cours de l'oxydation de l'aluminium.** La réaction des mâchefers étant plus lente que celle de la poudre d'aluminium, cela limite la coalescence des bulles, et génère donc de plus petites porosités.

### II.3.3.2.c. Taille des pores

La distribution de la taille des pores entre 0,003  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  est représentée Figure 4- 41. Trois distributions se distinguent :

Le **mortier aéré** est composé de près de 50 % de pores « air » de plus de 100  $\mu\text{m}$ , et d'environ 20 % de pores de moins de 0,1  $\mu\text{m}$ , attribués aux porosités internes des C-S-H.

Le **mortier normalisé**, est quant à lui quasi-exclusivement composé de pores liés à la présence d'hydrates, puisque 70 % de sa porosité est constituée de pores de moins de 0,1  $\mu\text{m}$ .

Les **mortiers de MIDND**, ont un comportement intermédiaire à celui des mortiers de référence, et qui est peu influencé par la quantité de mâchefers incorporés. Les pores « air » représentent moins de 10 % de leur volume, tandis que le volume des pores intra-C-S-H est proche de 50 %, ce qui les rapproche du MN. Toutefois, **un volume non négligeable de pores de taille intermédiaire (mesurant entre 0,1 et 7  $\mu\text{m}$ )** est présent dans tous les échantillons contenant des MIDND.

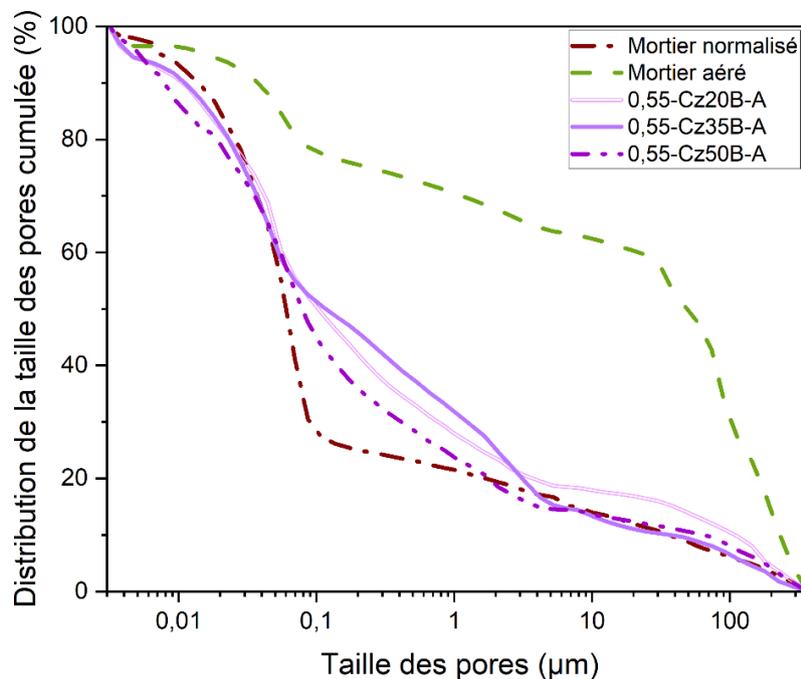


Figure 4- 41 : Evolution de la distribution de la taille des pores mesurant entre 0,3 et 300  $\mu\text{m}$  en fonction de la quantité de MIDND – comparaison avec les mortiers de référence

Ces porosités de tailles intermédiaires sont peu présentes dans les MN et MA mais constituent près de 40 % du volume de pores des mortiers avec MIDND. Celles-ci sont décrites dans la

littérature comme étant des porosités inter-hydrates (Schober, 2011). Cette présence accrue de porosités inter-hydrates dans les mortiers de mâchefers pourrait traduire la présence d'un réseau d'hydrates moins dense, perturbés par l'ajout de MIDND, ce qui expliquerait les résistances mécaniques relativement faibles de ces mortiers.

#### II.3.3.2.d. Lien avec la conductivité

En mettant ces observations en lien avec les résultats de conductivité thermique décrits précédemment (voir II.2.4.2), il vient naturellement que **la formulation de mâchefers la plus poreuse, à savoir 0,55-Cz35B, est également la plus isolante**. Cela est en accord avec de nombreuses études à ce sujet (Chandra et Bertsson, 2003 ; Sun et al., 2017 ; Asadi et al., 2018).

En outre, l'échantillon 0,55-Cz50B est plus isolant que l'échantillon 0,55-Cz20B, bien qu'il soit également légèrement moins poreux. Ce faible écart pourrait toutefois être expliqué par la plus petite taille des pores du mortier contenant 50 % de MIDND. En effet, la littérature associe généralement, à volume de pores constant, la réduction de leur taille à une diminution de la conductivité (Ganjian, 1990 ; Kreft et al., 2011 ; Chen et al., 2021). Ce phénomène, observé sur des matériaux cimentaires aérés semble également valide pour les mortiers réalisés avec des MIDND.

#### II.3.3.3. Impact des prétraitements des mâchefers

Le Tableau 4-11 regroupe les volumes de pores, mesurés ou estimés à différentes échelles, des mortiers réalisés avec des mâchefers ayant subi différents traitements.

Tableau 4-11 : Evolution de la porosité en fonction des prétraitements des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz50S-A	0,55-Cz50M-A	0,55-Cz50B-A
<b>Volume de porosité mesurant plus de 50 µm</b> (% du volume total)	3,8	31,8	7,7	14,4	10,1
<b>Volume de porosité mesurant entre 0,003 et 300 µm</b> (% du volume total)	13,1	21,8	27,0	29,9	18,4
<b>Volume total de porosité</b> (% du volume total)	15,8	42,7	32,6	41,8	26,5

### II.3.3.3.a. Volume de porosité

A l'échelle du tomographe, tous les mortiers avec MIDND, quel que soit le prétraitement, sont au moins deux fois moins poreux que le mortier aéré. La tendance s'inverse toutefois pour les mesures au MIP puisque les deux échantillons réalisés avec des MIDND tamisés ont un volume de pores plus important sur la gamme 0,003 – 300  $\mu\text{m}$ . Le mortier 0,55-Cz50B-A quant à lui présente une porosité plus faible.

Au total, le **volume de porosité de l'échantillon 0,55-Cz50M-A est comparable à celui du mortier aéré**. L'échantillon 0,55-Cz50S-A, avec une porosité de 32,6 %, a une porosité intermédiaire tandis que 0,55-Cz50B-A est le mortier de mâchefers le moins poreux. Il présente toutefois une porosité significativement plus élevée que le mortier normalisé avec un écart de 10,5 % entre les deux échantillons.

### II.3.3.3.b. Morphologie des pores

Les coupes obtenues à l'aide du tomographe démontrent que **la forme des pores diffère grandement en fonction du prétraitement effectué** (voir Figure 4- 42).

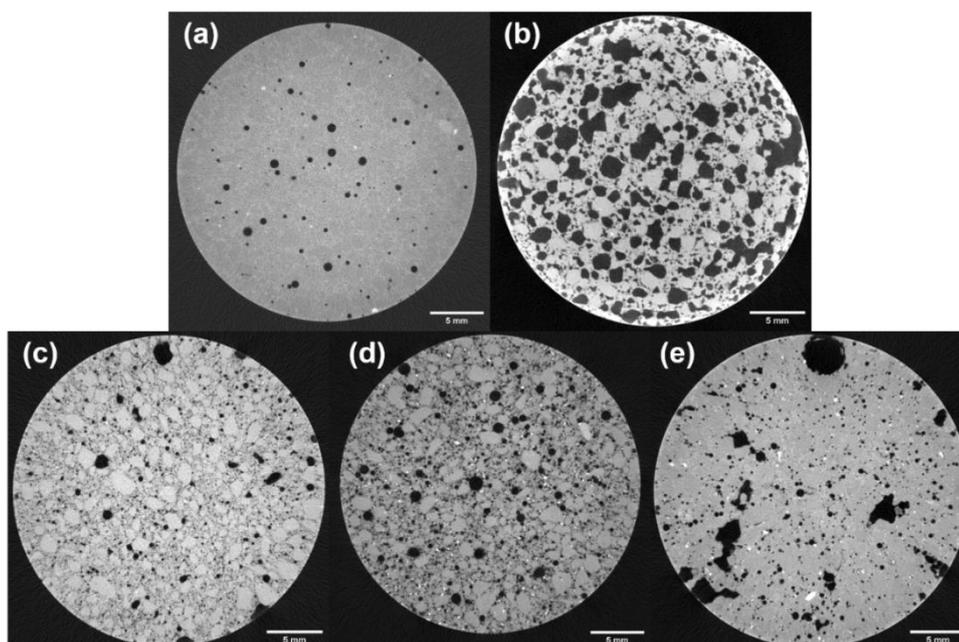


Figure 4- 42 : Observations au tomographe à rayons X de (a) mortier normalisé ; (b) mortier aéré ; (c) 0,55-Cz50S-A ; (d) 0,55-Cz50M-A et (e) 0,55-Cz50B-A

Les deux formulations réalisées avec des mâchefers tamisés (Figure 4- 42(c) et Figure 4- 42(d)) ont très peu de porosités de grande taille comparable à celle du MA (Figure 4- 42(b)). Au contraire, elles semblent constituées d'un grand nombre de pores d'un mm ou moins, parfois difficilement distinguables de manière indépendantes. La formulation contenant des MIDND broyés présente, quant à elle, davantage de pores « air », analogues à ceux présents dans le MA.

### II.3.3.3.c. Tailles des pores

Comme c'était le cas pour les mortiers contenant différents taux de MIDND, les mortiers réalisés avec des mâchefers pré-traités ont un comportement intermédiaire à celui du MA et du MN (voir Figure 4- 43). Ici toutefois, une **différence est observée entre 0,55-Cz50B-A et les deux échantillons contenant des MIDND tamisés 0,55-Cz50S-A et 0,55-Cz50M-A.**

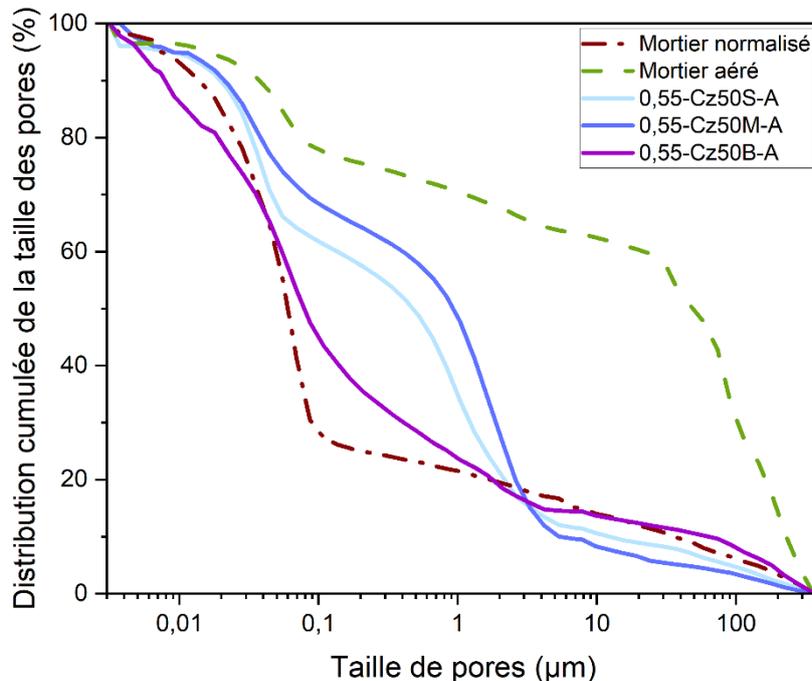


Figure 4- 43 : Evolution de la distribution de la taille des pores mesurant entre 0,3 et 300 µm en fonction du prétraitement des MIDND (tamisage, broyage) – comparaison avec les mortiers de référence

La porosité des mortiers contenant des MIDND tamisés augmente drastiquement entre 0,1 et 7 µm. Cette porosité intermédiaire a déjà été discutée dans la section précédente, et a été attribuée à la porosité inter-C-S-H (voir II.2.4.3). Les résultats de l'étude minéralogique ont par ailleurs démontré que les mortiers 0,55-Cz50M-A et 0,55-Cz50S-A sont beaucoup plus riches en C-S-H que l'échantillon 0,55-Cz50B-A, ce qui vient appuyer l'idée selon laquelle ces porosités sont liées à la présence de C-S-H.

### II.3.3.3.d. Lien avec la conductivité thermique

La formulation 0,55-Cz50M-A est la plus isolante et la plus poreuse. Son assemblage de pores de différentes tailles : peu de pores grossiers typiques des MA, un volume conséquent de porosités de taille intermédiaire, et quelques porosités fines liées à la présence d'hydrates, est bénéfique à l'obtention d'un matériau isolant. Malgré un assemblage poral comparable, le volume total de pores plus faible de la formulation 0,55-Cz50S-A induit une conductivité thermique supérieure à celle de 0,55-Cz50M-A.

La distribution de la taille des pores de 0,55-Cz50B-A se démarque significativement de celle des échantillons réalisés avec des MIDND tamisées, notamment sur la gamme 0,1  $\mu\text{m}$  – 7  $\mu\text{m}$ , à cause de sa teneur en C-S-H plus faible. En outre, son volume de pores total est plus faible, ce qui explique sa conductivité thermique plus élevée que celles des mortiers de mâchefers tamisés.

### II.3.3.4. Impact du broyage

Les volumes de porosité des formulations de référence et des formulations avec mâchefers non broyés et broyés sont regroupés dans le Tableau 4-12.

Tableau 4-12 : Evolution de la porosité en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,55-Cz35B-A	0,55-Cz35NB-A
<b>Volume de porosité mesurant plus de 50 <math>\mu\text{m}</math></b> (% du volume total)	3,8	31,8	19,8	16,4
<b>Volume de porosité mesurant entre 0,003 et 300 <math>\mu\text{m}</math></b> (% du volume total)	13,1	21,8	24,6	26,6
<b>Volume total de porosité</b> (% du volume total)	15,8	42,7	42,1	39,3

#### II.3.3.4.a. Volume de pores

Les deux formulations ont des volumes de porosités relativement comparables, et ce, quelle que soit l'échelle de l'étude. Leurs volumes de pores totaux est comparable à celui du mortier aéré, bien qu'ils présentent un taux de porosité de plus de 50  $\mu\text{m}$  plus faible.

Bien que la porosité des deux échantillons de MIDND soit proche, il est intéressant de noter que la porosité fine (*i.e.* quantifiable au MIP) de l'échantillon 0,55-Cz35B-A (contenant des MIDND broyés), est légèrement plus faible que celle de 0,55-Cz35NB-A. En effet, le broyage conduit à une diminution de la porosité interne des MIDND, ce qui se traduit par une légère augmentation de leur masse volumique réelle (*cf* Tableau 3-3). La porosité interne des MIDND participant à la porosité globale du mortier, il est possible que le broyage explique la légère diminution de porosité de moins de 300  $\mu\text{m}$ . Des essais de porosimétrie mercure sur les MIDND ont été réalisés afin de vérifier cette idée. Les résultats obtenus ne permettent toutefois pas de la confirmer avec certitude.

### II.3.3.4.b. Morphologie des pores

Les coupes obtenues au tomographe et présentées Figure 4- 44 suggèrent que les porosités de l'échantillon 0,55-Cz35NB (Figure 4- 44(d)) seraient moins grandes et plus homogènes que celles du mortier de MIDND broyés (Figure 4- 44(c)). Ce dernier présente de nombreux pores de plus de 5 mm de diamètre et de forme irrégulière, probablement causés par la coalescence de pores de plus petites tailles. **La présence de ces grandes porosités (mesurant jusqu'à 1 cm de longueur) dans le mortier 0,55-Cz35B traduit une génération rapide de gaz qui favorise la coalescence des pores.** En effet, les résultats présentés Figure 3-7 ont démontré que le broyage favorisait le dégagement rapide d'un plus grand volume de gaz.

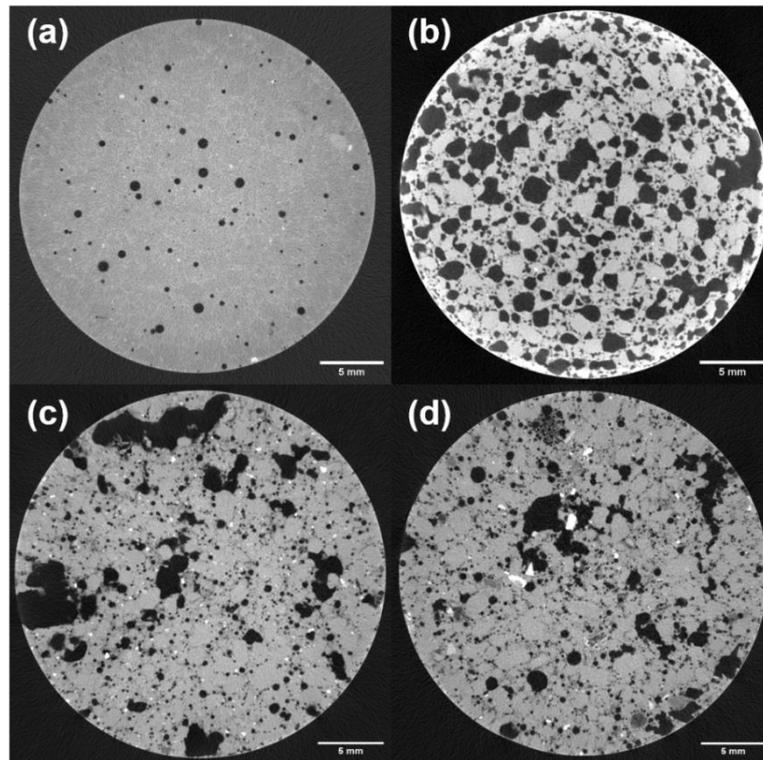


Figure 4- 44 : Observations au tomographe à rayons-X de (a) mortier normalisé ; (b) Mortier aéré ; (c) 0,55-Cz35B-A et (d) 0,55-Cz35NB-A

### II.3.3.4.c. Taille des pores

D'autre part, la distribution de la taille des porosités (voir Figure 4- 45) confirme que le broyage a bien un impact sur la distribution de la taille des petites porosités.

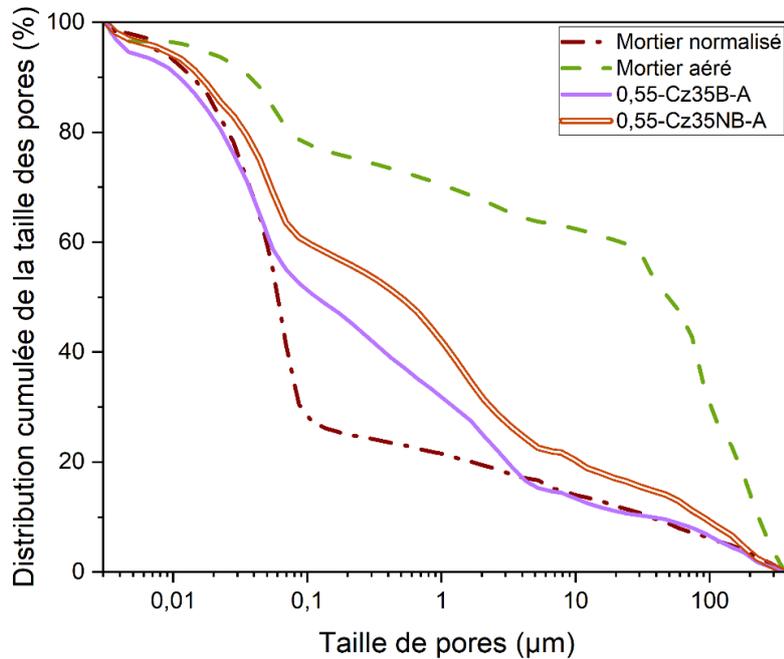


Figure 4- 45 : Evolution de la distribution de la taille des pores mesurant entre 0,3 et 300 µm en fonction du broyage des MIDND – comparaison avec les mortiers de référence

En effet, l'échantillon 0,55-Cz35B présente, comme tous les échantillons avec MIDND un volume important de pores mesurant entre 5 µm et 0,1 µm. Néanmoins, sur cet intervalle, le profil de distribution des porosités de 0,55-Cz35B-A est linéaire tandis que l'échantillon contenant des MIDND non-broyés montre un profil plus courbé avec une augmentation rapide du volume de pores jusqu'à environ 0,7 µm, puis une augmentation plus faible par la suite. **Cette cloche pourrait être associée aux porosités intrinsèques des MIDND.** Cette différence peut également être expliquée par la teneur en C-S-H de l'échantillon 0,55-Cz35NB-A, qui est plus élevée que celle de 0,55-Cz35B-A. A partir de 0,1 µm et jusqu'à 0,003 µm, les mortiers avec mâchefers retrouvent un profil similaire à celui du MN, avec une augmentation rapide du volume de pores.

### II.3.3.4.d. Lien avec la conductivité thermique

Finalement, la présence plus importante de porosités de petite taille dans l'échantillon contenant des mâchefers non-broyés justifie sa meilleure isolation thermique. En effet, celles-ci permettent d'allonger le chemin de transfert de chaleur et donc d'augmenter la résistance au transfert de chaleur (Chen et al., 2021). Cela est également à mettre en lien avec sa meilleure résistance mécanique puisque d'après Schober (2011), les petits pores favorisent les résistances mécaniques.

*II.3.3.5. Impact de l'origine des mâchefers*

**II.3.3.5.a. Volume de pores**

Les proportions de porosités à différentes échelles des échantillons réalisés avec des MIDND belges et tchèques sont regroupées dans le Tableau 4-13. **Ici, les deux échantillons contenant des mâchefers d'origine différente ont des volumes de pores comparables à toutes les échelles. Leur porosité totale est comparable à celle du mortier aéré**, bien que comme tous les échantillons de MIDND présentés précédemment, ils contiennent moins de pores de plus de 50 µm mais davantage de pores quantifiables au MIP.

Tableau 4-13 : Evolution de la porosité en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les mortiers de référence

	Mortier normalisé	Mortier aéré	0,5-Be35NB	0,5-Cz35NB
<b>Volume de porosité mesurant plus de 50 µm</b> (% du volume total)	3,8	31,8	16,0	16,6
<b>Volume de porosité mesurant entre 0,003 et 300 µm</b> (% du volume total)	13,1	21,8	27,3	26,5
<b>Volume total de porosité</b> (% du volume total)	15,8	42,7	40,9	39,7

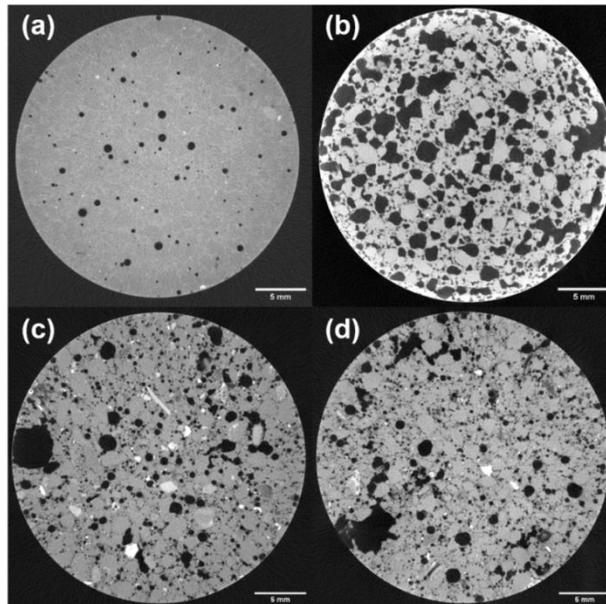


Figure 4- 46 : Observations au tomographe à rayons-X de (a) Mortier normalisé ; (b) mortier aéré ; (c) 0,5-Be35NB-A et (d) 0,5-Cz35NB-A

### II.3.3.5.b. Morphologie des pores

L'observation de leur coupe au tomographe à rayons X (voir Figure 4- 46) suggère que ces **deux échantillons sont globalement composés du même type de pores**, à savoir, des pores de grandes tailles formés par coalescence, et de nombreux petits pores sphériques. Ainsi, à l'échelle du tomographe, quelle que soit l'origine des mâchefers, les mortiers contiennent des pores comparables à ceux observables dans le MN et dans le MA.

### II.3.3.5.c. Taille des pores

La Figure 4- 47 confirme une fois encore que la distribution de la taille des pores est très variable en fonction du type de mortiers étudié.

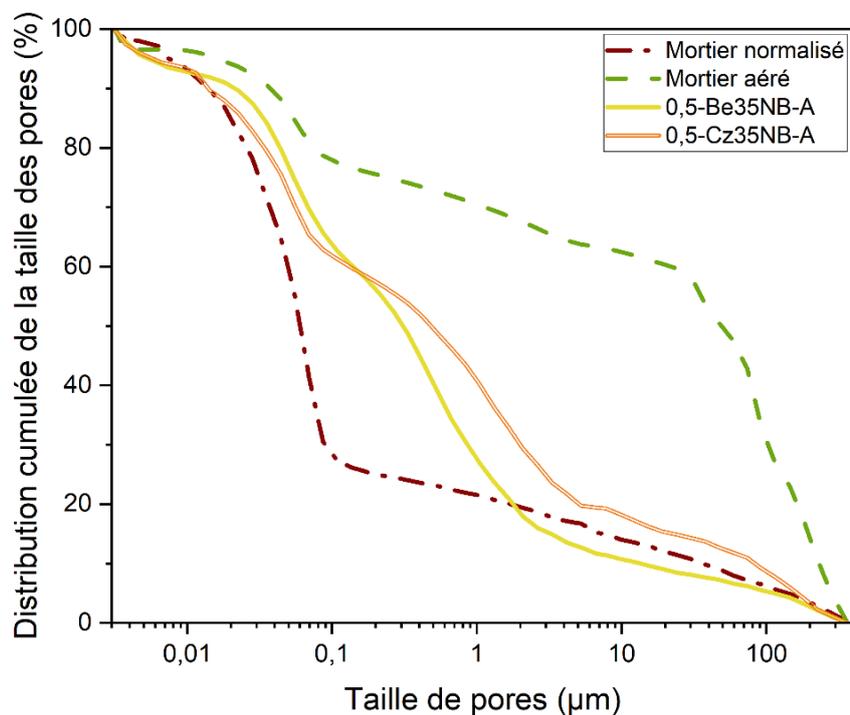


Figure 4- 47 : Evolution de la distribution de la taille des pores mesurant entre 0,3 et 300  $\mu\text{m}$  en fonction de l'origine des MIDND – comparaison avec les mortiers de référence

Les mortiers aérés sont toujours ceux présentant, de loin, la plus grosse proportion de pores mesurant plus de 100  $\mu\text{m}$ . Dans cette gamme, les mortiers avec MIDND ont un comportement à rapprocher à celui du MN, bien que la proportion de pores de grande taille soit légèrement inférieure pour l'échantillon belge, et légèrement supérieure pour le tchèque. Une augmentation rapide du volume de porosité a lieu entre 7 et 0,9  $\mu\text{m}$  pour le mortier contenant des MIDND tchèques, puis entre 0,1 et 0,02  $\mu\text{m}$  avec un palier intermédiaire. Quant à l'échantillon belge, il a une augmentation de sa porosité quasi linéaire entre 3 et 0,05  $\mu\text{m}$ . Il contient davantage de petites porosités que l'échantillon tchèque. Ici, le taux de C-S-H des deux mortiers étant relativement proche, **il semblerait que la différence dans la forme de la**

**distribution de la porosité intermédiaire soit influencée par l'origine des mâchefers via leur porosité intrinsèque.** Toutefois, les essais de porosimétrie par intrusion de mercure, réalisés durant cette étude sur les mâchefers n'ont pas permis d'obtenir des réponses à ce propos.

#### II.3.3.5.d. Lien avec la conductivité thermique

Enfin, ces résultats très comparables entre les deux mortiers de mâchefers ne permettent pas d'expliquer convenablement la différence de conductivité thermique observée entre ces deux échantillons.

#### II.3.3.6. Conclusions

La porosité des mortiers a été évaluée à différentes échelles. Le mortier aéré est principalement composé de pores mesurant plus de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, tandis que les mortiers contenant des mâchefers sont plus poreux sur l'intervalle 0,003 – 300  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, **certaines formulations ont démontré une porosité totale comparable à celle du mortier aéré, confirmant la possibilité de réaliser des mortiers aérés avec des MIDND comme seul agent porogène.**

L'observation des coupes de mortiers obtenues en tomographie a permis de différencier deux types de pores à cette échelle. Ainsi, le mortier normalisé est principalement composé de porosités sphériques et très régulières de moins de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre, qui sont dues à l'air occlus lors du malaxage. Le mortier aéré, quant à lui contient principalement des pores de grandes tailles, pouvant mesurer jusqu'à plusieurs millimètres. Ces pores sont créés par coalescence au cours du phénomène d'aération du matériau et sont appelés des pores air (Schober, 2011). Les **mortiers de mâchefers sont composés des deux types de pores** dans des proportions variables. Pour les formulations les plus poreuses à l'échelle du tomographe, les plus grands pores peuvent atteindre près d'un centimètre de longueur.

La distribution de la taille des porosités mesurant entre 0,003 et 300  $\mu\text{m}$  des mortiers de mâchefers est très caractéristique. Toutes les formulations contenant des mâchefers sont largement composées de pores mesurant entre 0,01 et 7  $\mu\text{m}$ . Celles-ci sont décrites dans la littérature comme provenant de la porosité inter-hydrates, et pourraient donc être plus présentes dans les mortiers de mâchefers à cause d'un réseau d'hydrates moins dense (Schober, 2011). Lo et Cui (2014) associent également les pores de cette taille à la présence d'ettringite, ce qui a été confirmé par l'analyse minéralogique. La porosité interne des mâchefers pourrait également jouer un rôle important dans le développement de cette porosité intermédiaire. En effet, bien que tous les mortiers avec mâchefers soient riches en pores de taille intermédiaire, des profils différents de développement sont observés lorsque des mâchefers d'origine différentes ou ayant subi des traitements différents sont utilisés.

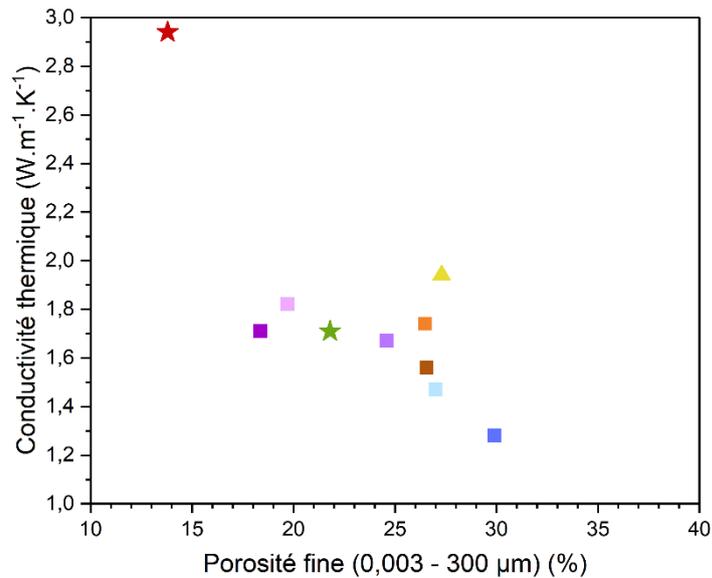


Figure 4- 48 : Corrélation entre la porosité fine (mesurable au MIP entre 0,003 et 300 µm) et la conductivité thermique

Enfin, une tendance linéaire entre la porosité fine et la conductivité thermique met en évidence le lien entre ces deux propriétés (voir Figure 4- 48). Cette observation rejoint les conclusions de [Kreft et al. \(2011\)](#), qui observent une diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation du volume de pores de moins de 50 µm. La formulation la plus isolante de cette étude est 0,55-Cz50M-A, il s'agit d'une des formulations les plus poreuses toute échelle confondue. C'est également la formulation la plus riche en pores de 0,003 à 300 µm.

## II.4. Propriétés environnementales

Les MIDND étant considérés comme des déchets générés par le procédé d'incinération des déchets non-dangereux, il est nécessaire de vérifier que leur utilisation dans des matériaux de construction ne soit pas néfaste pour l'environnement. En effet, la présence de nombreux éléments traces métalliques dans les MIDND pose des questions quant à leur toxicité dans le cadre d'une valorisation.

La valorisation des MIDND en France est encadrée par l'[arrêté du 18 novembre 2011](#) qui limite leur utilisation en technique routière. Cet arrêté définit les conditions dans lesquelles les MIDND peuvent effectivement être valorisés : lixiviation des MIDND inférieure à certains seuils, lieu et forme de valorisation. Cependant, il ne comprend pas de préconisation quant à la qualité du produit final contenant les MIDND. Le [Soil Quality Decree](#), arrêté néerlandais, impose quant à lui des critères environnementaux applicables aux matériaux de construction contenant des déchets. Les performances environnementales des mortiers de MIDND réalisés au cours de cette étude seront donc comparées aux seuils définis par le [Soil Quality Decree](#) pour les matériaux non moulés (Un-moulded building materials). Les tests de lixiviation sont

réalisés conformément à la norme [NF EN 12457-2](#) : les échantillons sont ainsi placés dans un récipient hermétique et agités durant 24 heures avec un rapport Liquide / Solide= 10.

Cette partie présente l'influence des paramètres de formulation (quantité, traitement et origine des mâchefers) sur les résultats des tests de lixiviation. Les résultats obtenus sont comparés aux seuils définis par le [Soil Quality Decree \(SQD\)](#) afin de vérifier que l'incorporation de MIDND dans des mortiers ne présente pas de risque de relargage accru de polluants. Bien qu'aucun seuil ne soit défini dans le [SQD](#) pour l'aluminium, sa concentration dans les éluats est également présentée dans ce chapitre. L'étude de la concentration en aluminium vise à confirmer que son ajout sous forme de poudre d'aluminium ou de mâchefers n'influence pas significativement son relargage.

### II.4.1. Mortiers de référence

La [Figure 4- 49](#) regroupent les résultats obtenus à travers un essai de lixiviation conforme à la norme [NF EN 12457-2](#). Les seuils définis par le [Soil Quality Decree](#) sont représentés en rouge. Les concentrations inférieures aux limites de détection ont été remplacées par ces mêmes limites et sont signalées par des hachures rouge.

Pour tous les éléments, la concentration dans les éluats du mortier normalisé est largement inférieure aux limites du SQD. Seule la concentration en baryum ( $1,54 \text{ mg.L}^{-1}$ ) se rapproche du seuil ( $2,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ), sans pour autant le dépasser.

Le relargage du mortier aéré est supérieur à celui du MN pour tous les éléments, sauf le zinc, pour lequel les deux mortiers ont une concentration inférieure à la limite de détection. Par ailleurs, le mortier aéré présente des concentrations en Ba et en Cu supérieures aux limites du SQD.

La différence de relargage entre le mortier aéré et le mortier normalisé est expliquée par la différence de surface spécifique de ces deux échantillons. Le mortier aéré, riche en porosités grossières, a une surface spécifique supérieure à celle du MN ce qui favorise les échanges avec l'agent de lixiviation. Il est également important de souligner que le mortier aéré de référence, produit avec des matières premières conventionnelles, ne remplit pas les conditions d'utilisation définies par le SQD. Ce résultat met en lumière le potentiel polluant des matières premières conventionnelles.

### II.4.2. Impact de la quantité de mâchefers

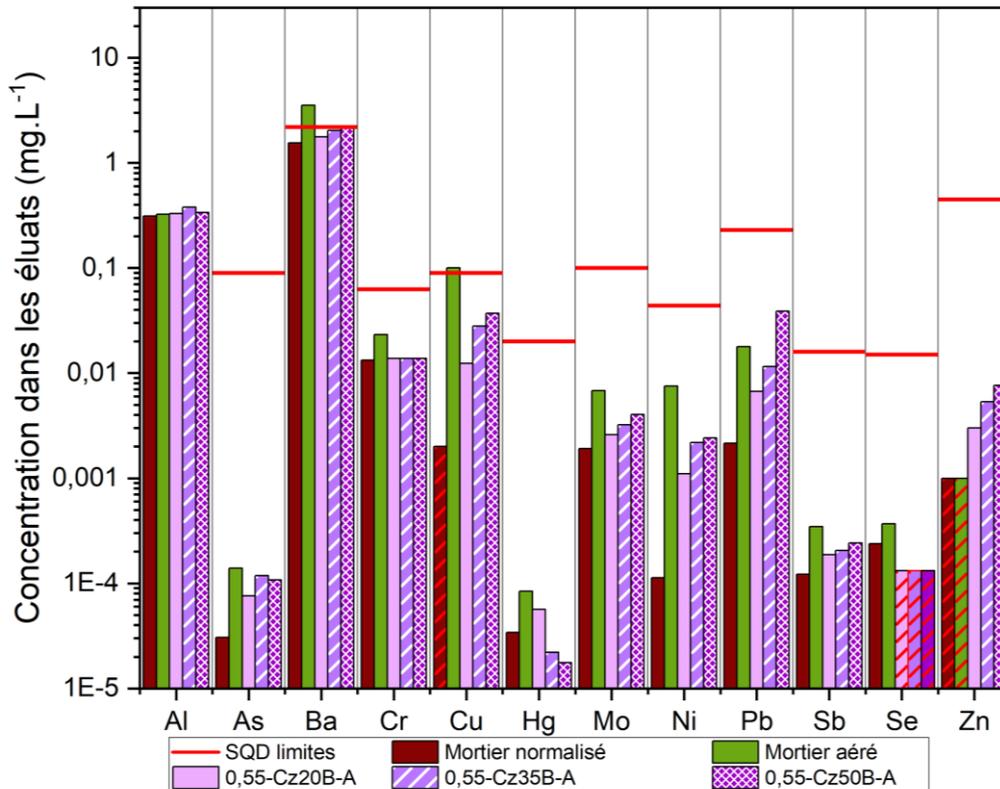


Figure 4- 49 : Evolution des concentrations en polluants lixiviés en fonction de la quantité de MIDND – Comparaison avec les limites du Soil Quality Decree et les mortiers de référence

La Figure 4- 49 présente la concentration dans les éluats des mortiers incorporant différentes teneurs de MIDND et confirme que, quel que soit le taux de MIDND incorporés dans les mortiers, leur lixiviation est conforme aux seuils du SQD.

La concentration en aluminium est présentée sur la Figure 4- 49 bien qu'aucun seuil ne soit défini dans le SQD pour cet élément. Dans le cadre de cette étude, il semble en effet pertinent d'étudier le comportement de l'aluminium lors d'un essai de lixiviation, puisque celui-ci est ajouté en différentes quantités, via de la poudre d'aluminium ou à travers l'augmentation de la quantité de mâchefers. La concentration en aluminium dans les éluats est similaire pour tous les mortiers, avec ou sans MIDND (0,31 – 0,38 mg.L<sup>-1</sup>). Ainsi, l'ajout d'aluminium, sous quelque forme qu'il soit, n'influence pas sa lixiviation

**L'augmentation de la teneur en MIDND entraine une augmentation de la lixiviation pour 7 des 12 éléments étudiés** à savoir Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb et Zn. Tous ces éléments, excepté le Mo sont principalement apporté par les MIDND. Il est à noter que malgré une augmentation de la concentration en Ba, Cu, Ni et Sb, les concentrations mesurées dans les éluats des mortiers de MIDND sont plus faibles que celles dans les du mortier aéré.

A l'inverse, la lixiviation du **mercure** semble diminuer avec l'ajout de MIDND. Néanmoins, sa teneur dans les MIDND n'a pas été mesurée, il est donc impossible de juger de la cause d'une telle diminution. Toutefois, il est important de souligner que le sable est plus riche en mercure que le ciment. Dans l'état actuel des connaissances (*i.e.* sans quantification du Hg dans les mâchefers), le sable est le contributeur principal à la présence de Hg dans les mortiers.

Finalement, les résultats de l'essai de lixiviation démontrent que **l'augmentation de la quantité de MIDND (entre 20 et 50 % de la masse de ciment) influence la lixiviation de certains éléments sans pour autant mener à un dépassement des seuils réglementaires.**

### II.4.3. Impact des prétraitements des mâchefers

La Figure 4- 50 présente les résultats issus des essais de lixiviation réalisés conformément à la norme [NF EN 12457-2](#), et montre des variations significatives entre les échantillons contenant des MIDND après différents prétraitements.

