

ECOLE DES MINES DE DOUAI

---

**MEMOIRE**

présenté en vue d'obtenir

le **DIPLÔME D'INGÉNIEUR DIPLOMÉ PAR L'ÉTAT**

**SPÉCIALITÉ : GENIE CIVIL**

par

Jean-Marc Balandier

---

**Fabrication d'un liant hydraulique routier à partir de déchets industriels : du laboratoire à l'échelle industrielle.**

*Soutenu en novembre 2013*

---

**JURY**

*Président*

Jean-Luc CAENEN, Ingénieur divisionnaire de l'Industrie et des Mines, Responsable du Service Formation tout au long de la vie à l'École des Mines de Douai

*Membres*

Nor Edine Abriak, Professeur des Écoles, École des Mines de Douai

Mahfoud Benzerzour, Ingénieur de recherche, École des Mines de Douai

Lionel Brehon, Ingénieur D.P.E

Jean-Marie Villani, Ingénieur D.P.E

Rachid Zentar, Maître assistant, École des Mines de Douai

# Remerciements

---

*Mes sincères remerciements à l'École des Mines de Douai pour avoir accepté de m'accompagner dans ma démarche DPE notamment le service formation tout au long de la vie dirigé par Jean-Luc Caenen et l'équipe de Nor-Edine Abriak du département génie civil pour leurs encouragements et précieux conseils.*

*Toute ma reconnaissance va également à M. Flamme Jean-Luc (directeur général d'ARF) pour sa confiance, ses qualités d'entrepreneur et son esprit visionnaire; à Mme Flamme Françoise (directrice financière) pour avoir répondu à toutes mes demandes et à M. Delefortrie Xavier (directeur technique) pour son soutien inconditionnel.*

*Je tiens aussi à saluer toute l'équipe d'ARF Vendeuil pour sa participation active lors des essais industriels.*

*Enfin, un grand merci à mon épouse Maddy et à mes deux enfants Julie et Cyril pour avoir enduré toutes ces heures où je me suis écarté de leurs quotidiens, plongé dans mes pensées mais jamais loin de leur cœur.*

*A mes grands-parents, en témoignage de leur amour immuable.*

# Résumé

---

*Résumé :*

Ce mémoire décrit le programme de recherche Arfvalomat de la société ARF à Vendeuil (02) sur la période de 2006 à 2013 portant sur la valorisation des déchets industriels à forte teneur minérale. Il s'agit à partir de ces déchets de synthétiser un liant hydraulique routier en utilisant le four d'incinération comme unité de production.

Les principales étapes ont été la création d'une base de données de déchets minéraux, la recherche de formulation de liant en laboratoire, la transposition de ces formulations à l'échelle industrielle, la caractérisation du liant (chimique et géotechnique en vue d'un usage en génie civil) et l'étude de son impact environnemental à travers notamment un plot expérimental.

*Mots clés : valorisation, déchets, environnement, liant hydraulique routier, génie civil, plot expérimental, formulation, arf.*

*Abstract :*

The report is a description of Arfvalomat research program carried out by ARF in Vendeuil from 2006 to 2013. This research program deals with reclamation of high-mineral industrial waste. The aim is to manufacture a hydraulic road binder from the waste using the incinerating oven as the production unit.

First a mineral waste database was created, the second step was to seek a formulation for the binder in the laboratory, the formulation was then transposed to industrial-scale formulations, finally the characterization (chemical and geotechnical aiming at civil engineering use) of the binder was achieved as well as the study of its environmental impact through an experimental plot.

*Key word : reclamation, waste, environment, hydraulic road binder, civil engineering, experimental plot, formulation, arf.*

# Table des matières

---

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| Remerciements                       | 2  |
| Résumé                              | 5  |
| Table des matières                  | 7  |
| Liste des abréviations et acronymes | 11 |

## **Chapitre 1: Caractérisation des gisements de déchets industriels cibles**

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Approche prospect  | 14 |
| 1.2 | Définition des protocoles de sélection et d'analyses des déchets industriels | 15 |
| 1.3 | Constitution de la base de données des gisements                             | 17 |
| 1.4 | Synthèse et critique sur la base de données                                  | 17 |

## **Chapitre 2: Formulation de liant hydraulique routier en laboratoire**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.1   | Sélection du LHR   | 20 |
| 2.2   | Définition des protocoles de formulation, préparation et cuisson                           | 20 |
| 2.2.1 | Recherche sur la fabrication des ciments et des chaux                                      | 21 |
| 2.2.2 | Protocole de formulation des essais laboratoire  | 23 |
| 2.2.3 | Protocole de préparation des essais laboratoire  | 25 |
| 2.2.4 | Protocole de cuisson des essais laboratoire  | 26 |
| 2.3   | Sélection, résultats et optimisation des formulations laboratoire                          | 27 |
| 2.3.1 | Sélection des formulations laboratoire   | 27 |
| 2.3.2 | Résultats des formulations laboratoire   | 29 |
| 2.3.3 | Optimisation des formulations laboratoire  | 31 |
| 2.4   | Synthèse et critiques des résultats laboratoire, perspectives pour les essais industriels. | 34 |
| 2.4.1 | Synthèse et critiques des résultats laboratoire  | 34 |
| 2.4.2 | Perspectives pour les essais industriels   | 35 |

## **Chapitre 3: Fabrication de LHR à l'échelle industrielle**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.1   | Définition des protocoles de préparation, d'introduction matière et de cuisson | 37 |
| 3.1.1 | Protocole de préparation des mélanges  | 37 |
| 3.1.2 | Protocole d'introduction matière   | 38 |
| 3.1.3 | Protocole de cuisson   | 39 |
| 3.2   | Essais industriels: rapport d'activité, échantillonnage et analyses des LHR    | 40 |
| 3.2.1 | Rapport d'activité   | 40 |
| 3.2.2 | Échantillonnage  | 41 |
| 3.2.3 | Analyses des LHR   | 41 |
| 3.3   | Synthèse des essais industriels et perspectives                                | 45 |
| 3.4   | Essai industriel complémentaire  | 46 |
| 3.4.1 | Recherche de formulations à base de chaux                                      | 46 |
| 3.4.2 | Essai industriel complémentaire  | 47 |
| 3.4.3 | Résultats de l'essai industriel  | 48 |
| 3,5   | Synthèse de l'essai complémentaire et perspectives                             | 49 |

## **Chapitre 4: Caractérisation du LHR expérimental**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.1   | Caractérisation physico-chimique                            | 51 |
| 4.1.1 | Caractérisation chimique                                    | 51 |
| 4.1.2 | Caractérisation physique                                    | 53 |
| 4.2   | Caractérisation géotechnique du LHR                         | 53 |
| 4.3   | Qualification du liant et perspectives d'usages (GTR – GTS) | 55 |
| 4.3.1 | Qualification du LHR  | 55 |
| 4.3.2 | Perspectives d'usages                                       | 57 |

## **Chapitre 5: Étude de l'impact environnemental du LHR**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.1   | Principaux essais de détermination du comportement à la lixiviation du LHR                   | 62 |
| 5.1.1 | Résultats de lixiviation   | 62 |
| 5.1.2 | Résultats de percolation   | 63 |
| 5.1.3 | Résultats sur contenu total  | 64 |
| 5.2   | Détermination du comportement à la lixiviation du LHR dans un scénario de plot expérimental. | 65 |
| 5.2.1 | Réalisation du plot expérimental   | 65 |
| 5.2.2 | Caractérisation géotechnique   | 67 |
| 5.2.3 | Suivi environnemental du plot  | 68 |
| 5.3   | Synthèse des résultats et critique   | 74 |

## **Chapitre 6: Conclusion générale et perspectives**

|     |                       |    |
|-----|-----------------------|----|
| 6.1 | Bilan Technique       | 77 |
| 6.2 | Développement durable | 78 |
| 6.3 | Synthèse personnelle  | 80 |

|               |     |
|---------------|-----|
| Bibliographie | 87  |
| Annexe 1      | 88  |
| Annexe 2      | 89  |
| Annexe 3      | 90  |
| Annexe 4      | 91  |
| Annexe 5      | 92  |
| Annexe 6a     | 93  |
| Annexe 6b     | 94  |
| Annexe 6c     | 95  |
| Annexe 6d     | 96  |
| Annexe 7      | 97  |
| Annexe 8      | 98  |
| Annexe 9      | 99  |
| Annexe 10     | 100 |
| Annexe 11     | 101 |
| Annexe 12     | 102 |
| Annexe 13a    | 103 |
| Annexe 13b    | 104 |
| Annexe 13c    | 105 |
| Annexe 14     | 106 |
| Annexe 15     | 107 |
| Annexe 16     | 108 |
| Annexe 17     | 109 |

## Liste des Abréviations & Acronymes

---

ARF: Activité de Revalorisation et Formulation  
BTEX: Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène  
CACES: Certificat d'Aptitude à La Conduite En Sécurité  
CFTR: Centre Français Technique Routier  
COT: Carbone Organique Total  
DID: Déchet Industriel Dangereux  
DREAL: Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement  
DRX: Diffraction par Rayon X  
ETM: Élément Trace Métallique  
FX: Fluorescence par rayon X  
GNT-B: Grave Non Traitée (B : reconstituée à partir de fractions granulaires distinctes)  
HAP: Hydrocarbure Aromatique Polycyclique  
HCT: Hydrocarbures Totaux (C10 à C40)  
ICP: Inductively Coupled Plasma  
IHA: Indice d'hydraulique ARF  
INSA: Institut National des Sciences Appliquées  
L/S: ratio Liquide sur Solide  
LHR: Liant Hydraulique Routier  
LMDC: Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse.  
OPN: Optimum Procter Normal  
PCB: polychlorobiphényle  
PCI: Pouvoir Calorifique Inférieur  
PCS: Pouvoir Calorifique Supérieur  
PCT: polychlorotriphényle  
PST: Partie Supérieure des Terrassements  
REFIDID: Résidu d'Épuration des Fumées d'Incinération de Déchets Industriels Dangereux  
RSC: Résidu Solide Combustible  
RSE: Responsabilité Sociale et Environnementale  
SETRA: Service d'Études Techniques des Routes et Autoroutes  
SFIC: Syndicat Français de l'Industrie Cimentière  
UIOM: Unité d'Incinération d'Ordures Ménagères  
VBs: Valeur au bleu de méthylène

# Introduction

---

La société ARF [w1] est spécialisée dans la valorisation des déchets industriels sous forme de combustible alternatif liquide et solide pour les cimentiers depuis les années 1990. Pour poursuivre son développement économique, ARF a acquis en 2000 un ancien four rotatif à chaux situé à Vendeuil (02-Aisne). Cette unité mise aux normes pour la valorisation énergétique permet à ARF d'avoir son propre exutoire pour les déchets essentiellement organiques.

Depuis ces dernières années dans une logique de développement durable la société ARF souhaite favoriser la «valorisation matière». C'est pourquoi, elle s'est lancée depuis 2006 dans un ambitieux programme de recherche sur la valorisation des déchets minéraux. L'objectif de ce projet de recherche est de proposer un processus innovant de fabrication de liant hydraulique routier (LHR) à partir de déchets industriels à forte teneur minérale.

Pour conduire ce projet, un comité de pilotage est formé regroupant du personnel technique et dirigeant de la société ARF complété d'une équipe scientifique. J'ai intégré ce comité en tant que responsable de la recherche appliquée de l'entreprise. Dans ce cadre, j'ai tout d'abord réalisé une base de données des gisements des déchets minéraux. J'ai ensuite proposé différentes formulations de LHR pour lesquelles j'ai pu établir les caractéristiques géotechniques et environnementales. Une phase d'essais a été réalisée en collaboration avec l'équipe de production. Ces essais ont permis d'aboutir à la finalisation de la définition du premier LHR expérimental de l'entreprise qui a vocation à être produit industriellement.

ARF company has specialised in reclamation of industrial waste in the form of alternative liquid and solid fuel for cement manufacturers since the 1990s. In order to further develop its market, ARF purchased a former rotary lime kiln in 2000 and set it up in Vendeuil (02-Aisne). This unit after being upgraded to energy standards has enabled ARF to have its own outlet for organic waste mainly.