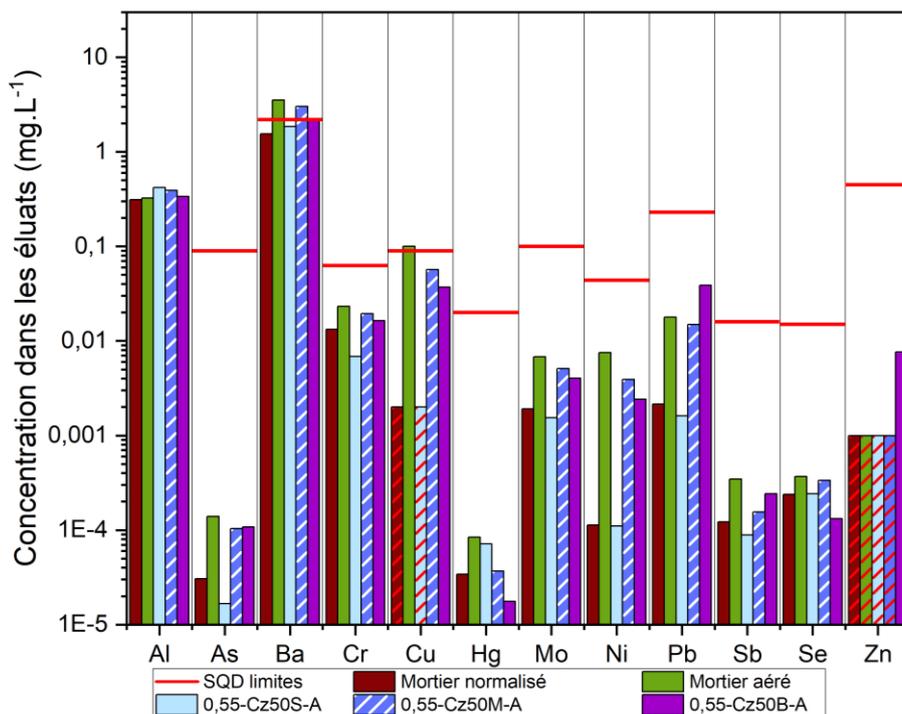


Figure 4- 50 : Evolution des concentrations en polluants lixiviés en fonction des prétraitements des MIDND (tamisage, broyage) – Comparaison avec les limites du [Soil Quality Decree](#) et les mortiers de référence

Les échantillons 0,55-Cz50S-A et 0,55-Cz50B-A ont un relargage conforme aux seuils du [SQD](#) et pourraient donc être utilisés comme matériaux de construction non-moulés. A l'inverse, le mortier 0,55-Cz50M-A, ne répond pas aux critères de valorisation imposés par le [SQD](#) à cause de la concentration en baryum de ses éluats (3,01 mg.L<sup>-1</sup>). Cette concentration est toutefois inférieure à celle du MA (3,52 mg.L<sup>-1</sup>).

Globalement, la formulation 0,55-Cz50M-A a un relargage légèrement plus important que les autres formulations de mortiers de MIDND. Elle qui démontre la plus grande concentration en Ba, Cu, Mo, Ni et Se. Cependant, cette lixiviation accrue n'est pas associée à une teneur intrinsèque plus élevée dans la sous-fraction M mais pourrait causée par la grande porosité du mortier. L'échantillon 0,55-Cz50M-A a une porosité totale de 41,8 %, ce qui est très proche de la porosité du MA (42,7 %) et largement supérieure à celle de 0,55-Cz50S-A (32,6 %) et 0,55-Cz50B-A (26,5 %). La lixiviation du mortier 0,55-Cz50M-A, pourrait, au même titre que MA, être accentuée par sa grande surface d'échange.

Les concentrations en plomb et en zinc de 0,55-Cz50B-A se distinguent fortement des autres mortiers de MIDND. Pour le Pb, cette différence est attribuée à un effet pépité (écart-type résiduel de 97 %). La teneur en Zn de la fraction Cz 0 – 2 étant comparable à celle des sous-fractions S et M, elle ne permet pas d'expliquer le relargage accru de ce mortier.

Les concentrations en As et en Cr du mortier 0,55-Cz50S-A, contenant la sous-fraction S, sont bien inférieures à celles des autres mortiers sans que cela ne soit associé à une teneur plus faible dans cette sous-fraction. Il est possible que la faible taille des particules permette une meilleure encapsulation des polluants dans la matrice solide.

Globalement, des variations de concentrations dans les éluats relativement importantes sont observées. Ainsi, la sous-fraction granulométrique utilisée pour la production de mortier impacte significativement le relargage des polluants, sans qu'un lien clair avec la teneur élémentaire de ces sous-fractions puisse être établi. La porosité de l'échantillon, en accroissant la surface d'échange avec l'agent de lixiviation, facilite le relargage des polluants.

### II.4.4. Impact du broyage

La Figure 4- 51 met en évidence le fait que le broyage des MIDND n’affecte pas la lixiviation des mortiers produits. Ainsi, les formulations 0,55-Cz35B et 0,55-Cz35NB ont un relargage très similaire, quel que soit l’élément étudié. Le broyage n’ayant pas d’impact sur la composition chimique des mâchefers, il n’est pas étonnant que seules de faibles variations soient observées entre les deux échantillons. Les deux formulations étudiées dans cette section présentent par ailleurs des concentrations en polluant sont conformes aux seuils fixés par le SQD.

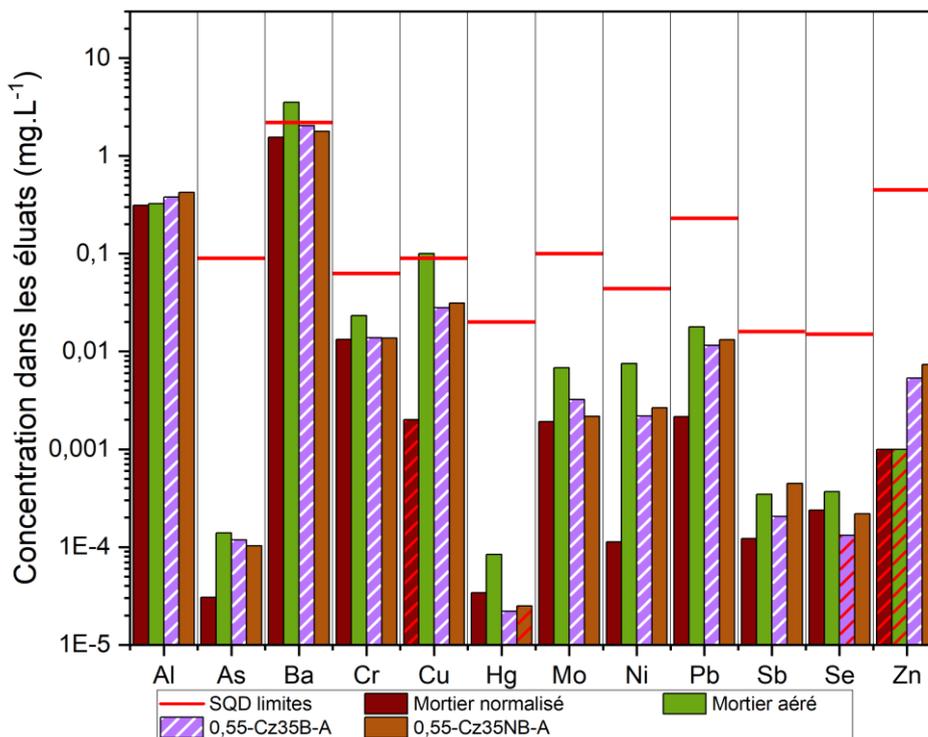


Figure 4- 51 : Evolution des concentrations en polluants lixiviés en fonction du broyage des MIDND – Comparaison avec les limites du Soil Quality Decree et les mortiers de référence

### II.4.5. Impact de l’origine des mâchefers

La Figure 4- 52 permet d’observer le comportement à la lixiviation des échantillons contenant des mâchefers belges et tchèques. L’échantillon réalisé à partir de MIDND tchèques présente des concentrations dans les éluats compatibles avec les seuils définis par le Soil Quality Decree. La concentration en plomb de l’échantillon belge dépasse ces limites. Cette concentration importante est provoquée par un effet de pépite sur un des trois réplicas (concentration en Pb dans les éluats : 68 ; 164 et 777  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

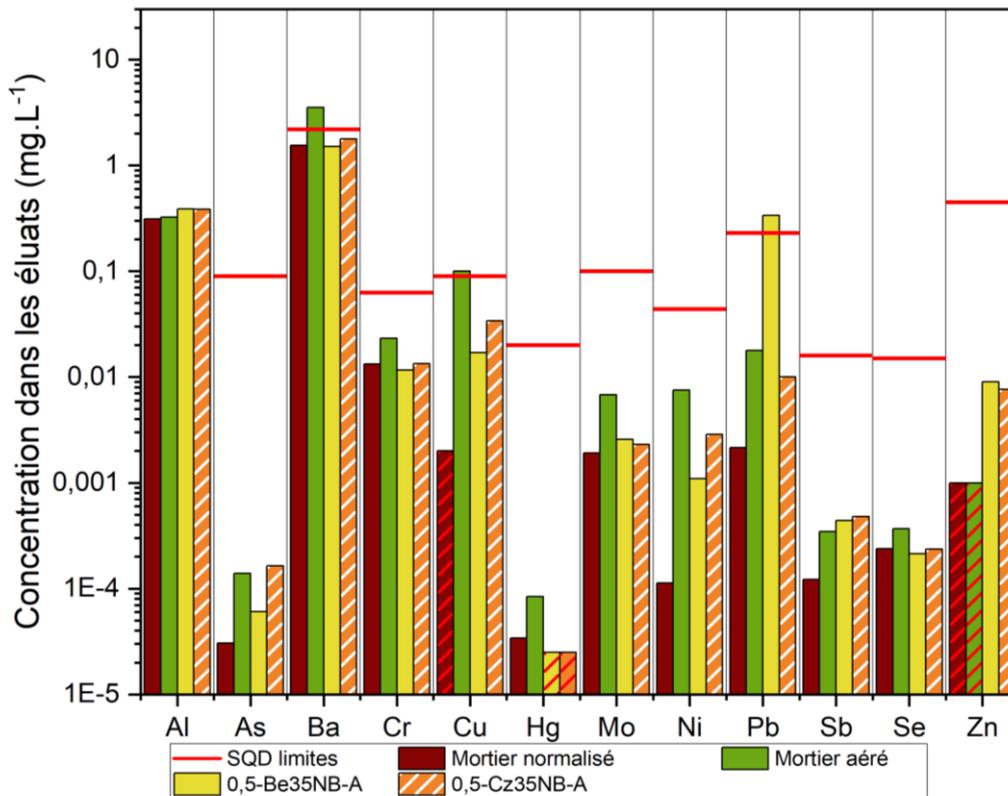


Figure 4- 52 : Evolution des concentrations en polluants lixiviés en fonction de l'origine des MIDND – Comparaison avec les limites du Soil Quality Decree et les mortiers de référence

Pour sept des douze éléments étudiés, à savoir Ba, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni et Se, la lixiviation des mortiers de MIDND est inférieure à celle du MA. Dans le cas du mercure, la concentration dans les éluats de mortiers de MIDND est inférieure à la limite de détection.

Le relargage des échantillons de mortiers avec MIDND est globalement comparable. Il est toutefois possible de distinguer le comportement de As, Cu et Ni qui lixivient davantage dans le mortier réalisé avec des MIDND tchèques, sans que cela ne soit associé à une teneur plus importante dans ces mâchefers.

#### II.4.6. Conclusions

Les essais de lixiviation ont démontré que l'incorporation de mâchefers dans des mortiers pouvait être compatible avec les seuils définis par le Soil Quality Decree, et qu'ils pouvaient ainsi être utilisés comme matériau de construction.

Le mortier aéré de référence et deux formulations contenant des mâchefers (0,55-Cz50M-A et 0,5-Be35NB-A) ne respectent toutefois pas les limites de l'arrêté. Le mortier de MIDND belges a une teneur en plomb supérieure au seuil du SQD, qui peut toutefois être mise sur le compte d'un effet pépité. La formulation 0,55-Cz50M-A, quant à elle, dépasse la limite de concentration du baryum mais est inférieure au relargage en Ba du mortier aéré. Leur lixiviation est expliquée par la grande surface spécifique, induite par une porosité importante.

La quantité de mâchefers utilisée dans les mortiers impacte la concentration dans les éluats, bien que les augmentations observées ne puissent pas être imputées directement aux concentrations de ces éléments dans les MIDND. Toutefois, dans la gamme de variation de cette étude (20 – 50 %) l'augmentation de la quantité de mâchefers n'induit pas de dépassement des seuils du [SQD](#). Les essais de lixiviation montrent que le broyage et l'origine des mâchefers ne sont pas des facteurs impactant de manière importante la concentration dans les éluats. Ce résultat encourageant suggère que les formulations étudiées ici pourrait être mise avec des MIDND d'autres installations. Le choix de la sous-fraction granulométrique, de par les variations de porosité qu'il induit, semble être crucial pour produire des mortiers conformes aux attentes du [Soil Quality Decree](#).

### II.5. Synthèse et conclusion

Cette étude s'est intéressée à la production de mortiers légers utilisant la fraction fine des MIDND comme agent porogène. L'impact de la quantité de mâchefers, de leurs prétraitements, particulièrement celui du broyage, et de leur origine a été évalué sur leur propriétés à l'état frais et à l'état durci. Une étude de leurs propriétés microstructurales a été réalisée, dans le but d'expliquer leurs caractéristiques à l'échelle macroscopique. Enfin, des tests de lixiviation ont été utilisés afin de vérifier que l'incorporation de la fraction fine des MIDND dans des matériaux cimentaires ne génère pas de problème environnemental. Un bilan des résultats obtenus est disponible [Tableau 4-14](#).

L'étude des propriétés des mortiers à l'état frais a démontré que l'incorporation de MIDND entraîne un retard de prise, sauf lors de l'utilisation de la fraction tamisée S (0 – 0,106 mm), grâce à sa teneur importante en CaO. L'étalement est principalement influencé par l'origine et les prétraitements des MIDND, notamment *via* leur impact sur la teneur en matière organique. La masse volumique fraîche de toutes les formulations avec MIDND est inférieure à celle des références, en partie grâce à la masse volumique des MIDND.

Au cours de la cure, l'utilisation de MIDND entraîne une diminution de la masse volumique et de la conductivité thermique des mortiers. Elle permet d'obtenir des propriétés comparables (et parfois même meilleures) à celles du mortier aéré. Par ailleurs, bien que les résistances mécaniques soient, globalement, plus faibles que celles du mortier aéré de référence, cinq des huit formulations avec MIDND présentent une résistance en compression suffisante (*i.e.* < 15,0 MPa) pour être utilisées comme matériau de structure selon les recommandations du [RILEM \(1972\)](#). Seules les formulations réalisées à partir de MIDND non broyés n'atteignent pas cette résistance.

La diminution des résistances mécaniques lors de l'ajout de MIDND peut être expliquée par leur interaction avec le ciment. Cet ajout induit, dans la plupart des cas, une diminution de la teneur en C-S-H, principaux responsables des propriétés mécaniques des mortiers. L'ajout de MIDND tamisés provoque à l'inverse une augmentation de la teneur en C-S-H grâce à leur

bonne réactivité, mais elle ne permet pas pour autant l'obtention de résistances mécaniques supérieures.

Par ailleurs, toutes les formulations avec MIDND contiennent un volume important de porosités, parfois comparable à celui du mortier aéré (proche de 40 %). La taille de ces pores est néanmoins différente de celle du mortier aéré de référence. Ce dernier est principalement composé de pores mesurant plus de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, généré par l'agent porogène. Les mortiers de MIDND contiennent moins de pores de grande taille, mais sont caractérisés par un volume important de pores plus petits, mesurant entre 0,1 et 7  $\mu\text{m}$ . Dans la littérature, ces pores sont associés à la présence d'hydrates mal cristallisés ou d'ettringite (Schober, 2011 ; Lo et Cui, 2014). Le volume de pores est principalement influencé par la teneur en MIDND, et est maximisé à 35 % de MIDND.

Au cours des tests de lixiviation, deux formulations avec MIDND présentent un relargage supérieur aux seuils du SQD pour un élément. Notons toutefois que le mortier aéré a lui aussi un relargage en baryum supérieur au seuil de l'arrêt. La lixiviation semble principalement influencée par la quantité de MIDND, bien que l'origine et le prétraitement des MIDND jouent également un rôle.

Finalement, cette étude a montré la faisabilité de la production de mortier aéré en utilisant la fraction fine des MIDND comme agent porogène. La quantité de MIDND incorporée a un rôle crucial dans la détermination des propriétés du matériau. Une quantité de 35 % permet un bon compromis entre porosité, densité, résistance et lixiviation. L'utilisation de la fraction tamisé M, des fractions fines broyées démontrent un potentiel intéressant d'un point de vue mécanique et thermique. Bien que les propriétés d'usage des mortiers contenant des MIDND non-broyés ne soient pas celles espérées, l'absence de prétraitements des MIDND non-broyés rend également leur utilisation intéressante. Enfin, l'origine des MIDND impacte peu les propriétés des mortiers, ce qui permet d'imaginer que la transposition des résultats de ce chapitre à d'autres MIDND soit possible.

Les résultats présentés dans chapitre permettent de choisir de manière éclairée les formulations de bétons à mettre en œuvre. Ainsi, les bétons produits à la suite de cette étude sont réalisés en incorporant un taux de MIDND de 35 %. La sous-fraction granulométrique M, qui démontre des performances thermiques très intéressantes, sera incorporée dans les bétons. Les mâchefers seront également utilisés broyés et non-broyés (dans le but de limiter les étapes avant incorporation des MIDND).

Tableau 4-14 : Synthèse et conclusion de l'étude sur mortiers

Paramètres étudiés	Propriétés à l'état frais	Propriétés d'usage	Propriétés microstructurales	Propriétés environnementales	Conclusions
Augmentation de la <b>Quantité de MIDND</b> (20 %, 35 %, 50 %)	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ temps de prise</li> <li>→ Etalement</li> <li>↘ M. vol. entre 20 et 35 %</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ M. vol. à 90 jours</li> <li>M. vol 35 % ≈ 50 % &lt; aéré</li> <li>→ Compression</li> <li>↘ flexion 20 % et 35 %</li> <li>↘ conductivité thermique (<math>\lambda</math>) entre 20 et 35 %</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ teneur en C-S-H</li> <li>↗ larnite</li> <li>↗ interaction MIDND/ciment</li> <li>Porosité 35 % ≈ aérée</li> <li>Porosité 20 % ≈ 50 % &lt; aéré</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ lixiviation Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn</li> <li>Lixiviation &lt; seuil SQD</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ Interaction ciment MIDND avec ↗ % MIDND</li> <li>A 35 % de MIDND porosité ≈ aérée et propriétés d'usage intéressantes.</li> </ul>
<b>Prétraitements des MIDND</b> (Tamisés fraction S et M, broyés)	<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ temps de prise et étalement : S&lt;M&lt;B</li> <li>Etalement et prise : M ≈ aéré</li> <li>↘ masse volumique avec S et M</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Masse volumique à 28jours</li> <li>→ Flexion à 28 jours.</li> <li>Compression S ≈ M ≈ aéré</li> <li>Compression B &lt; aéré</li> <li><math>\lambda</math> M &lt;&lt; aéré ≈ B</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ C-S-H avec S et M</li> <li>Porosité B &lt; S &lt; M ≈ aéré</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Lixiviation &lt; seuil SQD SAUF</li> <li>Ba : SQD &lt; M &lt; aéré</li> <li>Hg : B &lt; M &lt; S</li> <li>Pb : S &lt; M &lt; B</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Développement des hydrates est fortement impacté par les prétraitements. Tamisage ↗ C-S-H</li> <li><u>Tamisage M</u> : Porosité ≈ aéré</li> <li>Résistance ≈ aéré</li> <li>Conductivité &lt; aéré</li> </ul>
<b>Broyage des MIDND</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ temps de prise</li> <li>→ étalement</li> <li>↗ masse volumique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ M. vol. à 28jours</li> <li>↗ Résistance méca. &lt; aéré</li> <li><math>\lambda</math> B ≈ NB ≈ aéré</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↘ C-S-H.</li> <li>→ Porosité ≈ aéré</li> <li>↗ Poro. de plus de 50 <math>\mu</math>m</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Lixiviation &lt; seuil SQD</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>↗ interaction ciment mais</li> <li>↗ Résistances mécaniques</li> <li><u>Broyage</u> permet d'obtenir des propriétés plus intéressantes</li> </ul>
<b>Origine des MIDND</b> (belges, tchèques)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Temps de prise Be &lt; Cz</li> <li>Etalement Cz &lt; Be</li> <li>M. vol Cz ≈ Be</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Masse volumique 90 jours Cz &lt; Be &lt; aéré</li> <li>Résistance flexion et compression Cz &lt; Be &lt; aéré</li> <li><math>\lambda</math> Cz ≈ aéré &lt; Be</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Teneur hydrates Cz &lt; Be</li> <li>→ Porosité ≈ aéré</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Lixiviation SAUF</li> <li>Pb : Cz &lt; SQD &lt; Be</li> <li>As et Cu : Be &lt; Cz &lt; SQD</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Influence légèrement les propriétés à l'état frais et propriétés d'usage.</li> <li>→ Lixiviation et porosité Globalement même comportement</li> </ul>





# INSA

## Chapitre 5 : Etude des bétons légers réalisés avec la fraction fine des mâchefers comme agent porogène

## Introduction

L'objectif final de ce travail de thèse est la fabrication de bétons légers, produits à l'aide de la fraction fine des MIDND. Cependant, la production et l'étude de bétons demande des quantités de matières et des durées d'expérimentations conséquentes. Afin de faciliter l'optimisation des bétons, une démarche en trois étapes a été mise en place. Le Chapitre 4 présente les deux premières étapes cette démarche, à savoir :

- L'évaluation des paramètres de formulations influençant les propriétés des matériaux cimentaires, conduite sur des pâtes de ciment
- L'optimisation de ces paramètres, conduite sur des mortiers.

Au cours de l'étude préliminaire sur pâte de ciment, l'impact de quatre paramètres a été évalué :

- La quantité d'eau des formulations (à travers le rapport Eau/Liant (E/S))
- La quantité de mâchefers
- La sous-fraction granulométrique des MIDND (obtenue par tamisage de la fraction fine des mâchefers)
- Le broyage des MIDND.

En sus, l'influence de l'origine des MIDND sur les propriétés des mortiers a également été étudiée. Des analyses microstructurales ont par ailleurs été mises en place dans le but de comprendre les variations dans les propriétés d'usages des mortiers, en fonction des paramètres de formulation utilisés.

Les résultats obtenus au cours de ces études préliminaires ont ainsi permis de choisir les formulations de bétons à mettre en œuvre. Ainsi, toutes les formulations de béton présentées dans ce chapitre, hormis les formulations de références, contiennent une quantité de mâchefers de 35%. Ce taux a permis d'obtenir des mortiers d'une conductivité thermique et d'une porosité intéressante tout en limitant les effets néfastes sur les résistances mécaniques et les interactions entre le ciment et le MIDND (voir [Tableau 4-14](#)). Les formulations choisies diffèrent par le type de mâchefers introduits. Une formulation contient la fraction M des mâchefers tchèques tamisés (0,1 – 0,250 mm) car l'étude sur mortier a démontré que son utilisation permet d'obtenir une masse volumique et conductivité thermique faibles (grâce à une porosité comparable à la référence aérée), tout en favorisant le développement des C-S-H (Silicates de Calcium Hydratés) responsables des résistances mécaniques. Pour les mêmes raisons, la fraction fine des MIDND tchèques est également utilisée broyée (< 0,5 mm). Une formulation est réalisée à partir de MIDND tchèques traités (tamisés entre 0,5 et 1 mm puis passés à la table vibrante en voie humide à l'ICPF). Son étude permettra de vérifier que les traitements physiques réalisés sur les MIDND par les partenaires du projet génèrent une fraction valorisable en construction. De plus, une formulation contenant la fraction fine des

MIDND tchèques bruts (0 – 2 mm) est mise en œuvre, afin de vérifier que l’utilisation de pré-traitements tels que le broyage et le tamisage permettent l’obtention de propriétés plus intéressantes, comme c’était le cas sur mortiers. Enfin, dans le but d’évaluer la robustesse de la formulation face à des provenances de mâchefers diverses, une formulation contenant des mâchefers belges a été réalisée. Afin de comparer les résultats des bétons de MIDND avec ceux de matériaux connus, deux formulations de référence (sans mâchefers) ont été réalisées. Le Tableau 5-1 présente l’ensemble des formulations étudiées dans ce chapitre. Leur mode d’élaboration et leur composition sont développés dans le Chapitre 2 (Tableau 2-9).

Tableau 5-1 : Présentation des formulations de bétons mises en œuvre

Type	Formulation	Origine des MIDND	Traitement des MIDND	Granulométrie finale des MIDND
Références	Béton traditionnel	n.a.		
	Béton aéré			
Avec MIDND	Be35NB	Belgique	Aucun	0,063 – 2 mm
	Cz35NB	Rép. Tchèque	Aucun	0 – 2 mm
	Cz35B	Rép. Tchèque	Broyage	< 0,500 mm
	Cz35M	Rép. Tchèque	Tamisage	0,106 – 0,250 mm
	Cz35Treated	Rép. Tchèque	Tamisage puis table vibrante en voie humide	0,500 – 1 mm

Ce chapitre présente les propriétés physiques, microstructurales et environnementales des bétons produits avec des MIDND. En pratique, la masse volumique, la conductivité thermique et la résistance à la compression seront discutées et comparées à celles du béton de référence aéré. L’objectif est ici de mettre en perspective les propriétés des bétons de MIDND avec un béton aéré réalisé dans les mêmes conditions. L’étude des propriétés permettra également de vérifier si les bétons de MIDND sont suffisamment légers, isolants et résistants pour être utilisés en tant que béton léger structurant. L’étude de leur microstructure, à travers des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB), en tomographie à rayons X et de mesures par porosimétrie à mercure, est mise à profit afin d’expliquer les propriétés physiques présentées précédemment. Enfin, une étude du potentiel de lixiviation des monolithes de béton a été réalisée durant 64 jours. Les résultats obtenus seront utilisés dans le but d’identifier les mécanismes dirigeant le relargage des polluants et de vérifier que les bétons produits sont conformes aux seuils règlementaires.

## I. Propriétés physiques des bétons

Les performances des bétons sont évaluées à travers trois propriétés d'usage : la masse volumique, la conductivité thermique et la résistance à la compression. Ces propriétés sont comparées à celles des deux bétons de référence réalisés au cours de cette étude : un béton traditionnel, et un béton aéré obtenu via l'ajout d'une poudre d'aluminium.

### I.1. Bétons de référence

Les performances des bétons de référence sont regroupées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Propriétés d'usage des bétons de référence traditionnel et aéré : masse volumique, conductivité thermique et résistance à la compression à 90 jours

	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Résistance à la compression (MPa)
<b>Béton traditionnel</b>	$2424 \pm 13$	$3,4 \pm 0,1$	$39,6 \pm 1,4$
<b>Béton aéré</b>	$2125 \pm 85$	$1,8 \pm 0,1$	$12,3 \pm 3,1$

Le **béton traditionnel** a une masse volumique de  $2424 \pm 13 \text{ kg.m}^{-3}$ , qui se démarque largement de celle du béton aéré. Celle-ci est caractéristique d'un béton normal puisqu'elle est comprise entre 2 200 et 2 500  $\text{kg.m}^{-3}$  (*Les bétons spéciaux, 2005*). La conductivité thermique élevée de cette formulation n'est pas surprenante. Elle est à mettre en lien avec la masse volumique du béton traditionnel et à son faible volume de pores ce qui facilite la conduction de la chaleur dans le matériau (*Cermak & Rybach, 1982 ; Ganjian, 1990 ; Asadi et al., 2018*).

Une grande variation de masse volumique est observée entre les éprouvettes de **bétons aérés** élaborées au cours de cette étude. En outre, la masse volumique du béton aéré est de  $2125 \pm 85 \text{ kg.m}^{-3}$ , ce qui supérieur aux recommandations RILEM ( $1800 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et aux seuils définis par l'EN 206 ( $2000 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Plusieurs hypothèses pourraient justifier cet écart entre les résultats obtenus et les résultats espérés.

Premièrement, la production de béton aérés à l'aide de poudre d'aluminium contient traditionnellement une étape d'autoclavage. Celle-ci favorise le piégeage du gaz dans la matrice cimentaire et permet d'obtenir des matériaux homogènes et très légers. Cette étape est toutefois très énergivore (voir Chapitre 1 Partie II.2). C'est pourquoi elle n'a pas été mise en place durant cette étude.

De plus, pour la production de bétons aérés ou légers non autoclavés, les granulats conventionnels sont généralement substitués par des granulats légers. La perlite expansée, la pierre ponce ou l'argile expansée sont des granulats légers reconnus et ont une masse

volumique comprise entre 0,05 et 1 g.cm<sup>-3</sup> (Chandra et Berntsson 2003 ; Sengul et al., 2011 ; Lynn et al 2016 ; Fabien et al., 2019). Cependant, leur utilisation limite grandement les résistances mécaniques. Dans cette étude, les granulats utilisés sont des granulats traditionnels (masse volumique absolue proche de 2,6 g.cm<sup>-3</sup>). Deux raisons ont encouragé la décision d'utiliser des granulats conventionnels. Premièrement, la réduction des résistances mécaniques en présence de MIDND observée à l'échelle des mortiers rend nécessaire l'utilisation d'autres matières premières les maximisant. Deuxièmement, ce genre de formulation demande une répartition homogène des granulats. Or, les conditions de mises en œuvre des bétons ne permettaient de vérifier cette homogénéité de manière certaine.

La masse volumique du béton aéré, inférieure à celle du béton traditionnel, indique qu'une aération a bien eu lieu, même en l'absence d'autoclavage. La résistance à la compression du béton aéré, inférieure à celle du béton traditionnel, peut être mise sur le compte de cette porosité. Celle-ci sera discutée section II.2. Malgré une certaine porosité, la masse volumique élevée du béton aéré induit une conductivité thermique supérieure aux valeurs attendues pour un béton léger ( $\leq 0,68 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un béton de 1550 kg.m<sup>-3</sup>) (Chandra et Berntsson, 2003).

## I.2. Bétons de MIDND

Cette partie présente la masse volumique, la conductivité thermique et la résistance en compression des bétons de MIDND après 90 jours en cure en endogène. Les résultats sont comparés aux performances des matériaux de référence réalisés pour cette étude et présentés dans la section ci-dessus.

### I.2.1. Masse volumique

Selon l'EN 206 :2021, un béton peut être considéré comme léger si sa masse volumique est inférieure à 2 000 kg.m<sup>-3</sup>(mesurée sur échantillon non séché). D'après les recommandations de la RILEM (1972), cela correspond à une masse volumique sèche inférieure à 1 800 kg.m<sup>-3</sup>.

La Figure 5-1 regroupe les résultats de masse volumique des bétons de référence et de ceux contenant des MIDND. Comme c'est le cas du béton aéré de référence, aucun des bétons de MIDND ne présente une masse volumique suffisamment basse pour être catégorisé comme béton léger au sens de la norme EN 206, ou des recommandations RILEM (1972). Les raisons explicitées dans le paragraphe précédent, à savoir l'utilisation de granulats conventionnels et la cure sans étape d'autoclavage, peuvent également expliquer les performances de ces échantillons.

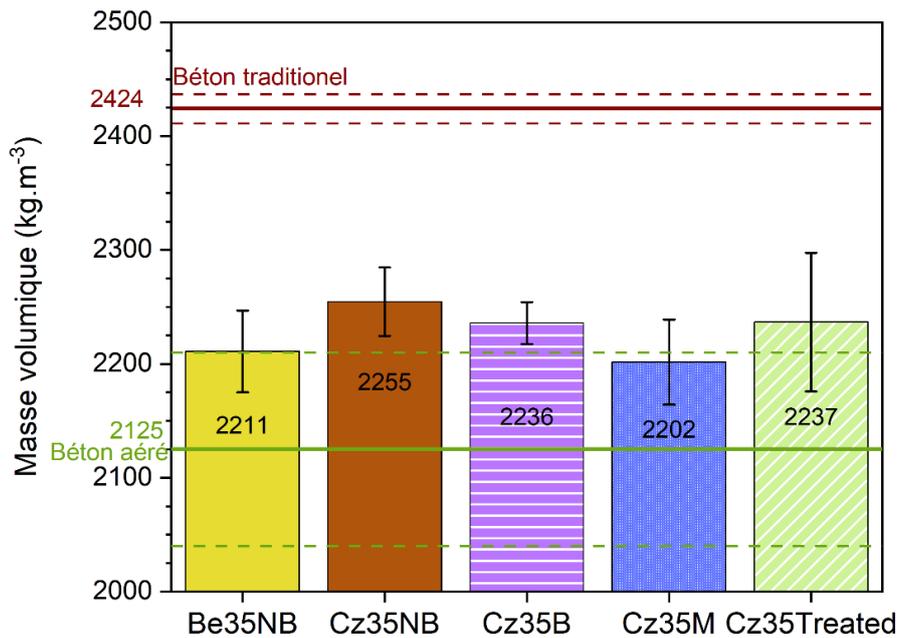


Figure 5-1 : Masse volumique après 90 jours de cure des bétons de référence et bétons contenant des mâchefers

Les formulations contenant des mâchefers ont toutes une masse volumique comprise entre  $2202 \pm 37$  et  $2255 \pm 30$  kg.m<sup>-3</sup>. Ces formulations ne sont pas significativement différentes les unes des autres. Il vient alors qu'à formulation constante, la modification du type de mâchefers influence peu la masse volumique du béton produit. Les formulations Cz35NB et Cz35B diffèrent significativement de la référence aérée. A l'inverse, les données recueillies ne permettent pas d'affirmer que les formulations Be35NB, Cz35M et Cz35Treated ont une masse volumique différente de celle du béton aéré.

Malgré des masses volumiques expérimentales supérieures aux espérances, ces résultats sont encourageants car ils suggèrent une certaine robustesse de la formulation. Ils montrent également que le pré-traitement des MIDND ne favorise pas l'obtention de matériaux plus légers, car la masse volumique des bétons de MIDND, est relativement stable. Cela pourrait alors suggérer que les conditions de cures, et les proportions mises en œuvre seraient les principaux déterminants de la masse volumique du matériau. En outre, les données recueillies montrent que les formulations Be35NB, Cz35M et Cz35Treated ont une masse volumique comparable à celle du béton aéré de référence. Cela indique que les mâchefers introduits dans les formulations jouent effectivement le rôle d'agent porogène, et que la capacité porogène des MIDND introduits à hauteur de 35 % est similaire à 0,5 % d'aluminium.

### 1.2.2. Conductivité thermique

La Figure 5-2 regroupe les résultats de conductivité thermique mesurée après 90 jours de cure en endogène. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons non-séchés, comme au

cours de l'étude des mortiers. La présence d'eau résiduelle dans les échantillons peut toutefois induire des valeurs de conductivités thermiques supérieures à celles de la littérature. Les bétons légers étant notamment utilisés pour leurs propriétés isolantes, une conductivité thermique minimale est désirée.

Sans surprise et en lien avec leurs plus faibles masses volumiques, les conductivités thermiques des bétons contenant des MIDND sont inférieures à celle du béton traditionnel. Contrairement à la masse volumique, pour laquelle tous les bétons de MIDND démontraient un comportement comparable, quelques différences de conductivités thermiques sont à noter. Les formulations Be35NB et Cz35M sont comparables entre elles, et à la référence aérée. Les bétons Cz35NB, Cz35B et Cz35Treated sont également comparables entre eux mais sont significativement plus conducteurs que les deux autres formulations avec MIDND et que le béton aéré.

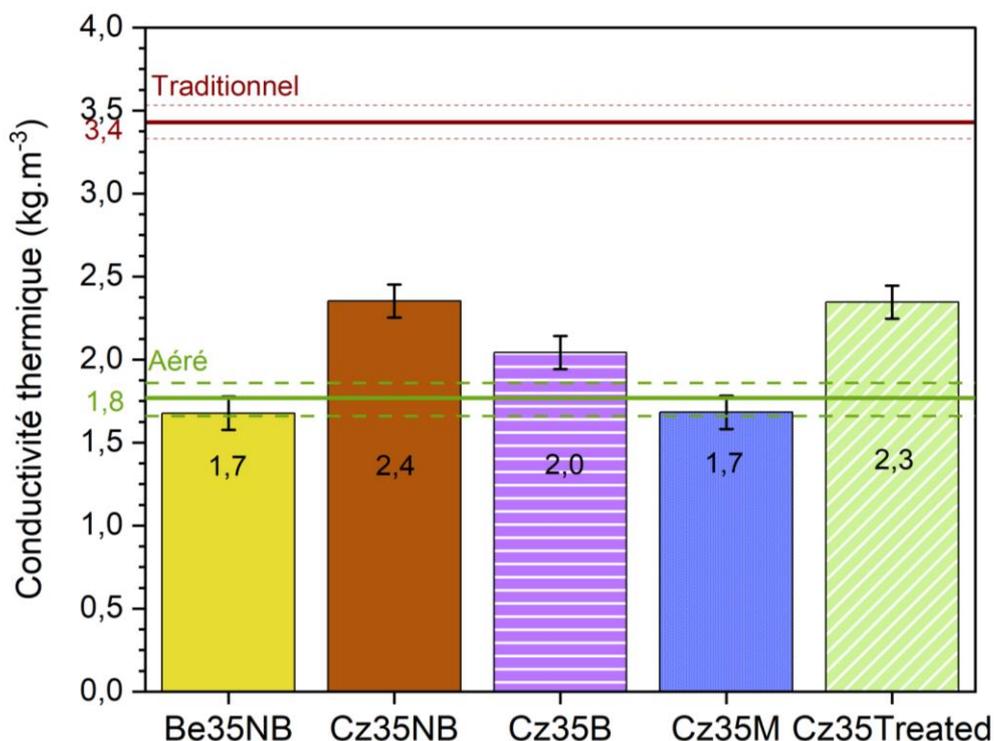


Figure 5-2 : Conductivité thermique des bétons de références et des bétons contenant des mâchefers après 90 jours de cure

Les formulations contenant des mâchefers ont des conductivités thermiques comprises entre 1,7 et 2,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Ces résultats sont pour la plupart plus élevés que ceux obtenus sur les mortiers réalisés avec des proportions et de types de mâchefers similaires. Le Tableau 5-3 regroupe les conductivités thermiques des bétons et des mortiers de formulations comparables.

Tableau 5-3 : Comparaison des conductivités thermiques des mortiers et des bétons de formulations comparables

	Traditionnel	Aéré	Be35NB	Cz35NB	Cz35B
Conductivité thermique du <b>béton</b> ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	$3,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
Conductivité thermique du <b>mortier</b> ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	$2,94 \pm 0,25$	$1,71 \pm 0,10$	$1,94 \pm 0,05$	$1,74 \pm 0,05$	$1,67 \pm 0,05$

Toutes les formulations avec ou sans mâchefers présentent des écarts importants entre la conductivité mesurée sur bétons et sur mortiers. Seul le béton réalisé avec des MIDND belges présente une conductivité inférieure au mortier équivalent. L'étude de la porosité permettra de justifier cet écart.

La présence de granulats grossiers, denses et donc conducteurs pourrait expliquer l'augmentation de la conductivité entre les mortiers et les bétons, comme indiqué par Kim et al. (2003). Dans leur étude, les effets sur la conductivité thermique de sept facteurs ont été analysés. Les chercheurs notent que l'humidité et le type de granulats sont les deux paramètres principaux. Par ailleurs, l'écart plus important entre les bétons et les mortiers contenant du mâchefer qu'entre les formulations de référence pourrait également être expliquée par la présence de graviers. Ainsi, il est possible que la répartition et la forme des pores liés à la réaction des MIDND soient largement impactées par la présence des granulats.

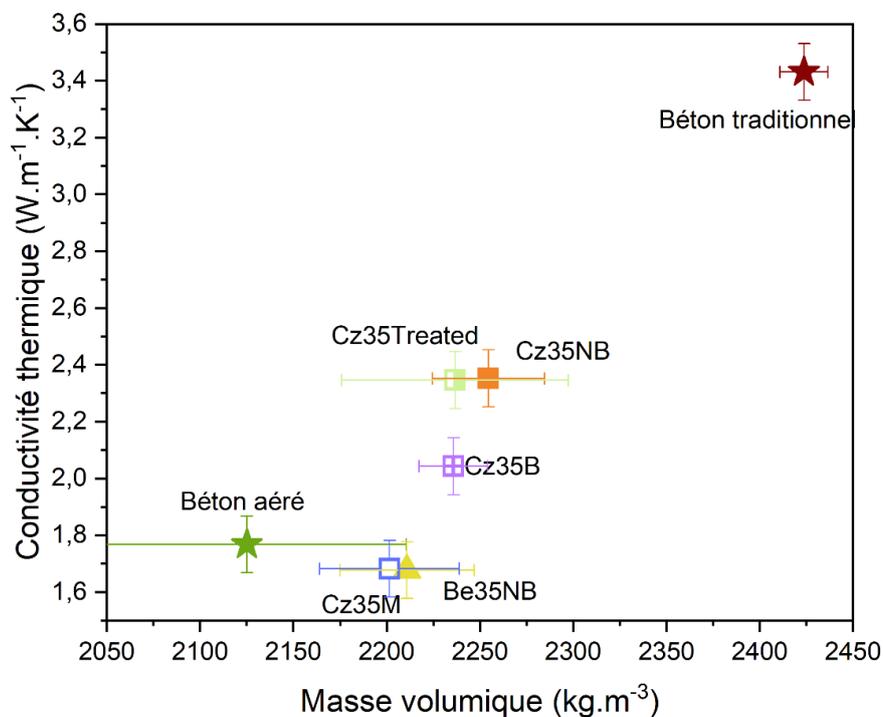


Figure 5-3 : Corrélation entre la conductivité thermique et la masse volumique des bétons

La masse volumique est connue pour être un paramètre majeur de la conductivité thermique. La Figure 5-3 représente ces deux grandeurs afin d'étudier si un tel lien est identifiable pour les bétons de MIDND de cette étude.

Le faible nombre de formulations et les incertitudes importantes ne permettent pas de tirer une corrélation claire et significative entre la masse volumique et la conductivité thermique des bétons. Toutefois, une tendance apparaît puisque les formulations les moins denses en moyenne sont également les moins conductrices. A l'inverse, les bétons les plus denses démontrent une conductivité thermique plus élevée. Ce lien entre conductivité thermique et masse volumique a été largement décrit dans la littérature pour les bétons traditionnels, aérés ou à granulats légers (Cermak & Rybach, 1982 ; Ganjian, 1990 ; Newman, 1993; Uysal et al., 2004; Kreft et al., 2011 ; Sengul et al., 2011 ; Nguyen, 2013 ; Real et al., 2016 ; Sun et al., 2017 ; Asadi et al., 2018 ; Chen et al., 2021 ; Jiang et al., 2022).

La Figure 5-3 permet de différencier deux groupes de bétons de MIDND. Ainsi, les formulations Be35NB et Cz35M ont des conductivités comparables entre elles et à celle du béton aéré. Elles ont en outre, une conductivité thermique deux fois plus faible que celle du béton traditionnel, ce qui pourrait provenir d'un réseau de porosité développé et complexe. L'étude des porosités, présentée section II.2, confirme effectivement la présence substantielle de pores dans les bétons de MIDND. A l'échelle des mortiers, la formulation contenant des mâchefers tamisés M était déjà la formulation ayant la conductivité thermique la plus faible (mais celle-ci avait été réalisée avec 50 % de MIDND). Cela avait été mis sur le compte de sa faible masse volumique, et d'un réseau de porosités développé. Le deuxième groupe est constitué des bétons Cz35NB et Cz35Treated, ils ont des conductivités comparables entre elles et une masse volumique relativement proche.

Quoi qu'il en soit, les conductivités thermiques des bétons produits sont trop élevées pour permettre leur utilisation en tant que matériaux isolants. L'utilisation de granulats légers serait une piste intéressante pour tenter de réduire la conductivité thermique des bétons de MIDND. En outre, la porosité est, au même titre que la densité, un facteur déterminant pour la conductivité thermique. Son étude dans la section II.2 permettra de confirmer la présence de pores et de vérifier si un lien avec la conductivité thermique peut être établi.

### I.2.3. Résistance à la compression

Le développement des résistances à la compression des bétons de référence et bétons avec mâchefers entre le 7<sup>ème</sup> et le 90<sup>ème</sup> jour de cure est présenté Figure 5-4.

Les bétons avec MIDND sont globalement moins résistants que le béton traditionnel, mais plus résistants que le béton aéré, ce qui est conforme aux résultats obtenus à l'échelle des mortiers.

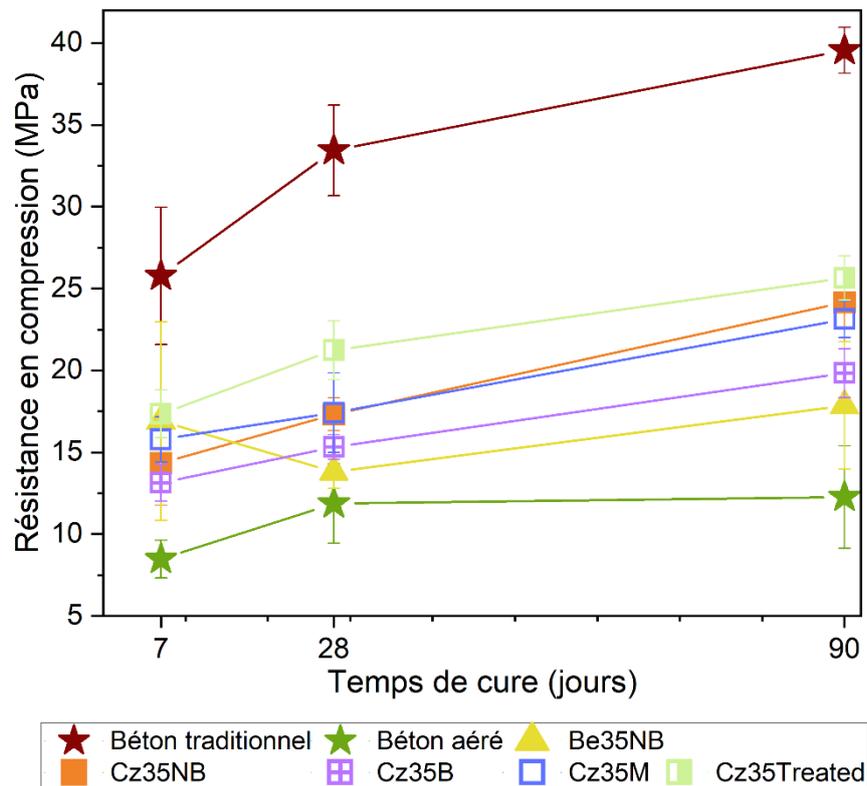


Figure 5-4 : Développement des résistances à la compression des bétons de référence et des bétons contenant des mâchefers à 7, 28 et 90 jours de cure

Ces écarts sont significatifs pour tous les échantillons, excepté Be35NB, pour lequel les écarts-types sont importants. Malgré un léger recouvrement de leurs écarts-types à 7 jours de cure, la résistance de Be35NB ( $16,9 \pm 6,1$  MPa) semble inférieure à celle du béton aéré ( $25,8 \pm 4,2$  MPa). Après 28 et 90 jours de cure, les résistances de ces deux échantillons sont comparables (respectivement pour Be35NB et béton aéré :  $13,8 \pm 1,0$  MPa et  $11,9 \pm 2,4$  MPa à 28 jours, et  $16,3 \pm 5,2$  MPa et  $12,3 \pm 3,1$  MPa à 90 jours de cure). La formulation contenant des MIDND belges est en outre la seule formulation pour laquelle un développement des résistances au cours de la cure n'est pas observé de façon claire. A l'échelle des mortiers, seul un très faible accroissement des résistances au cours de la cure avait été observé pour l'échantillon contenant des MIDND belges. Cela pourrait provenir de l'absence de particules très fines ( $< 0,063$  mm) dans les mâchefers belges, ce qui limiterait leur activité pouzzolanique.

A l'inverse, toutes les formulations contenant des mâchefers tchèques voient leur résistance à la compression croître au cours de la cure. Elles présentent toutes, des résistances proches 7 jours après formulation. Le développement de leurs résistances est toutefois plus ou moins important en fonction du type de pré-traitement subi par les MIDND, ce qui creuse les écarts entre les formulations au cours de la cure.

Par exemple, le béton Cz35Treated présente les résistances en compression moyennes les plus élevées tout au long de la cure et est significativement plus résistant que les autres formulations au 28<sup>ème</sup> jour de cure. Après 90 jours, cependant, sa résistance est comparable à celle de l'échantillon réalisé à partir de mâchefers tchèques bruts Cz35NB ( $25,6 \pm 1,3$  MPa pour Cz35Treated contre  $24,2 \pm 2,8$  MPa pour Cz35NB) et à celui contenant des mâchefers tamisés Cz35M ( $23,1 \pm 1,1$  MPa). Les autres formulations : Cz35B et Be35NB sont moins résistantes. Les meilleures résistances mécaniques des bétons Cz35Treated, Cz35M et Cz35NB ne peuvent pas être expliquées par les masses volumiques de ces échantillons, puisqu'elles ne sont pas significativement plus élevées que celles des formulations moins résistantes : Cz35B et Be35NB. Ces différences pourraient alors provenir d'un réseau de porosité différent

Par ailleurs, Cz35M démontre des résistances à la compression parmi les plus élevées alors qu'il est le béton avec la masse volumique la plus faible en moyenne. Les propriétés mécaniques de cet échantillon pourraient être expliquées par la réactivité hydraulique de la fraction M des MIDND tchèques. Cette réactivité a été pressentie, grâce à la composition chimique de ces mâchefers, au cours du Chapitre 3 (section II) et a été observée à l'échelle des mortiers à travers des analyses DRX (voir Chapitre 4 II.3.2.4). En effet, cette étude minéralogique a montré que les mortiers contenant des mâchefers tamisés ont un ratio portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) / C-S-H plus faible que celui des autres mortiers de MIDND, ce qui indique une conversion de la portlandite en C-S-H (Pal et al., 2003).

Il est à noter que les écarts-types sur les résistances en compression des bétons contenant des mâchefers pré-traités, (i.e. Cz35M avec des MIDND tamisés, Cz35B contenant des MIDND broyés ou Cz35Treated avec des MIDND tamisés puis passés à la table vibrante), sont plus faibles que celles des bétons contenant des MIDND bruts. Les pré-traitements favorisant l'homogénéité des mâchefers traités, ils pourraient également permettre une « stabilisation » des propriétés du matériau final.

Par ailleurs, contrairement à Alderete et al. (2021) qui notent un accroissement des résistances mécaniques des bétons lors de l'incorporation de MIDND broyés, l'utilisation de mâchefers broyés semble ici être délétère pour les propriétés mécaniques. En effet, la résistance en compression du béton contenant des MIDND broyés, Cz35B, est significativement inférieure à de Cz35NB à partir du 28<sup>ème</sup> jour de cure.

Les conclusions de Song et al. (2015), qui stipulent que la présence de mâchefers dans les bétons augmenterait leur résistance mécanique à densité équivalente, sont ici aussi vérifiées. En effet, malgré une masse volumique comparable à celle du béton aéré, les formulations Cz35M et Cz35Treated<sup>2</sup> présentent une résistance mécanique bien supérieure à celle de la référence.

Pour être utilisés comme matériaux de structure, un béton léger doit démontrer une résistance à la compression supérieure à 15 MPa (RILEM 1972). Après 28 jours, seules les formulations Cz35NB, Cz35M Cz35Treated remplissent ce critère. Au 90<sup>ème</sup> jour de cure tous

les bétons produits avec des MIDND tchèques ont une résistance à la compression supérieure au seuil. Le béton contenant des mâchefers belges a une résistance moyenne supérieure à 15 MPa ( $17,9 \pm 3,9$  MPa), toutefois, les incertitudes importantes sur cette mesure ne permettent pas de le garantir de manière certaine.

### 1.3. Conclusions sur les performances physiques des bétons

Les propriétés d'usage des bétons de MIDND ont été évaluées à travers trois critères : masse volumique, conductivité thermique et résistance à la compression, et sont comparées aux performances des bétons de référence, aéré et traditionnel, produits au cours de cette étude. Aucun des bétons de cette étude (y compris bétons de référence) ne remplit les critères de l'EN 206 ou du RILEM (1972) pour être considéré comme béton léger (i.e. masse volumique de moins de  $2000 \text{ kg.m}^{-3}$  pour l'EN 206, et moins de  $1800 \text{ kg.m}^{-3}$  pour le RILEM). L'absence d'autoclavage et l'utilisation de granulats conventionnels peuvent expliquer l'obtention d'une masse volumique supérieure à l'objectif.

**Trois des cinq formulations de bétons de MIDND présentent une masse volumique comparable à celle du béton aéré de référence.** En parallèle, toutes les formulations contenant des MIDND ont des masses volumiques proches. Cela souligne **l'impact limité des pré-traitements des mâchefers incorporés, ce qui préserve d'une certaine robustesse de la formulation.** La conductivité thermique des échantillons est supérieure aux valeurs attendues pour des bétons légers, mais ne peut pas totalement être expliquée par la masse volumique des formulations, bien qu'un lien semble exister entre ces deux grandeurs. En outre, il est important de souligner que les **bétons de MIDND Be35NB et Cz35M présentent une conductivité thermique comparable au béton aéré de référence, et deux fois plus faible que celle du béton traditionnel, indiquant que l'incorporation de MIDND génère effectivement de la porosité.** Cette dernière est étudiée dans la section suivante traitant des propriétés microstructurales des bétons. La résistance mécanique des formulations contenant des MIDND est supérieure à celle du béton aéré et se développe au cours de la cure, excepté pour l'échantillon Be35NB. Par ailleurs, les **bétons de MIDND tchèques** ont tous une résistance mécanique supérieure à 15 MPa au 90<sup>ème</sup> jour de cure, ce qui pourrait permettre **leur utilisation en tant que matériaux de structure selon le RILEM (1972).**

Bien que la masse volumique des bétons de cette étude ne permette pas de les classer comme bétons légers, l'étude des propriétés d'usage indique **qu'à conditions de cures équivalentes, il est possible de produire des bétons de MIDND aux propriétés proches du béton de référence aéré.** L'étude microstructurale qui suit permettra de vérifier que la similitude des propriétés d'usage est accompagnée d'une porosité et d'une minéralogie comparables entre ces formulations.

## II. Propriétés microstructurales : études de la porosité et de la minéralogie

### II.1. Morphologie

La Figure 5-5 regroupe des observations réalisées à faible grossissement au microscope électronique à balayage des bétons de références : béton traditionnel et béton aéré (Figure 5-5(a) et Figure 5-5(b)). Les bétons avec mâchefers sont présentés Figure 5-5(c) à Figure 5-5(g). Ces photos ont été prises à un grossissement de 100. Seule l'observation de l'échantillon Be35NB (Figure 5-5(c)) est présentée à un grossissement de 125.

Sur le cliché du béton traditionnel, une seule porosité d'environ 200  $\mu\text{m}$  de diamètre est visible. Celle-ci est sphérique et très régulière, et pourrait correspondre, comme cela avait déjà été observé à l'échelle des mortiers, à une porosité induite par l'évaporation de l'eau ou une bulle d'air introduite au cours du malaxage (Hoff, 1972 ; Schober, 2011).

A l'inverse, de très nombreuses porosités sont visibles sur la surface de l'échantillon de béton aéré (Figure 5-5(b)). Celles-ci sont plus grandes et plus irrégulières que celles observées à la surface du béton traditionnel. Elles mesurent plus de 500  $\mu\text{m}$  et sont formées par coalescence des bulles de gaz produites par l'oxydation de l'aluminium (Schober, 2011 ; Narayanan & Ramamurthy, 2000a ; Qu & Zhao, 2017). Ces observations corroborent celles réalisées à l'échelle des mortiers.

Bien que le grossissement ne permette pas de conclure de manière certaine, les pores de l'échantillon Be35NB paraissent de plus grande taille que ceux de Cz35NB, et des bétons contenant des MIDND tchèques en général. Deux pores de plus de 500  $\mu\text{m}$  sont visibles sur la Figure 5-5(c) alors qu'aucun pore de cette taille n'est observé sur les autres clichés. A la surface de l'échantillon Cz35NB (Figure 5-5(d)), un pore d'environ 400  $\mu\text{m}$  de diamètre est présent. En outre, il est possible d'observer de nombreuses petites porosités de quelques dizaines de micromètres à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces porosités sont très circulaires. Leur abondance indique qu'elles ne sont pas causées par l'évaporation de l'eau ou le piégeage de gaz au cours du malaxage, malgré une ressemblance avec le pore observé dans le béton traditionnel. Elles sont certainement produites par le piégeage du gaz généré au cours de l'oxydation de l'aluminium.

La surface des échantillons Cz35B et Cz35M (voir Figure 5-5(e) et Figure 5-5(f)) est couverte d'un grand nombre de porosités, elles aussi causées par le piégeage du gaz issu de l'oxydation de l'aluminium métallique des MIDND. Les pores de Cz35M sont légèrement plus grands mais moins abondants que dans l'échantillon contenant des MIDND broyés.

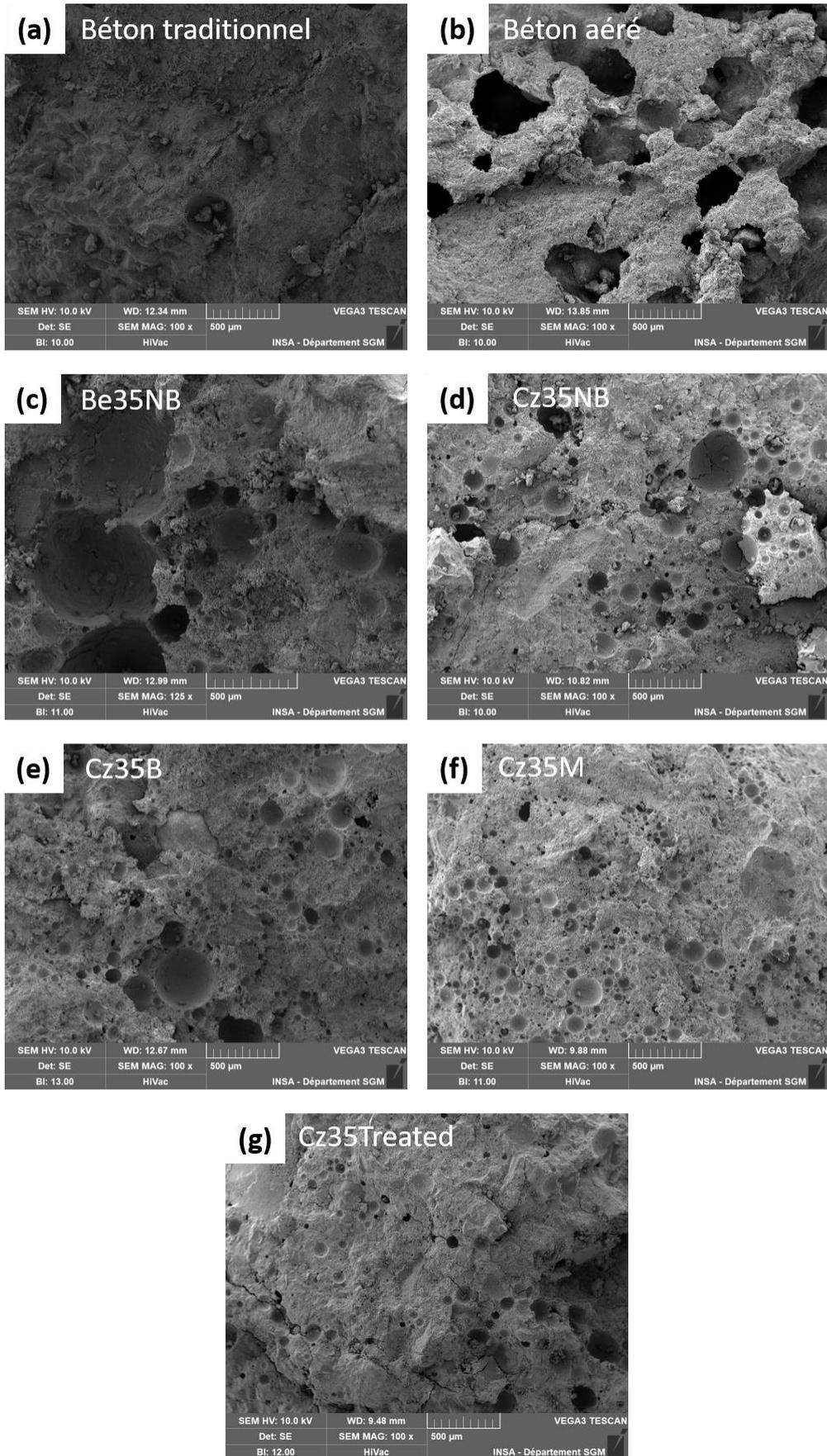


Figure 5-5 : Observation à faible grossissement au MEB des porosités des bétons (a) béton traditionnel ; (b) béton aéré ; (c) Be35NB ; (d) Cz35NB ; (e) Cz35B ; (f) Cz35M et (g) Cz35Treated

Des pores sont également visibles à la surface de l'échantillon Cz35Treated, ceux-ci sont néanmoins moins nombreux que sur les autres échantillons. Les porosités observées sur cet échantillon mesurent environ 100  $\mu\text{m}$ . Cette moindre présence ne peut pas être mise sur le compte de la quantité d'aluminium métallique contenue dans les mâchefers traités, puisque celle-ci n'est pas significativement différente de celle des mâchefers bruts (cf Figure 3-6). Elle est, en outre, supérieure à celle des mâchefers tamisés.

**L'étude visuelle de la surface des bétons montre la présence de pores de trois morphologies différentes, déjà observées au cours de l'étude sur mortiers** (voir Chapitre 4 section II.3.1). Des pores sphériques d'environ 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, dus à la présence d'air occlus lors du malaxage ou de l'évaporation de l'eau, sont principalement visibles dans le béton traditionnel. Les porosités du béton aéré ont des formes irrégulières et mesurent plus de 500  $\mu\text{m}$ . Elles sont causées par les bulles de gaz produites lors de l'oxydation de la poudre d'aluminium métallique, dont la vitesse de réaction rapide favorise la coalescence. Les bétons de MIDND contiennent un grand nombre de porosités, elles aussi dues au gaz formé lors de l'oxydation de fragment d'aluminium métallique contenu dans les mâchefers. Leur plus petite taille démontre une faible propension à la coalescence, et est expliquée par la réaction plus lente de l'aluminium des MIDND (elle-même due à l'inclusion des particules d'aluminium au sein de matrices peu réactives). Ces observations confirment que l'utilisation de la fraction fine des MIDND permet de créer des porosités au sein de la matrice cimentaire. Les pores formés sont plus petits mais plus nombreux que ceux observés dans le béton aéré de référence.

## II.2. Porosité

La porosité des bétons est évaluée à l'aide d'observation au tomographe à rayon X et mesurée au porosimètre à mercure (MIP). Les résultats obtenus au tomographe seront utilisés afin d'étudier la forme, la taille et la position des pores de plus de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les résultats obtenus par intrusion au porosimètre à mercure (MIP) permettront d'observer la distribution de la taille des pores, et d'estimer le volume de porosité mesurant entre 0,003 de 300  $\mu\text{m}$ .

### II.2.1. Porosités macroscopiques

Le Figure 5-6 présente des coupes des bétons obtenues à la suite d'un traitement d'images via le logiciel ImageJ d'acquisition de tomographie aux rayons X. Les échantillons analysés proviennent de fragments obtenus lors des essais de compression.

#### II.2.1.1. Bétons de référence

Les coupes des bétons de référence sont visibles Figure 5-6 (a) pour le béton traditionnel et Figure 5-6 (b) pour le béton aéré). Sur ces deux coupes, les graviers sont identifiables et correspondent aux zones les plus claires.

Sur la *Figure 5-6 (a)*, une fissure de grande taille parcourt le béton traditionnel. Celle-ci est causée par sa mise en place sur le porte échantillon. En effet, afin de limiter au maximum les risques de contaminations du tomographe, les échantillons sont fixés fermement au porte-échantillon, ce qui peut alors provoquer la fissuration des zones les plus fragiles. Hormis cette fissure, quelques porosités circulaires et régulières sont visibles. Celles-ci sont légèrement plus grandes que celles observées sur la coupe du mortier normalisé et proviennent probablement de l'air occlus lors du malaxage. En outre, plusieurs très petites porosités générées lors de la mise en forme sont regroupées (voir zone délimitée en bleu sur la *Figure 5-6 (a)*). L'échelle d'observation ne permet cependant pas de les observer distinctement.

Les graviers sont particulièrement visibles sur la coupe du béton aéré (*Figure 5-6 (b)*), car ils sont entourés d'une matrice cimentaire très poreuse qui permet d'avoir un fort contraste. La présence de graviers semble favoriser le développement régulier des porosités et limiter leur taille. Les porosités observées sur cette figure paraissent en effet plus petites et plus régulières que celles contenues dans le mortier aéré (voir Chapitre 4 section II.3.3). Dans les zones où les graviers sont davantage espacés, quelques gros pores plus irréguliers sont présents (voir zone délimitée en vert *Figure 5-6(b)*). Ils sont formés par coalescence et sont induits par l'utilisation d'agent porogène ([Hoff 1972](#) ; [Schober, 2011](#) ; [Qu & Zhao, 2017](#)). Ces pores correspondent à ceux observés au MEB dans la section précédente (section II.1).

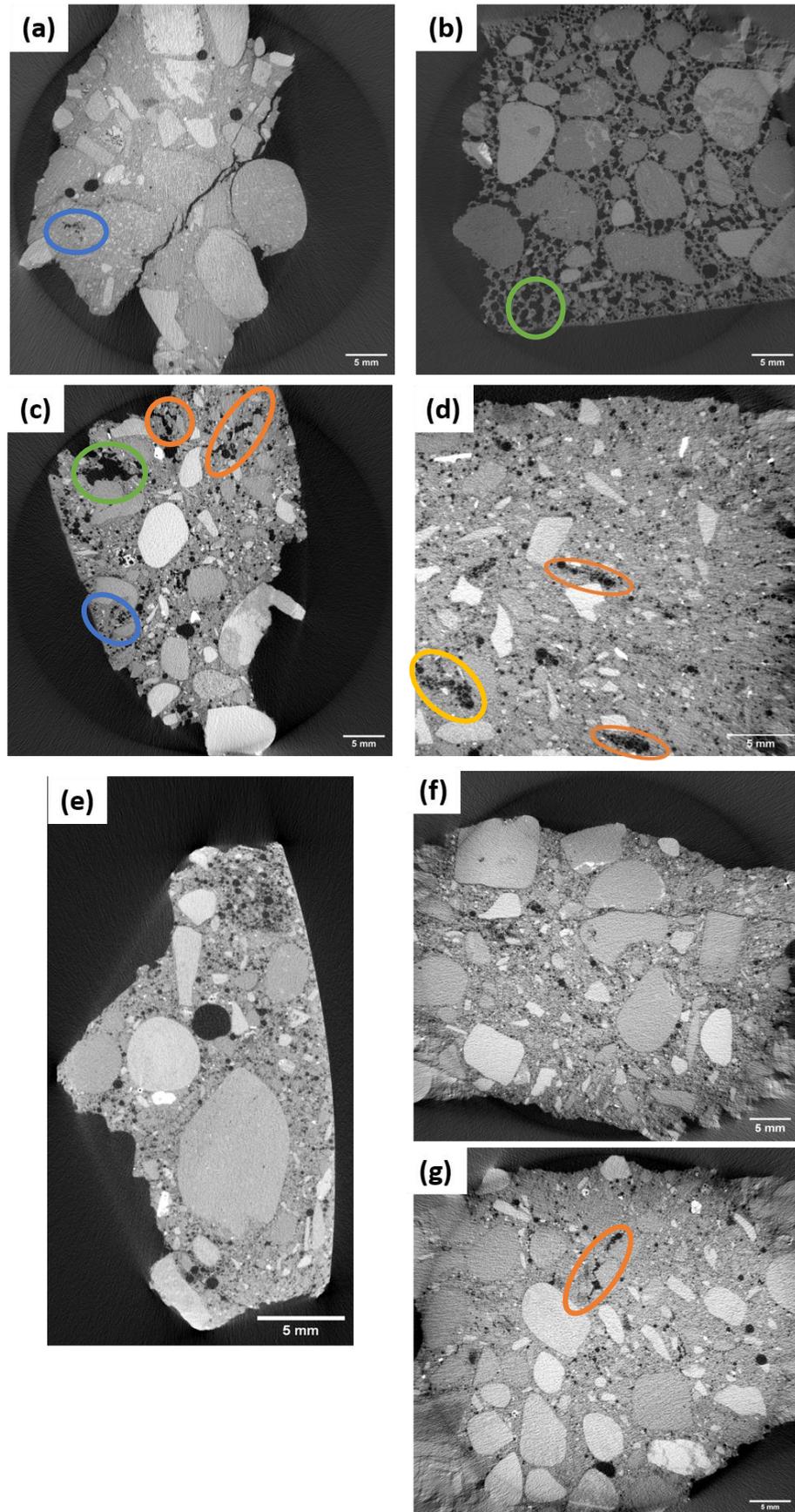


Figure 5-6 : Observation de coupe de béton réalisées au tomographe à rayons X (a) béton traditionnel ; (b) béton aéré;(c) Be35NB ; (d) Cz35NB ; (e) Cz35B ; (f) Cz35M et (g) Cz35Treated

### II.2.2. Bétons de MIDND

Les coupes de béton de MIDND sont regroupées Figure 5-6 (c) à Figure 5-6 (g). Dans ces échantillons, comme c'était le cas à l'échelle des mortiers, **deux types de porosités** sont observables :

- Des **porosités circulaires de petites tailles** (comparables aux porosités entourées sur la Figure 5-6 (a)) provenant de l'évaporation d'une partie de l'eau de gâchage ou de l'occlusion d'air au cours du malaxage.
- Des **porosités irrégulières** de l'ordre de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  de longueur, dues au piégeage du gaz généré par l'oxydation de l'aluminium métallique des MIDND.

Ces deux types de porosités sont très clairement visibles sur la coupe de l'échantillon Be35NB (en bleu pour les porosités circulaires et en vert pour les porosités irrégulières Figure 5-6 (c)). Par ailleurs, des porosités irrégulières et longilignes sont visibles sur la coupe des échantillons Be35NB et Cz35Treated (zones délimitées en orange). La forme de ces pores pourrait être due à la coalescence des bulles de gaz générées par une particules de MIDND particulièrement riche en aluminium. Cette hypothèse est soutenue par l'observation de la Figure 5-6 (d) (zones délimitées en orange), sur laquelle une étude rapprochée montre une multitude de pores de petites tailles alignés. L'alignement suggère que, comme dans Be35NB et Cz35Treated, une grosse particule de MIDND, riche en aluminium a réagi. La présence de multiples porosités traduit l'absence de coalescence. La coalescence limitée au sein de Cz35NB par rapport à Be35NB, peut être expliquée par le temps d'oxydation des MIDND tchèques qui est supérieur à celui des MIDND belges (voir Chapitre 3, II.3.1).

Sur les coupes des bétons Cz35B (Figure 5-6 (e)) et Cz35M (Figure 5-6 (f)) les pores observés sont principalement de petites tailles. Aucun pore ne présente de forme longiligne. Cela signifie que la coalescence au sein de ces matériaux est limitée et peut être expliquée par l'oxydation rapide de l'aluminium des MIDND tamisés et broyés (voir Chapitre 3, II.3.2). Par ailleurs, la réduction de la taille des particules de MIDND empêche la présence de grosses particules réactives, mais facilite leur bonne répartition dans la pâte ce qui conduit à une meilleure homogénéité de la porosité des matériaux produits.

Comme observé au cours de l'étude de la morphologie de la surface des bétons, la porosité des bétons de MIDND diffère de celle du béton aéré classique. Les bétons de MIDND contiennent peu de porosités de plusieurs millimètres, dont l'apparition par coalescence serait favorisée par la réaction rapide ou la présence de grosses particules d'aluminium métallique. Ils sont, par contre, plus riches en pores sphériques de plus petite taille.

### II.2.3.Porosités microscopiques

Les volumes de porosités mesurés par MIP dans les échantillons de bétons sont regroupés dans le Tableau 5-4. Sans surprise, le volume de pores du béton traditionnel est bien inférieur à celui du béton aéré. Avec un volume de pores de 24,9 %, la porosité du béton aéré est comparable à celle des bétons avec MIDND. Celles-ci sont comprises entre 21,3 % pour Cz35NB et 25,4 % pour l'échantillon Cz35B. Le volume de porosité de toutes les formulations contenant des mâchefers est comparable.

Tableau 5-4 : Estimation du volume de pores mesurant entre 0,003 et 300 µm des bétons de références et des bétons contenant des mâchefers

	Traditionnel	Aéré	Be 35NB	Cz35NB	Cz 35B	Cz 35M	Cz35Treated
<b>Volume de pores (%)</b>	14,7	24,9	24,6	21,3	25,4	24,8	22,8

Par ailleurs, la distribution de la taille des pores (entre 0,003 et 300 µm) est également déterminée et est présentée Figure 5-7.

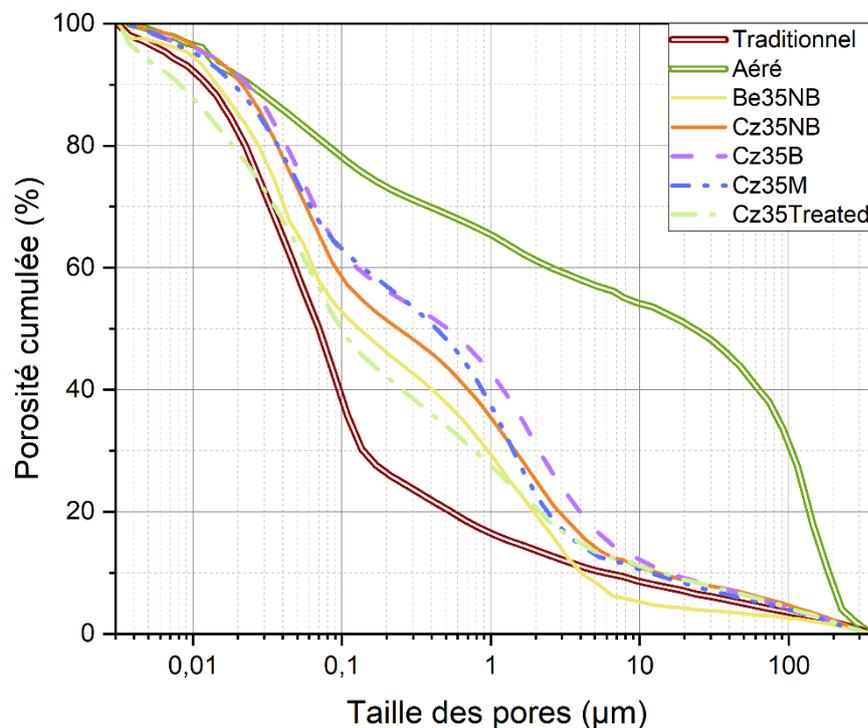


Figure 5-7 : Distribution de la taille des pores des bétons de référence et bétons contenant des MIDND entre 0,003 et 300 µm après 90 jours de cure

La distribution porale des bétons est comparable à celle des mortiers équivalents (voir Chapitre 4 II.3.3). En effet, le béton aéré est composé à 30% de porosités de grandes tailles

(supérieures à 100  $\mu\text{m}$ ), dues à l'occlusion d'air dans la matrice cimentaire (Schober, 2011 ; Narayanan & Ramamurthy, 2000a). Ces gros pores représentent moins de 10 % du volume de porosités des bétons avec mâchefers et du béton traditionnel. Ce dernier contient près de 70 % de pores de moins de 0,1  $\mu\text{m}$ , qui correspondent à la porosité interne des C-S-H (Schober, 2011 ; Liu et al., 2020). Les bétons contenant des MIDND présentent tous une distribution de taille de pores comparable avec 30 à 40 % de leur volume de pores constitués de cavités de 0,1 à 3  $\mu\text{m}$ . La porosité inter-hydrates ou la présence d'ettringite peut être à l'origine de ces pores (Schober, 2011 ; Lo et Cui 2004).

Finalement, le type de mâchefers utilisé n'impacte que très peu le développement des petites porosités. Le volume de pores mesuré est comparable entre tous les échantillons contenant des MIDND, et comparable à celui du béton aéré. De plus, la distribution de la taille des pores est similaire entre tous ces échantillons de bétons de MIDND.

A l'échelle macroscopique, quelques différences quant à la forme et taille des pores peuvent être observées entre les différents bétons de mâchefers. Ainsi, les mâchefers belges génèrent de grosses porosités connectées tandis que l'utilisation de mâchefers tchèques entraîne la production de pores plus petits, et regroupés dans certaines zones.

## II.3. Minéralogie

### II.3.1. Bétons de référence

La Figure 5-8 regroupe des observations MEB réalisées sur les bétons de référence (traditionnel à gauche soit Figure 5-8 (a), Figure 5-8 (c) et Figure 5-8 (e) , et aéré à droite, soit Figure 5-8(b), Figure 5-8 (d), Figure 5-8 (f)). Les phases identifiées sont mises en évidence sur les images, et la section II.4.2.2 du Chapitre 1 regroupe des exemples de morphologie des hydrates des matériaux cimentaires.

Sur tous ces clichés, des hydrates caractéristiques sont distinctement observables. Des **C-S-H** (Silicates de calcium hydratés) sont par exemple visibles dans les deux bétons de référence sous des formes variables. Les observations du béton traditionnel montrent principalement des C-S-H en forme de flocons (Figure 5-8 (e) et(c)), tandis que des C-S-H sous forme réticulaires et aciculaires sont présents dans le béton aéré et visibles Figure 5-8 (b) (d) et (f) (Franus et al., 2015).

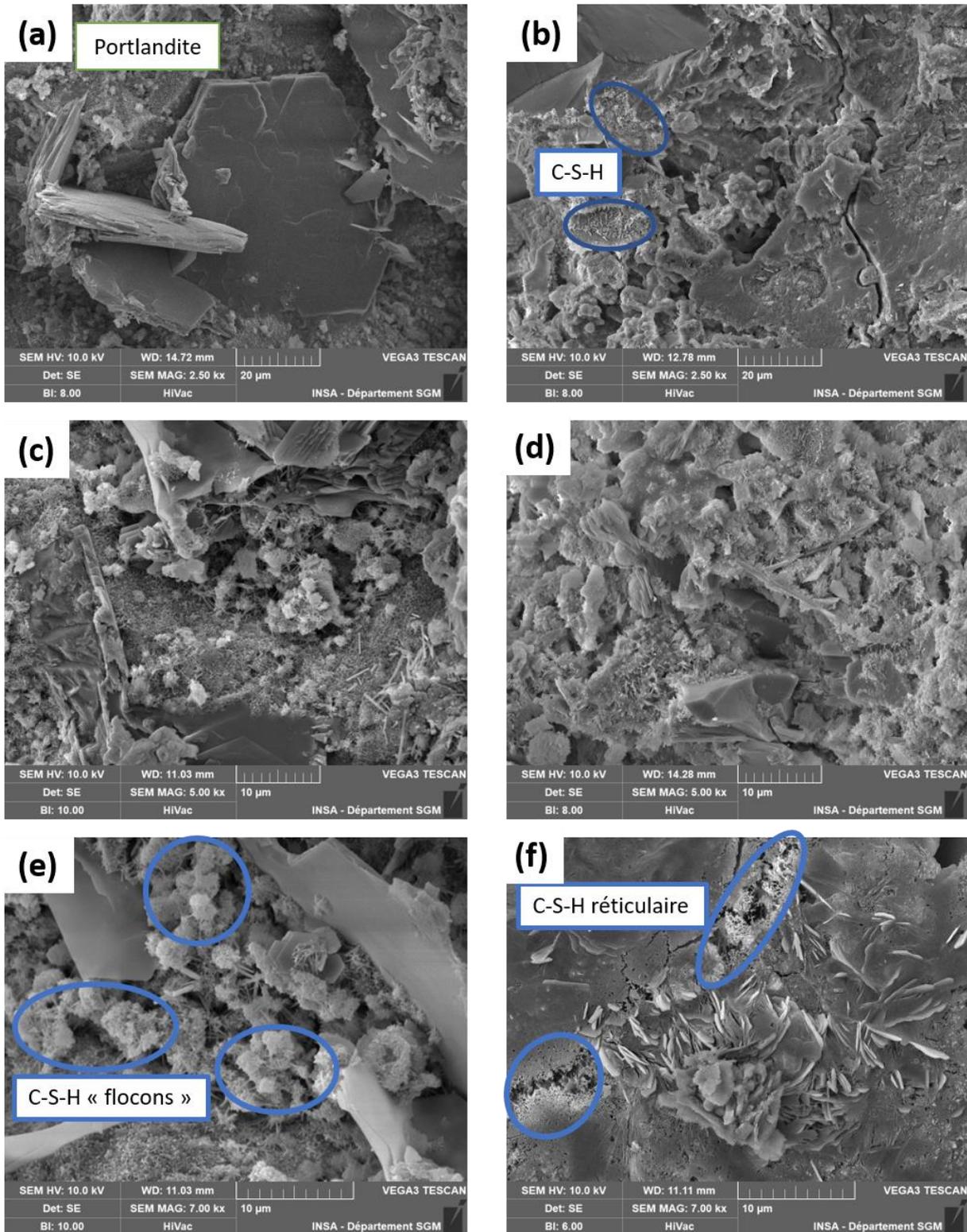


Figure 5-8 : Observations MEB à moyen et fort grossissement des phases hydratés des bétons de référence. (a) Béton traditionnel x 2 500 ; (b) Béton aéré x 2 500 ; (c) Béton traditionnel x 5 000 ; (d) Béton aéré x 5 000 ; (e) Béton traditionnel x 7 000 et (f) Béton aéré x 7 000

Les bétons de référence contiennent également de la **portlandite**, reconnaissable Figure 5-8 (a) (Franus et al., 2015). Les quelques aiguilles visibles à droite de la Figure 5-8 (c) pourraient correspondre à des cristaux d'**ettringite** (Franus et al., 2015). Sur la Figure 5-8 (f) de nombreux cristaux de plusieurs micromètres de longueur semblent incrustés à la surface de l'échantillon aéré. La partie supérieure est de forme arrondie. La recherche bibliographique effectuée n'a pas permis d'identifier ce minéral de manière certaine, bien que la morphologie de ces cristaux se rapproche de celles d'hydrates de calcium isolés observés par Speiser et al. (2000). Ces hydrates seraient, toujours d'après Speiser et al. (2000), principalement composés de calcium, de soufre, de fer et d'aluminium.

### II.3.2. Bétons de MIDND

La Figure 5-9 regroupe les observations réalisées sur les bétons contenant des MIDND à fort grossissement (entre  $\times 3,0$  k et  $12,0$  k). De nombreux hydrates sont visibles sur tous les échantillons, ce qui témoigne de l'hydratation du ciment, même en présence de MIDND.