Targetting sustainable development, ARF has been aiming at promoting «material recovery» these last few years, that's why an ambitious research program was launched in 2006 on reclamation of mineral waste. The purpose of the research program is to design an innovative process to manufacture a hydraulic road binder (HRB) using high mineral industrial waste.

To carry out this project, a committee was formed with ARF technical staff, ARF executives and a scientific team. I joined the committee as the applied research manager for ARF. I first completed mineral waste data mining, then I suggested various formulations for HRB for which I wrote out the geotechnical and environmental characteristics. Then a trial stage was carried out with the production team. The trials lead to the completion of the definition of the first HRB to be produced industrially.

# Chapitre 1 : Caractérisation des gisements de déchets industriels cibles.

---

# 1. Caractérisation des gisements de déchets industriels cibles :

## 1.1 Approche prospect :

La première tâche du projet de valorisation de déchets consiste à réunir un grand panel d'échantillons qui serviront après analyse à réaliser des formulations.

Pour cela, il est nécessaire de démarcher les industriels, les collectivités ou les sociétés de service en environnement.

Cette démarche est semblable à un «prospect» commercial, à la seule différence qu'il n'y a pas de bien ou de service à vendre. L'accent est donc porté sur le partenariat scientifique et l'image valorisante en matière d'environnement que le prospect pourra utiliser (cas d'une démarche RSE par exemple).

A partir d'une première prospection qui avait été réalisée sur un avant-projet, j'ai repris contact avec l'ensemble de nos futurs partenaires. Mon objectif était aussi de développer le nombre de partenaires potentiels afin d'obtenir un panel d'une cinquantaine d'échantillons sous un délai de 6 mois.

Ce travail est un défi personnel car en tant que chimiste, je suis plus à l'aise devant l'étude d'un spectre chromatographique que dans la prospection téléphonique.

Pour m'aider dans cette démarche, le service communication a édité une plaquette à ma demande, cet outil a permis de montrer notre crédibilité et notre sérieux pour ce projet.

Lors de ces entretiens, je recueille à la fois des informations techniques (comment est généré le déchet) mais aussi des données stratégiques pour notre projet: tonnage annuel, exutoire actuel, analyses internes...Enfin, chaque visite se clôture par une prise d'échantillon.

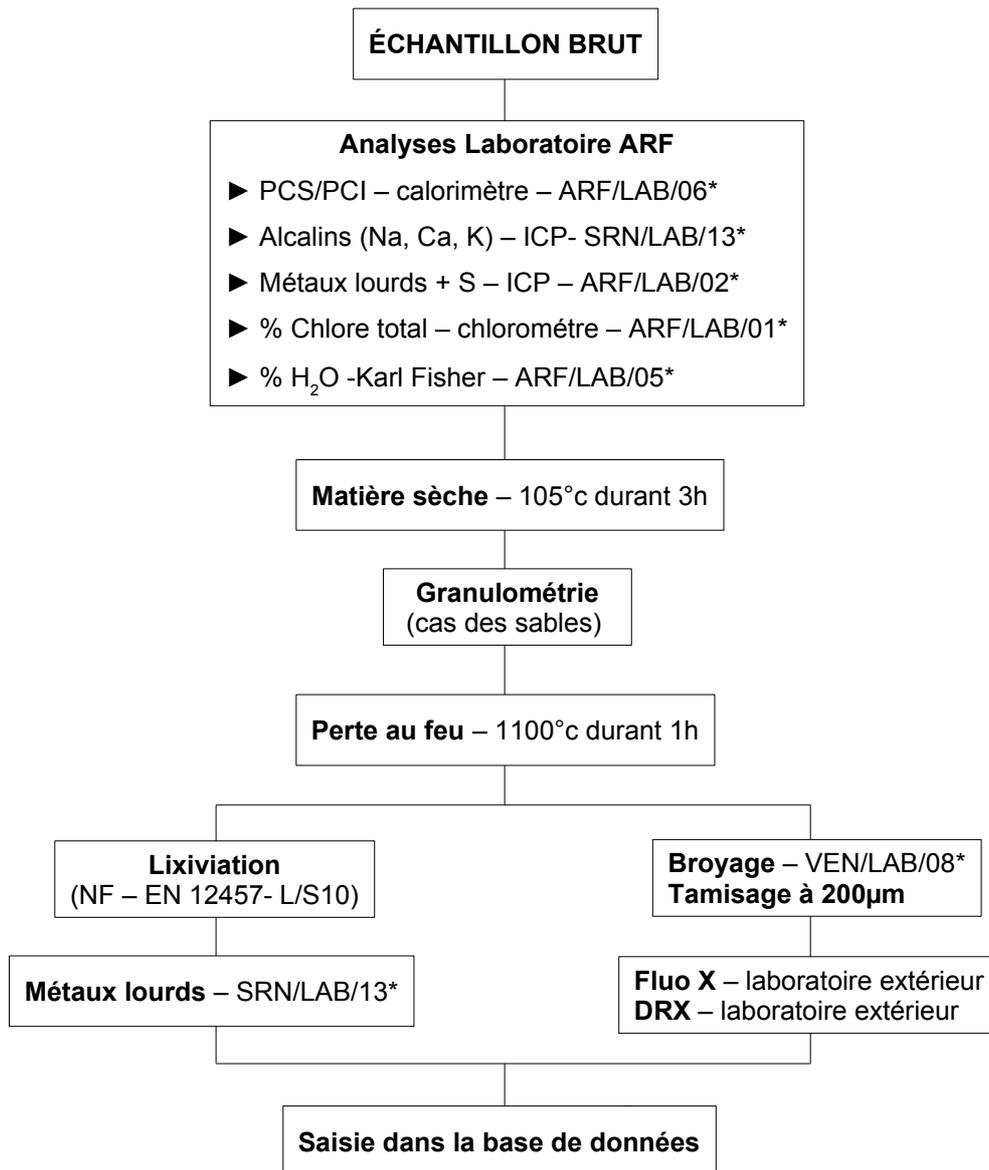
## 1.2 Définition des protocoles de sélection et d'analyses des déchets industriels:

Les déchets qui seront intégrés dans la base de données doivent répondre à deux critères principaux:

- ➔ présenter un intérêt minéral en contenant au moins un des éléments cibles suivants: Ca, Si, Fe et Al
- ➔ et satisfaire les exigences de l'arrêté préfectoral du site ARF de Vendeuil concernant les valeurs limites pour l' admission d'un déchet (sur matière brute):
  - ▶  $S < 3\%$
  - ▶  $Cl < 1\%$
  - ▶  $Pb+Sn+Cr < 10.000 \text{ ppm}$
  - ▶  $Sb+As+Co+Ni+V+Te+Se < 3.000 \text{ ppm}$
  - ▶  $PCB/PCT < 50 \text{ ppm}$

Lors d'une première réunion, l'équipe scientifique a sélectionné les paramètres pour la caractérisation des déchets ainsi que le protocole d'analyse résumé dans l'organigramme ci-dessous.

J'ai réalisé l'ensemble de ces analyses de caractérisation hormis les analyses de fluorescence X et DRX pour des raisons d'équipements. Celles-ci ont été confiées à un laboratoire universitaire (Inisma – Mons – Belgique)



(\*: numéro mode opératoire interne ARF)

### 1.3 Constitution de la base de données des gisements:

L'objectif de cette base de données est de regrouper toutes les informations sur les gisements de déchets en un document unique. Un premier travail avait été réalisé par un ingénieur du groupe, cependant cette base était peu accessible et en version papier unique donc difficilement diffusable.

J'imagine rapidement comment rendre ces informations plus conviviales, rapides d'accès et faciles à diffuser aux acteurs du projet. Je mets donc au point la première trame de la base de données électronique à l'aide du logiciel Excel.

Le principe est basé sur un classeur Excel dans lequel la première page reprend sous forme de tableau la liste de tous les gisements avec leurs données les plus pertinentes (tonnage, valeur en Ca, Si...). Cela permet d'avoir une vue générale de cette échantillothèque virtuelle. Ensuite le classeur contient autant de fiches que de gisements. Des hyperliens permettent de passer rapidement de la page principale à la fiche échantillon et vice versa. Chaque fiche déchet contient les coordonnées du producteur, le tonnage annuel, le code européen selon la nomenclature de classification des déchets [16], le mode de traitement du déchet avec son coût si il est connu, une photo, l'ensemble de toutes les analyses et un numéro de référencement interne. Ce numéro de référencement permet d'identifier chaque déchet et donc de garder l'anonymat et la confidentialité de nos partenaires lors des rapports d'avancement, les livrables, les formulations, les essais industriels, les demandes d'analyses...

Pour finaliser la base de données, l'équipe scientifique du projet établit un classement des gisements selon leurs caractères chimiques dans le cadre de la synthèse d'un liant hydraulique. Sont retenues les propriétés suivantes:

- ➔ gisement intéressant
- ➔ gisement potentiellement intéressant
- ➔ gisement non intéressant

Un extrait de la base de données est donné en annexe 1.

### 1.4 Synthèse et critique sur la base de données:

Avec du recul, cette étape de prospection tant redoutée au début du projet a été très enrichissante à deux niveaux. Elle développe au fil des contacts une prise de confiance en soi et sur un plan culturel, j'ai pu découvrir de nombreux process industriels dans des secteurs d'activités différents. Je perçois également que notre projet attise beaucoup de curiosité chez les industriels, ils adhèrent à notre projet et sont impatients de voir jusqu'où nous sommes capables d'aller.

Je devine dans leurs questions que leur intérêt (légitime) est surtout économique:«Si vous arrivez à valoriser mes déchets alors ils seront moins chers à traiter?».

En poussant leur logique plus loin, je m'interroge: «Si leurs déchets peuvent devenir une matière secondaire alors les considéreront -ils encore comme un déchet ou une matière? Et quelle serait alors sa valeur? Cette réflexion reviendra tout au long de ce projet et je la développerai dans le chapitre 5.

La base de données a permis d'avoir une visibilité sur le panel de gisements que nous avons à disposition pour les formulations de liant. Sa réalisation dans Excel m'a demandé beaucoup de temps de mise en page et de saisie mais son utilisation est très conviviale, rapide et efficace. Le fait d'utiliser Excel rend la base de données facilement évolutive et accessible au plus grand nombre.

*Photos de quelques gisements de déchets minéraux et de l'échantillothèque*



## Chapitre 2 : Formulation de Liant Hydraulique Routier en laboratoire

---

## 2. Formulation de liant hydraulique routier en laboratoire:

### 2.1 Sélection du liant hydraulique routier (LHR):

Le guide Sétra sur le traitement des sols [o1] fournit dans son annexe 3 la définition du LHR comme la suivante: «Un liant hydraulique routier est un produit fini, fabriqué en usine et distribué prêt à l'emploi. Il se présente sous forme d'une poudre minérale qui, mélangée avec de l'eau, forme une pâte faisant prise et durcissant progressivement, aussi bien à l'air que sous l'eau».

La norme NF P15-108 [n1] sur les liants hydrauliques routiers précise la composition, les spécifications et critères de conformité. Elle a servi de référence pour la fabrication de notre liant car au début du projet en 2006 seule cette norme était applicable. Or depuis 2010, la nouvelle norme européenne sur les liants hydrauliques routier EN 13-282 [n2] est applicable. Dans le cadre de ce mémoire, je ferai donc référence aux deux normes.

Bien que notre projet est de produire un liant hydraulique routier innovant et donc par définition non normé à ce jour, il nous semble stratégique de prendre en compte les recommandations de ces normes dans le but d'une validation technique comme le propose le CFTR par exemple [o2].

Parmi les constituants principaux que propose la norme NF P 15-108 [n1] (liste en annexe 2), le comité de pilotage du projet va retenir le clinker Portland et la chaux (CL, HL, NHL) Ces choix sont justifiés du fait que :

- ➔ pour le clinker Portland, une première étude de faisabilité réalisée en 2005 par l' Insa de Lyon avait conclu qu'il était possible de former des silicates bicalcique (C2S bélite) avec le four à chaux de Vendeuil. Par contre, la formation de C3S (Alite) n'est pas possible car la température dans le four n' excède pas les 1100°C-1150°C).
- ➔ pour la chaux, on savait évidemment qu'il n'y aurait pas de contrainte pour sa fabrication de par l'historique industriel du site.