Comme cela était le cas pour les bétons de référence, les **C-S-H** couvrent une grande partie de la surface des bétons contenant des MIDND. Ils sont visibles sur le béton Be35NB (Figure 5-9 (a)), entre deux pores de l'échantillon Cz35NB (Figure 5-9 (c)) ou encore sous forme de flocons dans Cz35B et Cz35M (Figure 5-9 (d) et Figure 5-9 (f) respectivement). La présence de C-S-H sous forme de flocons induit une importante porosité entre les grains. Ces porosités de l'ordre de quelques micromètres, sont appelées, porosités inter-C-S-H, et correspondent à la porosité intermédiaire observée au MIP dans les bétons contenant des MIDND (Schober, 2011). Des C-S-H aciculaires, identiques à ceux décrits par Cizer et al. (2023), sont présents dans tous les échantillons contenant des MIDND.

Des aiguilles relativement fines et longues d'une dizaine de micromètres sont visibles sur la Figure 5-9 (c) et la surface de la Figure 5-9 (h), elles correspondent à la présence d'**ettringite** ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). En outre, des aiguilles massives sont présentes à la surface de l'échantillon Cz35Treated (Figure 5-9 (h)), mais ne sont observées dans aucun autre échantillon. D'après Speiser et al. (2000), ces aiguilles correspondent à une forme d'**hydrates de calcium** pouvant être formée au cours du stockage des MIDND (soit avant leur incorporation dans les bétons). Les plaquettes couvrant la surface d'une particule de l'échantillon Be35NB (Figure 5-9 (b)) ont une morphologie comparable à la **calcite** observée par Speiser et al. (2000).

De plus, les échantillons Cz35B et Cz35Treated présentent des zones très poreuses, visibles Figure 5-9 (e) et Figure 5-9 (g). Ces porosités sont plus grossières et couvrent une plus large zone de l'échantillon produit avec des mâchefers traités, mais ont un aspect similaire dans les deux échantillons. Elles pourraient être le résidu d'une phase scoriacée des MIDND, et ressemblent particulièrement aux observations réalisées par Hashemi et al. 2018 lors de la production d'un mortier dans lequel 100 % du sable était remplacé par des MIDND.

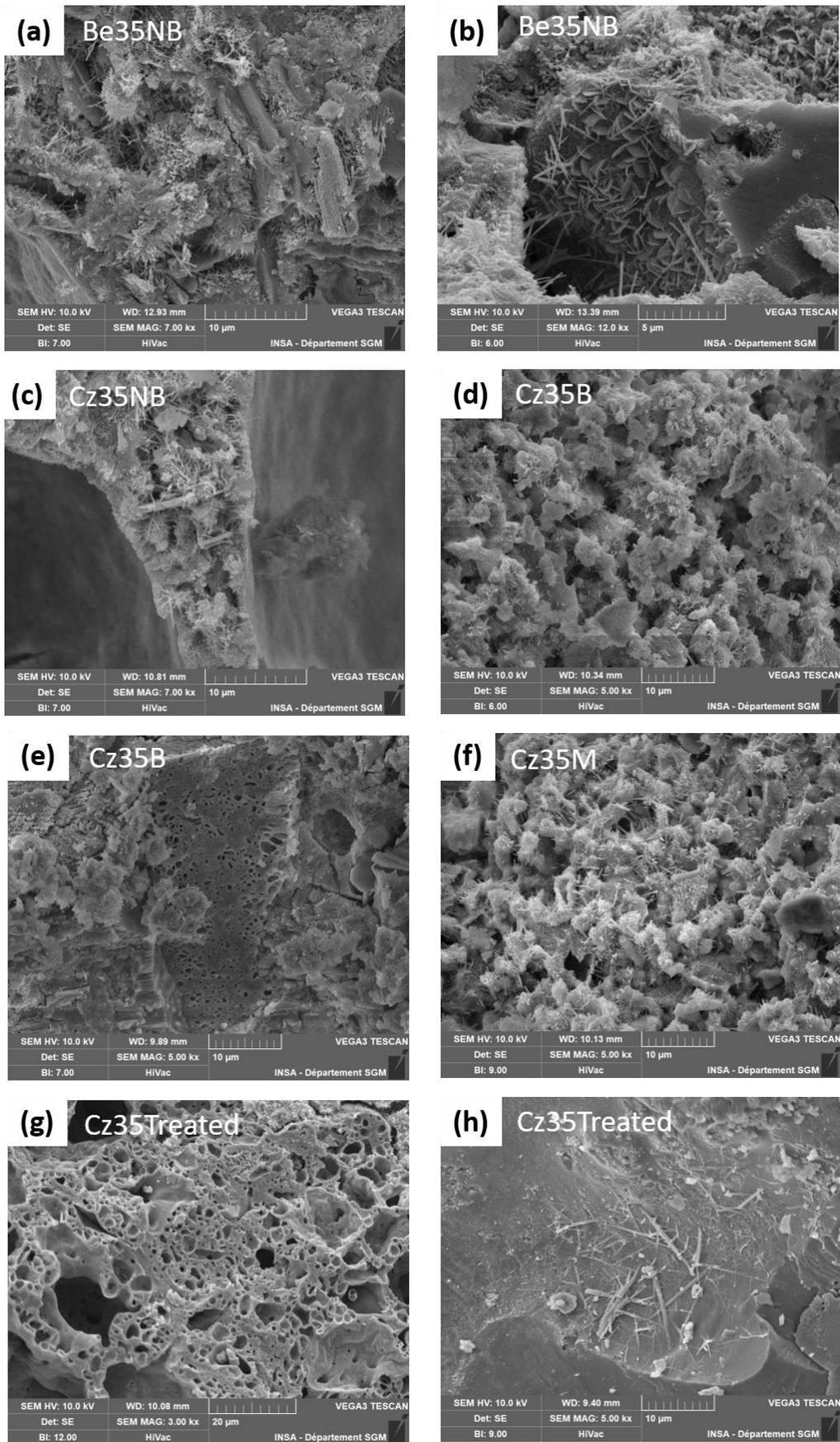


Figure 5-9 : Observations MEB à fort grossissement (a) et (b) Be35NB ; (c) Cz35NB ; (d) et (e) Cz35B ; (f) Cz35M ; (g) Cz35Treated structure poreuse et (h) Cz35Treated hydrates.

L'étude à fort grossissement au MEB a confirmé la présence d'hydrates dans les bétons de MIDND. Les hydrates observés dans les bétons de MIDND diffèrent par le type et la forme de ceux des bétons de référence, ce qui confirme les résultats sur mortiers (voir Chapitre 4 II.3.2.7). Les principaux hydrates trouvés en présence de MIDND sont des C-S-H sous forme aciculaire ou de flocons. La présence de C-S-H sous forme de flocons induit une forte porosité inter-cristaux. Par ailleurs, des phases scoriacées, phases résiduelles des MIDND, se distinguent du reste de la matrice cimentaire.

## II.4. Conclusions sur les propriétés microstructurales des bétons

L'étude de la microstructure confirme la présence de porosités et d'hydrates dans les bétons de MIDND. L'incorporation de MIDND induit toutefois un changement de morphologie des pores et des hydrates. Les pores observés dans les bétons de MIDND sont globalement plus petits que ceux du béton aéré, et ont parfois une forme longiligne. Cela est dû à la différence de cinétique de réaction entre la poudre d'aluminium et l'aluminium réactif des MIDND. Le gaz est généré plus lentement par l'aluminium des MIDND, ce qui limite la coalescence des bulles de gaz. Comme c'était le cas pour les mortiers, les bétons de MIDND présentent un profil de porosités fines (de 0,003 à 300  $\mu\text{m}$ ) caractéristique. Près de 50 % de leur volume de pores quantifiables au MIP est composé de pores mesurant entre 0,01 et 7  $\mu\text{m}$ , alors que cette catégorie ne représente qu'environ 20 % des porosités des bétons de référence. Ces porosités « intermédiaires » sont attribuées à la présence substantielle de C-S-H sous-forme de flocons, créant une forte porosité inter-cristaux.

## III. Propriétés environnementales

Les propriétés environnementales des bétons produits ont été évaluées à travers des essais dynamiques horizontaux de lixiviation de surface conformément au projet de norme [pr-NF EN 16637-2](#). Les résultats présentés dans cette partie proviennent tous de mesures réalisées sur les éluats prélevés à chaque temps de renouvellement du lixiviant, défini par le [pr-NF EN 16637-2](#). Ce projet de norme encadre, en outre, la détermination des mécanismes dirigeant la lixiviation des produits de construction. Les conditions et calculs utilisés sont regroupés en [Annexe 5- 1](#).

Les mécanismes principaux dirigeant la lixiviation sont la diffusion et la dissolution. Les phénomènes de lixiviation dépendent grandement du pH et de la surface d'échange, elle-même déterminée par la porosité des bétons. Les phénomènes de dissolution sont rapides et ont lieu au niveau de cette surface d'échange. Ce sont des mécanismes chimiques qui dépendent de la concentration dans le matériau et dans l'agent de lixiviation. La diffusion est un phénomène physique prenant place au sein du matériau solide. C'est un mécanisme lent dont la vitesse est grandement influencée par la porosité du milieu. La lixiviation peut être limitée par la diffusion, lorsque la dissolution, très rapide, entraîne la saturation de l'agent

lixiviant. La diffusion peut aussi contrôler la lixiviation, lorsqu'à l'inverse, le gradient de concentration à la surface d'échange entre le milieu solide et l'agent de lixiviation est trop faible pour permettre la bonne dissolution des phases. Ainsi, une concentration dans les éluats croissante au cours de l'essai, traduit généralement une lixiviation limitée par diffusion. Une concentration stable indique que la lixiviation est limitée par la dissolution des espèces.

La norme stipule, en outre, que ces mécanismes (en particulier la dissolution), sont grandement dépendants du pH. Ils ne peuvent être déterminés qu'à condition que la valeur de pH soit stable tout au long de l'essai. Cette condition est remplie si l'écart-type de la valeur de pH des éluats prélevés tout au long de l'essai est inférieure à 0,25.

Les valeurs de pH des éluats des bétons tout au long de l'essai de lixiviation sont présentées Figure 5-10. Les essais étant réalisés en triplicata, chaque point présenté dans la suite de ce chapitre correspond à la moyenne de ces triplicatas.

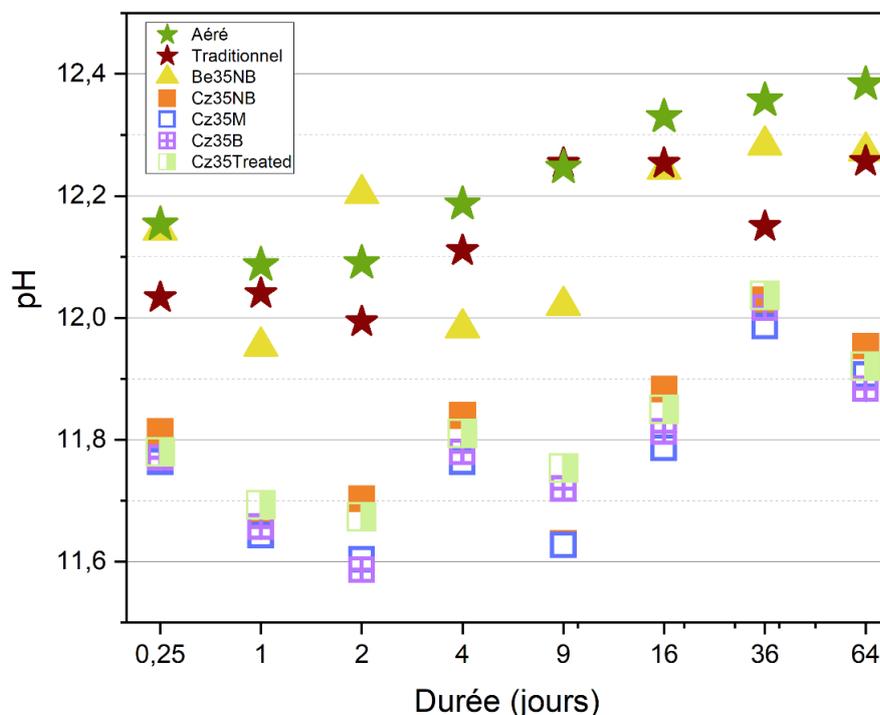


Figure 5-10 : Evolution du pH des éluats à chaque renouvellement du lixiviant

Dans cette étude, tous les échantillons analysés remplissent la condition de stabilité du pH, bien que celui-ci augmente au cours du temps. Le pH des éluats des bétons de références (aéré et traditionnel) est systématiquement supérieur à celui des éluats des bétons de MIDND tchèques. Le pH des éluats de béton réalisé avec des MIDND belges est intermédiaire à celui des bétons de référence et des bétons de MIDND tchèques, excepté après 2 jours de lixiviation où il est le plus élevé.

Cette partie traite de la lixiviation des éléments majeurs, mineurs et traces et des anions dans les bétons contenant des MIDND. Ces résultats sont comparés à ceux des bétons traditionnel

et aéré de référence, ainsi qu'aux seuils pour les matériaux moulés (*Moulded building materials*) définis par l'arrêté néerlandais [Soil Quality Decree](#). Cet arrêté ne définit pas de limite pour la lixiviation des éléments majeurs, car leur relargage n'est pas dommageable pour l'environnement. Toutefois, le comportement des éléments mineurs est lié à celui des phases majeures des bétons, ce qui justifie l'attention apportée aux mécanismes de lixiviation des éléments majoritaires. La lixiviation des anions, tels que les chlorures ou les sulfates, est une information intéressante dans le cadre de l'étude des bétons car ces ions sont connus pour affecter la durabilité des matériaux cimentaires.

Le [Soil Quality Decree](#) définit également des seuils pour le cadmium, le mercure, le vanadium et le brome. Les concentrations en Cd et Hg dans les éluats à chaque renouvellement étant inférieures aux limites de détection pour tous les échantillons, les résultats pour ces éléments ne sont pas présentés dans la suite de ce chapitre. Il faut toutefois souligner que les limites de détection de ces éléments sont largement inférieures aux seuils du SQD, ce qui permet de certifier que leur relargage est inférieur aux limites réglementaires. Par exemple, en considérant que la lixiviation du Cd est égale à la limite de détection tout au long de l'essai il vient que la concentration cumulée en Cd =  $0,0336 \text{ mg.m}^{-2}$  alors que le seuil SQD =  $3,8 \text{ mg.m}^{-2}$ . Les mêmes calculs pour Hg indiquent une concentration cumulée maximale de  $0,297 \text{ mg.m}^{-2}$  pour une limite légale de  $1,8 \text{ mg.m}^{-2}$ . Les teneurs en vanadium et brome des éluats n'ont pas été mesurées en raison du manque d'équipement nécessaire à leur analyse au laboratoire.

Il est également important de noter que la porosité des bétons de MIDND et du béton aéré de référence sont comparables, induisant des surfaces d'échange relativement proches également. Seul le béton traditionnel se démarque avec une porosité plus faible. De fait, la porosité, et donc la surface d'échange ne pourront permettre d'expliquer que les différences observées entre le béton traditionnel et les autres formulations.

Les concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, K, Mg, Na, Si) dans les éluats des bétons de référence et des bétons avec mâchefers sont présentées [Figure 5-11](#) et [Figure 5-12](#). Ces figures regroupent les concentrations cumulées au cours de l'essai, et les concentrations à chaque renouvellement de lixiviant. Les concentrations en éléments traces métalliques et en anions sont présentées en suivant la même logique, [Figure 5-13](#), [Figure 5-14](#), [Figure 5-15](#) et [Figure 5-16](#), respectivement.

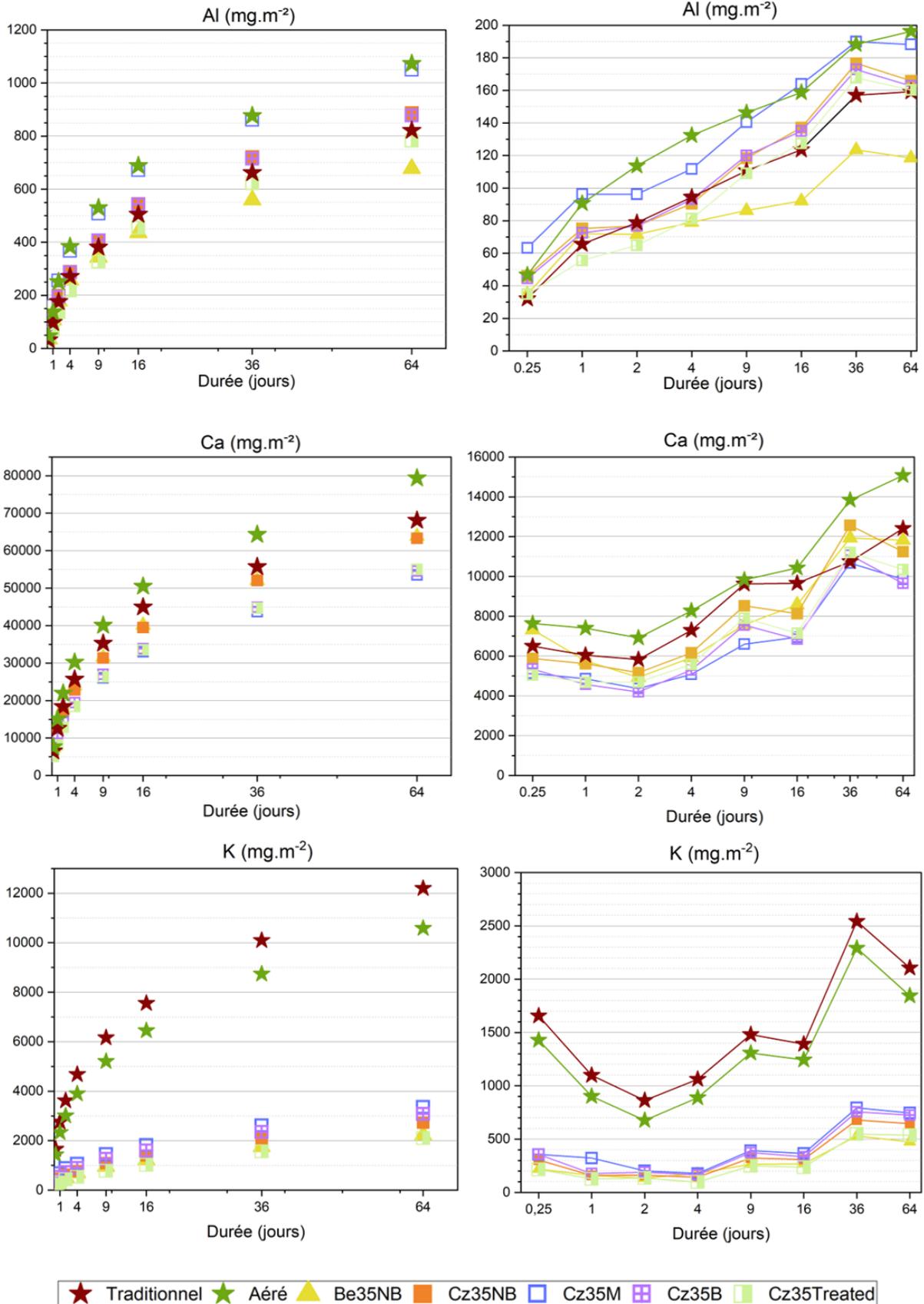


Figure 5-11 : Concentrations en éléments majeurs : Al, Ca et K dans les éluats des bétons de référence et bétons avec mâchefers.  
Concentrations cumulées (à gauche) et à chaque renouvellement de lixiviant (à droite)

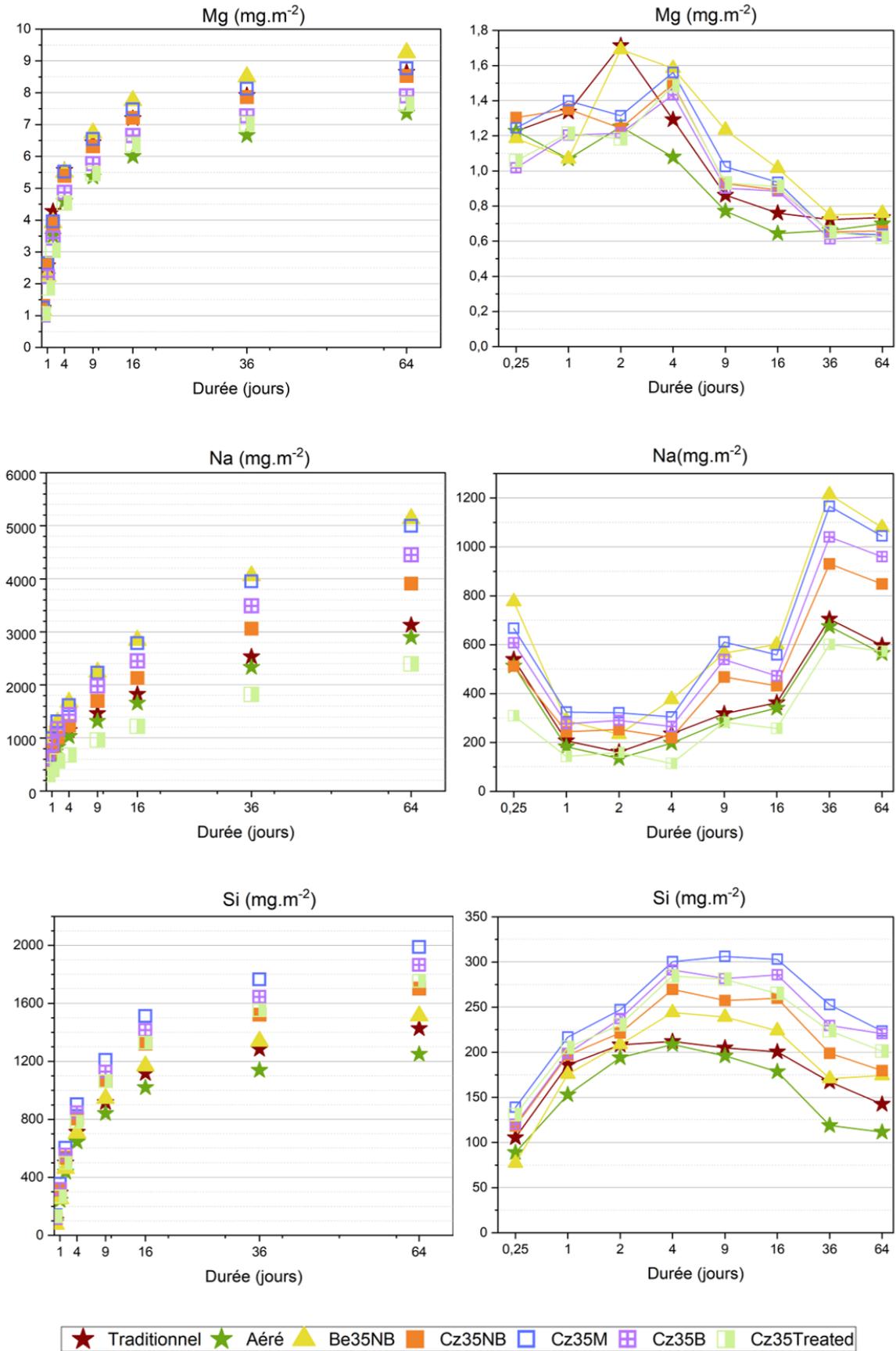


Figure 5-12 : Concentrations en éléments majeurs : Mg, Na et Si dans les éluats des bétons de référence et bétons avec mâchefers. Cumulées (gauche), à chaque renouvellement (droite)

### III.1. Bétons de référence

Les bétons de référence, traditionnels et aérés ont des profils de lixiviation comparables entre eux, quel que soit l'élément étudié. **Les bétons de référence relarguent davantage de calcium (Ca), potassium (K), baryum (Ba), chrome (Cr), étain (Sn) et zinc (Zn) que les bétons contenant des MIDND.** Ce relargage n'est pas corrélé à des teneurs en ces éléments plus élevées dans le ciment ou le sable, sauf pour le calcium, qui est principalement amené par le ciment dans toutes les formulations. Le relargage est alors expliqué par des phénomènes physico-chimiques propre à chaque élément.

La lixiviation du **calcium** des formulations de référence est légèrement plus importante que celles des formulations avec MIDND, car il est principalement amené par le ciment, et il est donc plus concentré dans les bétons de référence. En outre, le pH des éluats des formulations de référence (compris entre 12 et 12,4), est supérieur à celui des bétons de MIDND (inférieur à 12,1 pour les bétons de MIDND tchèques), et traduit que **la lixiviation du Ca des bétons de référence est dirigée par la dissolution de la portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ )**. En outre, le béton aéré lixivie davantage que le béton traditionnel car la porosité présente dans l'échantillon aéré accroît sa surface d'échange et facilite donc la diffusion. Le mécanisme limitant la lixiviation est la diffusion au sein de l'échantillon. En effet, celle-ci est plus lente que les réactions de dissolution de la portlandite et de décomposition des C-S-H qui libèrent le calcium (Mainguy et al., 2000).

Les formulations de référence lixivient 3 fois plus de **potassium** que les bétons de MIDND, sans que cette différence ne puisse être expliquée par une teneur en potassium (total ou soluble) plus élevée dans les matières premières conventionnelles. Müllauer et al. (2015) présentent la diffusion comme étant le mécanisme limitant la lixiviation du K, c'est également le cas ici.

En outre, **l'aluminium** est davantage lixivié par le béton aéré que par le béton traditionnel, ce qui peut être mis sur le compte de l'augmentation de la surface d'échange induite par les porosités du béton aéré. Cela peut également être expliqué par la formation d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al(OH)}_4^-$ ), très soluble à pH basique, au cours de l'oxydation de la poudre d'aluminium métallique. Sa lixiviation est, dans les deux cas, dirigée par la diffusion.

Le relargage du **Zn** (supérieur pour les bétons de référence) n'est pas dû à la teneur en Zn des matières premières conventionnelles (celles-ci sont moins riches en Zn que les MIDND). La différence de lixiviation entre les références et les bétons avec mâchefers pourrait provenir de la différence de pH observée entre ces échantillons. En effet, Engelsen et al. (2010), dans le cadre de son étude sur la lixiviation de bétons produits à partir de granulats recyclés, observe une augmentation de la lixiviation du Zn avec l'augmentation du pH entre les valeurs 11,6 et 12,8. Ce comportement est lié à la solubilité du zincate de calcium ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), qui est l'espèce dirigeant la dissolution du Zn au pH naturel des échantillons (compris entre

11,6 et 12,8). Le pH des éluats de bétons de référence étant plus élevé que ceux contenant des MIDND, il pourrait ainsi favoriser le relargage du Zn. Sa lixiviation dans les bétons de référence est limitée par la diffusion.

Le relargage du **baryum (Ba)** est limité par la diffusion. La lixiviation par diffusion du baryum est également observée par [Vollpracht and Brameshuber, \(2016\)](#) au cours d'une étude sur les pâtes de ciment.

**Le chrome (Cr)** lixivie davantage dans les bétons de référence. Ici, sa lixiviation est limitée par la diffusion, comme cela a été observé par [Carevic et al. \(2020\)](#) dans le cadre de leur étude sur le comportement à la lixiviation de bétons réalisés avec des cendres volantes de biomasse.

La lixiviation de **l'étain (Sn)** ne peut pas être expliquée par sa teneur dans les matières premières conventionnelles ( $< 1,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) puisque les MIDND sont beaucoup plus riches en étain ( $>190 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Sa lixiviation est contrôlée par la dissolution pour les bétons de MIDND tchèques tandis qu'aucun mécanisme n'a été identifié pour Be35NB et les bétons de référence.

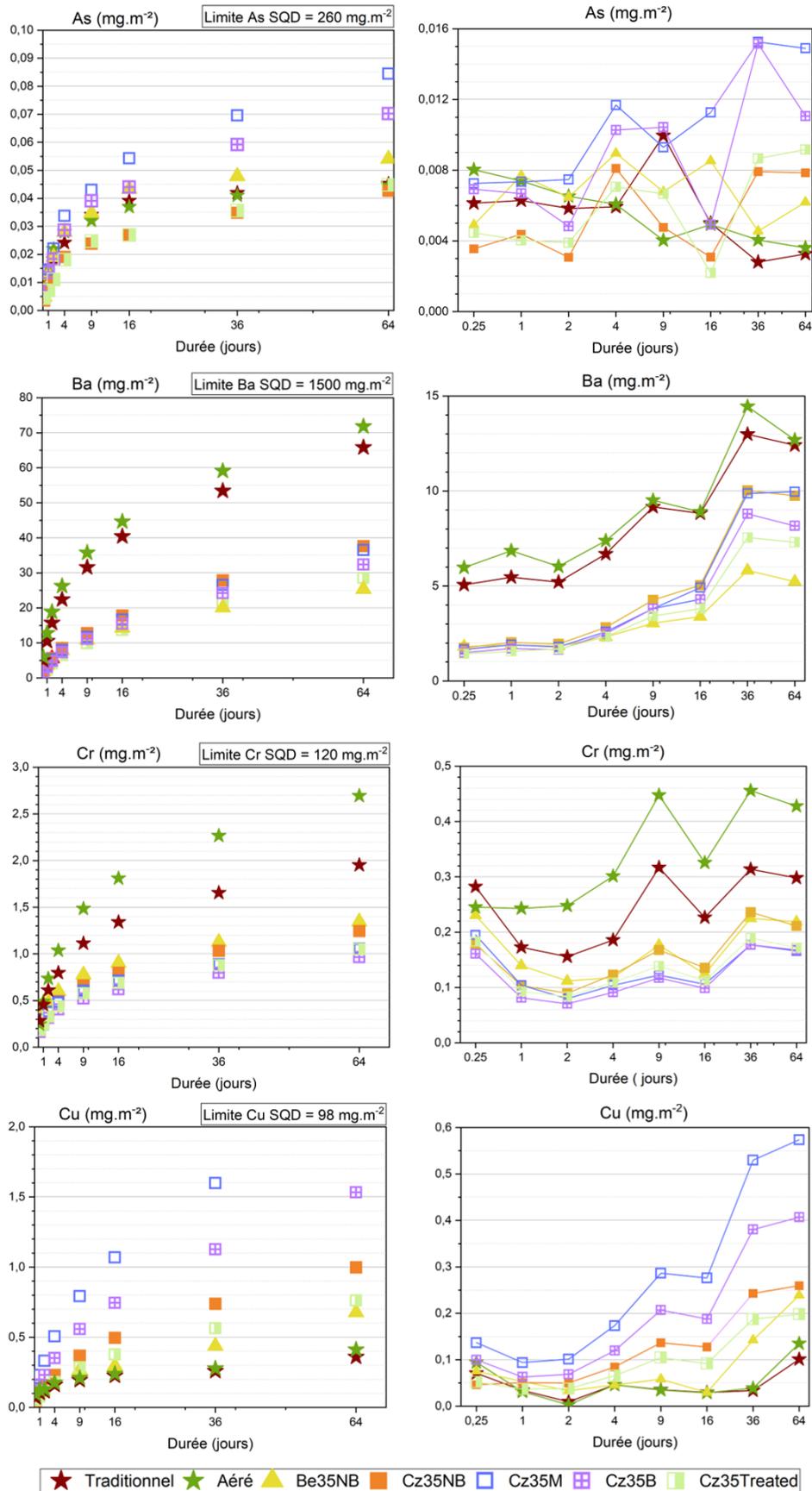


Figure 5-13 : Concentrations en éléments mineurs : As, Ba, Cr et Cu dans les éluats des bétons de référence et bétons avec mâchefers. Concentrations cumulées (à gauche) et à chaque renouvellement de lixiviant (à droite)

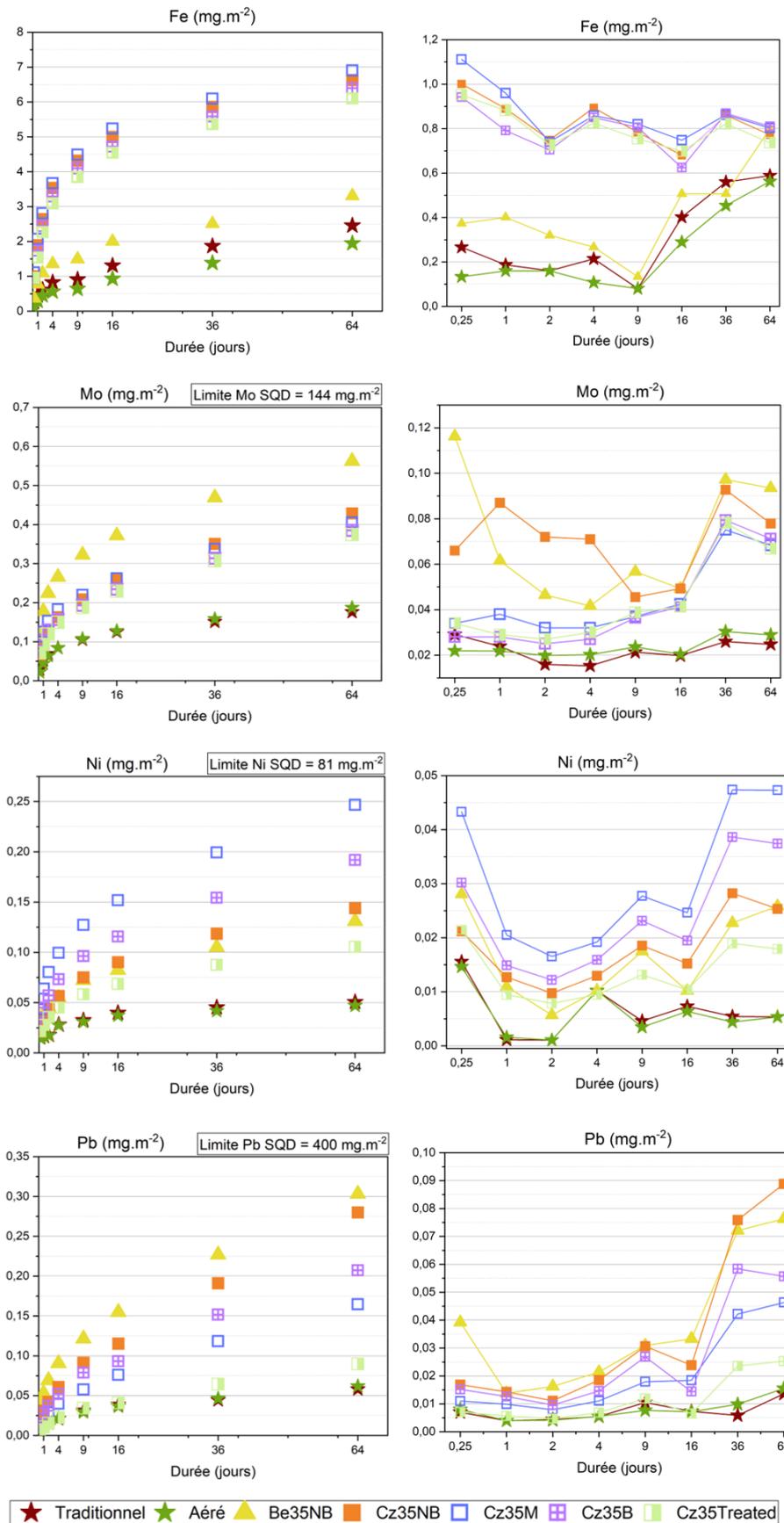


Figure 5-14 : Concentrations en éléments mineurs Fe, Mo, Ni et Pb dans les éluats des bétons de référence et bétons avec mâchefers. Concentrations cumulées (à gauche) et à chaque renouvellement de lixiviant (à droite)

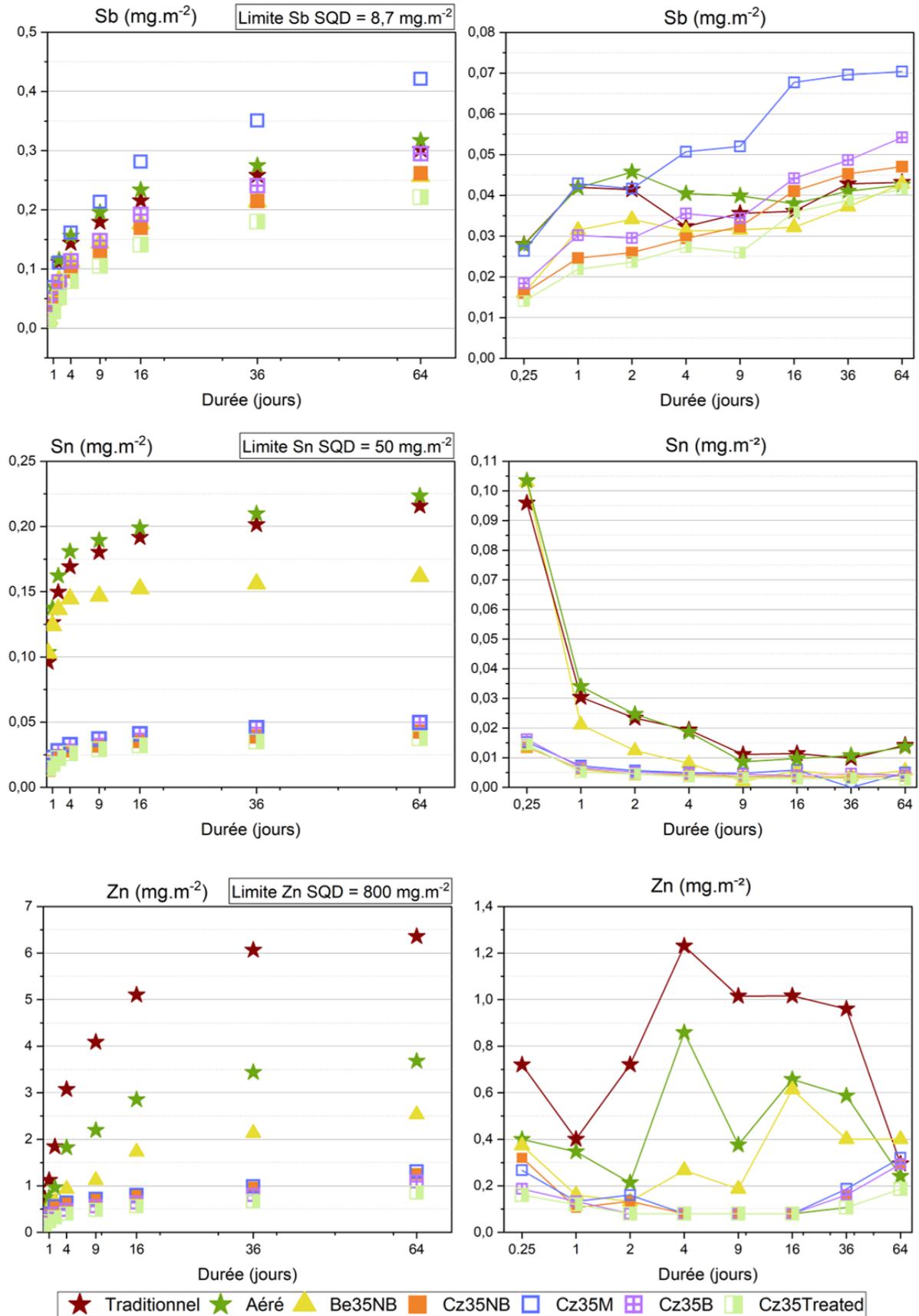


Figure 5-15 : Concentrations en éléments mineurs : Sb, Sn et Zn dans les éluats des bétons de référence et bétons avec mâchefer. Concentrations cumulées (à gauche) et à chaque renouvellement (à droite)

## III.2. Bétons de MIDND

La lixiviation des éléments majeurs est principalement limitée par la diffusion des espèces. Seul le magnésium et le silicium font exception puisque leur mécanisme de lixiviation principal n'a pas pu être déterminé à l'aide de la méthode définie par la norme [pr-NF EN 16637-2](#). Pour le silicium néanmoins, le profil hyperbolique des concentrations dans les éluats (voir [Figure 5-12](#)) pourrait traduire une lixiviation contrôlée par la diffusion, suivie d'un épuisement précoce. La teneur importante en silicium de toutes les formulations étudiées met cependant à mal cette hypothèse. Cette section s'intéresse aux caractéristiques propres à chaque béton de MIDND.

### III.2.1. Bétons de MIDND belges : Be35NB

La formulation Be35NB est la seule formulation contenant des MIDND belges. Elle démontre une lixiviation en accord avec les seuils du [Soil Quality Decree](#) quel que soit l'élément étudié. Il s'agit de la formulation relarguant le plus de **magnésium (Mg)**, **plomb (Pb)** et **molybdène (Mo)**, bien que le ciment soit la première source de Mg et de Mo. Néanmoins, les MIDND belges sont les plus riches en Mg, Pb et Mo. Il n'est donc pas surprenant que le béton Be35NB lixivie plus que ceux contenant des MIDND belges.

**Le magnésium (Mg)** est relargué à des teneurs cumulées inférieures à  $10 \text{ mg.m}^{-2}$  quel que soit l'échantillon étudié. Les concentrations dans les éluats à chaque renouvellement sont également relativement proches, mais le relargage du béton Be35NB est systématiquement supérieur à celui des autres échantillons. La diminution de son relargage au cours du temps ne remplit pas les caractéristiques d'un épuisement selon les conditions de la norme [NF EN 16637-2](#), et le mécanisme dirigeant sa lixiviation n'a pas pu être déterminé en suivant la méthodologie définie par cette même norme et présentée [Annexe 5- 1](#).

La lixiviation du **molybdène (Mo)** est limitée par sa diffusion dans les formulations contenant des MIDND. Pour [Van der Sloot \(2002\)](#), la rétention du Mo a lieu dans les phases de type ettringitiques et est largement influencée par la présence de sulfates, avec lequel il est en compétition pour les sites de rétention. Le sulfate n'entrant pas dans l'ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) peut alors former du sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) qui limite la lixiviation du baryum. Ici, aucun lien entre la lixiviation des sulfates et du molybdène ne peut clairement être établi. Il est cependant intéressant de noter que la formulation Be35NB est celle lixiviant le moins le baryum, ce qui appuie la thèse de [Van der Sloot \(2002\)](#).

**Le plomb (Pb)** est lixivié majoritairement dans le béton Be35NB, ce qui est relativement bien corrélé avec les contenus totaux des MIDND en plomb, puisque les mâchefers belges ( $614 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$  de Pb) sont les plus riches en plomb (la teneur en Pb des MIDND tchèques est inférieure à  $451 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Comme pour tous les bétons contenant des MIDND, la lixiviation du plomb est contrôlée par sa diffusion.

L'échantillon Be35NB est le béton contenant des MIDND qui lixivie le plus le **zinc (Zn)**. Deux facteurs expliquent ce comportement :

- Le pH de l'éluats supérieur à celui des MIDND tchèques, ce qui accroît la solubilité du zincate de calcium dirigeant la lixiviation du Zn (voir III.1)
- La teneur en Zn des MIDND belges ( $5854 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), supérieure à celle des MIDND tchèques ( $<3833 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Par ailleurs la lixiviation du Zn est limitée par la dissolution, probablement du zincate de calcium, dans tous les bétons contenant des MIDND.

### III.2.2. Béton de MIDND tamisés (fraction M) : Cz35M

Le béton Cz35M, réalisé à partir de la fraction tamisée M (0,1 – 0,25 mm) des mâchefers tchèques, présente le plus fort relargage en Al, Si, As, Cu, Fe et Sb. Malgré cela, les concentrations dans ses éluats sont bien en deçà des seuils du [Soil Quality Decree](#), indiquant que son utilisation en tant que matériau de construction est possible. A l'échelle des mortiers, la formulation contenant la fraction tamisée M a démontré un relargage en baryum trop élevé pour répondre au critère défini par le [SQD](#).

La lixiviation du **silicium**, plus importante que dans les bétons de référence, est expliquée par la présence de gehlénite dans les MIDND. Cette phase, beaucoup plus soluble que le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) est présente à hauteur de 7 % dans la fraction tamisée M ([Hammoud, 2019](#)). La gehlénite a par ailleurs été observée dans les différentes fractions des MIDND tchèques (à savoir la fraction fine totale 0 – 2 mm et dans les mâchefers traités CzTreated)

**L'arsenic (As) et l'antimoine (Sb)** sont plus concentrés dans la fraction M que dans le reste des MIDND, expliquant leur lixiviation importante. Leur lixiviation est limitée par un phénomène de dissolution. [Ginés et al. \(2009\)](#) notent que la solubilité de l'antimoine et de l'arsenic peut être contrôlée par leur adsorption sur des hydroxydes de fer et d'aluminium, ce qui explique leur comportement similaire. [Meima et Comans \(1998\)](#), [Cornelis et al. \(2006\)](#) ajoutent que la lixiviation du Sb est également limitée par la solubilité des minéraux calciques, telles que la portlandite et l'ettringite. Ils notent toutefois, que, dans le cas de l'incorporation des MIDND dans des matériaux cimentaires, il est possible que l'antimoine soit désorbé au cours de la formation de portlandite et d'ettringite via le procédé d'hydratation du ciment.

Le **cuivre (Cu) et le fer (Fe)**, sont connus pour leur affinité avec la matière organique ([Liu et Millero, 1999](#) ; [Zomeren & Comans, 2004](#) ; [Dijkstra et al., 2006](#) ; [Rendek et al., 2007](#) ; [Arickx et al., 2007](#)). La fraction M n'est pas la plus riche en cuivre et en fer, mais elle démontre des pertes aux feux de l'ordre de 20 % (voir Tableau 3-1), ce qui peut expliquer le relargage important observé.

Le **Cu** est principalement amené par les MIDND (à plus de 89 % pour toutes les formulations avec MIDND). Pour [Overmann et al. 2021](#), le cuivre est moins disponible à la lixiviation dans les formulations sans MIDND, car il est présent dans le ciment dans des formes très peu solubles. En outre, la relativement bonne rétention du Cu pourrait être expliquée par sa fixation au sein des C-S-H ([Gineys et al., 2011](#)). Sa lixiviation plus importante dans les formulations avec MIDND pourrait donc provenir d'une cohésion moindre des C-S-H ou de son affinité avec la matière organique. Le relargage du cuivre des bétons de MIDND tchèques présente un profil caractéristique d'une lixiviation limitée par la diffusion.

Le mode opératoire d'identification des mécanismes de relargage défini par la norme [pr-NF EN 16637-2](#) ne permet pas de déterminer avec certitude le mécanisme contrôlant la lixiviation du **fer**. Le profil de concentration relativement stable d'un renouvellement de lixiviant à l'autre (voir [Figure 5-14](#)) laisse supposer que la dissolution est le mécanisme principal de la lixiviation du fer.

Avec l'échantillon Be35NB, Cz35M est l'échantillon relarguant le plus de **sodium (Na)**. Il est apporté à 90 % par les MIDND, notamment via l'halite. Il n'est donc pas surprenant que les bétons de MIDND lixivient davantage de Na. Ce profil est typique d'une lixiviation limitée par la diffusion. Les bétons Be35NB et Cz35M sont ceux présentant des concentrations dans les éluats les plus importantes.

Le **nickel (Ni)** est principalement lixivié par Cz35M et Cz35B tandis que les formulations de référence démontrent les plus faibles concentrations cumulées. Dans les formulations contenant des MIDND, la lixiviation est contrôlée par la diffusion comme cela a été décrit par [Carevic et al. 2020](#) (bien qu'une période de latence soit observée dans leur étude). Globalement, les concentrations en Ni dans les éluats sont faibles, et pourraient être expliquées par la précipitation du  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pour des pH compris entre 10 et 12 ([Dijkstra et al., 2006](#) ; [Engelsen et al., 2010](#)).

La sous-fraction M des mâchefers tchèques est celle présentant une teneur en soufre la plus élevée (0,94 %). Il n'est donc pas surprenant que la formulation Cz35M soit celle relarguant le plus de **sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ )**.

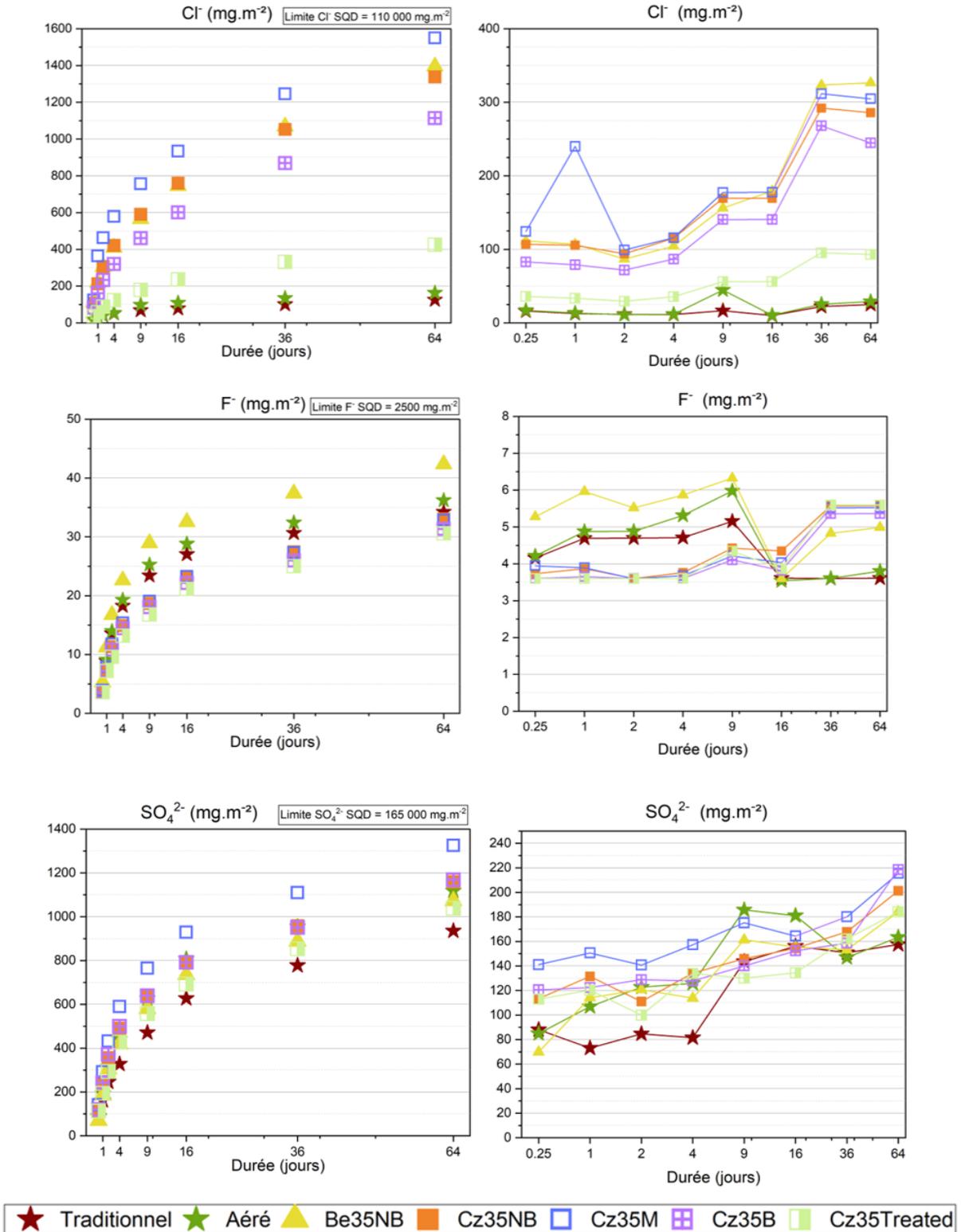


Figure 5-16 : Concentrations en anions Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les éluats des bétons de référence et bétons avec mâchefer.  
Concentrations cumulées (à gauche) et à chaque renouvellement de lixiviant (à droite)

### III.2.3. Béton de MIDND traités : Cz35Treated

La concentration dans les éluats du béton Cz35Treated répond aux critères du [Soil Quality Decree](#). Globalement cet échantillon présente des concentrations dans les éluats plus faibles que les autres bétons de MIDND. C'est la formulation qui lixivie le moins de K, Na, As, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn et Zn.

Il faut rappeler que les mâchefers Treated sont obtenus après le passage sur une table vibrante en voie humide de la fraction 0,5 – 1 mm. Bien que l'objectif d'un tel procédé soit la séparation par densité des particules de MIDND, il a également joué le rôle d'étape de lavage des MIDND. Les éléments présents sous forme soluble dans les MIDND, comme le potassium et le sodium, ont donc été solubilisés au cours de cette étape et ne sont plus contenus dans les MIDND lors de leur incorporation dans des bétons (Lam et al., 2010 ; Lu et al., 2020). Cela justifie le faible relargage en K et Na de l'échantillon Cz35Treated.

Les éluats de l'échantillon Cz35Treated, présentent également une faible teneur en  $\text{Cl}^-$  qui est à mettre sur le compte du lavage par lequel sont passés ces mâchefers au cours de leur procédé de traitement. Lam et al. (2010) et Lu et al. (2020) observent des résultats similaires lors du lavage à l'eau de MIDND. Il semblerait cependant que le lavage à l'eau ne permette pas de réduire de manière aussi significative la lixiviation des fluorures et des sulfates.

### III.2.4. Bétons de MIDND tchèques (0 – 2 mm) bruts et broyés : Cz35NB et Cz35B

Les bétons Cz35NB et Cz35B ont été produits en utilisant des MIDND tchèques (fraction 0 – 2 mm) sous forme brute (mâchefers non-broyés (NB)) et broyés (B). Le contenu élémentaire de ces deux formulations est donc similaire. Ces deux formulations ont un relargage en éléments traces métalliques conforme aux seuils du [SQD](#), indiquant qu'ils sont utilisables comme matériaux de construction. Leur comportement à la lixiviation est globalement comparable malgré un relargage légèrement plus important en Ca et en Pb pour la formulation Cz35NB, et en As, Cu et Ni pour l'échantillon Cz35B.

Si les différences minéralogiques observées à l'échelle des mortiers entre les formulations contenant des MIDND broyés et non-broyés sont également valables pour les bétons, la légère augmentation de la lixiviation du **calcium** dans Cz35NB est à mettre sur le compte de sa teneur en portlandite, très soluble, supérieure à celle de Cz35B. En effet, l'étude minéralogique (voir II.3.2.5 du Chapitre 4) a démontré que l'échantillon Cz35NB contient plus de portlandite et moins d'ettringite que Cz35B. Or, au pH naturel des échantillons, l'ettringite est moins à même de lixivier que la portlandite. Par ailleurs, une faible mais systématique différence de pH est mesurée entre les éluats de Cz35B et Cz35NB. La valeur de pH des éluats de Cz35NB, légèrement supérieure à celle de Cz35B pourrait également être expliquée par la teneur plus importante en portlandite de Cz35NB.

La lixiviation **du cuivre et du nickel** est fortement liée à la présence de matière organique (Engelsen et al., 2010). Or, les plus faibles teneurs en hydrates mesurées dans les mortiers de MIDND broyés lors de l'étude minéralogique (voir II.3.2.5 du Chapitre 4) suggèrent que le broyage favorise les interactions de la matière organique. Si le même phénomène existe dans les bétons, l'augmentation des concentrations en Cu et Ni lixiviés dans le béton Cz35B provient alors de cette réactivité accrue de la matière organique.

### III.3. Conclusions sur les performances environnementales des bétons

Les essais de lixiviation réalisés selon la norme pr-NF EN 16637-2 ont démontré que tous les bétons de MIDND répondent aux critères définis par le Soil Quality Decree. Ce résultat témoigne de la bonne stabilisation de ces polluants et confirme qu'il est possible, d'un point de vue législatif, aux Pays-Bas, d'utiliser la fraction fine des MIDND pour la production de matériaux de construction moulés.

Les concentrations en éléments lixiviés pour tous les bétons sont bien en deçà des seuils du SQD. Le relargage cumulé de l'arsenic, par exemple, est maximal pour l'échantillon Cz35M et vaut  $0,084 \text{ mg.m}^{-2}$  alors que le seuil pour cet élément est de  $200 \text{ mg.m}^{-2}$ . Il s'agit de l'élément pour lequel la différence entre le relargage et le seuil du SQD est la plus importante, puisque la concentration maximale mesurée en As équivaut à 0,04 % du seuil. L'antimoine est l'élément lixiviant le plus par rapport à la législation, sa concentration dans les éluats de Cz35M (les plus riches en Sb) est égale à 4,8 % de la limite (concentration cumulée de  $0,42 \text{ mg.m}^{-2}$  dans les éluats de Cz35M pour une limite de  $8,7 \text{ mg.m}^{-2}$ ).

**Les formulations de référence lixivient davantage le calcium, le potassium, le baryum, le chrome, le zinc et l'étain que les bétons contenant des MIDND.**

La lixiviation en **calcium** des bétons de référence est contrôlée par la portlandite. Cela se traduit par une concentration en calcium et une valeur de pH des éluats des bétons de références supérieures à celles des bétons de MIDND. **Le potassium (K)** est le second élément le plus présent dans les éluats. Il est principalement amené par les mâchefers mais est plus stable dans les formulations en contenant. Un résultat similaire a été obtenu par Müllauer et al. (2015).

Par ailleurs, la lixiviation du **baryum et du chrome** est limitée en présence de sulfates (Overmann et al., 2021) :

- Le baryum présent sous la forme de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) qui dirige et limite sa lixiviation.
- La disponibilité du **Cr** est diminuée par la présence de réducteurs de chrome tels que le  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$  et  $\text{SnSO}_4$ , qui permettent de réduire le Cr(VI) très soluble, en Cr(III) qui l'est moins

Grace à ces mécanismes de stabilisation du baryum et du chrome, l'incorporation de MIDND, riches en sulfates, entraîne une diminution de leur relargage. En outre, l'utilisation de mâchefers dans les bétons et mortiers favorise la formation d'ettringite. Le chrome peut s'y fixer sous forme de  $\text{CrO}_4^{2-}$  et y être stabilisé (Ochs et al., 2002 ; Leisinger et al 2010, 2014 ; Overmann et al., 2021).

Tout au long de l'essai, les bétons avec mâchefers sont ceux lixiviant le plus le **silicium**. Le **silicium (Si)** est l'élément le plus présent dans le béton principalement contenu sous forme de quartz, qui est très stable et insoluble dans l'eau. Les MIDND, contiennent en plus du quartz de la géhlénite, beaucoup plus soluble, ce qui peut expliquer leur relargage (Hammoud, 2019).

Les concentrations observées dans les éluats sont bien inférieures aux seuils du SQD pour tous les échantillons, quelle que soit l'espèce anionique étudiée. En accord avec les résultats de lixiviation des MIDND avant incorporation, les concentrations en **chlorure (Cl<sup>-</sup>)** des éluats des bétons de mâchefers sont globalement significativement plus élevées que celles des bétons de références (voir Annexe 5- 2). Sans surprise, les bétons de mâchefers relâchent davantage de **sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)** que les bétons de référence. Cela est à mettre en lien avec les teneurs importantes en sulfates des MIDND.

L'étude de la concentration en **aluminium (Al)** des éluats permet de vérifier si son ajout sous forme de poudre d'aluminium métallique pure, ou par l'intermédiaire des MIDND influence sa lixiviation. Ici, le béton aéré présente une concentration en Al dans les éluats plus importante que le béton traditionnel de référence, ce qui indique que l'incorporation de poudre d'aluminium affecte la lixiviation de ce même élément. L'augmentation de la porosité, et donc de la surface d'échange combinée à la formation d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_4^-$  au cours de l'oxydation de la poudre d'aluminium, expliquent le relargage du béton aéré. La lixiviation de l'aluminium varie également entre les différents bétons de MIDND. Les formulations Be35NB et Cz35Treated, réalisées à partir de MIDND ne contenant pas d'hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_{6,5}\text{Cl}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3$ ), relarguent moins d'Al que les bétons Cz35M, Cz35NB et Cz35B, pour lesquels une teneur d'hydrocalumite de 7 % et 9 % respectivement, est mesurée dans les MIDND. La lixiviation de l'aluminium dans les bétons de MIDND pourrait alors être fortement influencée par la présence de cette phase. Traditionnellement, la solubilité de l'Al à pH élevé est associée à celle de l'ettringite (Müllauer et al., 2015). Cela ne semble pas être le cas ici.

## Conclusions

Ce chapitre a développé et étudié les propriétés physiques, microstructurales et environnementales de bétons réalisés avec la fraction fine des MIDND. Les performances des bétons de MIDND ont été comparées à celles de bétons de référence (aéré et traditionnel) produits pour l'étude.

L'utilisation de granulats conventionnels (afin de maximiser les résistances mécaniques) couplée à l'absence d'autoclavage (dans le but de limiter la consommation d'énergie) n'ont pas permis l'obtention de bétons légers. Le béton aéré de référence, avec une masse volumique de  $2125 \pm 85 \text{ kg.m}^{-3}$ , est, lui aussi, trop dense pour rentrer dans cette catégorie. Trois des cinq formulations de bétons de MIDND ont une masse volumique comparable à celle du béton aéré de référence, traduisant l'efficacité des MIDND à agir comme porogène. Les conductivités thermiques des bétons de MIDND et de la référence aérée, sont trop élevées pour permettre leur utilisation en tant que matériaux d'isolation. Toutefois les résistances mécaniques des bétons de MIDND sont supérieures à celles de la référence aérée, et suffisantes pour un emploi en tant que matériaux structurants (Résistance supérieure à 15 MPa selon les recommandations [RILEM \(1972\)](#)). Le béton Be35NB, réalisé à partir de MIDND belges, avec une résistance à la compression de  $17,9 \pm 3,9 \text{ MPa}$ , est le seul échantillon pour lequel cette condition n'est pas garantie.

A l'aide d'observation au microscope électronique à balayage, au tomographe à rayons X et de mesures au porosimètre à mercure, il a été confirmé que l'utilisation de la fraction fine des MIDND génère de la porosité au sein de la matrice cimentaire des bétons. A l'échelle macroscopique, ces porosités sont moins nombreuses que dans les bétons aérés et prennent des formes différentes. Elles sont globalement plus petites que celles du béton aéré, mais quelques-unes mesurent plus d'un centimètre de long et ont un périmètre très irrégulier. La présence de nombreuses petites porosités est expliquée par la génération de gaz, plus lente des MIDND, ce qui limite la coalescence des bulles. Comme c'était le cas pour les mortiers, près de 50 % du volume de pores des bétons de MIDND quantifiables au MIP est composé de pores mesurant entre 0,01 et 7  $\mu\text{m}$ . Ces porosités inter-C-S-H sont maximisées par la présence de C-S-H sous-forme de flocons.

Les résultats des essais dynamiques de lixiviation de surface réalisés conformément au projet de norme [pr-NF EN 16637-2](#) ont montré que les bétons réalisés avec la fraction fine des MIDND répondent aux critères environnementaux imposés par le [Soil Quality Decree](#), auxquels ils ont été comparés en l'absence de norme française, et peuvent ainsi être utilisés comme matériaux de construction aux Pays-Bas. Les concentrations en polluants dans les éluats sont largement inférieures aux seuils du [SQD](#). En effet, l'antimoine qui est l'élément lixiviant le plus par rapport à la législation, démontre une concentration cumulée maximale dans les éluats de Cz35M (les plus riches en Sb) égale à 4,8 % de la limite du [SQD](#).

Enfin, bien que la masse volumique des bétons de cette étude ne permette pas de les classer comme bétons légers selon les termes de la norme, l'étude des propriétés d'usage indique qu'à conditions de cure équivalentes, il est possible de produire des bétons de MIDND aux propriétés proches du béton de référence aéré. Toutes les formulations contenant des MIDND ont des propriétés d'usages, microstructurales et environnementales proches. Ces résultats traduisent la robustesse de la formulation, quel que soit le type de mâchefers incorporé.



# Conclusion générale et perspectives

---

L'incinération des Déchets Non-dangereux est un mode de gestion et de traitement des déchets permettant de réduire leur volume et de limiter le développement de pathogènes en leur sein. Ce procédé génère des résidus solides, dont certains sont récupérés en sortie des fours et sont appelés Mâchefers d'Incinération des Déchets Non-Dangereux (MIDND). Ces mâchefers sont constitués d'une matrice minérale complexe, et présentent des propriétés physico-chimiques proches de celles des matières premières naturelles utilisées pour la production de matériaux cimentaires. La fraction fine des MIDND (composée de particules mesurant moins de 2 mm) représente 30 à 40 % de leur masse totale. Elle est particulièrement riche en polluants, ce qui peut être un frein à sa réutilisation dans le domaine de la construction (Šyc et al., 2018). En Europe, seuls 54 % des 17,6 Mt de MIDND produits chaque année sont valorisés (Blasenbauer et al., 2020). Le restant est envoyé en installation de stockage pour y être enfouis. La valorisation des MIDND a pourtant plusieurs avantages. D'un point de vue économique, elle permet de réduire les coûts associés à la gestion de déchets en réduisant les quantités envoyées en installation de stockage (Institut National de l'économie circulaire, 2020). Dans le cas d'une valorisation en construction, elle limite également le coût direct des matières premières et celui de leur transport (les MIDND étant disponibles partout sur le territoire) (AMORCE, 2018). D'un point de vue environnemental, cette valorisation s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire et participe à une gestion optimisée des ressources. Elle a le double avantage de limiter la quantité de déchets enfouis en décharge tout en diminuant le volume de matières premières minérales extraites du milieu naturel. En Europe, la valorisation des MIDND est encadrée à l'échelle des états membres, ce qui induit une pluralité de scénarii de réemplois envisageables en fonction du lieu de valorisation. En France, elle est encadrée par l'Arrêté du 18 novembre 2011, qui limite leur utilisation en sous-couche routière. La législation néerlandaise permet cependant la valorisation de MIDND au sein de matériaux de construction plus variés, comme les matériaux cimentaires, et est réglementée par le Soil Quality Decree.

Par le passé, de nombreuses études se sont intéressées à la valorisation des mâchefers au sein de matériaux cimentaires (Pera et al., 1997 ; Bertolini et al., 2004 ; Ginés et al., 2009 ; Cheng, 2012 ; Hammoud, 2019 ; Alderete et al., 2021). Très peu sont toutefois consacrées au réemploi de la fraction fine (Tang et al., 2016 ; Xuan et al., 2018 ; Loginova et al., 2021, Singh et al., 2022). Les travaux traitant de la valorisation des MIDND (toutes fractions confondues) soulignent les faibles résistances mécaniques de la part des matériaux produits, du fait notamment d'un gonflement généré par la réaction d'oxydation de métaux réducteurs contenus dans les MIDND. Ces études ont toutefois démontré qu'une bonne stabilisation des polluants des MIDND était possible au sein de la matrice cimentaire (Jurič et al., 2006 ; Ginés et al., 2009). Afin de mettre à profit le gonflement induit par la réaction d'oxydation de l'aluminium métallique des MIDND, quelques études se sont intéressées à la valorisation des

mâchefers pour la production de matériaux cimentaires légers. Celles-ci ont démontré la faisabilité de substituer l'agent porogène, le sable ou le ciment utilisés, pour la production de matériaux autoclavés (Wongkeo et al., 2012 ; Song et al., 2015 ; Yang et al., 2015 ; Li et al., 2018). Qiao et al. (2008), Chen et al. (2014) et Lynn et al. (2016) se sont intéressés à la production de matériaux légers non autoclavés à l'aide de mâchefers. Dans ce cadre, des pré-traitements physiques, chimiques ou thermiques ont été mis en œuvre afin d'améliorer les propriétés des MIDND et permettre l'obtention des caractéristiques techniques escomptées pour un béton léger. Ces traitements ont toutefois le désavantage d'être onéreux, tant économiquement, que d'un point de vue énergétique et environnemental.

Ainsi, l'objectif de cette thèse a été de chercher à produire des **bétons légers à partir de la fraction fine des MIDND**, sans autoclavage et en limitant les pré-traitements, afin de réduire les coûts énergétiques, environnementaux et économiques d'une telle valorisation. Ces matériaux devaient être légers au sens de la norme **NF EN 206** (c'est-à-dire de masse volumique inférieure à  $2000 \text{ kg.m}^{-3}$ ), isolants et suffisamment résistants, pour pouvoir être utilisés en tant que matériaux de structure (*i.e.* Résistance en compression  $> 15 \text{ MPa}$  selon les recommandations **RILEM (1972)**). En outre, en l'absence de réglementation française relative à l'utilisation de MIDND dans des matériaux cimentaires, et afin de s'assurer que l'utilisation des matériaux produits est envisageable et ne présente pas de risque pour l'environnement, les résultats d'essais de lixiviation ont été comparés aux seuils environnementaux définis par le **Soil Quality Decree**. Les temps d'expérimentations longs et les importantes quantités de matières nécessaires à l'étude de bétons ont susciter le besoin de développer une méthode d'optimisation des paramètres de formulation à des échelles d'étude plus petites.

La démarche d'optimisation mise en place demande une bonne connaissance préalable des matières premières utilisées. Une **caractérisation physico-chimique de la fraction fine des MIDND, du ciment et du sable** utilisés de l'étude a donc été effectuée. Elle a permis de montrer, à travers des essais de lixiviation, qu'à l'exception de Cz 0 – 0,1 mm (sous-fraction obtenue par tamisage de la fraction fine des MIDND tchèques), toutes les fractions fines de mâchefers étudiées sont valorisables au sens de l'**arrêté du 18 novembre 2011**. L'étude des masses volumiques réelles et apparentes indique que les MIDND sont moins denses que les matières premières conventionnelles, ce qui confirme l'intérêt de leur utilisation dans des matériaux de construction légers. Néanmoins, des teneurs en imbrûlés conséquentes, connus pour leur effet délétère sur les matériaux cimentaires, ont été mesurées dans les sous-fractions les plus fines des mâchefers (notamment dans les fractions  $< 0,25 \text{ mm}$ ). Au sein de la fraction fine des MIDND (0 – 2 mm), l'aluminium métallique est concentré dans les sous-fractions les plus grossières. Ainsi les échantillons les plus riches en aluminium métallique sont Cz 0 – 2 et Be 0 – 2, et contiennent respectivement  $1,55 \pm 0,33 \%$  et  $1,84 \pm 0,54 \%$  d' $\text{Al}^0$ . L'ajout d'une étape de broyage permet d'augmenter la part d'aluminium réactif tout en diminuant son temps de réaction, et pourrait favoriser l'aération des matériaux cimentaires.

La démarche d'optimisation des matériaux cimentaires aérés est constituée de trois études à des échelles différentes. La première a été réalisée à l'échelle des **pâtes pures et avait pour objectif d'identifier les paramètres de formulations influençant le plus les propriétés d'usages des matériaux cimentaires**. La simplicité de ces matériaux a rendu possible la préparation et l'étude de seize échantillons. Les résultats ont été analysés grâce à une méthode statistique fondée sur la théorie des plans d'expériences. A cette échelle, ils ont mis en évidence l'impact majeur de la quantité d'eau et de MIDND sur le développement des résistances mécaniques et le bon piégeage de gaz dans la matrice cimentaire. Le broyage des MIDND est le seul paramètre permettant de conjointement réduire la masse volumique et d'accroître la résistance en compression.

La deuxième étape de la démarche d'optimisation a été réalisée sur mortiers. A cette échelle, **les paramètres jugés intéressants sur pâtes pures, ont été mis en œuvre dans des formulations de mortiers afin de vérifier leur pertinence et d'approfondir leur influence**. Les performances des mortiers contenant des MIDND ont été comparées à celles de mortiers de référence normalisés et aérés. L'étude des propriétés à l'état frais a montré que l'incorporation de MIDND entraîne un retard de prise, causé par leur teneur importante en matière organique. Seule l'utilisation de la fraction tamisée S (0 – 0,106 mm), riche en CaO, induit une diminution du temps de prise par rapport aux mortiers de références. Cinq des huit formulations avec MIDND ont une résistance en compression supérieure à 15,0 MPa, leur permettant d'être utilisées comme matériau de structure selon le [RILEM \(1972\)](#). Les masses volumiques de toutes les formulations contenant des MIDND sont inférieures ou comparables à celle de la référence aérée, confirmant que les MIDND peuvent être utilisés dans la production de matériaux légers. Par ailleurs, les conductivités thermiques de mortiers de MIDND (comprises entre  $1,3 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $2,0 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) sont supérieures aux valeurs attendues pour un matériau isolant mais comparable à celle du mortier aéré de cette étude ( $1,7 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). L'étude microstructurale, a montré que la conductivité thermique des mortiers de MIDND était fortement diminuée par la présence de pores de moins de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ainsi, l'étude à l'échelle des mortiers a permis de mettre en relation les propriétés d'usages avec les caractéristiques microstructurales des échantillons. Certains mortiers de MIDND, tels que 0,55-Cz50M-A ou 0,55-Cz35B-A, ont développé des propriétés comparables à celles du mortier aéré de référence, ce qui démontre l'efficacité de l'étude sur pâte de ciment pour déterminer des paramètres de formulation intéressants.

La **synthèse des résultats obtenus à l'échelle des mortiers a permis de choisir cinq formulations prometteuses, contenant des MIDND, à mettre en œuvre sur des bétons**. Cette dernière étape a pour but de vérifier que la méthode d'optimisation développée permet effectivement, d'obtenir des bétons légers, isolants et résistants. En sus des cinq formulations précédemment citées, un béton traditionnel et un béton aéré ont été réalisés sans MIDND. Ils ont été utilisés comme échantillons de référence afin d'évaluer les propriétés des bétons contenant des mâchefers. Toutes les formulations, de référence et avec MIDND, ont des masses volumiques supérieures aux valeurs attendues ( $2125 \pm 85 \text{ kg.m}^{-3}$  pour le béton aéré

de référence et  $> 2202 \text{ kg.m}^{-3}$  pour les bétons de MIDND), qui peuvent être imputées à l'utilisation de granulats conventionnels et à l'absence d'autoclavage. En lien avec ces masses volumiques élevées, les formulations de bétons de MIDND tchèques (toutes significativement plus résistantes que le béton aéré de référence) démontrent des résistances pouvant aller jusqu'à 25,6 MPa, ce qui permet leur utilisation en tant que béton de structure (*i.e.* résistance en compression supérieure à 15 MPa selon le RILEM (1972)). La conductivité thermique des échantillons ( $> 1,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les bétons de MIDND et  $1,8 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le béton aéré de référence), elle aussi très liée à la masse volumique, est largement supérieure aux valeurs escomptées pour un béton léger isolant (proche de  $0,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un béton de  $1550 \text{ kg.m}^{-3}$ ) (Chandra et Berntsson, 2003). Le volume de porosité quantifiable au porosimètre à mercure (de 0,03 à 300  $\mu\text{m}$ ) de toutes les formulations contenant des MIDND est comparable à celle du béton aéré (proche de 24 %) ce qui permet d'expliquer leur conductivité thermique proche. En outre, tous les bétons de MIDND contiennent un volume conséquent de pores de 0,1 et 7  $\mu\text{m}$  de diamètre, peu présents dans les bétons de références. Un couplage de ces résultats avec l'analyse minéralogique a permis de montrer que ces pores (0,1 – 7  $\mu\text{m}$ ) correspondent aux porosités inter-C-S-H. En effet, l'incorporation de MIDND induit une réaction pouzzolanique qui favorise le développement de C-S-H sous forme de flocons, caractérisés par une forte porosité entre leurs cristaux. Enfin l'étude de lixiviation dynamique sur monolithes a démontré que toutes les formulations, avec ou sans MIDND, présentent des relargages en polluants largement inférieurs aux seuils définis par le SQD, signifiant que les bétons contenant des MIDND pourraient être utilisés aux Pays-Bas comme matériaux de construction.

Dans la continuité des travaux de cette thèse, plusieurs axes d'études pourraient être développés.

Au cours de cette thèse, l'utilisation de granulats conventionnels a été jugée comme étant le principal facteur empêchant l'obtention d'un béton léger. Dans le cadre d'une étude future, il serait intéressant de vérifier cette hypothèse en mettant en œuvre des formulations de bétons de MIDND contenant des granulats légers. En conservant les proportions utilisées au cours de cette étude, la substitution totale des granulats conventionnels (masse volumique de  $2600 \text{ kg.m}^{-3}$  environ) par de la perlite expansée (masse volumique de  $50 \text{ kg.m}^{-3}$ ) permettrait théoriquement d'obtenir une réduction de la masse volumique des bétons de MIDND de l'ordre de  $900 \text{ kg.m}^{-3}$ , soit des bétons de MIDND d'une masse volumique proche de  $1200 \text{ kg.m}^{-3}$ . Une telle diminution rendrait possible la catégorisation des bétons de MIDND comme bétons légers conformément à la norme NF EN 206, et pourrait également conduire à une diminution de la conductivité thermique (donc à une amélioration des propriétés isolantes). Toutefois, étant donné que la résistance mécanique des bétons est principalement influencée par leur masse volumique, il est probable que leur résistance mécanique soit moins bonne et que les matériaux obtenus ne puissent pas être utilisés en tant que matériaux structurants. Le changement de type de granulats pourrait donc entraîner des modifications

de toutes les propriétés des bétons de MIDND, et rendrait nécessaire une caractérisation complète de ces bétons.

Dans le cadre de cette thèse, un stage de Master portant sur l'impact des MIDND sur les phénomènes d'hydratation a été proposé. Afin d'approfondir et de compléter les analyses DRX, ATG-DSC et FT-IR réalisées au cours de ce stage, une étude au Microscope Electronique à Balayage (MEB) pourrait être envisagée. En effet, les observations MEB des bétons de cette étude font apparaître que l'ajout de MIDND pourrait entraîner un changement dans la morphologie des hydrates. L'utilisation du MEB permettrait alors d'observer le type, la répartition et la morphologie des hydrates formés en présence des mâchefers, et leur développement au cours de la cure. Par ailleurs, au cours de la thèse d'[Alexandre Fantou \(2023\)](#), réalisée au laboratoire MATEIS, et portant sur une étude multi-physique et multi-échelle de la réaction d'hydratation du sulfate de calcium héli-hydraté, des méthodes de caractérisation microstructurale *in situ* ont été développées. A l'aide de cellules encapsulantes, utilisées pour contenir la pâte de ciment fraîche, il a, par exemple, été possible d'observer au microscope électronique à balayage et au micro-tomographe, les premiers instants de la réaction d'hydratation, ainsi que la morphologie et la nucléation des premiers hydrates formés. Ces techniques ont été mises en œuvre pour étudier des réactions d'hydratation relativement simples, mais pourraient permettre, dans le futur d'étudier des réactions plus complexes. La transposition de ces techniques à des pâtes contenant des MIDND pourrait permettre d'appréhender les différents mécanismes ralentissant la prise lors de l'incorporation de mâchefers.

Enfin, cette étude a été réalisée à partir de la fraction fine de MIDND belges et tchèques. Bien que l'origine des MIDND ne semble pas impacter significativement les propriétés des bétons produits, la transposition de cette étude à des MIDND locaux pourrait être envisageable et permettrait de vérifier la robustesse des formulations et de la méthode d'optimisation mise au point.



# Références bibliographiques

---

## [A]

Abdo, J. (2008). Ciments. In *Construction et travaux publics* (p. 20).

Acker, P. (1998). *Prise et durcissement des bétons—Les effets thermomécaniques*. 14.

ADEME. (2017a). Base Carbone : Béton de ciment routier. ADEME. <https://bilans-ges.ademe.fr/fr/basecarbone/donnees-consulter/listeelement?recherche=b%C3%A9ton>

ADEME. (2017b, mars 14). *Evaluer les impacts de la gestion des déchets sur l'environnement*. <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/elements-contexte/dossier/impacts-dechets-lenvironnement-sante/evaluer-impacts-gestion-dechets-lenvironnement>

Adenot, F. (1992). *Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Université d'Orléans.

Adesina, P. A., & Olutoge, F. A. (2019). Structural properties of sustainable concrete developed using rice husk ash and hydrated lime. *Journal of Building Engineering*, 25, 100804. <https://doi.org/10.1016/j.job.2019.100804>

AFNOR. (2002). *Caractérisation des déchets—Lixiviation—Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues—Partie 2 : Essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (NF EN 12457-2)*.

AFNOR. (2003). *Eau de gâchage pour bétons. Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage (NF EN 1008)*

AFNOR. (2005). *Eurocode 2—Calcul des structures en béton—Partie 1-1 : Règles générales et règles pour les bâtiments (NF EN 1992-1-1)*.

AFNOR. (2006). *Adjuvants pour béton, mortier et coulis—Méthodes d'essai -Partie 2 : Détermination du temps de prise (NF 480-2)*.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR. (2012a). Adjuvants pour bétons, mortier et coulis—Partie 2 : Adjuvants pour béton— Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage (NF 934-2 +A1).

AFNOR. (2012b). Boues, bio-déchets traités, sols et déchets Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec ou de la teneur en eau (NF EN 15934).

AFNOR. (2012c). Cendres volantes pour béton—Partie 1 : Définition, spécifications et critères de conformité (NF EN 450-1).

AFNOR. (2012d). Ciment—Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants (NF EN 197-1).

AFNOR. (2015). Spécifications pour éléments de maçonnerie—Partie 4 : Éléments de maçonnerie en béton cellulaire autoclavé (NF EN 771-4 +A1).

AFNOR. (2016a). Granulats légers (NF EN 13055-1).

AFNOR. (2016b). Méthodes d'essais des ciments—Partie 1 détermination des résistances (NF EN 196-1).

AFNOR. (2017). Méthodes d'essai des ciments—Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité (EN 196-3).

AFNOR. (2019a). Essais pour béton durci—Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes (NF EN 12390-3)

AFNOR. (2019b). Essais pour béton durci—Partie 4 : Résistance à la compression— Caractéristiques des machines d'essai (NF EN 12390-4)

AFNOR. (2019c). Essais pour béton durci—Partie 5 : Résistance à la flexion des éprouvettes (NF EN 12390-5)

AFNOR. (2019d). Essais pour béton durci—Partie 7 : Masse volumique du béton durci (NF EN 12390-7)

AFNOR. (2019e). Essais pour béton frais—Partie 2 : Essai d'affaissement (NF EN 12 350-2).

AFNOR. (2019f). Essais pour béton frais—Partie 5 : Essai d'étalement à la table à choc (NF EN 12350-5).

AFNOR. (2021a). Béton—Spécification, performances, production et conformité (NF EN 206+A2).

AFNOR. (2021b). Produits de construction—Evaluation du relargage de substances dangereuses—Partie 2 : Essai dynamique horizontal de lixiviation de surface (prEN 16637-2).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR. (2021c). Sols, déchets, biodéchets traités et boues—Détermination de la perte au feu (NF EN 15935).