### 2.2 Définition des protocoles de formulation, préparation et cuisson:

Cette mission est confiée aux deux équipes de recherche du projet (recherche appliquée et recherche fondamentale). Dans le cadre de ce mémoire, je ne présenterai que les résultats de l'équipe de recherche appliquée dont je suis le responsable.

Ma démarche pour définir un protocole de formulation s'est basée sur l'étude bibliographique des synthèses des ciments et des chaux. Celles-ci ont ensuite été simplifiées

et adaptées pour faire face à la complexité des matrices déchets.

Il me semble important pour retracer cette démarche de rappeler brièvement les informations scientifiques issues des recherches qui ont servi à la rédaction du protocole de formulation.

## 2.2.1 Recherche sur la synthèse des ciments et des chaux :

### 2.2.1.1 Note sur la synthèse du clinker Portland

La fabrication d'un ciment Portland se décompose en 3 phases essentielles:

- ➔ préparation du cru (c'est à dire mélange du carbonate de calcium issu du calcaire et des oxydes de silice issu des argiles dont la composition chimique est contrôlée avec précision).
- ➔ cuisson à haute température du cru (température entre 1300 et 1400°C) qui permet les réactions chimiques entre les oxydes de calcium et de silice en phase liquide. Cette phase liquide après refroidissement rapide (trempe) forme le clinker (c'est la matrice cristalochimique du ciment).
- ➔ enfin broyage du clinker et ajout de gypse (retardateur de prise).

Plus précisément les argiles sont composées majoritairement de silicates d'aluminium (phyllosilicate), de silice cristallisée (quartz, opale, calcédoine), d'oxydes et hydroxydes de fer, de calcite et de matières organiques en faible quantité. Ces éléments entraînent la formation d'autres phases minéralogiques lors de la cuisson.

Les réactions chimiques se font au fur et à mesure de la montée en température dans le four.

Entre 600°C et 1100°C, les oxydes de fer se combinent aux oxydes d'aluminium et aux oxydes de calcium pour former l'aluminoferrite tétracalcique (C4AF). Les oxydes d'aluminium en excès réagissent avec les oxydes de calcium pour former l'aluminate tricalcique (C3A). En processus industriel cimentier, le cru est souvent enrichi en élément Al et Fe par des sous-produits industriels afin d'obtenir ces phases cristallines.

Au delà de 1100°C (et jusqu'à 1450°C), les oxydes de calcium et de silicium restants forment le silicate bicalcique (C2S) qui à son tour se combine en silicate tricalcique tant qu'il y a excès d'oxyde de calcium.

Un clinker Portland contient donc au final les phases majoritaires  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (C3S),  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (C2S),  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (C3A) et  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  (C4AF).

Les réactions chimiques qui se forment pendant la formation du clinker peuvent-être résumées selon cet ordre :

Entre 600 et 1100°C :

- ➔  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2(\text{SiO}_2), 2(\text{H}_2\text{O}) + 5 \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{CO}_2$
- ➔  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 2 \text{CO}_2$
- ➔  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- ➔  $2 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$

A partir de 1100°C → 1450°C :

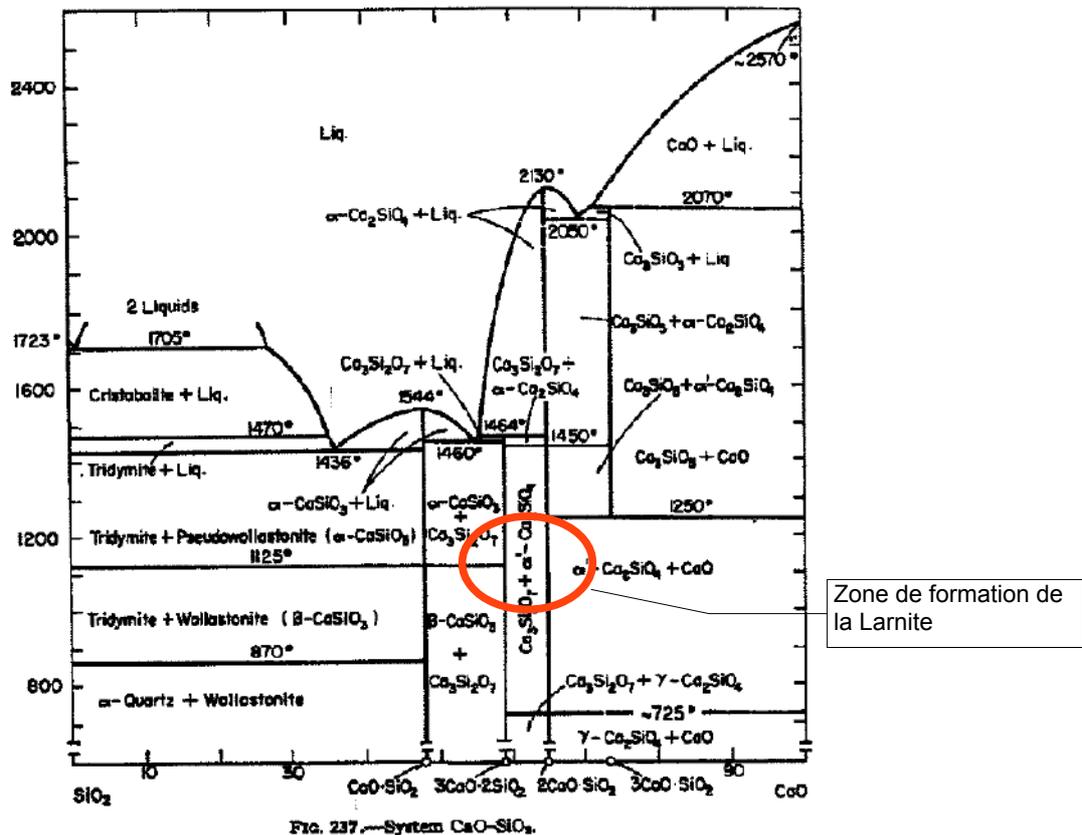
- ➔  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
- ➔  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
- ➔  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$

### 2.2.1.2 Note sur la formation du silicate bicalcique (C2S - bélite)

Comme nous l'avons vu dans la synthèse du clinker, la formation du silicate bicalcique (C2S) se produit entre 900 et 1200°C (voir Fig 1) suite à la combinaison des oxydes de calcium et des silicium.

- ➔  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- ➔  $2 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$

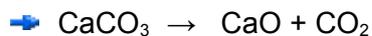
Fig 1 – digramme de phase CaO-SiO<sub>2</sub>



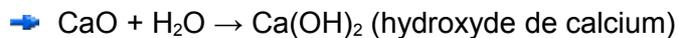
Le C2S pur appelé aussi bélite existe sous cinq formes cristallines polymorphiques, les formes  $\gamma$  et  $\beta$  sont les plus importantes mais la forme  $\gamma$  est très peu réactive. On s'intéressera donc à la forme  $\beta$  (Iarnite). Les trois autres formes  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  ne seront pas recherchées car elles ne se forment qu'à des températures très élevées au delà de 1200°C donc non réalisables avec le four ARF.

### 2.2.1.3 Note sur la formation de la chaux

La chaux est produite par calcination du carbonate de calcium aux environ de 800°C selon l'équation générale suivante :



On peut aussi la trouver sous forme hydratée :



Ce type de chaux est dénommée chaux aérienne, elle peut être partiellement hydratée et sa prise est due à la réaction du dioxyde de carbone de l'air.

Dans le cadre de notre LHR, nous nous intéressons aux chaux de type CL , NHL et HL.

La norme NF EN 459-1 [n3] donne les définitions suivantes pour les catégories de chaux:

- ➔ Chaux calciques CL: chaux constituées principalement d'oxyde de calcium ou d'hydroxyde de calcium, sans matériaux pouzzolaniques ou hydrauliques ajoutés.
- ➔ Chaux hydrauliques naturelles NHL: chaux produites par la calcination de calcaires plus ou moins argileux ou siliceux avec réduction en poudre par extinction, avec ou sans broyage.
- ➔ Chaux hydrauliques HL: chaux principalement constituées d'hydroxydes de calcium, de silicates de calcium et d'aluminates de calcium produites par mélange des constituants appropriés.

Toutes les chaux NHL et HL ont la propriété de faire prise et de durcir en présence d'eau. Le dioxyde de carbone présent dans l'air contribue également au processus de durcissement. Elles sont formées à des températures plus élevées que les chaux calciques (900°C) car la formation de silicate de calcium nécessite au moins 1000 à 1100°C.

### 2.2.2 Protocole de formulation des essais laboratoire:

Il est retenu dans un premier temps de travailler sur des formulations à base de clinker. Pour déterminer la composition de notre formulation de cru, nous ne pouvons pas utiliser classiquement les proportions de type cimentier, c'est à dire environ 80% de carbonate de calcium et 20% d'argiles (dont 14% SiO<sub>2</sub>, 4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En effet ces proportions prennent en compte la formation de C3S or celle-ci ne sera pas formée au vue des températures du four de Vendeuil (1000-1100°C max).

On établit donc on modèle différent basé sur la stoechiométrie des équations chimiques de synthèse du clinker:

- ➔  $Al_2O_3, 2(SiO_2), 2(H_2O) + 5 CaCO_3 \rightarrow CaAl_2O_4 + 2 Ca_2SiO_4 + 2 H_2O + 5 CO_2$  (1)
- ➔  $Fe_2O_3 + 2 CaCO_3 \rightarrow Ca_2Fe_2O_5 + 2 CO_2$  (2)
- ➔  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$  (3)
- ➔  $2 CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$  (4)

Dans un but de simplification du modèle, je décide de ne retenir que les réactions les plus importantes (3) et (4). D'après ces équations, il faut 2 moles de CaO (C) et 1 mole de SiO<sub>2</sub> (S) pour former une mole de C<sub>2</sub>S.

- ➔  $n_C = m_C / M_C$
- ➔  $n_S = m_S / M_S$
- ➔  $2 n_C = n_S$  donc  $2 m_C / M_C = m_S / M_S \rightarrow m_C / m_S = M_C / M_S \times 1/2$
- ➔  $M_C = 56 \text{ g/mol}$  et  $M_S = 60 \text{ g/mol}$  d'où  $m_C / m_S = 56 / 120 = 0,47$

Donc dans le but de former notre LHR, le rapport en masse CaO/SiO<sub>2</sub> du cru sera de  $2 \pm 0,05$ .

Je nomme ce rapport de masse «indice hydraulique arfvalormat»: I.H.A.

Les formulations doivent donc répondre au modèle suivant:

$$\frac{(m_A \times \%CaO_A) + (m_B \times \%CaO_B) + \dots}{(m_A \times \%SiO_2_A) + (m_B \times \%SiO_2_B) + \dots} = 2 \pm 0,05 = \text{I.H.A.}$$

ou A et B désignent un type de déchet.

Lors des préparations laboratoire, la quantité de déchet utilisée pour les formulations devra prendre en compte le taux d'humidité et la perte au feu selon l'exemple ci-dessous:

|       | masse de CaO souhaitée dans la formule | Teneur en CaO du déchet (analyse FX) | Taux d'humidité du déchet brut | taux matière sèche dans le déchet brut | perte au feu organique et décalcination | taux de cendre | masse de déchet brut à peser |
|-------|--|--------------------------------------|--------------------------------|--|---|----------------|------------------------------|
| unité | gramme                                 | % massique                           | % massique                     | % massique                             | % massique                              | % massique     | gramme                       |
| Ech X | 100                                    | 50                                   | 30                             | 100-30=70                              | 20                                      | 100-20=80      | 357                          |

|               |                        |                        |                        |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| détail calcul | $100 / (50/100) = 200$ | $200 / (70/100) = 286$ | $286 / (80/100) = 357$ |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|

### 2.2.3 Protocole de préparation des essais laboratoire:

Dans une démarche de recherche fondamentale, la préparation des formulations en laboratoire doit se faire par plusieurs étapes de pré-traitement des échantillons. A savoir pour chaque déchet: séchage à 105°C, calcination à 550°C (pour éliminer les matières organiques), broyage fin et enfin pesée. Ce mélange de poudre est ensuite pressé afin d'obtenir un contact «intime» entre les différentes espèces chimiques et cuit à 1100°C. Ce protocole est sans doute le meilleur pour obtenir le maximum de rendement des réactions de clinkérisation. Cependant, après réflexion, il me semble opportun de définir un protocole de préparation laboratoire qui sera le plus proche de celui qui sera réalisé à l'échelle industrielle. Je prends donc le risque de sauter quelques étapes fondamentales dans la compréhension des phénomènes physico-chimiques au profit d'un gain de temps évident sur l'avancement du projet tout en espérant réduire les écarts de résultats entre les essais laboratoires et les essais industriels.

Lors d'un comité de pilotage du projet, deux voies d'introduction des déchets minéraux dans le four ont été retenues:

- ➔ la voie humide par préparation du cru sous forme de pâte
- ➔ et la voie semi-humide par mélange mécanique des déchets bruts (sans séchage d'où l'appellation semi-humide).

Je privilégie dans un premier temps la forme humide qui permet à la fois la dissolution des résidus compacts (par exemple les gâteaux de filtration) tout en augmentant la surface de contact entre les différents composants, le produit final est homogène sous forme d'une pâte. D'un point de vue chimique, on favorise la formation d'ions (phase semi aqueuse) et la migration des différentes espèces chimiques entre elles. Le liant pour former la pâte sera de l'eau (élément économique et inerte).

Le protocole de préparation que je définis sera donc le suivant:

- ➔ pesée brute de chaque déchet selon le protocole de formulation
- ➔ mélange des différents déchets avec apport minimum d'eau de façon à obtenir une pâte épaisse (la quantité d'eau ajoutée est strictement pesée). Ne disposant pas de malaxeur électrique, le brassage des composants se fait par malaxage manuel.

## 2.2.4 Protocole de cuisson des essais laboratoire:

Pour garder ma ligne directrice, le protocole de cuisson en laboratoire est réalisé de façon à reproduire les mêmes phénomènes de température du four industriel. La température d'introduction sera d'environ 800°C (zone froide amont du four) pour parvenir jusqu'à 1100°C (zone aval chaude du four). Dans la réalité, le temps de passage dans le four entre l'entrée et la sortie est d'environ 6 heures. Pour tenir compte d'un effet d'échelle celle-ci sera limitée à 3h en laboratoire. Il est important d'observer que la principale différence de process de cuisson entre le laboratoire et le four industriel sera l'aspect statique du four de cuisson du laboratoire alors que dans le four la rotation moyenne de celui-ci est de 0,7 tour/mn ce qui produit un effet de brassage de la matière.

Je détermine le protocole suivant :

- ➔ confection de pâtes de 10cm de longueur sur environ 1cm d'épaisseur déposés sur des briquettes réfractaires (celles-ci sont de nature identique à celles du four industriel).
- ➔ cuisson progressive selon les gradients de température du tableau T1
- ➔ sorties des briquettes (attention température d'environ 900-1000°C)
- ➔ refroidissement sous jet d'air comprimé (pour un refroidissement rapide = trempe)
- ➔ broyage tamisage du clinker à une granulométrie <200µm

*T1- Tableau du gradient de température pour la cuisson des essais labo*

| TEMPS | DUREE | TEMPERATURE FOUR |        | GRADIENT    | COMMENTAIRE                 |
|-------|-------|------------------|--------|-------------|-----------------------------|
|       |       | initial          | final  |             |                             |
| t0    |       | 800°C            |        |             | INTRODUCTION DES BRIQUETTES |
| t1    | 3h    | 800°C            | 1100°C | 100°C/heure | CUISSON DES MELANGES        |
| t2    | 10mn  | 1100°C           | 1100°C |             |                             |
| t3    | 10mn  | 1100°C           | 900°C  |             | ARRET FOUR                  |
| t4    |       |                  |        |             | SORTIE DES BRIQUETTES       |

## 2.3 Sélection, résultats et optimisation des formulations laboratoire:

### 2.3.1 Sélection des formulations laboratoire:

Les essais que j'ai réalisés ont tous été retranscrits dans une fiche dite de formulation. Celle-ci reprend le pourcentage de chaque déchet utilisé, et les résultats des analyses (après cuisson) de fluorescence X et diffraction X. Un modèle de fiche est présenté en annexe 3.

Sur les 14 formulations testées, toutes ne présentent pas un indice IHA de 2 comme définit dans le protocole de formulation. C'est un choix parfois stratégique (économique, tonnage annuel, disponibilité de gisements) et parfois personnel (intérêt ou curiosité scientifique).

Dans un souci de présentation, j'ai synthétisé l'ensemble de ces essais laboratoire dans le tableau suivant T2. Les quantités de matière sont exprimées en gramme de déchet brut. Par contre, les pourcentages de CaO et SiO<sub>2</sub> finaux sont calculés sur matière sèche de façon à déterminer l'indice I.H.A. théorique.

#### *Exemple de préparations de formulation en laboratoire*



*pesée des déchets*



*malaxage avec ajout d'eau*



*préparation du cru sur les briquettes*



*clinker après cuisson*



*broyage, tamisage du clinker*

## T2-Tableau de synthèse des formulations

Feuille36

|        | A001   | A013 | A016 | A018 | A019 | A023 | A028 | A031 | A032 | A039 | A042 | A043 | A044 | A048 | A049 | A050 | Valeurs théoriques |        |      |     |
|--------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------|--------|------|-----|
|        |  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | % CaO              | % SiO2 | LHA  |     |
| % CaO  | 40,3   | 30,5 | 54   | 32,6 | 24,1 | 2,2  | 13,4 | 1,8  | 32,3 | 16,3 | 21,9 | 15   | 51,4 | 0    | 47,1 | 44,8 |                    |        |      |     |
| % SiO2 | 0,27   | 1,9  | 2,3  | 13,5 | 50,7 | 47,5 | 9,3  | 45,1 | 9    | 31,2 | 33,7 | 15,7 | 1,8  | 96,8 | 1    | 10,5 |                    |        |      |     |
| % M.S  | 46   | 27   | 86   | 83   | 97   | 99   | 95   | 98   | 50   | 99   | 48   | 79   | 12   | 99   | 82   | 90   |                    |        |      |     |
| % PF   | 49   | 60   | 42   | 4    | 1,4  | 19   | 66   | 27   | 53   | 9    | 22   | 81   | 20   | 1    | 12   | 36   |                    |        |      |     |
| EA001  | 17   |      | 17   | 7,5  | 17   |      |      |      | 17   |      | 17   | 7,5  |      |      |      |      | EA001              | 33,2   | 20,7 | 1,6 |
| EA002  |  |      |      |      |      |      |      |      | 28   | 11   | 56   |      | 5    |      |      |      | EA002              | 22,6   | 28,3 | 0,8 |
| EA003  | 33   |      | 33   |      |      |      |      | 17   | 17   |      |      |      |      |      |      |      | EA003              | 33,5   | 15,5 | 2,2 |
| EA004  | 30   |      | 30   |      |      |      |      | 20   | 20   |      |      |      |      |      |      |      | EA004              | 30,9   | 17,6 | 1,8 |
| EA005  |  |      |      |      |      |      |      |      | 25   | 25   | 25   |      | 25   |      |      |      | EA005              | 22     | 26,8 | 0,8 |
| EA006  |  |      |      | 16   | 16   |      |      |      | 16   |      | 36   |      | 16   |      |      |      | EA006              | 27,3   | 30,7 | 0,9 |
| EA007  |  |      |      | 13   | 13   | 13   |      |      | 13   |      | 27   |      | 21   |      |      |      | EA007              | 22,4   | 33,8 | 0,7 |
| EA008  | 22   |      |      |      |      |      |      |      | 22   | 11   | 44   |      |      | 1    |      |      | EA008              | 25,4   | 24,9 | 1,0 |
| EA009  | 12   |      |      | 6    | 12   |      |      |      | 23   |      | 46   |      |      | 1    |      |      | EA009              | 26     | 29,1 | 0,9 |
| EA010  | 33,3   |      |      |      |      |      | 33,3 |      | 33,3 |      |      |      |      |      |      |      | EA010              | 30,5   | 5,7  | 5,4 |
| EA011  | 25   |      |      |      |      |      | 25   |      | 25   |      | 25   |      |      |      |      |      | EA011              | 25,3   | 15,2 | 1,7 |
| EA012  | 33,3   |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 33,3 |      |      |      |      | 33,3 | EA012              | 36,7   | 15,8 | 2,3 |
| EA013  | 37   |      |      |      |      |      |      |      | 37   |      | 18   |      |      |      | 8    |      | EA013              | 35,1   | 10,5 | 3,3 |
| EA014  |  | 60   | 10   |      |      | 10   |      |      |      |      |      | 10   |      |      |      |      | EA014              | 24,2   | 20,4 | 1,2 |

### 2.3.2 Résultats des formulations laboratoire:

Suivant le protocole de formulation, les résidus calcinés des formulations du tableau T2 ont été envoyés en analyse FX et DRX.

Concernant la fluorescence X, les résultats nous apportent une première indication du taux de CaO et SiO<sub>2</sub> obtenus sur ces formulations et permettent donc de calculer en retour l'indice IHA obtenu. Les indices IHA théoriques et mesurés sont comparés dans le tableau T3. Cela permet de vérifier la pertinence de notre protocole de formulation.

Pour la majorité des formulations du tableau T3 les écarts sont faibles sauf pour 3 formules.

Pour expliquer ces différences d'écart, j'émetts les hypothèses suivantes:

- ➔ des erreurs ou des écarts d'analyses lors de la caractérisation du déchet ont pu être commises (par exemple problème d'interférence inter-élémentaire lors des analyses FX ou hétérogénéité du déchet).
- ➔ Il y a pu avoir une modification de l'état hydrique du déchet entre le temps de son analyse de caractérisation initiale et son utilisation pour essai de formulation (les pots d'échantillons n'étant pas 100% étanches).
- ➔ une hétérogénéité du déchet non perceptible visuellement mais chimiquement présente. Notamment, je n'ai pas spécifié dans le protocole de préparation des essais de mélanger correctement l'échantillon de façon à minimiser l'hétérogénéité.

Tableau T3 – Ecarts de l'indice IHA entre les valeurs théoriques et mesurées

|       | Valeurs théoriques |                    |       | Valeurs mesurées |                    |       |
|-------|--------------------|--------------------|-------|------------------|--------------------|-------|
|       | % CaO              | % SiO <sub>2</sub> | I.H.A | % CaO            | % SiO <sub>2</sub> | I.H.A |
| EA001 | 33,2               | 20,7               | 1,6   | 40,58            | 21,2               | 1,9   |
| EA002 | 22,6               | 28,3               | 0,8   | 30,13            | 21,52              | 1,4   |
| EA003 | 33,5               | 15,5               | 2,2   | 53,4             | 26,3               | 2,0   |
| EA004 | 30,9               | 17,6               | 1,8   | 34,7             | 19,3               | 1,8   |
| EA005 | 22                 | 26,8               | 0,8   | 8,85             | 10,75              | 0,8   |
| EA006 | 27,3               | 30,7               | 0,9   | 28,5             | 44,7               | 0,6   |
| EA007 | 22,4               | 33,8               | 0,7   | 24,3             | 47,2               | 0,5   |
| EA008 | 25,4               | 24,9               | 1,0   | 37,9             | 33,9               | 1,1   |
| EA009 | 26                 | 29,1               | 0,9   | 43,8             | 34,4               | 1,3   |
| EA010 | 30,5               | 5,7                | 5,4   | 59,8             | 17,9               | 3,3   |
| EA011 | 25,3               | 15,2               | 1,7   | 43,2             | 23,8               | 1,8   |
| EA012 | 36,7               | 15,8               | 2,3   | 54,3             | 22,2               | 2,4   |
| EA013 | 35,1               | 10,5               | 3,3   | 62,9             | 8,1                | 7,8   |
| EA014 | 24,2               | 20,4               | 1,2   | 23,4             | 17,2               | 1,4   |

L'interprétation des résultats de DRX est plus complexe vu le grand nombre de formes minéralogiques synthétisées lors des calcinations. Le laboratoire partenaire qui a réalisé ces analyses a pu nous fournir des analyses semi-quantitatives de chaque phases minéralogiques obtenues (par rapprochement à des matrices cimentaires). J'ai regroupé dans le tableau T4 les principaux composants (quantité exprimée en % massique) pour les essais les plus pertinents.