Aïtcin, P.-C. (2016). Accelerators. In *Science and Technology of Concrete Admixtures* (p. 405-413). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00019-9>

Aïtcin, P.-C. (2019). The Influence of the Water/Cement Ratio on the Sustainability of Concrete. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (p. 807-826). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00017-4>

Alam, Q. (2019). Valorization of municipal solid waste incineration bottom ash : Chemical nature, leachability and treatments of hazardous elements. Technische Universiteit Eindhoven.

Alam, Q., Schollbach, K., Florea, M. V. A., & Brouwers, H. J. H. (2016). Investigating washing treatment to minimize leaching of chlorides and heavy metals from MSWI bottom ash.

Alderete, N. M., Joseph, A. M., Van den Heede, P., Matthys, S., & De Belie, N. (2021). Effective and sustainable use of municipal solid waste incineration bottom ash in concrete regarding strength and durability. *Resources, Conservation and Recycling*, 167, 105356. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105356>

Alexanderson, J. (1979). Relations between structure and mechanical properties of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research*, 9(4), 507-514. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90049-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90049-8)

AMORCE. (2018). DT\_92 Etats des lieux du recyclage des mâchefers en France.

Ampadu, K. O., & Torii, K. (2001). Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 431-436. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00467-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00467-1)

An, J., Nam, B. H., Cho, B. H., & Eun, J. (2021). Experimental assessment of cement hydration and leaching characteristics for waste-to-energy bottom ash mixed with concrete. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 71(7), 906-922. <https://doi.org/10.1080/10962247.2021.1911874>

Antonini, G. (2003). Traitements thermiques des déchets—Processus thermochimiques. *Chimie verte*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-g2050>

Antonini, G. (2005). Traitements thermiques des déchets—Procédés et technologies associées. *Chimie verte*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-g2051>

Arickx, S., Van Gerven, T., Knaepkens, T., Hindrix, K., Evens, R., & Vandecasteele, C. (2007). Influence of treatment techniques on Cu leaching and different organic fractions in MSWI

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

bottom ash leachate. *Waste Management*, 27(10), 1422-1427.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.015>

Arizzi, A., & Cultrone, G. (2021). Mortars and plasters—How to characterise hydraulic mortars. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 13(9), 144. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01404-2>

Arrêté du 15 février 2016 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux.

Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, Pub. L. No. DEVP1131516A, 5 (2011).  
<https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000024873229/>

Arrêté relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux, (2011). <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000024873229/>

Asadi, I., Shafiqh, P., Abu Hassan, Z. F. B., & Mahyuddin, N. B. (2018). Thermal conductivity of concrete – A review. *Journal of Building Engineering*, 20, 81-93.  
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.07.002>

Atahan, H. N., Carlos, C., Chae, S., Monteiro, P. J. M., & Bastacky, J. (2008). The morphology of entrained air voids in hardened cement paste generated with different anionic surfactants. *Cement and Concrete Composites*, 30(7), 566-575.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.02.003>

Aubert, J. E., Husson, B., & Vaquier, A. (2004). Metallic aluminum in MSWI fly ash : Quantification and influence on the properties of cement-based products. *Waste Management*, 24(6), 589-596. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.01.005>

## [B]

Baranova, A. A., Golubeva, A. O., Makarevich, O. S., Skulin, A. S., & Kotsyr, A. Ig. (2022). Dependence of the strength characteristics of cellular concrete on their average density and porosity. 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0091554>

Bauchard, M. (1978). Utilisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en technique routière. Use of byproducts and waste in civil engineering, 413-418.

Bawab, J., Khatib, J., Kenai, S., & Sonebi, M. (2021). A Review on Cementitious Materials Including Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash (MSWI-BA) as Aggregates. *Buildings*, 11(5), 179. <https://doi.org/10.3390/buildings11050179>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bayuseno, A. P., & Schmahl, W. W. (2010). Understanding the chemical and mineralogical properties of the inorganic portion of MSWI bottom ash. *Waste Management*, 30(8), 1509-1520. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.010>
- Bede, A., & Ardelean, I. (2017). Revealing the influence of water-cement ratio on the pore size distribution in hydrated cement paste by using cyclohexane. 040002. <https://doi.org/10.1063/1.5018284>
- Benaissa, A., Morlier, P., & Viguier, C. (1993). Microstructure du béton de sable. *Cement and Concrete Research*, 23(3), 663-674. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90017-4)
- Bentz, D., Peltz, M., Durán-Herrera, A., Valdez, P., & Juárez, C. (2011). Thermal properties of high-volume fly ash mortars and concretes. *Journal of Building Physics*, 34(3), 263-275. <https://doi.org/10.1177/1744259110376613>
- Berkhout, S. P. M., Oudenhoven, B. P. M., & Rem, P. C. (2011). Optimizing Non-Ferrous Metal Value from MSWI Bottom Ashes. *Journal of Environmental Protection*, 02(05), 564-570. <https://doi.org/10.4236/jep.2011.25065>
- Bertolini, L., Carsana, M., Cassago, D., Curzio, A. Q., & Collepardi, M. (2004). MSWI ashes as mineral additions in concrete. *Cement and Concrete Research*, 8.
- Biganzoli, L., Ilyas, A., Praagh, M. van, Persson, K. M., & Grosso, M. (2013). Aluminium recovery vs. Hydrogen production as resource recovery options for fine MSWI bottom ash fraction. *Waste Management*, 33(5), 1174-1181. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.037>
- Bilal, E., & Bounakhla, M. (2012). Lixiviation du béton et son incidence sur l'environnement. In B. Baghdad, M. Bounakhla, & A. Sabir (Éds.), 4<sup>e</sup> Conférence sur les Techniques Analytiques Nucléaires et Conventionnelles et leurs Applications (TANCA 2012) (p. 82-84). TANCA 2012. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00805295>
- Bissen, M., & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(1), 9-18. <https://doi.org/10.1002/aheh.200390025>
- Blanc, D., Gonzalez, L., Lupsea-Toader, M., & de Brauer, C. (2018). Mineralogical Evolution and Leaching Behaviour of a Heap of Bottom Ash as a Function of Time: Influence on Its Valorization. *Waste and Biomass Valorization*, 9(12), 2517-2527. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0444-1>
- Blanchard, J.-M., Comel, C., Navarro, A., Revin, P., Veron, J., & Pillay, G. (1998). Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. I Principales propriétés. *TSM*, 3, 127-132.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Blasenbauer, D., Huber, F., Lederer, J., Quina, M. J., Blanc-Biscarat, D., Bogush, A., Bontempi, E., Blondeau, J., Chimenos, J. M., Dahlbo, H., Fagerqvist, J., Giro-Paloma, J., Hjelm, O., Hyks, J., Keaney, J., Lupsea-Toader, M., O'Caollai, C. J., Orupöld, K., Pająk, T., ... Fellner, J. (2020). Legal situation and current practice of waste incineration bottom ash utilisation in Europe. *Waste Management*, 102, 868-883. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.031>

Bonakdar, A., Babbitt, F., & Mobasher, B. (2013). Physical and mechanical characterization of Fiber-Reinforced Aerated Concrete (FRAC). *Cement and Concrete Composites*, 38, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.006>

Bouzar, B., & Mamindy-Pajany, Y. (2022). Manufacture and characterization of carbonated lightweight aggregates from waste paper fly ash. *Powder Technology*, 406, 117583. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117583>

Branger, F., & Quirion, P. (2013). Understanding the impacts and limitations of the current instrument mix in detail: Industrial sector. Choosing Efficient Combinations of Policy Instruments for Low-carbon development and Innovation to Achieve Europe's 2050 climate targets.

Brunner, P. H., & Rechberger, H. (2015). Waste to energy – key element for sustainable waste management. *Waste Management*, 37, 3-12. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.003>

Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., & Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208-1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

## [C]

Cabrillac, R., Billoet, & Ami Saada. (1992). Influence de la porosité et de sa configuration sur le comportement mécanique et thermique des matériaux poreux anisotropes.

Cabrillac, R., Fiorio, B., Beaucour, A., Dumontet, H., & Ortola, S. (2006). Experimental study of the mechanical anisotropy of aerated concretes and of the adjustment parameters of the introduced porosity. *Construction and Building Materials*, 20(5), 286-295. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.023>

Campbell, T., Kalia, R. K., Nakano, A., Vashishta, P., Ogata, S., & Rodgers, S. (1999). Dynamics of Oxidation of Aluminum Nanoclusters using Variable Charge Molecular-Dynamics Simulations on Parallel Computers. *Physical Review Letters*, 82(24), 4866-4869. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4866>

Cannon, J. R. (1984). *The One-Dimensional Heat Equation*. Cambridge University Press.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Caprai, V., Gauvin, F., Schollbach, K., & Brouwers, H. J. H. (2019). MSWI bottom ash as binder replacement in wood cement composites. *Construction and Building Materials*, 196, 672-680. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.153>

Carević, I., Štirmer, N., Trkmić, M., & Kostanić Jurić, K. (2020). Leaching Characteristics of Wood Biomass Fly Ash Cement Composites. *Applied Sciences*, 10(23), 8704. <https://doi.org/10.3390/app10238704>

Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., & Yeghicheyan, D. (2001). Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 25(2-3), 187-198. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00595.x>

Caviglia, C., Confalonieri, G., Corazzari, I., Destefanis, E., Mandrone, G., Pastero, L., Boero, R., & Pavese, A. (2019). Effects of particle size on properties and thermal inertization of bottom ashes (MSW of Turin's incinerator). *Waste Management*, 84, 340-354. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.050>

CEMBUREAU. (s. d.). About our Industry : The manufacturing process. CEMBUREAU : The European Cement Association. Consulté 29 août 2022, à l'adresse <https://cembureau.eu/about-our-industry/the-manufacturing-process/>

Cerema. (2014). Gestion des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND). Application de l'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 : Bilan des pratiques (p. 43) [Rapport d'enquête]. Cerema - Direction Territoriale Centre Est. <https://afoco.org/wp-content/uploads/2020/10/Bilan-MIDND-Cerema-2014.pdf>

Cermak, V., & Rybach, L. (1982). Thermal properties : Thermal conductivity and specific heat of minerals and rocks. *Landikt-Börnstein Zahlenwerte and Funktionen Aus Naturwissenschaften Und Technik*, 305-343.

Chandra, S., & Berntsson, L. (2003). *Lightweight aggregate concrete : Science, technology. and applications*. Noyes Publications.

Chatain, V. (2004). Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère.

Chen, G., Li, F., Jing, P., Geng, J., & Si, Z. (2021). Effect of Pore Structure on Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete. *Materials*, 14(2), 339. <https://doi.org/10.3390/ma14020339>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chen, Z., Liu, Y., & Yang, E.-H. (2014). Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash (IBA) As an Aerating Agent for the Production of Aerated Lightweight Concrete. *ICSI 2014*, 650-658. <https://doi.org/10.1061/9780784478745.060>
- Cheng, A. (2012). Effect of incinerator bottom ash properties on mechanical and pore size of blended cement mortars. *Materials & Design (1980-2015)*, 36, 859-864. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.05.003>
- Cheng, T. W., Chu, J. P., Tzeng, C. C., & Chen, Y. S. (2002). Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology. *Waste Management*, 22(5), 485-490. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00043-5)
- Chéron, B. (s. d.). Thermique. *Encyclopædia Universalis*. Consulté 22 août 2022, à l'adresse <http://www.universalis.edu.com/encyclopedie/thermique/>
- Chica, L., & Alzate, A. (2019). Cellular concrete review : New trends for application in construction. *Construction and Building Materials*, 200, 637-647. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.136>
- Chimenos, J. M., Fernández, A. I., Miralles, L., Segarra, M., & Espiell, F. (2003). Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. *Waste Management*, 23(10), 887-895. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00074-6)
- Chimenos, J. M., Segarra, M., Fernández, M. A., & Espiell, F. (1999). Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, 64(3), 211-222. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00246-5)
- Chinchón-Payá, S., Oliveira, I., Aguado, A., & Chinchón, S. (2011). The Sulfate Attack in Concrete by Degradation of Iron Sulfides and the Effect of the Host Rock.
- Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., Chalee, W., & Rattanasak, U. (2009). Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management*, 29(2), 539-543. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.023>
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., & Heron, G. (2001). Biogeochemistry of land<sup>®</sup>II leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 659-718.
- Cizer, Ö., Van Balen, K., Van Gemert, D., & Elsen, J. (2023). Carbonation and hydration of mortars with calcium hydroxide and calcium silicate binders.
- Clare, K. E., & Sherwood, P. T. (2007). The effect of organic matter on the setting of soil-cement mixtures. *Journal of Applied Chemistry*, 4(11), 625-630. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010041107>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Clavier, K. A., Ferraro, C. C., & Townsend, T. G. (2021). Pilot-scale cement production using treated waste incineration bottom ash : Physical and environmental performance. *Resources, Conservation and Recycling*, 175, 105862. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105862>

Clavier, K. A., Paris, J. M., Ferraro, C. C., Bueno, E. T., Tibbetts, C. M., & Townsend, T. G. (2021). Washed waste incineration bottom ash as a raw ingredient in cement production : Implications for lab-scale clinker behavior. *Resources, Conservation and Recycling*, 169, 105513. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105513>

Colangelo, F., Forcina, A., Farina, I., & Petrillo, A. (2018). Life Cycle Assessment (LCA) of Different Kinds of Concrete Containing Waste for Sustainable Construction. *Buildings*, 8(5), 70. <https://doi.org/10.3390/buildings8050070>

Collivignarelli, M. C., Cillari, G., Ricciardi, P., Miino, M. C., Torretta, V., Rada, E. C., & Abbà, A. (2020). The Production of Sustainable Concrete with the Use of Alternative Aggregates : A Review. *Sustainability*, 12(19), 7903. <https://doi.org/10.3390/su12197903>

Commissariat général au développement durable. (2021). Bilan 2018 de la production de déchets en France (p. 4) [Data Lab]. Ministère de la Transition Ecologique.

Cornelis, G., Van Gerven, T., & Vandecasteele, C. (2006). Antimony leaching from uncarbonated and carbonated MSWI bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1284-1292. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.048>

Courtois, N. (2020). Étude de la réaction alcali-silice au sein de bétons formulés pour le conditionnement de concentrats d'évaporation [Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai]. <https://theses.hal.science/tel-03141388>

Cuesta, A., Santacruz, I., Sanfélix, S. G., Fauth, F., Aranda, M. A. G., & De la Torre, A. G. (2015). Hydration of C4AF in the presence of other phases : A synchrotron X-ray powder diffraction study. *Construction and Building Materials*, 101, 818-827. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.114>

## [D]

Dabo, D. (2008). Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière : Caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique. Ecole Nationale des Mines de Paris.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Damien, A. (2013). Guide du traitement des déchets : Réglementation et choix des procédés (6e éd.). Dunod. <https://www.librairie-leneuf.fr/livre/3970414-guide-du-traitement-des-dechets-6e-ed--regl--alain-damien-dunod>

De Windt, L., Dabo, D., Lidelöw, S., Badreddine, R., & Lagerkvist, A. (2011). MSWI bottom ash used as basement at two pilot-scale roads : Comparison of leachate chemistry and reactive transport modeling. *Waste Management*, 31(2), 267-280. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.002>

de Brauer, C. (2010, mars 28). Caractérisation de déchets par analyse thermique. Colloque Eau, Déchets et Développement Durable (E3D), Alexandrie, Egypte.

de Brito, J., & Kurda, R. (2021). The past and future of sustainable concrete : A critical review and new strategies on cement-based materials. *Journal of Cleaner Production*, 281, 123558. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123558>

Dell'Abate, M. T., Canali, S., Trinchera, A., Benedetti, A., & Sequi, P. (2005). Thermal analysis in the evaluation of compost stability : A comparison with humification parameters.

del Valle-Zermeño, R., Gómez-Manrique, J., Giro-Paloma, J., Formosa, J., & Chimenos, J. M. (2017). Material characterization of the MSWI bottom ash as a function of particle size. Effects of glass recycling over time. *Science of The Total Environment*, 581-582, 897-905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.047>

Demirboğa, R. (2003). Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar. *Energy and Buildings*, 35(2), 189-192. [https://doi.org/10.1016/S0378-7788\(02\)00052-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7788(02)00052-X)

Destefanis, E., Caviglia, C., Bernasconi, D., Bicchi, E., Boero, R., Bonadiman, C., Confalonieri, G., Corazzari, I., Mandrone, G., Pastero, L., Pavese, A., Turci, F., & Wehrung, Q. (2020). Valorization of MSWI Bottom Ash as a Function of Particle Size Distribution, Using Steam Washing. *Sustainability*, 12(22), 9461. <https://doi.org/10.3390/su12229461>

Dhir, R. K., Brito, J. de, Lynn, C. J., & Silva, R. V. (2018). Concrete-Related Applications. In *Sustainable Construction Materials* (p. 139-195). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100997-0.00005-1>

Dijkstra, J. J., Meeussen, J. C. L., Van der Sloot, H. A., & Comans, R. N. J. (2008). A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1544-1562. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.032>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Dijkstra, J. J., van der Sloot, H. A., & Comans, R. N. J. (2006). The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry*, 21(2), 335-351. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.11.003>

Ding, A., Zhang, Z., Fu, J., & Cheng, L. (2001). Biological control of leachate from municipal landfills. *Chemosphere*, 44, 1-8.

Dou, X., Ren, F., Nguyen, M. Q., Ahamed, A., Yin, K., Chan, W. P., & Chang, V. W.-C. (2017). Review of MSWI bottom ash utilization from perspectives of collective characterization, treatment and existing application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 24-38. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.044>

Drochytka, R., & Černý, V. (2020). Influence of fluidized bed combustion fly ash admixture on hydrothermal synthesis of tobermorite in the mixture with quartz sand, high temperature fly ash and lime. *Construction and Building Materials*, 230, 117033. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117033>

Dron, R., Brivot, F., & Chaussadent, T. (1998). Mécanisme de la réaction alcali-silice. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 214, 61-68.

Dugonest, S., Combrisson, J., Casabianca, H., & Grenier-Loustalot, M. F. (1999). Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash : Characterization and Kinetic Studies of Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 33(7), 1110-1115. <https://doi.org/10.1021/es980193e>

## [E]

Eighmy, T. T., Eusden, J. D., Marsella, K., Hogan, J., Domingo, D., Krzanowski, J. E., & Stämpfli, D. (1994). Particle Petrogenesis and Speciation of Elements in MSW incineration Bottom Ashes. In *Studies in Environmental Science* (Vol. 60, p. 111-136). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)71452-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)71452-3)

Eilers, L. H., Nelson, E. B., & Moran, L. K. (1983). High-Temperature Cement Compositions - Pectolite, Scawtite, Truscottite, or Xonotlite : Which Do You Want? *Journal of Petroleum Technology*, 35(07), 1373-1377. <https://doi.org/10.2118/9286-PA>

Ekström, T. (2003). The leaching process and its effects. Lund University.

Engelsen, C. J., van der Sloot, H. A., Wibetoe, G., Justnes, H., Lund, W., & Stoltenberg-Hansson, E. (2010). Leaching characterisation and geochemical modelling of minor and trace elements

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

released from recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Research*, 40(12), 1639-1649. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.08.001>

European Cement Research Academy. (2015). *Future Grinding Technology* (Technical Report 127/2015; p. 67).

European Commission, DG Environment. (2013). *Sectoral Resource Maps*. Prepared in response to an Information Hub request. European Commission, DG Environment. [https://ec.europa.eu/environment/enveco/resource\\_efficiency/pdf/report\\_Resource\\_Sectoral\\_Maps.pdf](https://ec.europa.eu/environment/enveco/resource_efficiency/pdf/report_Resource_Sectoral_Maps.pdf)

Commission Decision of 18 December 2014 amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC, L 370/44 43 (2014). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0955>

Eurostat. (2018). *Traitements des déchets en europe*. [https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV\\_WASTRT\\_\\_custom\\_1144149/default/line?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV_WASTRT__custom_1144149/default/line?lang=en)

Eusden, J. D., Eighmy, T. T., Hockert, K., Holland, E., & Marsella, K. (1999). Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry*, 14(8), 1073-1091. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00005-0)

## [F]

Fabien, A., Sebaibi, N., & Boutouil, M. (2019). Effect of several parameters on non-autoclaved aerated concrete : Use of recycling waste perlite. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 1-18. <https://doi.org/10.1080/19648189.2019.1647465>

Fantou, A (2023). *Etude multi-physique et multi-échelle de la réaction d'hydratation du sulfate de calcium hémihydraté*. INSA de Lyon

Fatré, N. (2013). *Béton cellulaire autoclavé dans la construction*. 19.

FEDEREC. (2017). *Evaluation environnementale du Recyclage en France* (p. 175). ADEME. <https://federec.com/FEDEREC/documents/EvaluationenvironnementaleduRecyclageenFranceMai2017123.pdf>

Ferraris, M., Salvo, M., Ventrella, A., Buzzi, L., & Veglia, M. (2009). Use of vitrified MSWI bottom ashes for concrete production. *Waste Management*, 29(3), 1041-1047. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.07.014>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Vlarema—Order of the Government of Flanders adopting the Flemish regulation on the sustainable management of material cycles and waste, (2012). <https://navigator.emis.vito.be/light?wold=43991&woLang=en&woVersion=2023-08-14>

François, D., & Pierson, K. (2009). Environmental assessment of a road site built with MSWI residue. *Science of The Total Environment*, 407(23), 5949-5960. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.007>

Franus, W., Panek, R., & Wdowin, M. (2015). SEM Investigation of Microstructures in Hydration Products of Portland Cement. In E. K. Polychroniadis, A. Y. Oral, & M. Ozer (Éds.), *2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress* (Vol. 164, p. 105-112). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16919-4\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16919-4_14)

Füller, W. (1905). Chapter x proportioning concrete by william b. Fuller\*. In *A treatise on concrete, plain and reinforced : Materials, construction, and design of concrete and reinforced concrete.* (p. 175-203). Thomas Telford Publishing. <https://doi.org/10.1680/atocparmcadocarc3e.50549.0010>

Fuller, W. B., & Thompson, S. E. (1907). *The Laws of Proportioning Concrete.* *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 59(2), 67-143. <https://doi.org/10.1061/TACEAT.0001979>

## [G]

Ganjan, E. (1990). *The relationship between porosity and thermal conductivity of concrete* [University of Leeds]. [https://etheses.whiterose.ac.uk/2044/1/uk\\_bl\\_ethos\\_421832.pdf](https://etheses.whiterose.ac.uk/2044/1/uk_bl_ethos_421832.pdf)

García-Lodeiro, I., Maltseva, O., Palomo, Á., & Fernández-Jiménez, A. (2012). HYBRID ALKALINE CEMENTS: PART I. FUNDAMENTALS. *Romanian Journal of Materials*, 42, 330-335.

Gartner, E. M., Young, J. F., Damidot, D. A., & Jawed, I. (2002). *Hydration of Portland cement.* In *Structure and Performance of Cements*, Second Edition. CRC Press.

Georgiades, A., Ftikos, Ch., & Marinos, J. (1991). Effect of micropore structure on autoclaved aerated concrete shrinkage. *Cement and Concrete Research*, 21(4), 655-662. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90116-Y](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90116-Y)

Giannaros, P. (2016). Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate. *Smart Mater. Struct.*, 13.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Giester, G., & Rieck, B. (1994). Effenbergerite, BaCu[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>], a new mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa : Description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 58(393), 663-670. <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.393.17>

Ginés, O., Chimenos, J. M., Vizcarro, A., Formosa, J., & Rosell, J. R. (2009). Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation : Environmental and mechanical considerations. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 643-650. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.141>

Gineys, N., Aouad, G., Sorrentino, F., & Damidot, D. (2011). Incorporation of trace elements in Portland cement clinker : Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. *Cement and Concrete Research*, 41(11), 1177-1184. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.006>

Global Alliance for Buildings and Construction, International Energy Agency, & United Nations Environment Program. (2019). 2019 Global Status Report for Buildings and Construction : Towards a zero-emission, efficient and resilient buildings and construction sector.

Global Cement and Concrete Association. (s. d.-a). About Cement & Concrete. GCCA - Global Cement and Concrete Association. Consulté 29 août 2022, à l'adresse <https://gccassociation.org/our-story-cement-and-concrete/>

Global Cement and Concrete Association. (s. d.-b). Key Facts. GCCA - Global Cement and Concrete Association. Consulté 29 août 2022, à l'adresse <https://gccassociation.org/key-facts/>

Godart, B., & Divet, L. (2009). Réaction sulfatique interne dans les structures en béton— Mécanisme, pathologie et prévention. *Vieillessement, pathologies et réhabilitation du bâtiment*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-c2254>

Gómez, X., Cuetos, M. J., García, A. I., & Morán, A. (2005). Evaluation of digestate stability from anaerobic process by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 426(1-2), 179-184. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.07.019>

Gonzalez, L. (2014). Gestion et Valorisation des Mâchefers d'Incinération de Déchets non Dangereux (MIDND) : Étude du comportement des polluants inorganiques traces au cours de la maturation et en fonction de la granulométrie. INSA de Lyon.

Gres-Roque, E. (2016). Chaux hydrauliques. 12.

Gupta, V. K., Ali, I., Saini, V. K., Van Gerven, T., Van der Bruggen, B., & Vandecasteele, C. (2005). Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(10), 3655-3664. <https://doi.org/10.1021/ie0500220>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Gwenzi, W., & Mupatsi, N. M. (2016). Evaluation of heavy metal leaching from coal ash-versus conventional concrete monoliths and debris. *Waste Management*, 49, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.029>

## [H]

Hammoud, O. (2019). Caractérisation, prétraitement et valorisation dans un béton prêt à l'emploi de Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND). INSA de Lyon.

Hashemi, S. S. G., Mahmud, H. B., Djobo, J. N. Y., Tan, C. G., Ang, B. C., & Ranjbar, N. (2018). Microstructural characterization and mechanical properties of bottom ash mortar. *Journal of Cleaner Production*, 170, 797-804. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.191>

Hjelmar, O., Holm, J., & Crillesen, K. (2007). Utilisation of MSWI bottom ash as sub-base in road construction : First results from a large-scale test site. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 471-480. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.059>

Hoff, G. C. (1972). Porosity-strength considerations for cellular concrete. *Cement and Concrete Research*, 2(1), 91-100. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90026-9)

Hou, D., Zhang, W., Sun, M., Wang, P., Wang, M., Zhang, J., & Li, Z. (2020). Modified Lucas-Washburn function of capillary transport in the calcium silicate hydrate gel pore : A coarse-grained molecular dynamics study. *Cement and Concrete Research*, 136, 106166. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106166>

Hu, J., Ge, Z., & Wang, K. (2014). Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials*, 50, 657-663. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>

Hu, W., Neufeld, R. D., Vallejo, L. E., Kelly, C., & Latona, M. (1997). Strength Properties of Autoclaved Cellular Concrete with High Volume Fly Ash. *Journal of Energy Engineering*, 123(2), 44-54. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9402\(1997\)123:2\(44\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9402(1997)123:2(44))

Hu, Y., & Rem, P. (2009). Aluminium alloys in municipal solid waste incineration bottom ash. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 27(3), 251-257. <https://doi.org/10.1177/0734242X08095564>

Huber, F., Blasenbauer, D., Aschenbrenner, P., & Fellner, J. (2019). Chemical composition and leachability of differently sized material fractions of municipal solid waste incineration bottom ash. *Waste Management*, 95, 593-603. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.047>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Huber, F., Blasenbauer, D., Aschenbrenner, P., & Fellner, J. (2020). Complete determination of the material composition of municipal solid waste incineration bottom ash. *Waste Management*, 102, 677-685. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.036>

Hudson, B. D. (1994). Soil organic matter and available water capacity. *Journal of Soil and Water Conservation*, 49(2), 189-194.

Hussin, M. W., Muthusamy, K., & Zakaria, F. (2010). Effect of Mixing Constituent toward Engineering Properties of POFA Cement-Based Aerated Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22(4), 287-295. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2010\)22:4\(287\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2010)22:4(287))

Huynh, T.-P., & Ngo, S.-H. (2022). Waste incineration bottom ash as a fine aggregate in mortar : An assessment of engineering properties, durability, and microstructure. *Journal of Building Engineering*, 52, 104446. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104446>

## [I]

IEA. (2022). Cement. IEA. <https://www.iea.org/reports/cement>

Inkaew, K., Saffarzadeh, A., & Shimaoka, T. (2016). Modeling the formation of the quench product in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. *Waste Management*, 52, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.019>

INRS. (1997). Fiche ICSC 0408—Hydroxyde de calcium. [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=fr&p\\_card\\_id=0408](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fr&p_card_id=0408)

Institut National de l'Economie Circulaire. (2020). La valorisation des mâchefers. Une technique d'économie circulaire inscrite dans les territoires (p. 88). <https://institut-economie-circulaire.fr/wp-content/uploads/2020/03/etude-inec-la-valorisation-des-machefers.pdf>

## [J]

Jiang, J., Zheng, L., Roderick Jones, M., Lu, Z., & Li, J. (2022). Estimating thermal conductivity of lightweight nanoporous cement pastes using a hybrid fractal model. *Construction and Building Materials*, 327, 126941. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126941>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Juenger, M., Provis, J. L., Elsen, J., Matthes, W., Hooton, R. D., Duchesne, J., Courard, L., He, H., Michel, F., Snellings, R., & Belie, N. D. (2012). Supplementary Cementitious Materials for Concrete : Characterization Needs. *MRS Proceedings*, 1488, imrc12-1488-7b-026. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1536>

Jurič, B., Hanžič, L., Ilić, R., & Samec, N. (2006). Utilization of municipal solid waste bottom ash and recycled aggregate in concrete. *Waste Management*, 26(12), 1436-1442. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.10.016>

## [K]

Kaibouchi, S. (2004). Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères : Contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Karakurt, C., Kurama, H., & Topçu, İ. B. (2010). Utilization of natural zeolite in aerated concrete production. *Cement and Concrete Composites*, 32(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.002>

Keber, S., Schirmer, T., Elwert, T., & Goldmann, D. (2020). Characterization of Fine Fractions from the Processing of Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ashes for the Potential Recovery of Valuable Metals. *Minerals*, 10(10), 838. <https://doi.org/10.3390/min10100838>

Kim, K.-H., Jeon, S.-E., Kim, J.-K., & Yang, S. (2003). An experimental study on thermal conductivity of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(3), 363-371. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00965-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00965-1)

Kim, Y.-Y., Lee, K.-M., Bang, J.-W., & Kwon, S.-J. (2014). Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2014/273460>

Kreft, O., Hausmann, J., Hubálková, J., Aneziris, C. G., Straube, B., & Schoch, T. (2011). Pore size distribution effects on the thermal conductivity of light weight autoclaved aerated concrete. *Cement, Wapno, Beton*, 49-52.

Kumar, R., & Bhattacharjee, B. (2003). Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(1), 155-164. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00942-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00942-0)

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Kunchariyakun, K., Asavapisit, S., & Sombatsompop, K. (2015). Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 55, 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.021>

Kuo, Y.-M., Lin, T.-C., Tsai, P.-J., Lee, W.-J., & Lin, H.-Y. (2003). Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during vitrification of incinerator ash in a coke bed furnace. *Chemosphere*, 51(4), 313-319. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00852-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00852-4)

Kurama, H., Topcu, B., & Karakurt, C. (2009). Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 7. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.044>

## [L]

Lam, C. H. K., Ip, A. W. M., Barford, J. P., & McKay, G. (2010). Use of Incineration MSW Ash : A Review. *Sustainability*, 2(7), 1943-1968. <https://doi.org/10.3390/su2071943>

Leisinger, S. M., Bhatnagar, A., Lothenbach, B., & Johnson, C. A. (2014). Solubility of chromate in a hydrated OPC. *Applied Geochemistry*, 48, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.008>

Leisinger, S. M., Lothenbach, B., Saout, G. L., Kägi, R., Wehrli, B., & Johnson, C. A. (2010). Solid Solutions between CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub>-Ettringite Ca<sub>6</sub>(Al(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>[(CrO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>]<sub>3</sub>\*26 H<sub>2</sub>O. *Environmental Science & Technology*, 44(23), 8983-8988. <https://doi.org/10.1021/es100554v>

Les bétons spéciaux. (2005). 64.

Li, X., Liu, Z., Lv, Y., Cai, L., Jiang, D., Jiang, W., & Jian, S. (2018). Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*, 178, 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.147>

Li, X.-G., Lv, Y., Ma, B.-G., Chen, Q.-B., Yin, X.-B., & Jian, S.-W. (2012). Utilization of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement. *Journal of Cleaner Production*, 32, 96-100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.038>

Liu, C., Liu, Z., & Zhang, Y. (2020). A multi-scale framework for modelling effective gas diffusivity in dry cement paste : Combined effects of surface, Knudsen and molecular diffusion. *Cement and Concrete Research*, 131, 106035. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106035>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Liu, X., Asai, A., Sato, T., Opiso, E., Otake, T., & Yoneda, T. (2013). Mineral Synthesis in Si–Al–Ca Systems and Their Iodide Sorption Capacity under Alkaline Conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(3), 1442. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1442-3>
- Liu, X., & Millero, F. J. (1999). The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), 3487-3497. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00270-7)
- Liu, Y., Mo, Z., Su, Y., & Chen, Y. (2022). State-of-the-art controlled low-strength materials using incineration industrial by-products as cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 345, 128391. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128391>
- Lo, T. Y., & Cui, H. Z. (2004). Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete. *Materials Letters*, 58(6), 916-919. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.036>
- Loginova, E., Volkov, D. S., van de Wouw, P. M. F., Florea, M. V. A., & Brouwers, H. J. H. (2019). Detailed characterization of particle size fractions of municipal solid waste incineration bottom ash. *Journal of Cleaner Production*, 207, 866-874. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.022>
- Lu, Y., Tian, A., Zhang, J., Tang, Y., Shi, P., Tang, Q., & Huang, Y. (2020). Physical and Chemical Properties, Pretreatment, and Recycling of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash and Bottom Ash for Highway Engineering : A Literature Review. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 1-17. <https://doi.org/10.1155/2020/8886134>
- Luquot, L., Rodriguez, O., & Gouze, P. (2014). Experimental Characterization of Porosity Structure and Transport Property Changes in Limestone Undergoing Different Dissolution Regimes. *Transport in Porous Media*, 101(3), 507-532. <https://doi.org/10.1007/s11242-013-0257-4>
- Lynn, C. J., Dhir OBE, R. K., & Ghataora, G. S. (2016). Municipal incinerated bottom ash characteristics and potential for use as aggregate in concrete. *Construction and Building Materials*, 127, 504-517. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.132>
- M. F. Kaplan. (1959). Flexural and Compressive Strength of Concrete as Affected by the Properties of Coarse Aggregates. *ACI Journal Proceedings*, 55(5). <https://doi.org/10.14359/11415>

## [M]

Ma, B., Cai, L., Li, X., & Jian, S. (2016). Utilization of iron tailings as substitute in autoclaved aerated concrete : Physico-mechanical and microstructure of hydration products. *Journal of Cleaner Production*, 127, 162-171. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.172>

Mainguy, M., Tognazzi, C., Torrenti, J.-M., & Adenot, F. (2000). Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 30(1), 83-90. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00208-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00208-2)

Maldonado-Alameda, À., Giro-Paloma, J., Alfocea-Roig, A., Formosa, J., & Chimenos, J. M. (2020). Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash as Sole Precursor in the Alkali-Activated Binder Formulation. *Applied Sciences*, 10(12), 4129. <https://doi.org/10.3390/app10124129>

Margallo, M., Aldaco, R., & Irabien, Á. (2014). Environmental management of bottom ash from municipal solid waste incineration based on a life cycle assessment approach. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(7), 1319-1328. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0761-4>

Meima, J. A., & Comans, R. N. J. (1997). Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environmental Science & Technology*, 31(5), 1269-1276. <https://doi.org/10.1021/es9603158>

Meima, J. A., & Comans, R. N. J. (1998). Reducing Sb-leaching from municipal solid waste incinerator bottom ash by addition of sorbent minerals. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1), 299-304. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00044-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00044-7)

Meima, J. A., & Comans, R. N. J. (1999). The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Applied Geochemistry*.

Miller, S. A., Horvath, A., & Monteiro, P. J. M. (2018). Impacts of booming concrete production on water resources worldwide. *Nature Sustainability*, 1(1), 69-76. <https://doi.org/10.1038/s41893-017-0009-5>

Ministère de la Transition Ecologique. (2021). Rapport sur l'Etat de l'Environnement Focus—Ressources naturelles (p. 241). Ministère de la Transition Ecologique.

RE 2020 "Exigences et Méthode », RE2020 (2023). <https://rt-re-batiment.developpement-durable.gouv.fr/textes-exigences-et-methode-a703.html>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Mohaine, S. (2018). Etude des propriétés thermiques et mécaniques des bétons isolants structurels incorporant des cénoosphères [Génie Civil]. Université Bretagne Loire - Centrale Nantes.

Mollah, M. Y. A., Adams, W. J., Schennach, R., & Cocke, D. L. (2000). A review of cement–superplasticizer interactions and their models. *Advances in Cement Research*, 12(4), 153-161. <https://doi.org/10.1680/adcr.2000.12.4.153>

Moulin, I., Stone, W. E. E., Sanz, J., Bottero, J.-Y., Mosnier, F., & Haehnel, C. (1999). Lead and Zinc Retention during Hydration of Tri-Calcium Silicate : A Study by Sorption Isotherms and <sup>29</sup>Si Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Langmuir*, 15(8), 2829-2835. <https://doi.org/10.1021/la981062u>

Muchová, L. (2004). Wet physical separation of MSWI bottom ash [s.n.] ; Universiteit van Amsterdam [Host]. <http://dare.uva.nl/document/75288>

Müllauer, W., Beddoe, R. E., & Heinz, D. (2015). Leaching behaviour of major and trace elements from concrete : Effect of fly ash and GGBS. *Cement and Concrete Composites*, 58, 129-139. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.002>

Müller, U., & Rübner, K. (2006). The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component. *Cement and Concrete Research*, 36(8), 1434-1443. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.023>

Murat, M., & Sorrentino, F. (1996). Effect of large addition of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and cement. *Cement and Concrete Research*, 26(3), 377-385. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85025-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85025-3)

[N]

Narayanan, N., & Ramamurthy, K. (2000a). Microstructural investigations on aerated concrete. *Cement and Concrete Research*, 8.

Narayanan, N., & Ramamurthy, K. (2000b). Structure and properties of aerated concrete : A review. *Cement and Concrete Composites*, 22(5), 321-329. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00016-0)

Neville, A. M. (1996). *Properties of Concrete* (4th ed.).

Newman, J. (1993). Properties of structural lightweight aggregate concrete. In *Structural Lightweight Aggregate Concrete* (Clarke JL, p. 19-44). Chapman & Hall.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Nguyen, L. H. (2013). Béton de structure à propriétés d'isolation thermique améliorées : Approche expérimentale et modélisation numérique [These de doctorat, Cergy-Pontoise]. <https://www.theses.fr/2013CERG0642>

Nithiya, A., Saffarzadeh, A., & Shimaoka, T. (2018). Hydrogen gas generation from metal aluminum-water interaction in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. *Waste Management*, 73, 342-350. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.030>

## [O]

Observatoire de la qualité de l'air intérieur. (2007). Etat de la qualité de l'air dans les logements français (DDD/SB-2006-57; p. 183). Observatoire de la qualité de l'air intérieure.

Ochs, M., Lothenbach, B., & Giffaut, E. (2002). Uptake of oxo-anions by cements through solid-solution formation : Experimental evidence and modelling. *Radiochimica Acta*, 90(9-11), 639-646. [https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11\\_2002.639](https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.639)

Olszak-Humienik, M., & Jablonski, M. (2015). Thermal behavior of natural dolomite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(3), 2239-2248. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4301-6>

Otero, M., Calvo, L. F., Estrada, B., García, A. I., & Morán, A. (2002). Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants. *Thermochimica Acta*, 389(1-2), 121-132. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00856-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00856-5)

Overmann, S., Lin, X., & Vollpracht, A. (2021). Investigations on the leaching behavior of fresh concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 272, 121390. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121390>

# [P]

Pacheco-Torgal, F., & Jalali, S. (2012). Earth construction : Lessons from the past for future eco-efficient construction. *Construction and Building Materials*, 29, 512-519. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.054>

Pal, S. C., Mukherjee, A., & Pathak, S. R. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(9), 1481-1486. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00062-0)

Papageorgiou, A., Tzouvalas, G., & Tsimas, S. (2005). Use of inorganic setting retarders in cement industry. *Cement and Concrete Composites*, 27(2), 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.005>

Pauchet, W. (2010). Bétons courants. *Enveloppe du bâtiment*, 14.

Pauchet, W. (2020). Les adjuvants des bétons. 16.

Pauchet, W. (2019). Les ciments. *Construction et travaux publics, Technique du bâtiment l'enveloppe du bâtiment*, 31.

Pepin, G., Bartet, B., & Nomine, M. (2001). Caractéristiques et détermination de la matière organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM). pp 146-151.