*Tableau T4 – Principales formes minéralogiques des essais laboratoire (DRX)*

| Quantité exprimée en % massique  | EA003 | EA006 | EA007 | EA008 | EA009 | EA010 | EA011 | EA012 | EA013 | EA014 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\gamma$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   | 0,3   |       |       |       |       |       | 11,1  |       |       |       |
| Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   | 13,3  |       |       |       |       |       |       | 9     |       |       |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite  | 56,7  |       |       |       |       | 17,5  | 27,5  | 68,2  | 17,6  |       |
| $\beta$ -CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite   |       |       |       |       |       | 2,1   | 5,4   | 1,1   |       | 4,9   |
| CaCO <sub>3</sub> Calcite  |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 6,4   |
| CaO Chaux  |       |       |       |       |       | 25,0  |       | 2,2   | 27,5  |       |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite  | 0,9   |       |       |       |       | 2,2   | 1,9   | 0,8   |       |       |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz  |       | 5,7   | 12,1  | 0,9   | 5,5   | 6,8   | 2,2   | 0,1   | 0,6   | 8,5   |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite  |       |       | 1,1   | 1,2   | 0,5   | 1     |       | 7,4   |       |       |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 2,4   |       | 0,4   | 0,6   |       | 7,2   | 7,4   | 0,2   | 2,1   | 2,2   |
| Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Brownmillerite               | 0,5   |       |       |       |       |       |       | 4,8   | 8,3   |       |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> Gehlenite                                    | 19,2  |       |       | 24,6  | 2,8   | 6,8   | 12,6  |       |       | 7,3   |
| Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> Mayenite                                   |       |       |       |       |       | 3,6   | 2,6   |       | 3     |       |
| Ca <sub>18</sub> Mg <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> Whitlockite |       |       |       |       |       |       | 12,3  |       |       |       |
| Ca <sub>2,87</sub> Fe <sub>0,13</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Wollastonite          |       | 55,8  | 50,7  | 61,3  | 66,8  |       |       |       |       |       |
| Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite                                  |       | 6,9   | 2,5   |       | 3,4   |       |       |       |       |       |
| Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Yeelemite                    |       |       |       |       |       |       |       | 5,5   |       |       |
| Ca <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) Ternesite                |       |       |       |       |       |       |       |       | 14,3  |       |
| CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Anorthite                                   |       |       |       |       |       | 1,3   |       |       |       |       |
| (Ca,Fe,Mg)SiO <sub>3</sub> Augite  |       | 7,9   | 8     | 11,4  | 12,6  |       |       |       |       |       |
| CaTiO <sub>3</sub> Perovskite  |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 20,2  |
| Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fayalite  |       |       |       |       |       |       | 7,3   |       |       |       |
| KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Leucite  |       | 16,0  | 5,1   |       | 8,4   |       |       |       |       |       |
| KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Microcline   | 6,4   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>                              | 0,3   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnésioferrite   |       |       |       |       |       |       | 2,4   | 0,6   |       |       |
| MgO Periclase  |       |       |       |       |       |       |       |       | 15,3  |       |
| TiO <sub>2</sub> Rutile  |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 6,3   |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2,7   |
| Estimation phase amorphe   |       | 7,7   | 20,1  |       |       | 26,5  | 7,3   | 0,2   | 11,3  | 41,5  |

Sur les 14 formules que j'ai testées, seules 5 ont permis de synthétiser du C2S (sous la forme réactive  $\beta$  - Larnite) avec des pourcentages intéressants dans les formules EA.003 et EA.0012. Ces résultats sont encourageants mais montrent la difficulté de synthétiser du C2S à partir de déchets.

En effet, la multiplicité des composants chimiques que l'on trouve dans chaque déchet (par rapport à des matières nobles calcaire et argile) entraînent un grand nombre de réactions parasites. Par exemple, on observe que les oxydes de calcium forment des complexes avec les silicates comme la wollastonite, la gehlenite, l'augite ou de l'anhydrite avec les sulfates au détriment de la synthèse de C2S.

Un autre facteur pouvant expliquer les non-réactions  $\text{SiO}_2$ -CaO est la quantité de  $\text{SiO}_2$  sous forme de quartz et cristobalite retrouvée dans de nombreux essais. Ces deux formes cristallines du  $\text{SiO}_2$  sont les plus résistantes à la température (la température de fusion du quartz est de  $1650^\circ\text{C}$ ) or à la température de nos essais ( $1100^\circ\text{C}$ ), il n'était pas possible de rendre cette silice active pour des réactions avec le CaO (l'emploi d'agent fondant alcalin comme le sodium peut-être utilisé pour abaisser la température de fusion du quartz mais cela n'a pas été testé dans notre étude).

Un autre point à souligner est la présence de phase amorphe (représentation de la phase non cristalline) parfois importante mais qui résulte en fait plus d'une simplification du mode de calcul des diffractogrammes X (bilan matière) que de la présence réelle de cette phase.

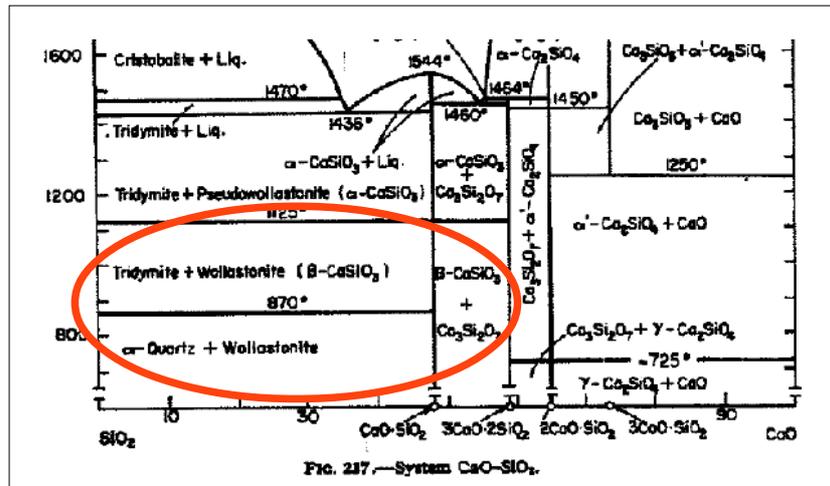
### 2.3.3 Optimisation des formulations laboratoire:

Suite à la présentation de ces résultats au comité de pilotage du projet, nous nous sommes posés la question de la formation d'un grand taux de wollastonite dans les formulations EA.006 à EA.009 au détriment de la larnite (C2S). Le LMDC n'ayant pas le temps pour mener cette recherche, je propose de la prendre en charge, toutefois afin de respecter le timing du projet seules les formules EA.008 et EA.009 seront approfondies.

Dans ces 2 formules, je n'ai pas obtenu de C2S alors que les éléments calcium et silicates étaient présents. Les indices IHA étaient faibles pour ces deux formules (de l'ordre de 1) signe d'un manque de CaO. L'étude du diagramme de phase CaO- $\text{SiO}_2$  (fig 2 - page 32), me permet d'affirmer que dans les conditions de température des essais et avec un rapport CaO/ $\text{SiO}_2$  voisin de 1, on privilégie la formation de la wollastonite au détriment du C2S. La présence d'oxyde de fer a favorisé la formation de complexe fero-wollastonite. L'élément Fer se substituant à l'élément Calcium dans la maille cristalline.

L'idée est donc de conserver le mélange de départ mais d'augmenter artificiellement la quantité d'oxyde de calcium.

Fig 2- Extrait du diagramme de phase CaO-SiO<sub>2</sub>



Afin de valider cette hypothèse, je décide de ne pas utiliser de gisement de déchets calcique pour l'apport de calcium mais une source pure afin de limiter les réactions parasites. L'ajout de calcium se fait donc soit par apport de carbonate de calcium (poussier de carrière) ou bien par apport de chaux hydratée. Les essais sont résumés dans le tableau T5 et T6 ci-dessous.

Tableau T5 – Essais d'amélioration des formulations EA.008

| COMPOSITION   | E.A.008  | E.A.008-1   | E.A.008-2   | E.A.008-3   |
|---|----------|-------------|-------------|-------------|
|   | % (m)    | % (m)       | % (m)       | % (m)       |
| A001  | 22       | 20          | 20          | 17          |
| A032  | 22       | 20          | 20          | 17          |
| A039  | 11       | 10          | 10          | 9           |
| A042  | 45       | 40          | 40          | 34          |
| CaCO <sub>3</sub>   |          | 10          |             |             |
| CaO   |          |             | 10          | 23          |
| <b>ANALYSE FX</b>   |          |             |             |             |
| Perte au feu  | 0,62     | 1,32        | 0,61        | 1,06        |
| F   | 0,03     | Nd          | Nd          | 0,42        |
| Cl  | Nd       | 0,01        | 0,02        | Nd          |
| SO <sub>3</sub>   | 2,3      | 2,7         | 4,4         | 1,9         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 9,6      | 5           | 8,5         | 6,7         |
| SiO <sub>2</sub>  | 33,9     | 29          | 26          | 29,4        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 1,2      | 1,1         | 0,97        | 1,4         |
| K <sub>2</sub> O  | 1,2      | 1,6         | 0,59        | 0,9         |
| CaO   | 37,9     | 46,6        | 48,5        | 47,3        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10       | 7           | 5,3         | 7           |
| IHA   | 1,1      | 1,6         | 1,9         | 1,6         |
| <b>ANALYSE DRX</b>  |          |             |             |             |
| Ca <sub>2</sub> ,87Fe <sub>0,13</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Wollastonite | 61,3     | 31,8        | 14,9        | 25,4        |
| β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite  | <b>0</b> | <b>17,4</b> | <b>35,4</b> | <b>44,4</b> |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                          | 24,6     | 15,5        | 28,7        | 23,2        |
| (Ca,Fe,Mg)SiO <sub>3</sub> Augite   | 11,4     | 10          | 1,5         | 0           |
| α-SiO <sub>2</sub> Quartz   | 0,9      | 3,5         | 0,9         | 1,6         |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite   | 1,2      | 0           | 0           | 1,8         |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite   | 0        | 0           | 0           | 1,9         |
| CaO Chaux   | 0        | 8,1         | 0,7         | 0           |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite   | 0,6      | 3,6         | 4,7         | 1,4         |
| Estimation phase amorphe  | 0        | 6,9         | 10,8        | 0,9         |

Tableau T6 – Essais d'améliorations des formulations EA.009

| COMPOSITION   | E.A.009 | E.A.009-1 | E.A.009-2 | E.A.009-3 |
|---|---------|-----------|-----------|-----------|
|   | % (m)   | % (m)     | % (m)     | % (m)     |
| A001  | 12      | 11        | 11        | 9         |
| A018  | 6       | 5         | 5         | 4         |
| A019  | 12      | 11        | 11        | 9         |
| A032  | 24      | 21        | 21        | 18        |
| A042  | 46      | 41        | 41        | 36        |
| CaCO <sub>3</sub>   |         | 11        |           |           |
| CaO   |         |           | 11        | 24        |
| <b>ANALYSE FX</b>   |         |           |           |           |
| Perte au feu  | 0,53    | 1,35      | 1,15      | 2,33      |
| F   | Nd      | Nd        | Nd        | Nd        |
| Cl  | Nd      | 0,02      | 0,04      | 0,01      |
| SO <sub>3</sub>   | 1,6     | 5,6       | 3,1       | 1,7       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5,8     | 7,6       | 5,1       | 7,2       |
| SiO <sub>2</sub>  | 40,2    | 25        | 28,8      | 34,4      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0,98    | 1         | 0,96      | 0,79      |
| K <sub>2</sub> O  | 3       | 0,76      | 1,5       | 0,62      |
| CaO   | 32,5    | 47,7      | 47,2      | 43,8      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10,9    | 6,8       | 6,6       | 5,3       |
| IHA   | 0,8     | 1,9       | 1,6       | 1,3       |
| <b>ANALYSE DRX</b>  |         |           |           |           |
| Ca <sub>2</sub> ,87Fe <sub>0,13</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Wollastonite | 66,8    | 41        | 24        | 19,3      |
| β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite  | 0       | 0         | 40        | 40,3      |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                          | 24,6    | 19,7      | 14        | 18        |
| (Ca,Fe,Mg)SiO <sub>3</sub> Augite   | 11,4    | 0         | 4         | 0         |
| α-SiO <sub>2</sub> Quartz   | 0,9     | 0,5       | 2,7       | 12        |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite   | 1,2     | 0,4       | 0         | 1,8       |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite   | 0       | 0         | 0         | 2,5       |
| CaO Chaux   | 0       | 10,9      | 2,8       | 0         |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite   | 0,6     | 5,2       | 3,2       | 1,3       |
| Estimation phase amorphe  | 0       | 19,4      | 9,3       | 0,3       |

Les essais EA.0081-2-3 et EA.009-1-2-3 ont confirmé mon hypothèse. L'ajout de calcium permet la formation de β-Larnite. Je note également que le rendement est meilleur lorsque l'ajout de calcium se fait directement avec de la chaux (on évite la réaction de décalcination du CaCO<sub>3</sub>). J'observe cependant que la wollastonite est toujours présente dans tous les essais.

En conclusion, cette étude d'amélioration de formulation est très enrichissante car elle donne des pistes sur les réactions chimiques qui peuvent se former lors de la cuisson des différents déchets en mélange. J'admets aisément que mes connaissances en chimie minérale ne me permettent pas d'expliquer toutes ces réactions, ce qui est important c'est d'avoir démontré pourquoi deux formulations ne formaient pas de C<sub>2</sub>S et quels étaient les moyens possibles pour améliorer cette synthèse.

## 2.4 Synthèse et critiques des résultats laboratoire, perspectives pour les essais industriels

### 2.4.1 Synthèse et critiques des résultats laboratoire

Les objectifs de cette deuxième étape du projet sont atteints, en six mois d'essais je suis à même de proposer plusieurs formulations pour la fabrication d'un liant expérimental à base de Larnite.

Toutefois, les pourcentages de C2S obtenus ne sont pas très élevés et il y a donc un risque sévère que les propriétés géo-techniques de ces futurs liants ne soient pas aussi bonnes que nous le souhaitons dans l'objectif d'un produit valorisable répondant à des normes.

Il ressort de cette étude que les difficultés pour former du C2S à partir de déchets sont :

- ➔ L'aspect d'homogénéité des déchets minéraux car il représente l'aspect le moins maîtrisable. Certains essais laboratoire avaient des résultats très différents entre la formulation théorique et finale, ce qui est un signe d'une hétérogénéité dans les gisements. A fortiori, si dans mes échantillons conservatoires je n'ai pas une matière homogène cela le sera alors encore moins sur des lots industriels de plusieurs dizaines de tonnes. De plus si certains lots de déchets ont l'avantage d'être issus d'un process régulier et stable (par exemple découpe de scierie calcaire exploitant toujours le même gisement) d'autres lots par contre présentent des fluctuations dans leur composition inhérentes aux procédés qui les ont générés (par exemple boues de station urbaine qui fluctuent selon la saisonnalité ou cendres de chaudières bois alimentées par des approvisionnements géographiques variés).
- ➔ La variabilité de l'état hydrique des gisements est également un critère à prendre en compte. Les calculs du rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  se font sur matière sèche or pour définir la quantité de matière brute à utiliser il faut tenir compte du pourcentage d'eau au moment de leur utilisation qui peut être différent dans le temps (stockage non couvert., etc..)
- ➔ Et enfin, le troisième critère de difficulté semble être les réactions chimiques diverses qui se forment lors des cuissons. Les déchets comportant beaucoup plus d'éléments chimiques que les matières nobles de carbonate de calcium et d'argile ou silice utilisées pour la fabrication du clinker, les résultats sont beaucoup plus éloignés de ceux des modèles cimentiers (formules de Bogue [1889-] par exemple). Des formes minéralogiques non désirées se forment (comme la wollastonite et la ghélinite par exemple) au détriment de la formation de C2S.

## 2.4.2 Perspectives pour les essais industriels

Lors de cette étape de recherche, je me suis efforcé d'imaginer un protocole de préparation et de cuisson se rapprochant le plus possible de ce que seront les essais à l'échelle industrielle. J'espère ainsi minimiser les écarts en terme de résultat entre les essais laboratoire et industriels, cependant je suis conscient que de nombreux paramètres n'ont pas été pris en compte et que cela présente des sources d'erreurs potentielles.

Notamment :

- ➔ le four rotatif provoque un brassage mécanique des matières lors de la cuisson qui n' a pas été reproduit dans les cuissons laboratoires.
- ➔ la température dans le four ne sera pas aussi régulière que dans un four thermostaté de laboratoire.
- ➔ l'effet volume peut faire apparaître aussi des difficultés pour la préparation des crus et leur homogénéité.
- ➔ les essais laboratoire ont été faits dans un four à énergie électrique or dans le four industriel cette énergie calorifique provient exclusivement de la combustion de déchets industriels. Ces déchets sont en grande partie organiques mais ils contiennent aussi des éléments minéraux dissous (alcalins, soufre, métaux...) qui vont rentrer en contact avec le clinker lors de sa cuisson. Le taux de cendre du combustible solide peut atteindre 10 à 20%, cela n'est pas négligeable.

Suite à la présentation de mon travail de recherche, le comité de pilotage du projet retient pour la fabrication industrielle de liant routier hydraulique expérimental, les formulations suivantes : EA.003, EA.009-3, EA.010 et EA.013.

| Quantité exprimé en % massique | EA.009-3 | EA.013 | EA.010 | EA.003 |
|--------------------------------|----------|--------|--------|--------|
| $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ | 56,7     | 40,3   | 17,5   | 17,6   |

Je tiens à préciser que les formulations EA.011 et EA.012 ont été écartées bien qu'elles donnaient des taux de Larnite élevés du fait de critère purement économique et non scientifique.

Les quatre essais industriels retenus sont prévus dans un délai de 4 mois. La direction opérationnelle du projet me confie la totalité de l'organisation pour la réalisation de ces essais étant à la fois porteur du projet et maîtrisant le process du site de Vendeuil.

# Chapitre 3 : Fabrication de Liant Hydraulique Routier à l'échelle industrielle

---

### 3.1 Définition des protocoles de préparation, d'introduction matière et de cuisson

Lors d'une étape préliminaire avec la direction technique du site de Vendeuil, un cahier des charges est défini. Il est retenu que les essais industriels se feront dans les conditions suivantes :

- ➔ par voie humide (injection d'une pâte conforme au protocole laboratoire). Cependant le dispositif d'injection par cette voie n'existant pas sur le site industriel, il n'est pas sûr que cela soit réalisable. En cas d'échec, la voie semi-sèche sera utilisée pour l'introduction des déchets via les bandes transporteuses déjà en place.
- ➔ la durée moyenne de chaque essai sera de 10h à raison d' un débit moyen de 3 à 4T/h.
- ➔ les différents déchets servant aux formulations seront stockés sur site quelques jours avant leur utilisation.
- ➔ les matières seront ensuite mélangées le jour de l'essai pour introduction
- ➔ un dispositif d'échantillonnage sera mis en place

Pour mieux organiser l'ensemble des essais, j'établis un planning sous la forme d'un diagramme de Gantt [1861-1919], présenté en annexe 4, dans lequel est rassemblé l'ensemble des tâches. Les étapes les plus délicates sont la préparation des mélanges, l'introduction matière dans le four en zone froide et la calcination des mélanges. Pour que les essais puissent être réalisés dans les mêmes conditions, je propose de définir un protocole pour ces trois étapes.

#### 3.1.1 Protocole de préparation des mélanges:

Les formulations seront réalisées par mélange des différents gisements de déchets selon les proportions des formulations faites en laboratoire.

Pour peser chaque déchet, une chargeuse équipée d'un peson embarqué sera utilisée (les quantités seront retranscrites sur une fiche d'essai).

Les produits pesés seront mis en tas et mélangés au godet afin d'obtenir une texture homogène. Cette opération est très importante pour la réussite du projet, ayant la responsabilité de ces essais, je décide de prendre en charge personnellement cette étape.

Étant détenteur du CACES de catégorie 4 et avec l'autorisation de la direction, j'ai pu manœuvrer la chargeuse et préparer les mélanges. Cette partie travaux pratiques est très importante pour moi, car j'aime à la fois allier la recherche en laboratoire et la pratique sur le terrain ce qui permet de mesurer le degré de difficulté de certaines tâches. La culture d'entreprise d' ARF a d'ailleurs toujours mis l'accent sur cette polyvalence: gage de flexibilité et de compétitivité pour les employés et pour l'entreprise.



*Chargeuse de type Komatsu*



*Pesée et mélange des déchets*

Pour une utilisation en voie semi-sèche, le mélange obtenu sera directement introduit dans la trémie d'alimentation utilisée anciennement pour l'introduction du calcaire dans le four (en amont du four = zone froide). Pour une utilisation en voie humide, le produit mélangé sera introduit dans un malaxeur de chantier dans lequel de l'eau sera introduite afin d'obtenir la consistance d'une pâte qui sera injectée ensuite via une pompe à béton jusqu'à l'amont du four.

### 3.1.2 Protocole d'introduction matière:

Les deux voies d'introduction font l'objet de tests préliminaires. Le test d'introduction par voie semi-sèche a été réalisé début juillet 2007, l'objectif est de remplacer le calcaire qui alimente le four par des minéraux de substitution afin d'observer le comportement de la matière et de vérifier que le dispositif mis en place permet une extraction correcte des matières.

Le dispositif est composé :

- ➔ d'une trémie à fond mouvant
- ➔ un ensemble de bandes transporteuses
- ➔ une vis sans fin d'introduction



*Trémie RLS*



*Bandes transporteuses*

L'essai d'introduction par voie humide a eu lieu début octobre 2007 suite à la mise en place d'une canalisation reliant la pompe à boue à l'amont du four. Pour simuler la préparation du cru, on utilise du calcaire broyé et de l'eau.

Le dispositif est composé:

- ➔ d'un malaxeur de chantier mobile sur vérin
- ➔ d'une pompe à béton de chantier équipée d'une trémie de gavage



*Malaxeur de chantier*



*Malaxage de la craie+eau*



*gavage de la pompe à béton*

Les deux essais ont été concluants, les deux voies d'injection sont donc possibles.

Avec l'appui du comité scientifique du projet, je sou mets à la direction d'utiliser la voie humide qui à mes yeux présente deux gros avantages:

- ➔ un meilleur mélange entre les éléments chimiques même si cette voie consomme d'avantage d'énergie calorifique (évaporation de l'eau de malaxage).
- ➔ Et une adéquation avec le protocole de formulation laboratoire qui s'est fait en voie humide (comparaison plus aisée pour l'interprétation des résultats).

### **3.1.3 Protocole de cuisson:**

La matière sera introduite en zone froide du four (amont) où la température avoisine les 700°C. On estime que le temps de séjour dans le four est de 6h, durant ce parcours la température va augmenter progressivement jusqu'à atteindre les 1100°C dans la zone de flamme. L'objectif durant les essais sera de maintenir une température supérieure à 850°C sortie post-combustion et une température proche des 1000°C dans la zone tuyère, cette dernière sera contrôlée à l'aide d'un pyromètre laser.

Les combustibles utilisés seront des combustibles de substitution issus des déchets qui sont classiquement incinérés dans l'unité de Vendeuil. Si les températures sont trop basses, on pourra ponctuellement injecter du fuel ou du gaz naturel.

## 3.2. Essais industriels: rapport d'activité, échantillonnage et analyses des LHR

### 3.2.1 Rapport d'activité:

Le calendrier des tâches a pu être respecté (diagramme de Gantt – annexe 4) hormis le dernier essai qui a été décalé de 15 jours suite à un problème d'approvisionnement d'un des gisements. Chaque essai a fait l'objet d'une fiche de suivi que j'ai mise à disposition des opérateurs (voir modèle en annexe 5).

Tableau T7 – Calendrier des essais industriels

| n° | Date     | Formulation | Introduction |
|----|----------|-------------|--------------|
| 1  | 15/10/07 | EA.009-3    | voie humide  |
| 2  | 22/10/07 | EA.013      | voie humide  |
| 3  | 29/10/07 | EA.010      | voie humide  |

Dans le cadre de ce mémoire, je ne développerai pas davantage cette partie. Les réglages de l'unité d'incinération (combustibles, air de combustion...) sont le savoir-faire de l'équipe de production d'ARF et ces informations sensibles restent confidentielles. Ci-joint quelques photos des essais dont la direction d'ARF a autorisé la publication.