Pera, J., Coutaz, L., Ambroise, J., & Chababbet, M. (1997). Use of incinerator bottom ash in concrete. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 1-5. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00193-7)

Piantone, P., Bodéan, F., & Chatelet-Snidaro, L. (2004). Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash : Implications for the modelling and trapping of heavy metals. *Applied Geochemistry*, 19(12), 1891-1904. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.05.006>

Pineau, J.-L., Febvay-Choffel, L., & Arnold, M. (1998). Application à l'étude de la lixiviation. *Déchets, sciences et techniques*, 13. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.917>

Pinilla Melo, J., Sepulcre Aguilar, A., & Hernández Olivares, F. (2014). Rheological properties of aerated cement pastes with fly ash, metakaolin and sepiolite additions. *Construction and Building Materials*, 65, 566-573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.034>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Plank, J., Sakai, E., Miao, C. W., Yu, C., & Hong, J. X. (2015). Chemical admixtures—Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. *Cement and Concrete Research*, 78, 81-99. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.016>

Prud'homme, E. (2019). *Cours Matériaux Minéraux*.

## [Q]

Qiao, X. C., Ng, B. R., Tyrer, M., Poon, C. S., & Cheeseman, C. R. (2008). Production of lightweight concrete using incinerator bottom ash. *Construction and Building Materials*, 22(4), 473-480. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.11.013>

Qu, X., & Zhao, X. (2017). Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 135, 505-516. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.208>

Quevauviller, Ph., van der Sloot, H. A., Ure, A., Muntau, H., Gomez, A., & Rauret, G. (1996). Conclusions of the workshop : Harmonization of leaching/extraction tests for environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 178(1-3), 133-139. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04805-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04805-7)

## [R]

Rahman, R., Fazlizan, A., Asim, N., & Thongtha, A. (2021). A Review on the Utilization of Waste Material for Autoclaved Aerated Concrete Production†. *Journal of Renewable Materials*, 9(1), 61-72. <https://doi.org/10.32604/jrm.2021.013296>

Ramamurthy, K., Kunhanandan Nambiar, E. K., & Indu Siva Ranjani, G. (2009). A classification of studies on properties of foam concrete. *Cement and Concrete Composites*, 31(6), 388-396. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.006>

Real, S., Gomes, M. G., Moret Rodrigues, A., & Bogas, J. A. (2016). Contribution of structural lightweight aggregate concrete to the reduction of thermal bridging effect in buildings. *Construction and Building Materials*, 121, 460-470. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.018>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RECORD. (2015). Qualité et devenir des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux. Etat des lieux et perspectives (13-0241/1A; p. 134). RECORD.

Rendek, E. (2006). Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico-chimiques des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2006a). Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 128(1), 73-79. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.033>

Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2006b). Influence of organic matter on municipal solid waste incinerator bottom ash carbonation. *Chemosphere*, 64(7), 1212-1218. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.053>

Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2007a). Assessment of MSWI bottom ash organic carbon behavior: A biophysicochemical approach. *Chemosphere*, 67(8), 1582-1587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.054>

Rendek, E., Ducom, G., & Germain, P. (2007b). Influence of waste input and combustion technology on MSWI bottom ash quality. *Waste Management*, 27(10), 1403-1407. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.016>

RILEM. (1972). Classification fonctionnelle des bétons légers.

Rose, J., Moulin, I., Masion, A., Bertsch, P. M., Wiesner, M. R., Bottero, J.-Y., Mosnier, F., & Haehnel, C. (2001). X-ray Absorption Spectroscopy Study of Immobilization Processes for Heavy Metals in Calcium Silicate Hydrates. 2. Zinc. *Langmuir*, 17(12), 3658-3665. <https://doi.org/10.1021/la001302h>

Rossi, P., Gavois, L., & Raoul, G. (2008). Utilisation des sous-produits industriels—Schistes houillers. *La construction responsable*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-c5371>

Rossi, P., Gavois, L., & Raoul, G. (2010). Utilisation des sous-produits industriels – Les cendres volantes—Des possibilités d'emploi très diversifiées. 41.

Rossi, P., Gavois, L., & Raoul, G. (2014). Laitiers de haut-fourneau—Recommandations techniques et environnementales. *La construction responsable*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-c5380>

Rossi, P., Gavois, L., & Raoul, G. (2016). Mâchefers d'incinération de déchets non dangereux—Chantier d'autoroute. 61.

Rossi, P., Raoul, G., & Gavois, L. (2013). Utilisation des sous-produits industriels—Les produits de démolition. *La construction responsable*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-c5378>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Rübner, K., Haamkens, F., & Linde, O. (2008). Use of municipal solid waste incinerator bottom ash as aggregate in concrete. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 41(4), 459-464. <https://doi.org/10.1144/1470-9236/07-036>

[S]

Saffarzadeh, A., Arumugam, N., & Shimaoka, T. (2016). Aluminum and aluminum alloys in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash : A potential source for the production of hydrogen gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(2), 820-831. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.059>

Saffarzadeh, A., Shimaoka, T., Wei, Y., Gardner, K. H., & Musselman, C. N. (2011). Impacts of natural weathering on the transformation/neoformation processes in landfilled MSWI bottom ash : A geoenvironmental perspective. *Waste Management*, 31(12), 2440-2454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.017>

Şahin, R., Demirboğa, R., Uysal, H., & Gül, R. (2003). The effects of different cement dosages, slumps and pumice aggregate ratios on the compressive strength and densities of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(8), 1245-1249. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00048-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00048-6)

Saikia, N., Cornelis, G., Mertens, G., Elsen, J., Van Balen, K., Van Gerven, T., & Vandecasteele, C. (2008). Assessment of Pb-slag, MSWI bottom ash and boiler and fly ash for using as a fine aggregate in cement mortar. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1), 766-777. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.093>

Saikia, N., Mertens, G., Van Balen, K., Elsen, J., Van Gerven, T., & Vandecasteele, C. (2015). Pre-treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash for utilisation in cement mortar. *Construction and Building Materials*, 96, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.185>

Sakiyama, & Mitsuda, T. (1977). Hydrothermal reaction between C-S-H and kaolinite for the formation of tobermorte at 180°C. *Cement and Concrete Research*, 681-686.

Santos, R. M., Mertens, G., Salman, M., Cizer, Ö., & Van Gerven, T. (2013). Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching. *Journal of Environmental Management*, 128, 807-821. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.033>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Schlupp, F., Page, J., Djelal, C., & Libessart, L. (2023). Use of biomass bottom ash as granular substitute in mortar. *Journal of Building Engineering*, 106927. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106927>

Schober. (2005). The most important aspects of microstructure influencing strength of AAC. 1, 145-153.

Schober, G. (2011). Porosity in autoclaved aerated concrete (AA) : A review on pore structure, types of porosity, measurement methods and effects of porosity on properties. 5.

Sengul, O., Azizi, S., Karaosmanoglu, F., & Tasdemir, M. A. (2011). Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete. *Energy and Buildings*, 43(2-3), 671-676. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.11.008>

Sergiesco, V. (s. d.). Conductivité ou conductibilité. *Encyclopædia Universalis*. Consulté 22 août 2022, à l'adresse <http://www.universalis.edu.com/encyclopedie/conductivite-conductibilite/>

SETRA. (2012). Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière—Les MIDND (p. 50). Sétra.

Shabbar, R., Nedwell, P., & Wu, Z. (2017). Mechanical properties of lightweight aerated concrete with different aluminium powder content. *MATEC Web of Conferences*, 120, 02010. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201712002010>

Shi, Y., Li, Y., Tang, Y., Yuan, X., Wang, Q., Hong, J., & Zuo, J. (2019). Life cycle assessment of autoclaved aerated fly ash and concrete block production : A case study in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(25), 25432-25444. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05708-8>

Shim, Y.-S., Kim, Y.-K., Kong, S.-H., Rhee, S.-W., & Lee, W.-K. (2003). The adsorption characteristics of heavy metals by various particle sizes of MSWI bottom ash. *Waste Management*, 23(9), 851-857. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00163-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00163-0)

Silva, R. V., de Brito, J., Lynn, C. J., & Dhir, R. K. (2019). Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration : A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 140, 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.09.011>

Silvestre, P. (2001). Le mâchefer d'usine d'incinération des ordures ménagères (UIOM), son utilisation en BTP. 97, 38-45.

Singh, A., Zhou, Y., Gupta, V., & Sharma, R. (2022). Sustainable use of different size fractions of municipal solid waste incinerator bottom ash and recycled fine aggregates in cement

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

mortar. *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01434. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01434>

Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)

Soil Quality Decree, NL EN 200611115 (2007).

Sonak, S., Pangam, P., Sonak, M., & Mayekar, D. (2006). Impact of sand mining on local ecology. In *Multiple dimensions of global environmental change* (The Energy and Resources Institute).

Song, Y., Li, B., Yang, E.-H., Liu, Y., & Ding, T. (2015). Feasibility study on utilization of municipal solid waste incineration bottom ash as aerating agent for the production of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Composites*, 56, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.006>

Speiser, C., Baumann, T., & Niessner, R. (2000). Morphological and Chemical Characterization of Calcium-Hydrate Phases Formed in Alteration Processes of Deposited Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environmental Science & Technology*, 34(23), 5030-5037. <https://doi.org/10.1021/es990739c>

Speiser, C., Baumann, T., & Niessner, R. (2001). Characterization of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash by scanning electron microscopy and quantitative energy dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(6), 752-759. <https://doi.org/10.1007/s002160000659>

Sun, Y., Gao, P., Geng, F., Li, H., Zhang, L., & Liu, H. (2017). Thermal conductivity and mechanical properties of porous concrete materials. *Materials Letters*, 209, 349-352. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.046>

Šyc, M., Krausová, A., Kameníková, P., Šomplák, R., Pavlas, M., Zach, B., Pohořelý, M., Svoboda, K., & Punčochář, M. (2018). Material analysis of Bottom ash from waste-to-energy plants. *Waste Management*, 73, 360-366. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.045>

[T]

Tada, S. (1986). Material design of aerated concrete—An optimum performance design. *Materials and Structures*, 19(1), 21-26. <https://doi.org/10.1007/BF02472306>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Talbot, A. N., & Richart, F. (1923). The strength of concrete, its relation to the cement aggregates and water,. 137.

Tang, P., Florea, M. V. A., Spiesz, P., & Brouwers, H. J. H. (2014). The Application of Treated Bottom Ash in Mortar as Cement Replacement. 1077-1082.

Tang, P., Florea, M. V. A., Spiesz, P., & Brouwers, H. J. H. (2015). Characteristics and application potential of municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ashes from two waste-to-energy plants. *Construction and Building Materials*, 83, 77-94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.033>

Tang, P., Florea, M. V. A., Spiesz, P., & Brouwers, H. J. H. (2016). Application of thermally activated municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash fines as binder substitute. *Cement and Concrete Composites*, 70, 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.015>

Tang, P., Yu, Q. L., Yu, R., & Brouwers, H. J. H. (2013). The application of MSWI bottom ash fines in high performance concrete. 435-438.

Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd ed). T. Telford.

Thongtha, A., Maneewan, S., Punlek, C., & Ungkoon, Y. (2014). Investigation of the compressive strength, time lags and decrement factors of AAC-lightweight concrete containing sugar sediment waste. *Energy and Buildings*, 84, 516-525. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.08.026>

Trussell, S., & Spence, R. D. (1994). A review of solidification/ stabilization interference. *Waste Management*, 14(6), 507-519. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0956-053X(94)90134-1)

## [U]

Umba Nzuzi, N. (2013). Valorisation des déchets d'usage de la compagnie sucrière de Kwilu Ngongo. Contribution à l'étude des caractéristiques physiques et mécaniques des bétons renforcés de fibres métalliques. Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.

Uysal, H., Demirboğa, R., Şahin, R., & Gül, R. (2004). The effects of different cement dosages, slumps, and pumice aggregate ratios on the thermal conductivity and density of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(5), 845-848. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.09.018>

## [V]

van der Sloot, H. A. (2002). Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. *Waste Management*, 22(2), 181-186. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00067-8)

Vercasson, J. (2011). La valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en technique routière (p. 56). Université Lyon 1 - Claude Bernard. [https://zmail.insa-lyon.fr/service/home/~/?auth=co&loc=fr\\_FR&id=60124&part=2](https://zmail.insa-lyon.fr/service/home/~/?auth=co&loc=fr_FR&id=60124&part=2)

Vollpracht, A., & Brameshuber, W. (2016). Binding and leaching of trace elements in Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 79, 76-92. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.08.002>

## [W]

Wang, Y.-S., & Dai, J.-G. (2017). X-ray computed tomography for pore-related characterization and simulation of cement mortar matrix. *NDT & E International*, 86, 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2016.11.005>

Wang, Z., Song, Y., & Li, B. (2016). An Attempt to Reduce Materials Cost of Autoclaved Aerated Concrete Production. *The Open Civil Engineering Journal*, 10(1), 323-333. <https://doi.org/10.2174/1874149501610010323>

Weeks, C., Hand, R. J., & Sharp, J. H. (2008). Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 30(10), 970-978. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.07.005>

Wei, Y., Shimaoka, T., Saffarzadeh, A., & Takahashi, F. (2011). Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phases. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 534-543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.070>

Wong, J. M., Glasser, F. P., & Imbabi, M. S. (2007). Evaluation of thermal conductivity in air permeable concrete for dynamic breathing wall construction. *Cement and Concrete Composites*, 29(9), 647-655. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.008>

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Wongkeo, W., Thongsanitgarn, P., Pimraksa, K., & Chaipanich, A. (2012). Compressive strength, flexural strength and thermal conductivity of autoclaved concrete block made using bottom ash as cement replacement materials. *Materials & Design*, 35, 434-439. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.046>

## [X]

Xia, Y., He, P., Shao, L., & Zhang, H. (2017). Metal distribution characteristic of MSWI bottom ash in view of metal recovery. *Journal of Environmental Sciences*, 52, 178-189. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.016>

Xuan, D., Tang, P., & Poon, C. S. (2018). Limitations and quality upgrading techniques for utilization of MSW incineration bottom ash in engineering applications – A review. *Construction and Building Materials*, 190, 1091-1102. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.174>

## [Y]

Yan, Y., & Geng, G. (2023). Evolution of C-S-H morphology at early age : New insights from direct TEM observation. *Journal of Building Engineering*, 73, 106764. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106764>

Yang, E. H., Liu, Y. Q., & Chen, Z. T. (2015). Environmental Sustainability through Recycling Incineration Bottom Ash for the Production of Autoclaved Aerated Concrete. *Key Engineering Materials*, 650, 51-70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.650.51>

Yang, Y., Xue, J., & Huang, Q. (2014). Studies on the solidification mechanisms of Ni and Cd in cement clinker during cement kiln co-processing of hazardous wastes. *Construction and Building Materials*, 57, 138-143. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.081>

Yao, J., Li, W.-B., Kong, Q.-N., Wu, Y.-Y., He, R., & Shen, D.-S. (2010). Content, mobility and transfer behavior of heavy metals in MSWI bottom ash in Zhejiang province, China. *Fuel*, 89(3), 616-622. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.016>

Yuan, Z., Cai, G., Gao, L., Wu, M., Kong, L., Bai, J., Bai, Z., Li, H., & Li, W. (2023). The physical encapsulation and chemical fixation of Zn during thermal treatment process of municipal solid

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

waste incineration (MSWI) fly ash. *Waste Management*, 166, 203-210. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.007>

### [Z]

Zhang, T., & Zhao, Z. (2014). Optimal Use of MSWI Bottom Ash in Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 8(2), 173-182. <https://doi.org/10.1007/s40069-014-0073-4>

Zhang, Y., Wang, L., Chen, L., Ma, B., Zhang, Y., Ni, W., & Tsang, D. C. W. (2021). Treatment of municipal solid waste incineration fly ash : State-of-the-art technologies and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125132>

Zhu, W., Teoh, P. J., Liu, Y., Chen, Z., & Yang, E.-H. (2019). Strategic utilization of municipal solid waste incineration bottom ash for the synthesis of lightweight aerated alkali-activated materials. *Journal of Cleaner Production*, 235, 603-612. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.286>

Zomerén, A., & Comans, R. (2004). Contribution of Natural Organic Matter to Copper Leaching from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environmental science & technology*, 38, 3927-3932. <https://doi.org/10.1021/es035266v>

Annexe 1- 1 : Potentiel d'oxydo-réduction des éléments réducteurs présents dans les MIDND

Eléments	Potentiel d'oxydo-réduction (E <sup>0</sup> en V)
Li	- 3,02
Ba	- 2,90
Na	- 2,71
Mg	- 2,37
Al	- 1,67
Ti	- 1,63
Zn	- 0,76
Cr	- 0,74
Fe	- 0,44
Cd	- 0,40
As	- 0,3
Ni	- 0,25
Pb	- 0,13
Sn	-0,13

Paramètres	Concentrations évaluées à l'aide d'un essai de lixiviation EN 12457-2	
	Seuils à respecter pour une valorisation de type 1 (mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup> )	Seuils à respecter pour une valorisation de type 2 (mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup> )
As	0,6	0,6
Ba	56	28
Cd	0,05	0,05
Cr (tot)	2	1
Cu	50	50
Hg	0,01	0,01
Mo	5,6	2,8
Ni	0,5	0,5
Pb	1,6	1
Sb	0,7	0,6
Se	0,1	0,1
Zn	50	50
Fluorure	60	30
Chlorure	10 000	5 000
Sulfate	10 000	5 000
Fraction soluble	20 000	10 000
	Valeurs limites à respecter en contenu total	
COT (carbone organique total)	30 g.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup>	
BTEX (Benzène, toluène, éthylbenzène et xylène)	6 mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup>	
PCB (Polychlorobiphényles 7 congénères)	1 mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup>	
Hydrocarbures (C10 à C40)	500 mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup>	
HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques)	50 mg.kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup>	
Dioxines et furannes	10 ng I-TEQ <sub>OMS2005</sub> .kg <sub>MS</sub> <sup>-1</sup>	

## ANNEXES

Annexe 2- 1 : Concentrations élémentaires dans les MIDND belges traités. Données fournies par VITO et obtenues à l'aide d'un XRF

Éléments		Concentrations
<b>Majeurs</b> (% massique)	Si	23,5
	Ca	11,3
	Fe	6
	Al	4,92
	Na	2,84
	Mg	1,53
	K	0,84
	P	0,77
	Ti	0,69
<b>Mineurs</b> (mg.kg. <sup>-1</sup> )	S	7500
	Zn	3500
	Cr	3120
	Cl	2580
	Cu	1990
	Ba	1370
	Mn	1070
	Pb	1030
	Ni	952
	Sr	449
	Zr	232
	Sn	208
	Mo	183
	Sb	139
	Co	90
	V	64,1
	Rb	26,6
	Nb	13,8
	Y	13,2
	Tl	11,8
	Br	9,7
Hg	5,8	
As	<5	
Cd	<5	
Se	<5	

## ANNEXES

Annexe 2- 2 : Concentrations élémentaires dans les MIDND tchèques traités. Données fournies par l'ICPF et obtenues à l'aide d'un XRF

<b>Concentration (g.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>LE</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ca</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Pb</b>	<b>Cr</b>
Fraction 0,5 – 1 mm avant traitement	553,8	61,4	2,3	3,2	153,1	123,8	52,4	0,5	0,4
Fraction légère 0,5 – 1 mm	569,0	32,1	1,2	3,2	168,6	108,3	60,5	0,3	0,3
Fraction mixte 0,5 – 1 mm	575,7	47,4	1,3	2,6	140,6	153,8	40,6	0,4	0,5
Fraction dense 0,5 – 1 mm	341,8	356,9	15,7	6,0	76,0	130,4	33,3	3,3	1,1

Eléments	LD ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Be 0 - 2	Be 0,5 - 2	Be 0,25 - 0,5	Be 0,1 - 0,25	Be 0 - 0,1
As	0,5	11,7 $\pm$ 1,8	12 $\pm$ 1,8	11,4 $\pm$ 1,7	12,3 $\pm$ 1,8	15,4 $\pm$ 2,3
Ba	5,5	1216 $\pm$ 61	1339 $\pm$ 67	1214 $\pm$ 61	1252 $\pm$ 63	1759 $\pm$ 88
Be	0,05	1,22 $\pm$ 0,24	1,2 $\pm$ 0,24	1,5 $\pm$ 0,3	1,09 $\pm$ 0,22	0,94 $\pm$ 0,19
Bi	0,045	6,08 $\pm$ 0,61	4,26 $\pm$ 0,43	2,83 $\pm$ 0,28	6,27 $\pm$ 0,63	7,29 $\pm$ 0,73
Cd	0,02	5,1 $\pm$ 1,02	2,5 $\pm$ 0,5	6,2 $\pm$ 1,23	9,9 $\pm$ 1,99	13 $\pm$ 2,6
Co	0,08	309 $\pm$ 15	314 $\pm$ 16	130 $\pm$ 6	113 $\pm$ 6	174 $\pm$ 9
Cr	0,5	120,2 $\pm$ 6,01	115,2 $\pm$ 5,76	222,1 $\pm$ 11,11	183,1 $\pm$ 9,15	266 $\pm$ 13,3
Cs	0,02	638 $\pm$ 32	757 $\pm$ 38	826 $\pm$ 41	680 $\pm$ 34	874 $\pm$ 44
Cu	2	1,34 $\pm$ 0,2	1,42 $\pm$ 0,21	0,93 $\pm$ 0,19	0,95 $\pm$ 0,19	1,08 $\pm$ 0,22
Ga	0,02	9242 $\pm$ 739	13892 $\pm$ 1111	5948 $\pm$ 476	3029 $\pm$ 242	3954 $\pm$ 316
Ge	0,04	2,36 $\pm$ 0,24	2,36 $\pm$ 0,24	2,02 $\pm$ 0,2	2,46 $\pm$ 0,25	2,93 $\pm$ 0,29
Hf	0,03	1,61 $\pm$ 0,08	1,54 $\pm$ 0,08	1,3 $\pm$ 0,06	1,43 $\pm$ 0,07	1,55 $\pm$ 0,08
In	0,03	0,89 $\pm$ 0,09	0,79 $\pm$ 0,08	0,77 $\pm$ 0,08	1,06 $\pm$ 0,11	1,24 $\pm$ 0,12
Mo	0,5	10,92 $\pm$ 0,55	11,41 $\pm$ 0,57	7,71 $\pm$ 0,77	7,7 $\pm$ 0,77	8,74 $\pm$ 0,87
Nb	0,015	3,68 $\pm$ 0,37	3,44 $\pm$ 0,34	3,18 $\pm$ 0,32	3,78 $\pm$ 0,38	4,86 $\pm$ 0,49
Ni	2	1,43 $\pm$ 0,14	1,36 $\pm$ 0,14	1,48 $\pm$ 0,15	1,44 $\pm$ 0,14	1,58 $\pm$ 0,16
Pb	0,45	5,04 $\pm$ 0,5	6,87 $\pm$ 0,69	4,86 $\pm$ 0,49	5,46 $\pm$ 0,55	7,87 $\pm$ 0,79
Rb	0,15	0,47 $\pm$ 0,09	0,46 $\pm$ 0,09	0,53 $\pm$ 0,11	0,51 $\pm$ 0,1	0,55 $\pm$ 0,11
Sb	0,06	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,05 $\pm$ 0,01	0,08 $\pm$ 0,02
Sc	0,6	150,6 $\pm$ 7,5	163,7 $\pm$ 8,2	75,3 $\pm$ 3,8	67,5 $\pm$ 3,4	106,8 $\pm$ 5,3
Sn	0,3	0,18 $\pm$ 0,04	0,2 $\pm$ 0,04	0,15 $\pm$ 0,03	0,17 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,04
Sr	0,7	16,5 $\pm$ 2,5	27,3 $\pm$ 4,1	25,1 $\pm$ 3,8	25,7 $\pm$ 3,9	33,4 $\pm$ 5
Ta	0,004	10,8 $\pm$ 1,1	11,2 $\pm$ 1,1	10,2 $\pm$ 1	10,9 $\pm$ 1,1	12,4 $\pm$ 1,2
Th	0,015	20,8 $\pm$ 3,1	18,6 $\pm$ 2,8	21,6 $\pm$ 3,2	27 $\pm$ 4,1	35,2 $\pm$ 5,3
U	0,01	290,6 $\pm$ 14,5	242,3 $\pm$ 12,1	299,5 $\pm$ 15	223,3 $\pm$ 11,2	304,9 $\pm$ 15,2
V	0,85	614 $\pm$ 61	5865 $\pm$ 586	1396 $\pm$ 140	678 $\pm$ 68	803 $\pm$ 80
W	0,8	5,9 $\pm$ 1,2	5,3 $\pm$ 1,1	6 $\pm$ 1,2	7,7 $\pm$ 1,5	9,9 $\pm$ 2
Y	0,02	24,7 $\pm$ 3,7	25,1 $\pm$ 3,8	19,3 $\pm$ 2,9	19,2 $\pm$ 2,9	19,3 $\pm$ 2,9
Zn	7	94,3 $\pm$ 4,7	125,8 $\pm$ 6,3	110,7 $\pm$ 5,5	115,9 $\pm$ 5,8	158 $\pm$ 7,9
Zr	1,5	3,84 $\pm$ 0,58	4,31 $\pm$ 0,65	2,63 $\pm$ 0,39	2,8 $\pm$ 0,42	3,48 $\pm$ 0,52
La	0,02	3,39 $\pm$ 0,51	3,39 $\pm$ 0,51	2,99 $\pm$ 0,45	3,8 $\pm$ 0,57	5,22 $\pm$ 0,78
Ce	0,03	371 $\pm$ 19	226 $\pm$ 11	245 $\pm$ 12	177 $\pm$ 9	278 $\pm$ 14
Pr	0,004	536 $\pm$ 27	460 $\pm$ 23	497 $\pm$ 25	633 $\pm$ 32	826 $\pm$ 41
Nd	0,016	1,49 $\pm$ 0,15	1,23 $\pm$ 0,12	0,92 $\pm$ 0,18	1,48 $\pm$ 0,3	2,81 $\pm$ 0,56
Sm	0,005	0,5 $\pm$ 0,1	0,46 $\pm$ 0,09	0,39 $\pm$ 0,08	0,48 $\pm$ 0,1	0,57 $\pm$ 0,11
Eu	0,002	5,52 $\pm$ 0,55	6,24 $\pm$ 0,62	4,05 $\pm$ 0,41	4,11 $\pm$ 0,41	4,79 $\pm$ 0,48
Gd	0,005	0,17 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,04	0,15 $\pm$ 0,03	0,16 $\pm$ 0,03	0,19 $\pm$ 0,04
Tb	0,001	2,59 $\pm$ 0,39	2,52 $\pm$ 0,38	1,91 $\pm$ 0,29	2,24 $\pm$ 0,34	2,37 $\pm$ 0,36
Dy	0,004	58,6 $\pm$ 2,9	58,8 $\pm$ 2,9	49,4 $\pm$ 4,9	58,2 $\pm$ 5,8	60,3 $\pm$ 6
Ho	0,001	44,1 $\pm$ 4,4	50,5 $\pm$ 5,1	53,8 $\pm$ 5,4	73,6 $\pm$ 7,4	76,3 $\pm$ 7,6
Er	0,002	16 $\pm$ 2,4	15,1 $\pm$ 2,3	13,4 $\pm$ 2	15 $\pm$ 2,3	17,3 $\pm$ 2,6
Tm	0,001	1,26 $\pm$ 0,19	1,22 $\pm$ 0,18	1,06 $\pm$ 0,16	1,1 $\pm$ 0,17	1,31 $\pm$ 0,2
Yb	0,002	5854 $\pm$ 585	5855 $\pm$ 586	3229 $\pm$ 323	3656 $\pm$ 366	4879 $\pm$ 488
Lu	0,001	208 $\pm$ 10	280 $\pm$ 14	207 $\pm$ 10	234 $\pm$ 12	339 $\pm$ 17

Eléments	LD ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Cz 0 - 2	Cz 0,5 - 2	Cz 0,25 - 0,5	Cz 0,1 - 0,25	Cz 0 - 0,1
As	0,5	10,5 ± 1,6	10,1 ± 1,5	10,8 ± 1,6	12,2 ± 1,8	16,1 ± 2,4
Ba	5,5	1310 ± 65	1182 ± 59	1279 ± 64	1497 ± 75	1590 ± 79
Be	0,05	2,26 ± 0,45	2,59 ± 0,52	2,54 ± 0,51	2,52 ± 0,5	1,65 ± 0,33
Bi	0,045	4,82 ± 0,48	1,64 ± 0,16	6,2 ± 0,62	5,85 ± 0,58	6,25 ± 0,63
Cd	0,02	6,1 ± 1,21	3,6 ± 0,72	7,5 ± 1,5	12,4 ± 2,49	13,3 ± 2,67
Co	0,08	43 ± 4	197 ± 20	44 ± 4	40 ± 4	37 ± 4
Cr	0,5	136,8 ± 6,84	25 ± 2,5	59,1 ± 5,91	80,6 ± 8,06	56,8 ± 5,68
Cs	0,02	375 ± 19	359 ± 18	361 ± 18	357 ± 18	404 ± 20
Cu	2	3,15 ± 0,63	3,81 ± 0,76	3,14 ± 0,63	2,84 ± 0,57	2,67 ± 0,53
Ga	0,02	2442 ± 195	1853 ± 148	1811 ± 145	1766 ± 141	1271 ± 102
Ge	0,04	2,06 ± 0,21	2,46 ± 0,25	2,2 ± 0,22	2,22 ± 0,22	1,75 ± 0,18
Hf	0,03	1,29 ± 0,06	2,05 ± 0,1	1,32 ± 0,07	1,23 ± 0,06	0,95 ± 0,1
In	0,03	0,81 ± 0,08	0,91 ± 0,09	0,81 ± 0,08	0,83 ± 0,08	0,7 ± 0,07
Mo	0,5	12,38 ± 1,24	13,99 ± 1,4	12,28 ± 1,23	12,67 ± 1,27	12,23 ± 1,22
Nb	0,015	2,54 ± 0,25	3,26 ± 0,33	2,69 ± 0,27	2,58 ± 0,26	2,25 ± 0,22
Ni	2	1,63 ± 0,16	1,65 ± 0,17	1,52 ± 0,15	1,63 ± 0,16	1,56 ± 0,16
Pb	0,45	4,06 ± 0,41	3,81 ± 0,38	3,71 ± 0,37	3,62 ± 0,36	3,6 ± 0,36
Rb	0,15	0,42 ± 0,08	0,48 ± 0,1	0,46 ± 0,09	0,41 ± 0,08	0,34 ± 0,07
Sb	0,06	< L.D.	< L.D.	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Sc	0,6	21,3 ± 1,1	87,2 ± 4,4	22,4 ± 1,1	20,5 ± 1	20 ± 1
Sn	0,3	0,16 ± 0,03	0,2 ± 0,04	0,17 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,19 ± 0,04
Sr	0,7	9,4 ± 1,9	6,8 ± 1,4	9,5 ± 1,9	10,4 ± 2,1	11,2 ± 2,2
Ta	0,004	15,9 ± 1,6	19,1 ± 1,9	16,5 ± 1,6	15,8 ± 1,6	12,5 ± 1,3
Th	0,015	16,5 ± 2,5	19 ± 2,9	18,8 ± 2,8	17,6 ± 2,6	16,2 ± 2,4
U	0,01	153,8 ± 7,7	97,4 ± 4,9	125 ± 6,2	123 ± 6,2	106,3 ± 5,3
V	0,85	436 ± 44	451 ± 45	305 ± 30	365 ± 36	422 ± 42
W	0,8	4,5 ± 0,9	5,1 ± 1	4,9 ± 1	4,7 ± 0,9	4,4 ± 0,9
Y	0,02	32,9 ± 4,9	41,9 ± 6,3	35,2 ± 5,3	28,3 ± 4,2	22,5 ± 3,4
Zn	7	75,6 ± 3,8	47,9 ± 2,4	64 ± 3,2	82,3 ± 4,1	111,8 ± 5,6
Zr	1,5	6,35 ± 0,95	7,86 ± 1,18	6,53 ± 0,98	5,89 ± 0,88	4,91 ± 0,74
La	0,02	2,93 ± 0,44	3,42 ± 0,51	3,09 ± 0,46	2,88 ± 0,43	2,39 ± 0,36
Ce	0,03	468 ± 23	282 ± 14	179 ± 9	190 ± 10	266 ± 13
Pr	0,004	316 ± 16	313 ± 16	324 ± 16	372 ± 19	395 ± 20
Nd	0,016	2,8 ± 0,56	2,24 ± 0,45	2,96 ± 0,59	2,44 ± 0,49	4,48 ± 0,9
Sm	0,005	0,41 ± 0,08	0,47 ± 0,09	0,43 ± 0,09	0,41 ± 0,08	0,38 ± 0,08
Eu	0,002	6,22 ± 0,62	7,12 ± 0,71	6,16 ± 0,62	5,63 ± 0,56	5,03 ± 0,5
Gd	0,005	0,16 ± 0,03	0,19 ± 0,04	0,16 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,13 ± 0,03
Tb	0,001	2,02 ± 0,3	2,22 ± 0,33	2,01 ± 0,3	1,81 ± 0,27	1,67 ± 0,25
Dy	0,004	65,4 ± 6,5	74,1 ± 7,4	69,1 ± 6,9	62,9 ± 6,3	49,6 ± 5
Ho	0,001	7,6 ± 1,5	3,6 ± 0,7	6 ± 1,2	7,7 ± 1,5	10,8 ± 2,2
Er	0,002	15,7 ± 2,4	14,7 ± 2,2	14,1 ± 2,1	15 ± 2,3	13,8 ± 2,1
Tm	0,001	1,11 ± 0,17	1,24 ± 0,19	1,1 ± 0,16	1,07 ± 0,16	0,89 ± 0,18
Yb	0,002	3421 ± 342	2407 ± 241	2911 ± 291	3700 ± 370	3833 ± 383
Lu	0,001	167 ± 8	156 ± 8	151 ± 8	151 ± 8	146 ± 7

## ANNEXES

Elément ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Sable	Ciment	Filler Calcaire
As	6,3 ± 0,3	6,96 ± 0,3	< L.D.
Ba	428 ± 21	73 ± 4	< L.D.
Be	0,9 ± 0,05	0,45 ± 0,02	< L.D.
Bi	0,09 ± 0	0,36 ± 0,02	< L.D.
Cd	0,03 ± 0,01	0,35 ± 0,07	0,035 ± 0,007
Co	1,78 ± 0,09	3,6 ± 0,2	< L.D.
Cr	8,7 ± 0,4	40 ± 2	2,8 ± 0,1
Cs	1,38 ± 0,07	0,5 ± 0,03	0,043 ± 0,009
Cu	4,3 ± 0,3	44,4 ± 3,5	< L.D.
Ga	5,8 ± 0,3	3,7 ± 0,2	0,085 ± 0,004
Ge	0,97 ± 0,05	0,44 ± 0,02	< L.D.
Hf	1,58 ± 0,08	1,16 ± 0,06	0,054 ± 0,003
In	< L.D.	0,09 ± 0	< L.D.
Mo	< L.D.	8,7 ± 0,4	< L.D.
Nb	1,78 ± 0,09	2,6 ± 0,1	0,064 ± 0,003
Ni	4,9 ± 0,2	42 ± 2	< L.D.
Pb	12,7 ± 1,3	36 ± 4	0,54 ± 0,05
Rb	72 ± 3,6	4,8 ± 0,2	0,38 ± 0,02
Sb	0,48 ± 0,02	0,98 ± 0,05	< L.D.
Sc	1,65 ± 0,08	2,99 ± 0,1	< L.D.
Sn	1,17 ± 0,06	1,48 ± 0,07	< L.D.
Sr	66,8 ± 3,3	1258 ± 63	108 ± 5
Ta	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,006 ± 0,001
Th	2,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,041 ± 0,008
U	0,67 ± 0,03	3 ± 0,2	0,178 ± 0,009
V	10,3 ± 0,5	120 ± 6	1,5 ± 0,07
W	< L.D.	1,21 ± 0,06	< L.D.
Y	5,4 ± 0,3	11,01 ± 0,6	0,33 ± 0,02
Zn	16 ± 1,6	163 ± 16	< L.D.
Zr	56,5 ± 2,8	44 ± 2	2,5 ± 0,1
La	6,4 ± 0,3	11,4 ± 0,6	0,22 ± 0,01
Ce	11,7 ± 0,6	15,4 ± 0,8	0,29 ± 0,01
Pr	1,46 ± 0,07	2,3 ± 0,1	0,047 ± 0,009
Nd	5,5 ± 0,3	8,9 ± 0,4	0,191 ± 0,0096
Sm	1,11 ± 0,06	1,73 ± 0,09	0,036 ± 0,007
Eu	0,34 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,009 ± 0,0009
Gd	0,98 ± 0,05	1,54 ± 0,08	0,033 ± 0,007
Tb	0,155 ± 0,008	0,22 ± 0,01	0,006 ± 0,001
Dy	0,95 ± 0,05	1,35 ± 0,07	0,033 ± 0,005
Ho	0,2 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,007 ± 0,001
Er	0,56 ± 0,03	0,8 ± 0,04	0,022 ± 0,002
Tm	0,083 ± 0,004	0,119 ± 0,006	0,0033 ± 0,0007
Yb	0,55 ± 0,03	0,74 ± 0,04	0,019 ± 0,004
Lu	0,08 ± 0,004	0,118 ± 0,006	0,0037 ± 0,0007

Annexe 2- 5 : Contenu élémentaire du ciment et du sable (SARM Nancy)

Annexe 2- 6 : Contenu en Soufre total (%), mercure (ppb) dans les MIDND et les matières premières

	<b>S total (%)</b>	<b>Hg (ppb)</b>
<b>Be 0 – 2</b>	0,69	Non analysé
<b>Be 0,5 – 2</b>	0,55	
<b>Be 0,25 – 0,5</b>	0,63	
<b>Be 0,1 – 0,25</b>	0,85	
<b>Be 0 – 0,1</b>	1,31	
<b>Cz 0 – 2</b>	0,64	
<b>Cz 0,5 – 2</b>	0,42	
<b>Cz 0,25 – 0,5</b>	0,65	
<b>Cz 0,1 – 0,25</b>	0,94	
<b>Cz 0 – 0,1</b>	1,24	
<b>Sable</b>	0,02	
<b>Ciment</b>	0,83	0,65
<b>Filler Calcaire</b>	< 0,01	3,4

## ANNEXES

Annexe 2- 7 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de l'ICP-OES, ICP-MS et IC pour la détection des éléments lixiviés par les MIDND

Eléments	ICP (longueur d'onde et/ou masse)	Unités	LD	LQ
<b>Al</b>	OES (396,152 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,003	0,010
<b>As</b>	MS 75 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,005	0,017
<b>Ba</b>	OES (455,403 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Ca</b>	OES (422,673 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Cd</b>	MS 111 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,006	0,020
<b>Cr</b>	OES 267,716 nm	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Cu</b>	OES (327,395 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,002	0,007
<b>Fe</b>	OES (259,940 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Hg</b>	MS (201 no gas)	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>K</b>	OES (766,491 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,111	0,366
<b>Mg</b>	OES (285,213 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,003	0,010
<b>Mo</b>	OES 202,032 nm	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Na</b>	OES (589,592 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,006	0,020
<b>Ni</b>	MS 60 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,013	0,043
<b>Pb</b>	MS 208 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,007	0,023
<b>Sb</b>	OES 206,834 nm	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,007	0,023
<b>Se</b>	MS (78 He)	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	1,010	3,333
<b>Si</b>	OES (251,611 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,003	0,010
<b>Sn</b>	MS 118 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,017	0,056
<b>Ti</b>	OES 334,941 nm	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Zn</b>	OES (213,856 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>F<sup>-</sup></b>		<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,083	0,25
<b>Cl<sup>-</sup></b>		<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,08	0,25
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,08	0,25

## ANNEXES

Annexe 2- 8 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de l'ICP-OES, ICP-MS et IC pour la détection des éléments lixiviés par le sable et le ciment

Eléments	ICP (longueur d'onde et/ou masse)	Unités	LD	LQ
<b>Al</b>	OES (396,152 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,002	0,007
<b>As</b>	MS 75 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,008	0,026
<b>Ba</b>	OES et MS (137 / 455,403 nm)	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,019	0,063
<b>Ca</b>	OES (422,673 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Cd</b>	MS 111 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,010	0,033
<b>Cr</b>	MS 52 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,029	0,096
<b>Cu</b>	MS 63 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,171	0,564
<b>Fe</b>	OES (259,940 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,002	0,007
<b>Hg</b>	MS (201 no gas)	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,020	0,066
<b>K</b>	OES (766,491 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,090	0,297
<b>Mg</b>	MS 24 no gas	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,031	0,102
<b>Mo</b>	MS 95 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,006	0,020
<b>Na</b>	OES (588,995 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,093	0,307
<b>Ni</b>	MS 60 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,008	0,026
<b>Pb</b>	MS 208 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,003	0,010
<b>Sb</b>	MS 121 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,011	0,036
<b>Se</b>	MS (78 He)	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,131	0,432
<b>Si</b>	OES (251,611 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,002	0,007
<b>Sn</b>	MS 118 He	<i>µg.L<sup>-1</sup></i>	0,023	0,076
<b>Ti</b>	OES 336,122 nm	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>Zn</b>	OES (213,856 nm)	<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,001	0,003
<b>F<sup>-</sup></b>		<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,045	0,150
<b>Cl<sup>-</sup></b>		<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,023	0,075
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		<i>mg.L<sup>-1</sup></i>	0,045	0,150

## ANNEXES

## Annexe 2- 9 : Limites de détection de l'ICP-OES, ICP-MS et IC durant les différentes campagnes de lixiviations des mortiers

Limites de détection					
Eléments	Unités	Campagne 1	Campagne 2.1	Campagne 2.2	Campagne 3
<b>Al</b>	<i>mg/L</i>	0,002	0,002	0,003	0,001
<b>As</b>	<i>µg/L</i>	0,009	0,009	0,015	0,048
<b>Ba</b>	<i>mg/L</i>	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>Ca</b>	<i>mg/L</i>	0,001	0,005	0,005	0,001
<b>Cd</b>	<i>µg/L</i>	0,004	0,004	0,005	0,025
<b>Cr</b>	<i>µg/L</i>	0,003	0,025	0,004	0,021
<b>Cu</b>	<i>mg/L</i>	0,001	0,001	0,001	0,002
<b>Fe</b>	<i>mg/L</i>	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>Hg</b>	<i>µg/L</i>	0,007	0,071	0,002	0,034
<b>K</b>	<i>mg/L</i>	0,08	0,066	0,138	0,052
<b>Mg</b>	<i>mg/L</i>	0,002	0,002	0,003	0,001
<b>Mo</b>	<i>µg/L</i>	0,007	0,005	0,013	0,020
<b>Na</b>	<i>mg/L</i>	0,003	0,004	0,013	0,004
<b>Ni</b>	<i>µg/L</i>	0,031	0,042	0,019	0,062
<b>Pb</b>	<i>µg/L</i>	0,003	0,004	0,007	0,010
<b>Sb</b>	<i>µg/L</i>	0,002	0,003	0,007	0,009
<b>Se</b>	<i>µg/L</i>	0,162	0,132	0,269	0,098
<b>Si</b>	<i>mg/L</i>	0,002	0,003	0,004	0,003
<b>Sn</b>	<i>µg/L</i>	0,004	0,024	0,015	0,017
<b>Ti</b>	<i>µg/L</i>	1	0,832	1	0,092
<b>Zn</b>	<i>mg/L</i>	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>F<sup>-</sup></b>	<i>mg/L</i>	0,003	0,050	0,003	0,003
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<i>mg/L</i>	0,2	0,025	0,020	0,020
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<i>mg/L</i>	0,033	0,050	0,033	0,033

## ANNEXES

## Annexe 2- 10 : Limites de détection de l'ICP-OES, ICP-MS et IC au cours de la lixiviation des bétons de référence traditionnel et aéré et du béton de MIDND Be35NB

Eléments	ICP (longueur d'onde et/ou masse)	Unités	Limites de Détection						
			H+6 et J+1	J+2	J+4	J+9	J+16	J+32	J+64
<b>Al</b>	OES (396,152 nm)	mg/L	0,002		0,001	0,003			
<b>As</b>	MS 75 He	µg/L	0,020	0,005	0,015	0,045	0,038	0,035	0,008
<b>Ba</b>	OES (455,403 nm)	mg/L	0,001						
<b>Ca</b>	OES (422,673 nm)	mg/L	0,001						
<b>Cd</b>	MS 111 He	µg/L	0,072	0,006	0,037	0,021	0,033	0,125	0,007
<b>Cr</b>	MS 52 He	µg/L	0,052	0,001	0,027	0,020	0,065	0,052	0,008
<b>Cu</b>	MS 63 He	µg/L	0,294	0,002	0,572	0,431	0,369	0,042	0,095
<b>Fe</b>	OES (259,940 nm)	mg/L	0,001						
<b>Hg</b>	MS (201 no gas)	µg/L	1,800	0,001	0,026	0,008	0,020	0,005	0,007
<b>K</b>	OES (766,491 nm)	mg/L	0,134		0,079	0,085	0,171	0,102	0,121
<b>Mg</b>	MS 24 no gas	µg/L	0,030	0,003	0,056		0,034	0,056	0,030
<b>Mo</b>	MS 95 He	µg/L	0,004	0,001	0,006	0,002	0,003	0,012	0,004
<b>Na</b>	OES (588,995 nm)	mg/L	0,007		0,061	0,009	0,027	0,079	0,022
<b>Ni</b>	MS 60 He	µg/L	0,014	0,013	0,127	0,035	0,081	0,055	0,025
<b>Pb</b>	MS 208 He	µg/L	0,050	0,007	0,009	0,016	0,091	0,010	0,022
<b>Sb</b>	MS 121 He	µg/L	0,022	0,007	0,012	0,004	0,006	0,009	0,008
<b>Se</b>	MS (78 He)	µg/L	0,202	1,010	0,189	0,066	0,162	0,169	0,169
<b>Si</b>	OES (251,611 nm)	mg/L	0,007		0,001	0,003	0,001	0,003	0,001
<b>Sn</b>	MS 118 He	µg/L	0,028	0,017	0,004	0,011	0,071	0,016	0,009
<b>Ti</b>	OES 336,122 nm	mg/L	0,001						
<b>Zn</b>	OES (213,856 nm)	mg/L	0,001						
<b>F<sup>-</sup></b>		mg/L	0,045						
<b>Cl<sup>-</sup></b>		mg/L	0,023						
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		mg/L	0,045						

## ANNEXES

## Annexe 2- 11 : Limites de détection de l'ICP-OES, ICP-MS et IC durant la lixiviation des bétons de MIDND Cz35NB, Cz35B, Cz35M et Cz35Treated

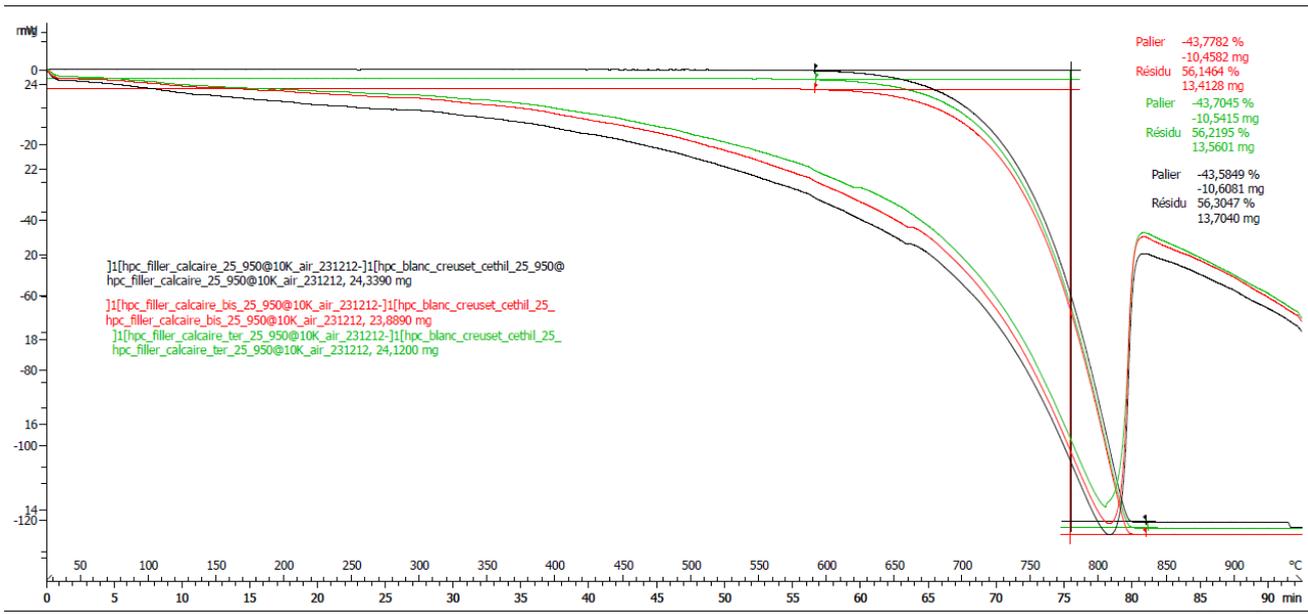
Elements	ICP (longueur d'onde et/ou masse)	Unités	Limites de Détection						
			H+6	J+1 et J+2	J+4	J+9	J+16	J+32	J+64
<b>Al</b>	OES (396,152 nm)	mg/L	0,001	0,012	0,001	0,002	0,001	0,001	
<b>As</b>	MS 75 He	µg/L	0,011	0,007			0,018		
<b>Ba</b>	OES et MS (455,403 nm ou 1 37 He)	µg/L	0,008	0,018	1,000				
<b>Ca</b>	OES (422,673 nm)	mg/L	0,001		0,003	0,001			
<b>Cd</b>	MS 111 He	µg/L	0,007		0,013			0,008	
<b>Cr</b>	MS 52 He	µg/L	0,012	0,023	0,010	0,007	0,010	0,013	
<b>Cu</b>	MS 63 He	µg/L	0,067	0,052	0,033	0,056	0,356	0,545	
<b>Fe</b>	MS 56 He	µg/L	0,353	0,160	0,229	0,228	0,692	0,667	
<b>Hg</b>	MS (201 no gas)	µg/L	0,016	0,075	0,048	0,030	0,060	0,039	
<b>K</b>	OES (766,491 nm)	mg/L	0,142	0,027		0,088	0,090	0,049	0,036
<b>Mg</b>	MS 24 no gas	µg/L	0,022	0,013	0,016	0,013	0,016		
<b>Mo</b>	MS 95 He	µg/L	0,003			0,006	0,009		
<b>Na</b>	OES (588,995 nm)	mg/L	0,035	0,019		0,014	0,033	0,057	
<b>Ni</b>	MS 60 He	µg/L	0,007	0,009	0,002	0,005	0,030	0,041	
<b>Pb</b>	MS 208 He	µg/L	0,017	0,006	0,007	0,008	0,023		
<b>Sb</b>	MS 121 He	µg/L	0,003			0,008	0,017		
<b>Se</b>	MS (78 He)	µg/L	0,077	0,243	0,129	0,314	0,167	0,194	
<b>Si</b>	OES (251,611 nm)	mg/L	0,001	0,002	0,004			0,002	
<b>Sn</b>	MS 118 He	µg/L	0,009	0,004	0,002	0,005	0,012	0,013	
<b>Ti</b>	OES 336,122 nm	mg/L	0,001						
<b>Zn</b>	OES (213,856 nm)	mg/L	0,001						
<b>F<sup>-</sup></b>		mg/L	0,045						
<b>Cl<sup>-</sup></b>		mg/L	0,023						
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		mg/L	0,045						

## ANNEXES

## Annexe 3- 1 : Contenu élémentaire du sable non conforme à la norme NF EN 196-1 utilisé dans certaines formulations de mortiers

Oxides majeurs (%)	Sable non conforme	Elément ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Sable non conforme
<b>SiO<sub>2</sub></b>	86,61	<b>As</b>	6,26
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,86	<b>Ba</b>	428
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,85	<b>Be</b>	0,90
<b>MnO</b>	< L.D.	<b>Bi</b>	0,09
<b>MgO</b>	0,26	<b>Cd</b>	0,03
<b>CaO</b>	0,94	<b>Co</b>	1,78
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,01	<b>Cr</b>	8,7
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,49	<b>Cs</b>	1,38
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,084	<b>Cu</b>	4,3
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	< L.D.	<b>Ga</b>	5,80
		<b>Ge</b>	0,97
		<b>Hf</b>	1,58
		<b>In</b>	< L.D.
		<b>Mo</b>	< L.D.
		<b>Nb</b>	1,78
		<b>Ni</b>	4,9
		<b>Pb</b>	12,7
		<b>Rb</b>	72,0
		<b>Sb</b>	0,48
		<b>Sc</b>	1,65
		<b>Sn</b>	1,17
		<b>Sr</b>	66,8
		<b>Ta</b>	0,24
		<b>Th</b>	2,73
		<b>U</b>	0,67
		<b>V</b>	10,3
		<b>W</b>	< L.D.
		<b>Y</b>	5,43
		<b>Zn</b>	16,0
		<b>Zr</b>	56,5
		<b>La</b>	6,45
		<b>Ce</b>	11,7
		<b>Pr</b>	1,46
		<b>Nd</b>	5,50
		<b>Sm</b>	1,11
		<b>Eu</b>	0,341
		<b>Gd</b>	0,984
		<b>Tb</b>	0,155
		<b>Dy</b>	0,953
		<b>Ho</b>	0,203
		<b>Er</b>	0,557
		<b>Tm</b>	0,0831
		<b>Yb</b>	0,549
		<b>Lu</b>	0,080

Annexe 3- 2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des filler-calcaire



## ANNEXES

Annexe 3- 3 : Résultats du calcul des indicateurs de réactivité des laitiers appliqués aux MIDND

		Indicateur réactivité des laitiers ( cf thèse de Filippis 2021 p.56)								
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO/SiO <sub>2</sub>	(CaO+MgO)/ SiO <sub>2</sub>	(CaO+MgO)/ (SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(CaO+0,56Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1,4MgO) / SiO <sub>2</sub>	(CaO+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO)/ SiO <sub>2</sub>
Unités / critères de validation		%				1,3 - 1,4	>1,4	1,0 - 1,3	> 1,65	> 1,0
Belgique	Be 0/2	16,2	43,25	10,53	2,1	0,4	0,42	0,34	0,58	0,7
	Be 0.5/2	15,1	43,36	11,27	2,1	0,3	0,40	0,31	0,56	0,7
	Be 0.25/0.5	14,8	49,94	7,55	1,6	0,3	0,33	0,29	0,43	0,5
	Be 0.1/0.25	18,0	45,42	7,41	1,7	0,4	0,43	0,37	0,54	0,6
	Be 0/0.1	23,4	31,53	8,11	2,0	0,7	0,81	0,64	0,98	1,1
Rep. Tchèque	Cz 0/2	18,5	37,80	11,58	1,6	0,5	0,53	0,41	0,72	0,8
	Cz 0.5/2	15,1	43,86	12,38	1,7	0,3	0,38	0,30	0,56	0,7
	Cz 0.25/0.5	17,9	40,29	11,68	1,7	0,4	0,49	0,38	0,67	0,8
	Cz 0.1/0.25	23,1	27,95	12,13	1,8	0,8	0,89	0,62	1,16	1,3
	Cz 0/0.1	27,4	16,84	12,54	1,9	1,6	1,74	1,00	2,20	2,5

## ANNEXES

Annexe 3- 4 : Fiches JCPDS utilisées pour l'identification des phases des MIDDN et des matières premières conventionnelles

Element	Fiche JCPDS	Echantillon		
Quartz	01-086-1630	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
	01-087-2096			Be 0 - 2
Calcite	01-083-1762	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
	01-081-2027			Be 0 - 2
Hydrocalumite	01-078-2051	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Fluorapatite	01-087-2028	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
	00-015-0876			Be 0 - 2
Thénardite	00-037-1465	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Gehlenite	01-072-2128	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Effenbergerite	00-047-1779	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Galena	00-005-0592	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Orthoclase	00-031-0966	Cz 0 - 2		Be 0 - 2
Halite	00-005-0628	Cz 0 - 2		Cz 0 - 0,1 Be 0 - 2
Anorthite	01-070-0287	Cz 0 - 2		
	00-041-1486			Be 0 - 2
Wollastonite	01-076-0527	Cz 0 - 2		
Hematite	00-033-0664	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Be 0 - 2
Magnesite	01-078-2442	Cz 0 - 2	Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Rutile	01-076-0326	Cz 0 - 2		
	01-087-0710		Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
	01-077-0441			Be 0 - 2
Nepheline	00-035-0424		Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
	01-088-1231			Be 0 - 2
Barite	00-024-1035		Cz 0,1 -0,25	Cz 0 - 0,1
Magnetite	01-088-0315			Be 0 - 2
Anhydrite	00-037-1496			Be 0 - 2
Aegirine	00-034-0185			Be 0 - 2
Akermanite	01-087-0049			Be 0 - 2

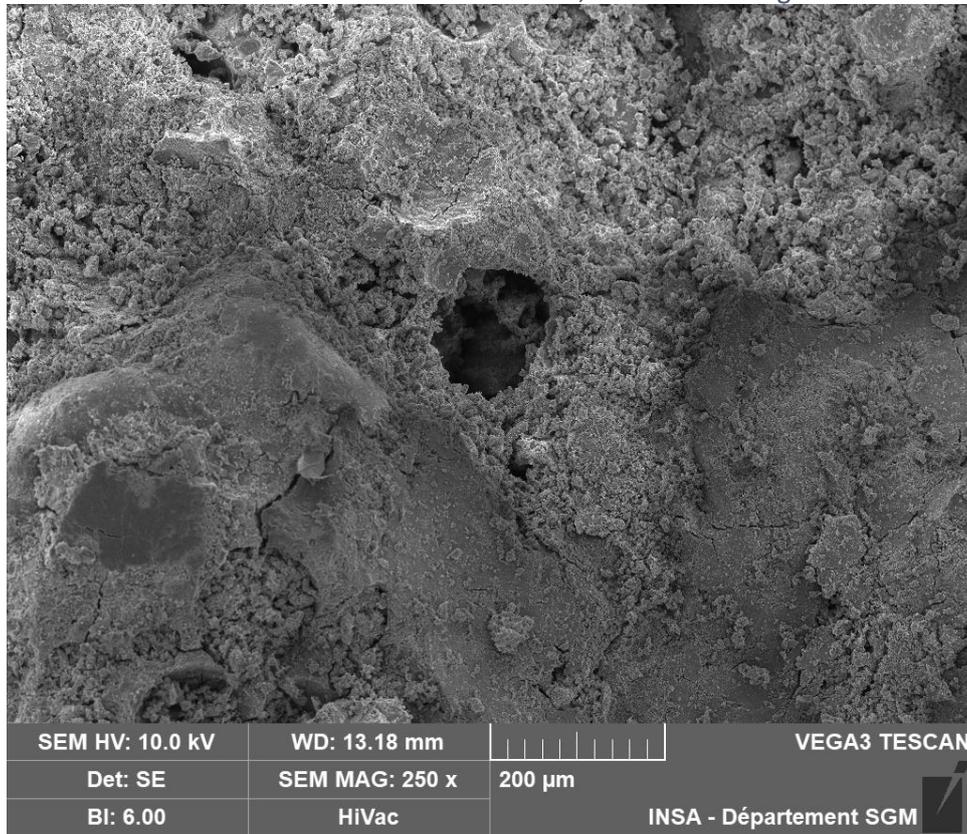
Element	Fiche JCPDS	Echantillon
Hatrurite	01-086-0402	Ciment
Larnite	01-083-0461	Ciment
Brownmillerite	01-087-1229	Ciment
Calcite	01-086-2334	Ciment
Gypsum	00-033-0311	Ciment
Anhydrite	01-072-0916	Ciment
Quartz	01-085-1054	Sable

## ANNEXES

Annexe 3- 5 : Quantification de l'aluminium métallique et temps de réaction dans les différentes sous-fractions de MIDND tchèques et belges

Echantillons	Quantité d'Aluminium		Temps de réaction	
	Données	Incertitudes	Données	Incertitudes
Cz 0 - 2	1,55%	0,33%	312	94,2
Cz 0,5 - 2	1,89%	0,54%	307	6,6
Cz 0,25- 0,1	0,50%	0,08%	83	31,3
Cz 0 - 0,1	0,50%	0,12%	44	5,7
Cz 0 - 2 broyés	1,89%	0,28%	121	48,7
Be 0 - 2	1,84%	0,19%	245	77,2
Be0,5 - 2	2,40%	0,32%	349	2,6
Be 0,25- 0,1	0,54%	0,27%	76	24,7
Be 0 - 0,1	0,35%	0,32%	18	14,0
Be 0 - 2 broyés	2,13%	0,47%	157	19,6

Annexe 4- 1 : Observation au MEB de l'échantillon 0,55-Cz50M-A au grossissement 250



## ANNEXES

### Annexe 4- 2 : Fiches JCPDS utilisées pour l'identification et la quantification des phases cristallines des mortiers

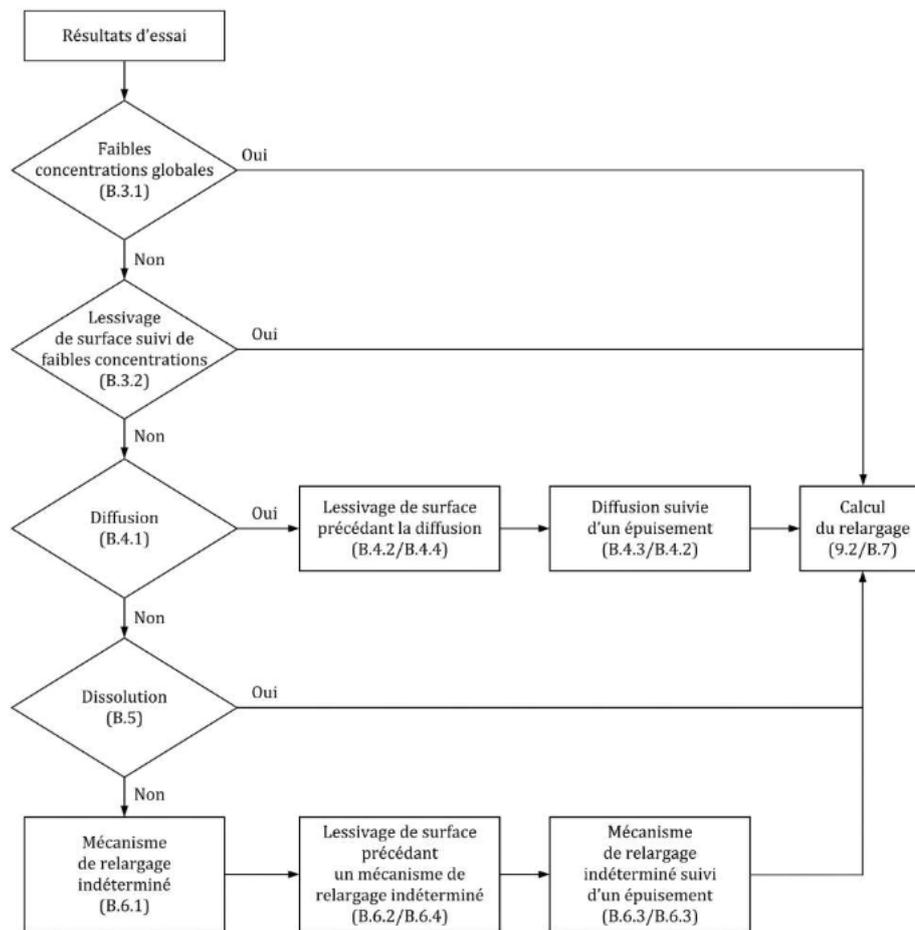
Elément	N° JCPDS
Quartz	01-085-1054
Portlandite	01-072-0156
Dolomite	00-036-0426
Calcite	01-072-1651
	01-083-1762
Afwillite	00-029-0330
Larnite	00-033-0302
Diopside	00-041-1370
Thaumasite	00-046-1360
Ettringite	00-041-1451
Effenbergerite	00-047-1779
Hydrocalumite	01-078-2050
Tobermorite	01-083-1520
Gehlenite	01-072-2128
	01-077-1146

## ANNEXES

Annexe 4- 3 : Résultats après normalisé de la quantification des phases à l'aide de la fonction FPM Eval du logiciel EVA

	Formule chimique	Mortiers de référence		Mortiers de MIDND broyés			Mortiers de MIDND tamisés		Mortiers de MIDND non broyés		
		MN	MA	0,55-Cz20B-A	0,55-Cz35B-A	0,55-Cz50B-A	0,55-Cz50S-A	0,55-Cz50M	0,55-Cz35NB	0,5-Cz35NB	0,5-Be35NB
<b>Quartz</b>	SiO <sub>2</sub>	75	75	71,4	68,9	66,6	66,6	66,6	68,9	68,9	68,9
<b>Calcite</b>	CaCO <sub>3</sub>	3,6	2,9	1,4	2,4	1,6	2,0	1,7	1,9	1,5	3,1
<b>Portlandite</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	6,3	5,9	6,6	5,6	7,0	5,1	5,5	9,1	6,5	7,4
<b>Ettringite</b>	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	4,2	2,7	2,3	1,8	1,6	1,5	1,5	4,1
<b>Dolomite</b>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,0	2,0	3,9	4,1	9,3	5,2	8,4	6,8	4,3	2,8
<b>C-S-H</b>	Ca <sub>x</sub> O <sub>x</sub> SiO <sub>2y</sub> H <sub>2</sub> O <sub>z</sub>	4,9	5,6	3,2	2,4	1,6	10,4	8,3	3,1	4,4	5,9
<b>Gehlenite</b>	Ca <sub>2</sub> Al [AlSiO <sub>7</sub> ]	0,0	0,0	0,5	2,1	1,0	0,0	0,0	1,8	0,0	1,4
<b>Larnite</b>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	4,3	4,2	1,7	1,8	2,2	1,8	2,4	1,9	1,4	1,3
<b>Effenbergerite</b>	BaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	0,0	0,0	3,0	4,1	2,5	1,2	1,9	1,4	5,0	2,3
<b>Hydrocalumite</b>	Ca <sub>2</sub> Al (OH) <sub>6</sub> [Cl <sub>1-x</sub> (OH) <sub>x</sub> ] <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	0,0	0,0	0,0	0,6	2,4	2,0	1,7	0,0	0,0	0,0
<b>Diopside</b>	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2,9	4,3	4,1	5,5	3,5	3,8	1,9	3,5	6,5	2,9
<b>Ratio</b>	Ca(OH) <sub>2</sub> /CSH	1,3	1,1	2,1	2,4	4,5	0,5	0,7	3,0	1,5	1,3

## Annexe 5- 1 : Calcul du mécanisme de lixiviation

**B.3.1 Faibles concentrations globales**

(1) Si la concentration moyenne d'une substance est proche de la limite de quantification, il n'est pas possible de déterminer un mécanisme de relavage correctement. Dans l'ensemble, de faibles concentrations sont établies pour une substance si les conditions de la Formule (B.1) sont remplies :

$$\frac{c_{2-8}}{LD} < 1,5 \quad (B.1)$$

avec

$$c_{2-8} = \frac{\sum_{i=2}^8 c_i}{7} \quad (B.2)$$

où

$\frac{\sum_{i=2}^8 c_i}{7}$  est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 2 à 8, en µg/l ;

LD est la limite de détection, µg/l ;

$c_i$  est la concentration de la substance dans l'éluat  $i$ , en µg/l.

(2) Si, pour une substance spécifique, les concentrations sont trop faibles, les paragraphes B.3.2, B.4, B.5 et B.6 doivent être ignorés pour cette substance.

### B.3.2 Lessivage de surface suivi de faibles concentrations

(1) Si la vérification de faibles concentrations globales pour une substance est négative, il est nécessaire de vérifier que le lessivage de surface initial s'est produit et a été suivi de faibles concentrations. Le lessivage de surface est une forme de dissolution entraînant un relargage initial relativement important dans le premier (et le deuxième) éluat, suivi de concentrations nettement plus faibles dans les éluats suivants. Si les concentrations d'une substance dans les éluats suivants sont globalement faibles (voir Formule B.1), il est impossible de déterminer le mécanisme de relargage principal de cette substance.

(2) Le lessivage de surface suivi de faibles concentrations est établi si les conditions des Formules (B.3) et (B.4) sont remplies :

$$\frac{c_1}{c_{3-7}} > 1,8 \quad (\text{B.3})$$

et

$$\frac{c_{5-8}}{LD} < 1,5 \quad (\text{B.4})$$

avec

$$c_{3-7} = \frac{\sum_{i=3}^7 c_i}{5} \quad (\text{B.5})$$

et

$$c_{5-8} = \frac{\sum_{i=5}^8 c_i}{4} \quad (\text{B.6})$$

où

$\frac{\sum_{i=3}^7 c_i}{5}$  est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 3 à 7, en  $\mu\text{g/l}$  ;

$\frac{\sum_{i=5}^8 c_i}{4}$  est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 5 à 8, en  $\mu\text{g/l}$  ;

LD est la limite de détection,  $\mu\text{g/l}$  ;

$c_i$  est la concentration de la substance dans l'éluat  $i$ , en  $\mu\text{g/l}$ .

(3) Si, pour une substance spécifique, le lessivage de surface est suivi de faibles concentrations, les paragraphes B.4, B.5 et B.6 doivent être ignorés pour cette substance.

## B.4 Relargage d'une substance contrôlé par diffusion

### B.4.1 Identification du relargage contrôlé par diffusion

(1) Si de faibles concentrations globales ou un lessivage de surface suivi de faibles concentrations ne sont pas établis, il est nécessaire de vérifier si la diffusion peut être le mécanisme de relargage principal. Le taux de diffusion dépend de la porosité et de la structure des pores (tortuosité) de la matrice. La diffusion est établie si :

$$\sqrt{\text{EQM}} < 0,40 \quad (\text{B.7})$$

où

EQM est l'erreur quadratique moyenne de la concentration des éluats 2 à 7 ou 8.

(2) L'erreur quadratique moyenne EQM est calculée conformément au Tableau B.1.

Tableau B.1 — Calcul de l'EQM en l'absence d'épuisement et en présence d'épuisement

Si $\frac{c_8}{c_7} \geq 0,9$ (absence d'épuisement)	Si $\frac{c_8}{c_7} < 0,9$ (présence d'épuisement)
$c_{2-8} = \frac{\sum_{i=2}^8 c_i}{7}$	$c_{2-7} = \frac{\sum_{i=2}^7 c_i}{6}$
$SE_2 = \left( \frac{c_2}{c_{2-8}} - 0,467 \right)^2$	$SE_2 = \left( \frac{c_2}{c_{2-7}} - 0,545 \right)^2$
$SE_3 = \left( \frac{c_3}{c_{2-8}} - 0,457 \right)^2$	$SE_3 = \left( \frac{c_3}{c_{2-7}} - 0,545 \right)^2$
$SE_4 = \left( \frac{c_4}{c_{2-8}} - 0,467 \right)^2$	$SE_4 = \left( \frac{c_4}{c_{2-7}} - 0,545 \right)^2$
$SE_5 = \left( \frac{c_5}{c_{2-8}} - 0,933 \right)^2$	$SE_5 = \left( \frac{c_5}{c_{2-7}} - 1,091 \right)^2$
$SE_6 = \left( \frac{c_6}{c_{2-8}} - 0,333 \right)^2$	$SE_6 = \left( \frac{c_6}{c_{2-7}} - 1,091 \right)^2$
$SE_7 = \left( \frac{c_7}{c_{2-8}} - 1,867 \right)^2$	$SE_7 = \left( \frac{c_7}{c_{2-7}} - 2,182 \right)^2$
$SE_8 = \left( \frac{c_8}{c_{2-8}} - 1,867 \right)^2$	
$\text{EQM} = \frac{\sum_{i=2}^8 SE_i}{7}$	$\text{EQM} = \frac{\sum_{i=2}^7 SE_i}{6}$

où

$c_i$  est la concentration de la substance dans l'éluat  $i$ , en  $\mu\text{g/l}$  ;

$SE_i$  est l'erreur quadratique de la concentration de la substance dans l'éluat  $i$  ;

$c_{2-n}$  est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 2 à  $n$  ( $n = 7$  ou  $8$ ), en  $\mu\text{g/l}$ .

#### B.4.2 Lessivage de surface précédant le relargage contrôlé par diffusion

Le lessivage de surface est caractérisé par des niveaux de concentration relativement élevés dans la première ou les deux premières fractions. Si la diffusion est identifiée comme le mécanisme de relargage principal, une diffusion précédée d'un lessivage de surface est établie si :

$$\frac{c_1}{c_{3-4}} > 1,8 \quad (\text{B.8})$$

avec

$$c_{3-4} = \frac{\sum_{i=3}^4 c_i}{2} \quad (\text{B.9})$$

où

$$\frac{\sum_{i=3}^4 c_i}{2} \quad \text{est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 3 à 4, en } \mu\text{g/l ;}$$

$$c_i \quad \text{est la concentration de la substance dans l'éluat } i, \text{ en } \mu\text{g/l.}$$

#### B.4.3 Relargage contrôlé par diffusion suivi d'un épuisement

L'épuisement dépend de la porosité, de la tortuosité et de l'interaction du composant à l'étude avec la matrice solide et/ou d'autres substances présentes dans l'éluat. L'épuisement peut être identifié par une diminution du niveau de concentration dans les dernières fractions. Si la diffusion est identifiée comme le mécanisme de relargage principal, une diffusion suivie d'un épuisement est établie si :

$$\frac{c_8}{c_7} < 0,9 \quad (\text{B.10})$$

où

$$c_i \quad \text{est la concentration de la substance dans l'éluat } i, \text{ en } \mu\text{g/l.}$$

#### B.4.4 Lessivage de surface précédant le relargage contrôlé par diffusion suivi d'un épuisement

Si la diffusion est identifiée comme mécanisme de relargage principal, le lessivage de surface précédant la diffusion suivie d'un épuisement est établi si les conditions de B.4.2 et B.4.3 sont remplies.

### B.5 Relargage contrôlé par dissolution d'une substance

(1) Si la diffusion n'est *pas* établie comme le mécanisme de relargage principal, il est nécessaire de vérifier si la dissolution peut être le mécanisme de relargage principal de la substance. La dissolution est établie si les conditions des Formules (B.11) et (B.12) sont remplies :

$$\sigma_{\text{pH}} < 0,25 \quad (\text{B.11})$$

et

$$\frac{\sigma_c}{c_{1-8}} < 0,25 \quad (\text{B.12})$$

où

$\sigma_{\text{pH}}$  est l'écart-type du pH des éluats 1 à 8 ;

avec

$$\sigma_{\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (pH_i - pH_{1-8})^2}{8}} \quad (\text{B.13})$$

où

$pH_{1-8}$  est le pH moyen des éluats 1 à 8, en  $\mu\text{g/l}$  ;

avec

$$pH_{1-8} = \frac{\sum_{i=1}^8 pH_i}{8} \quad (\text{B.14})$$

où

$pH_i$  est le pH de l'éluat  $i$  ;

et

$\sigma_c$  est l'écart-type des concentrations de la substance dans les éluats 1 à 8 ;

avec

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (c_i - c_{1-8})^2}{8}} \quad (\text{B.15})$$

où

$c_{1-8}$  est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 1 à 8, en  $\mu\text{g/l}$  ;

avec

$$c_{1-8} = \frac{\sum_{i=1}^8 c_i}{8} \quad (\text{B.16})$$

### B.6.2 Lessivage de surface d'une substance

(1) Dans le cas d'un mécanisme de relargage indéterminé, il est nécessaire de vérifier si le lessivage de surface exerce une influence sur le relargage de la substance. Le lessivage de surface est établi si les conditions des Formules (B.17) et (B.18) sont remplies :

$$|pH_1 - pH_{2-8}| < 0,5 \quad (\text{B.17})$$

et

$$\frac{c_1}{c_{2-4}} > 1,8 \quad (\text{B.18})$$

où

$pH_{2-8}$  est la valeur de pH moyenne des éluats 2 à 8 ;

avec

$$pH_{2-8} = \frac{\sum_{i=2}^8 pH_i}{7} \quad (\text{B.19})$$

où

$pH_i$  est la valeur de pH de l'éluat  $i$  ;

et

$c_{2-4}$  est la concentration moyenne de la substance dans l'éluat 2 à 4, en  $\mu\text{g/l}$  ;

avec

$$c_{2-4} = \frac{\sum_{i=2}^4 c_i}{3} \quad (\text{B.20})$$

où

$c_i$  est la concentration de la substance dans l'éluat  $i$ , en  $\mu\text{g/l}$ .

### B.6.3 Épuisement d'une substance

(1) Si le mécanisme de relargage d'une substance n'est pas influencé par le pH de l'éluat ou si les changements de pH restent limités pendant l'essai et que le mécanisme de relargage reste indéterminé, il est nécessaire de vérifier si l'épuisement influence le relargage de la substance.

(2) Certaines substances ne sont pas sensibles aux variations du pH de l'éluat au cours de l'essai, comme les bromures et les chlorures par exemple. L'épuisement de substances incertes est établi si les conditions des Formules (B.21) et (B.22) sont remplies :

$$\frac{c_8}{c_7} < 0,9 \quad (\text{B.21})$$

et

$$\frac{c_6}{c_5} < 0,9 \quad (\text{B.22})$$

Pour les autres substances, l'épuisement est établi si les conditions des Formules (B.23), (B.24) et (B.25) sont remplies :

$$\sigma_{\text{pH}} < 0,25 \quad (\text{B.23})$$

et

$$\frac{c_8}{c_7} < 0,9 \quad (\text{B.24})$$

et

$$\frac{c_6}{c_5} < 0,9 \quad (\text{B.25})$$

où

$\sigma_{\text{pH}}$  est l'écart-type du pH des éluats 1 à 8 ;

avec

$$\sigma_{\text{pH}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (pH_i - pH_{1-8})^2}{8}} \quad (\text{B.26})$$

où

$pH_{1-8}$  est le pH moyen des éluats 1 à 8, en µg/l ;

avec

$$pH_{1-8} = \frac{\sum_{i=1}^8 pH_i}{8} \quad (\text{B.27})$$

où

$pH_i$  est le pH de l'éluat  $i$  ;

$c_i$  est la concentration de la substance dans l'éluat  $i$ , en µg/l.

Annexe 5- 2: Lixiviation en anions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> des MIDND

		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		mg.kg <sup>-1</sup> <sub>MS</sub>	
<b>Be 0 – 2</b>	Moyenne	5946,7	6392,0
	Ecart-type	290,2	240,9
<b>Be 0,1 – 0,25</b>	Moyenne	5123,3	7136,0
	Ecart-type	190,1	69,5
<b>Be 0,063 – 0,1</b>	Moyenne	7126,7	10603,5
	Ecart-type	161,7	774,4
<b>Cz 0 – 2</b>	Moyenne	5460,0	8392,0
	Ecart-type	52,9	123,2
<b>Cz 0,1 – 0,25</b>	Moyenne	6466,7	6670,0
	Ecart-type	107,9	290,0
<b>Cz 0 – 0,1</b>	Moyenne	10730,0	15734,0
	Ecart-type	1024,5	2659,0





## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'INSA LYON, MEMBRE DE L'UNIVERSITE DE LYON

NOM : BROSSAT

DATE de SOUTENANCE : 28/03/2024

Prénoms : Manon

TITRE :

**Valorisation de la fraction fine des Mâchefers d'Incineration de Déchets Non-Dangereux (MIDND) dans des matériaux cimentaires aérés**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2024ISAL0025

Ecole doctorale : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon ED206

Spécialité : Environnement

#### RESUME

La fraction fine des MIDND (particules mesurant moins de 2 mm) représente 30 à 40 % de la masse des MIDND. Elle est rarement valorisée, notamment à cause des teneurs élevées en éléments traces métalliques qu'elle contient. Sa composition chimique et sa granulométrie en font néanmoins une candidate intéressante pour être utilisée comme matière première secondaire dans des matériaux cimentaires. De plus, la présence d'aluminium métallique dans les MIDND pourrait permettre son utilisation en tant qu'agent porogène pour la production de matériaux aérés. Cette thèse porte dans un premier temps sur la caractérisation physico-chimique de la fraction fine des MIDND en vue de son utilisation comme agent porogène, et vise notamment à évaluer la quantité et la réactivité de l'aluminium métallique. La démarche expérimentale de formulation des matériaux cimentaires est divisée en trois étapes. Les paramètres influençant les propriétés d'intérêt ont tout d'abord été identifiés au cours d'une étude sur pâte de ciment. L'optimisation de ces paramètres de formulation est réalisée sur mortier et est accompagnée de caractérisations physiques, microstructurales et environnementales. Les formulations jugées optimales ont alors été mises en œuvre sur bétons afin de vérifier la validité de la démarche expérimentale. Les résultats montrent que cette démarche permet de produire effectivement des mortiers et des bétons de MIDND avec des masses volumiques, résistances à la compression et conductivité thermique comparables à celles des matériaux aérés de référence. Les pores des matériaux avec MIDND diffèrent de ceux des matériaux aérés de référence par leur plus petite taille et par leur forme irrégulière. Les tests de lixiviation à l'échelle des bétons et de mortiers ont démontrés de faible relargage en polluants, compatibles, pour la grande majorité des matériaux, avec les seuils environnementaux définis par l'Arrêté du 18 novembre 2011 et le Soil Quality Decree.

#### MOTS-CLÉS :

Mâchefers d'Incineration des Déchets Non-Dangereux (MIDND), Matière Première Secondaire, Matériaux Cimentaires aérés, Economie circulaire, Béton

Laboratoire (s) de recherche : DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions)

Directeur de thèse : Pr. Christine de BRAUER

Président de jury : à définir

#### Composition du jury :

Directrice de thèse, Christine de BRAUER, Professeur, INSA Lyon

Rapporteur, Luc COURARD, Professeur, Université de Liège Rapporteur,

Yannick MAMINDY-PAJANY, Directeur de Recherche, Observatoire du Développement Durable, Nice Métropole

Examinatrice, Aveline DARQUENNES, Professeur, INSA Rennes

Examinateur, Stéphane BAUP, Professeur, Université Grenoble Alpes

Examinateur, Vincent CHATAIN, Maître de conférences, INSA Lyon

Examinatrice, Maria LUPSEA-TOADER, Maître de conférences, Grenoble INP – Université Grenoble Alpes

Examinatrice, Elodie PRUD'HOMME, Maître de conférences, INSA Lyon

Invitée, Denise BLANC, Maître de conférences, INSA Lyon