*mélange en cours*



*mélange fini*



*préparation de la pâte*



*prise de note*



*vue de la zone tuyère*

### 3.2.2 Echantillonnage:

Les prises d'échantillons sur lesquels les analyses seront effectuées se font en deux temps. En premier lieu, un dispositif d'échantillonnage a été mis en place, afin de récupérer une partie du clinker à la sortie du refroidisseur (voir photo ci-dessous). La matière prélevée est mise en fûts. Les fûts sont étiquetés pour chaque essais et stockés à l'abri dans un atelier. On prévoit un prélèvement de 4 fûts par essai ce qui correspond environ à 1,5 à 2 tonnes selon la densité du clinker.



*Échantillonneur*



*exemple d'une prise d'essai*

Dans un second temps, les fûts sont échantillonnés avec une canne de prélèvement pour avoir un échantillon final de quelques kilos. J'ai réalisé cette dernière étape avec l'aide d'un assistant. Les quatre échantillons sont enfin stockés en sceau hermétique, identifiés et rapportés au laboratoire pour analyse.



*Stockage des fûts*



*Echantillonnage des fûts à la canne*



### 3.2.3 Analyses des L.H.R :

A partir des échantillons prélevés sur les fûts, je broie et tamise à 200µm chaque clinker.

Les liants sont ensuite expédiés pour analyse DRX à un laboratoire partenaire.

Les résultats des essais industriels sont comparés à ceux des résultats laboratoire dans le tableau T8 page suivante.

Tableau T8 – Résultats DRX comparatifs des essais industriels avec les essais laboratoire

ESSAI 1

| ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL |
|--|---------------|---------------------|
| CaO Chaux  | 2,5           | 18,0                |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz                          | 12,0          | 15,7                |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite          | 40,3          | 13,7                |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite | 18,0          | 11,6                |
| Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>           |               | 10,5                |
| $\beta$ -CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite                   | 19,3          | 9,7                 |
| CaCO <sub>3</sub> Calcite                                  |               | 4,5                 |
| TiO <sub>2</sub> Rutile                                    |               | 2,5                 |
| MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite           | 0,3           | 2,3                 |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite                                | 1,3           | 1,7                 |
| MgO Periclase  |               | 1,0                 |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite                            | 4,2           | 1,0                 |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite                              | 1,8           | 0,8                 |
| Estimation phase amorphe                                   | 0,3           | 7,0                 |

ESSAI 2

| ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL |
|--|---------------|---------------------|
| CaO Chaux  | 27,5          | 12,7                |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz  | 0,6           | 14,9                |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite                              | 17,6          | 13,3                |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                     |               | 10,4                |
| Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>                               |               | 10,3                |
| $\beta$ -CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite                                       |               | 11,6                |
| CaCO <sub>3</sub> Calcite  |               | 4,7                 |
| TiO <sub>2</sub> Rutile  |               | 2,4                 |
| MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite                               |               | 3,0                 |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 2,1           | 1,3                 |
| MgO Periclase  | 15,3          | 6,4                 |
| Ca <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) Ternesite  | 14,3          | 1,0                 |
| Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Brownmillerite | 8,3           | 0,8                 |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite  |               | 1,3                 |
| Estimation phase amorphe   | 11,3          | 7,7                 |

ESSAI 3

| ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL |
|--|---------------|---------------------|
| CaO Chaux  | 13            | 12,7                |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz  | 0,7           | 14,9                |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite  | 18,8          | 13,3                |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                                       | 2,4           | 10,4                |
| Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>   |               | 10,3                |
| $\beta$ -CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite   | 5,4           | 11,6                |
| CaCO <sub>3</sub> Calcite  |               | 4,7                 |
| TiO <sub>2</sub> Rutile  |               | 2,4                 |
| MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite   | 0,6           | 3                   |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 8,3           | 1,3                 |
| MgO Periclase  |               | 6,4                 |
| Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fayalite  | 3,4           |                     |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite  | 2,3           | Trace               |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite  | 2,4           | 1,3                 |
| Ca <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub> | 16,9          |                     |
| Ca <sub>18</sub> Mg <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> Whitlockite     | 13            |                     |
| Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Srebrodolskite                                    | 5,8           |                     |
| Estimation phase amorphe   | 5,1           | 7,7                 |

ESSAI 4

| ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL |
|--|---------------|---------------------|
| CaO Chaux  |               | 35,8                |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz  |               | 6,9                 |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite                              | 56,7          | 0                   |
| Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   | 13,6          |                     |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                     | 19,2          | 6,7                 |
| Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>                               |               | 17,8                |
| CaCO <sub>3</sub> Calcite  |               | 7,3                 |
| TiO <sub>2</sub> Rutile  |               | 2,9                 |
| MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite                               |               | 2,5                 |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 2,4           | 5,7                 |
| KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Microcline                                   | 6,4           |                     |
| Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>                | 0,3           |                     |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite  | 0,9           | 2,1                 |
| Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Brownmillerite | 0,5           |                     |
| CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Anorthite                     |               | 1,3                 |
| Estimation phase amorphe   |               | 10,9                |

### ➔ Essai n°1 :

Le taux de Larnite (C2S) obtenu en essai industriel est de 14% contre 40% en laboratoire.

L'analyse par fluorescence X, nous montre que les quantités de Ca sont identiques dans les deux clinker (labo et industriel), je note un taux un peu plus élevé de Si dans le coproduit de cuisson en laboratoire que dans l'essai industriel respectivement 34% et 26%.

Cette différence n'explique cependant pas la faible proportion de Larnite obtenue dans l'essai industriel.

Il faut regarder la composition minéralogique de l'essai industriel pour voir qu'il reste dans les résidus de grandes quantités d'oxydes de calcium et de silicium. Ces éléments n'ont pas réagi entre eux pour former du C2S. De plus la présence de Titane (apportée par les résidus combustibles solides) a mobilisé du calcium pour former un complexe ferro-titanate de calcium :  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ .

Je note également une phase amorphe non négligeable de 7% dans l'essai industriel.

Plusieurs pistes peuvent expliquer ces différences de résultat :

- température de cuisson pas assez importante ;
- temps de séjour à haute température trop court ;
- manque de contact intime entre les éléments lors de la cuisson ;
- matière première avec des compositions différentes des échantillons laboratoire.

### ➔ Essai n°2 :

Le taux de Larnite obtenu durant l'essai est un peu inférieur à celui formé en four de laboratoire : 13% pour 18%.

L'analyse par fluorescence X montre d'importantes disparités entre les deux essais. Le taux de calcium est deux fois plus important dans le clinker de l'essai laboratoire que dans celui de l'essai industriel. Inversement, la quantité de silice est 3 fois plus importante dans les résidus de l'essai industriel que dans ceux de l'essai laboratoire. On peut penser, que l'un dans l'autre, ces divergences se sont annulées pour obtenir au final des proportions équivalentes de C2S.

Je note que l'étude DRX fait apparaître la présence de gehlenite et de la wollastonite que nous n'avons pas dans l'essai laboratoire (indice d'un manque de température?). Je remarque également comme dans l'essai n°1 que le titane a une réactivité forte avec les oxydes de calcium et que l'on a formé également 10% du complexe ferro-titanate de calcium.

Etant donné les quantités encore disponibles de CaO (+CaCO<sub>3</sub>) et de SiO<sub>2</sub> dans le clinker de l'essai industriel, on peut également se demander pour quelles raisons ces éléments ne se sont pas combinés en C2S :

- température de cuisson pas assez importante ;
- temps de séjour à haute température trop court ;
- manque de contact intime entre les éléments lors de la cuisson.

### ➔ Essai n°3 :

Comme pour le mélange n°2, le taux de Larnite obtenu durant l'essai est un peu inférieur à celui formé en four de laboratoire : 13% pour 19%.

De même, l'analyse par fluorescence X montre les mêmes disparités entre les deux essais. A savoir un taux de calcium presque deux fois plus important dans le clinker de l'essai laboratoire que dans celui de l'essai industriel. Et inversement, on a cette fois deux fois plus de silice dans les résidus de l'essai industriel que dans ceux de l'essai laboratoire.

L'étude DRX donne des résultats équivalents à l'essai sur le mélange n°2, c'est à dire présence de gehlenite et de wollastonite. La même observation que dans les précédents essais peut être faite, à savoir que les oxydes de titane issus de la combustion du RSC se sont combinés aux ions calcium et ferriques pour former du  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ .

Ces résultats m'amènent à la même interrogation:

- pour quelles raisons les molécules de CaO (+CaCO<sub>3</sub>) et SiO<sub>2</sub> encore disponibles ne se sont pas combinées en C<sub>2</sub>S ?

Les hypothèses sont les suivantes :

- température de cuisson pas assez importante
- temps de séjour à haute température trop court
- manque de contact intime entre les éléments lors de la cuisson.

### ➔ Essai n°4 :

L'essai n°4 présente la particularité suivante : il n'y a pas eu de formation de Larnite alors que le test en laboratoire avait donné le meilleur résultat de la campagne d'essais.

Si on compare les analyses par fluorescence X, on constate que les proportions de calcium sont identiques dans les clinkers de chaque essai (laboratoire et industriel). Seul le taux de silice est différent : 26% et 12% respectivement dans l'essai laboratoire et industriel.

Les phases minéralogiques formées lors de l'essai laboratoire montraient que la globalité du calcium et de la silice s'était combinée pour former de la Larnite (sous forme alpha et bêta) et de la gehlenite. Lors de l'essai industriel, le calcium se retrouve majoritairement sous forme de chaux (36%), de calcite (7%) et de complexe ferro-titanate (18%). Seule une petite partie des ions calcium s'est combinée à de la silice pour former de la gehlenite (7%) et de l'anorthite (1.3%). Il reste 7% de SiO<sub>2</sub> libre.

Je note également que la phase amorphe est importante puisqu'elle représente 10% (0% dans l'essai laboratoire).

Plusieurs pistes peuvent expliquer cette absence de Larnite :

- température de cuisson pas assez importante ;
- temps de séjour à haute température trop court ;
- manque de contact intime entre les éléments lors de la cuisson ;
- matière première avec des compositions différentes des échantillons laboratoire.

Ces résultats sont communiqués au comité scientifique du projet. Après débat et pour vérifier les hypothèses émises, on me propose en vue d'interpréter les écarts observés entre la phase laboratoire et la phase industrielle de réaliser les tests complémentaires suivants :

- ➔ Un essai de cuisson des mélanges ayant servi à chaque essai (à partir d'un échantillon conservatoire) à 900°C en laboratoire ;
- ➔ Un essai de cuisson des boues ayant servi à chaque essai (à partir d'un échantillon conservatoire) à 1100°C en laboratoire ;
- ➔ Un essai de cuisson des résidus de cuisson de l'essai industriel broyés à 200 microns (1100°C durant 1h).

L'ensemble des résultats obtenus est repris dans les annexes 6a, 6b, 6c et 6d.

Il en ressort les points suivants :

- ➔ la température ne devait pas être suffisante pour les essais 1 et 4.
- ➔ le broyage avant cuisson améliore les résultats des tests 1 et 4 donc le contact entre les éléments n'étaient pas suffisants.
- ➔ la présence de titane et d'aluminium favorise la formation de complexes minéralogiques comme la gelhenite et la perovskite qui consomment des oxydes de silicium et de calcium et qui ne sont plus disponibles pour former de la Larnite.
- ➔ l'impact des minéraux issus de la calcination du RSC n' a pas été évalué à sa juste mesure car les premières études réalisées en 2002 [INSA Matériaux de Lyon – ARF] avaient démontré l'innocuité chimique et physique des cendres de RSC.

### **3.3. Synthèse des essais industriels et perspectives**

Les essais industriels sont un enjeu important du projet puisqu'ils démontrent la faisabilité de produire un liant hydraulique routier à partir de déchets à l'échelle industrielle. Si la partie process en tant que telle n' a pas posé de problème, les résultats en terme de production de liant sont insuffisants et trop éloignés des expérimentations en laboratoire.

Une température de cuisson trop basse, des déchets de granulométrie trop grossière et un mélange pas assez intime entre les éléments sont les principales raisons de cet échec. A cela, il faut ajouter les résidus issus des combustibles qui ont un effet perturbateur au niveau des réactions minéralogiques et qui peuvent être aussi bloquants en terme d'impact environnemental (ils se retrouvent en effet à des concentrations parfois fortes dans le clinker avec un risque majeur d' élution pour un usage extérieur au contact de l'eau).

Avec du recul, chaque projet contient sa part d'échec, cela ne doit pas nous faire abandonner mais rebondir. Pratiquant les arts martiaux, j'aime souvent mettre à l'honneur ce vieux proverbe Japonais «Sept fois à terre, huit fois debout».

Si les premiers enseignements tirés des études menées sur la formulation d'un liant à base de C2S ont montré des limites physico-chimiques et industrielles qui ne peuvent être solutionnées rapidement, il est possible de privilégier les recherches sur des formulations de liant hydraulique routier à base de chaux (CL, HL, NHL) comme évoqué au chapitre 2.1.

En effet, jusqu'à maintenant mes recherches se sont orientées uniquement sur la production de ciment de type Bélitite, choix plus ambitieux qui avait été décidé au départ de l'étude formulation (voir au 2.2.2). Cette proposition est soumise au comité de projet en mars 2008 et acceptée. Afin de maintenir les délais du programme Life, on me confie la recherche de deux formulations de liant hydraulique avec comme objectif un essai industriel en juin dernier délai car le site doit s'arrêter plusieurs mois pour de gros travaux d'investissement.

### 3.4. Essai industriel complémentaire:

#### 3.4.1 Recherche de formulations à base de chaux:

Les deux formulations testées en laboratoire sont les suivantes:

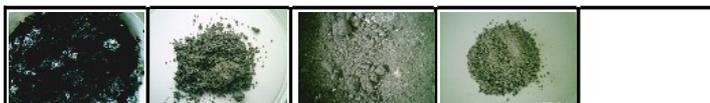
➔ EA.0020:

| A001  | A032  | calcaire | cendres |
|-------|-------|----------|---------|
| 18,0% | 18,0% | 54,0%    | 10,0%   |



➔ EA.0021:

| A001  | A032  | A049  | calcaire | cendres |
|-------|-------|-------|----------|---------|
| 22,0% | 22,0% | 11,0% | 45,0%    | 10,0%   |



Pour faire face à un manque de gisement déchets riches en carbonate de calcium, j'ajoute un résidu de carrière de calcaire (poussier) dans les formulations. Cette matière n'est pas considérée comme un déchet et devra à terme être substituée. J'incorpore également dans les formulations 10% de cendres issues de l'incinération des combustibles afin de simuler les réactions parasites qui se sont produites lors des premiers essais industriels.

La préparation des mélanges diffère légèrement du protocole pour les essais laboratoire du clinker dans le sens où les déchets ne sont pas mélangés sous forme de pâte mais juste mélangés entre

eux à leur taux d'humidité d'état. En effet, il n'est pas nécessaire d'avoir un contact intime entre les différentes espèces chimiques pour produire de la chaux.

Les résultats DRX sont reportés dans le tableau T9.

*Tableau T9 – Résultats DRX essais EA020 et EA021*

| EA.020   |      | DRX  |  | EA.021 |      |
|--|------|--|--|--------|------|
| Phase minéralogique  | %    | Phase minéralogique  |  |        | %    |
| CaO Chaux  | 78,6 | CaO Chaux  |  |        | 77,1 |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite          | 9,1  | $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite          |  |        | 4,6  |
| CaTiO <sub>3</sub> Perovskite                              | 4,2  | CaTiO <sub>3</sub> Perovskite                              |  |        | 1,8  |
| MgO Periclase  | 3,6  | MgO Periclase  |  |        | 11,6 |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite                            | 1,7  | Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite                            |  |        | 0,3  |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite | 1,5  | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite |  |        | 0,7  |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite                                | 1,3  | CaSO <sub>4</sub> Anhydrite                                |  |        | 3,6  |
|  |      | SiO <sub>2</sub> Cristobalite                              |  |        | 0,2  |
|  |      | $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz                          |  |        | 0,1  |
|  |      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hématite                    |  |        | 0    |
|  |      | Calcite  |  |        | 0    |

Le taux de chaux est satisfaisant pour les deux essais, on note également la présence de Larnite en faible quantité. La formulation EA.021 est retenue pour l'essai industriel car elle utilise davantage de déchets que la formule EA.020.

### 3.4.2 Essai industriel:

Le mélange des composants (brassage mécanique) est effectué sur la plateforme ARF à St-Rémy du Nord qui dispose des équipements adéquats, le mélange est ensuite livré en vrac benne jusqu'à Vendeuil (voir photo page suivante). Le mélange est introduit par voie semi-sèche.

L'essai industriel a eu lieu le 23 juin 2008, contrairement aux essais industriels précédents où seule une partie du clinker avait été échantillonné, ici la totalité du clinker sortie refroidisseur est récupérée et isolée dans un silo dédié. Un échantillonnage manuel est effectué par mes soins toutes les heures par prélèvement du clinker sortie four (voir photo page suivante) afin de vérifier la « cuisson » de la chaux par un test simple en laboratoire (dosage du CaO libre). Le contenu du silo de stockage est ensuite soutiré dans un broyeur à boulets afin de réduire le clinker en poudre, le liant broyé est stocké dans un silo équipé d'un échantillonneur à poudre automatique. L'échantillon final est identifié et ramené au laboratoire pour analyse et caractérisation.



*injection en voie semi-humide (trémie d'alimentation et bandes transporteuses)*



*vue du clinker sortie four*



*prélèvement de clinker*



*supervision de l'essai en salle de contrôle*



*clinker broyé*

### **3.4.3 Résultats de l'essai industriel:**

Le produit étant déjà broyé, il ne nécessite pas de traitement préalable, un échantillon est envoyé pour analyse FX et DRX à un laboratoire partenaire (annexe 7 et 8). Les résultats sont comparés à ceux de l'essai laboratoire (voir tableau T10).

Tableau T10 – Comparaison des résultats FX et DRX de l'essai industriel

| DRX<br>Phase minéralogique                                 | EA.021<br>% | ESSAI INDUSTRIEL<br>% |
|--|-------------|-----------------------|
| CaO Chaux  | 77,1        | 54,1                  |
| $\beta$ -Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite          | 4,6         | 14,4                  |
| CaTiO <sub>3</sub> Perovskite                              | 1,8         | 9,2                   |
| MgO Periclase  | 11,6        | 6,1                   |
| Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite                            | 0,3         | 2                     |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite | 0,7         | 2,4                   |
| CaSO <sub>4</sub> Anhydrite                                | 3,6         | 1,3                   |
| SiO <sub>2</sub> Cristobalite                              | 0,2         | 0                     |
| $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> Quartz                          | 0,1         | 1,3                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hématite                    | 0           | 2,4                   |

### 3.5. Synthèse de l'essai complémentaire et perspectives:

Le liant obtenu contient 54% de chaux, ce taux est plus faible que lors du test en laboratoire (77%) cela est dû en partie par la formation de C<sub>2</sub>S et de CaTiO<sub>3</sub> qui ont consommé des oxydes de calcium donc produit moins de chaux. Je note également qu'il reste 6% de calcite qui n'a pas été calciné malgré ma vigilance apportée à la température lors de l'essai. La formation de perovskite est plus importante dans l'essai industriel que dans l'essai laboratoire pourtant ce dernier avait été préparé avec des cendres de combustible pour rendre compte des phénomènes globaux entre les minéraux du cru et ceux issus des combustibles alternatifs. Ce taux plus important peut s'expliquer par le fait que la concentration en titane dans les combustibles de substitution peut varier d'un lot à l'autre (ceci est valable également pour tous les autres éléments chimiques : Fe, Si, Cr, Na, K...). On observe de nouveau qu'un tout petit changement dans les conditions de départ peut radicalement changer la forme finale du liant, je mets cela en parallèle à la théorie du chaos développée par Trinh Xuan Thuan [o11] dans «Le chaos et l'Harmonie».

Ces dernières analyses sont présentées au comité scientifique du projet qui valide ce dernier essai industriel comme suffisamment intéressant pour poursuivre le programme de recherche à savoir la caractérisation de notre liant expérimental ainsi que son impact environnemental au vue des guides Sétra et normes en vigueur.

## Chapitre 4 : Caractérisation du LHR expérimental

---

Notre liant expérimental ayant vu le jour, il s'agit maintenant de le caractériser en détail dans l'optique de créer sa «fiche technique». Je rappelle que l'objectif du projet est de produire un liant hydraulique routier innovant mais qui doit faire références aux mêmes critères que ceux qui sont normés et utilisés au quotidien dans le génie civil.

Le comité de pilotage du projet me propose d'aller plus loin dans mon implication dans ce projet et me sollicite pour prendre en charge cette caractérisation. Jusque là, mes connaissances en chimie minérale m'avaient permis d'appréhender assez sereinement la partie chimie des «liants». Ici, il s'agit davantage d'explorer le domaine des «matériaux» du génie civil avec leurs normes, leurs classifications et leurs usages; ce qui était inconnu pour moi il y a cinq ans. Cet apprentissage s'est fait de façon autodidacte à travers l'étude des guides Sétra, des recueils de normes et des cours en ligne accessible sur internet notamment «Cours de Génie Civil» de Frédéric Visa [w2].

Je me fixe trois axes de recherche :

- ➔ définir la composition chimique du liant (fractions minérales, contenu en métaux et sels) et physique du liant (granulométrie, masse volumique, taux humidité...)
- ➔ réaliser les mesures spécifiques au liant hydraulique routier à travers les normes NF P-15-108 [n1] et EN 13-282 [n2]
- ➔ qualifier le produit en tant que liant et définir des perspectives d'usage selon les guides Setra (GTS [o1] et GTR [o5]).

## 4.1 Caractérisation physico-chimiques du LHR expérimental

### 4.1.1 Caractérisation chimique :

Grâce aux analyses de l'essai industriel, je connais déjà la composition chimique (fluorescence X) et minéralogique (DRX) du liant (annexe 7 et 8).

Notre liant est majoritairement composé de chaux vive et de Larnite mais il est important de faire l'inventaire des autres substances minéralogiques obtenues afin de vérifier leur compatibilité avec les réactions hydrauliques à venir. Cette étude est basée sur des recherches scientifiques trouvées sur différentes sources internet. Elle est volontairement restreinte et non exhaustive :

- ➔  $\text{CaTiO}_3$  perovskite: pas de propriété hydraulique et réaction inerte, ce minéral est souvent présent en quantité mineure dans les ciments sufo-alumineux de nouvelle génération.
- ➔ MgO périclase: propriété de liant
- ➔  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  géhlenite: une étude a démontré le comportement hydraulique de la géhlenite en milieu basique [o4] donc cet élément peut participer aux phénomènes de prise.
- ➔  $\text{CaSO}_4$  anhydrite: régulateur de prise des liants hydrauliques

- ➔  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> quartz: oxyde de silice au comportement inerte – probablement sous forme de grains de sable cette silice n'est réactive qu'au delà des 1400°C pour réagir avec le CaO.
- ➔ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hématite: famille des oxydes de fer, cet élément aurait pu réagir lors de la cuisson pour se combiner en C4AF (composant du clinker Portland). Sous cette forme minérale le composant est inerte.

Je décide également de compléter ces analyses par une analyse FX (annexe 9) réalisée sur notre appareil de laboratoire (Xepos – Ametek).

Je m'intéresse plus particulièrement aux éléments traces métalliques, aux halogénures et sels (alcalins et sulfates) car ce sont des éléments qui peuvent être réglementés ou perturbateurs dans les prises hydrauliques. J'ai synthétisé dans le tableau T11 l'ensemble de ces observations, issues pour la partie réglementaire de la décision du conseil 2003/33/CE [r7] et pour la partie interaction métaux/ciment d'un document fournit par la société des ciments de Ain-El-Kebira (Algérie) qui met en ligne [w3] un grand nombre de ses recherches.

**Tableau T11 – impact des éléments traces métalliques, halogénures et sels**

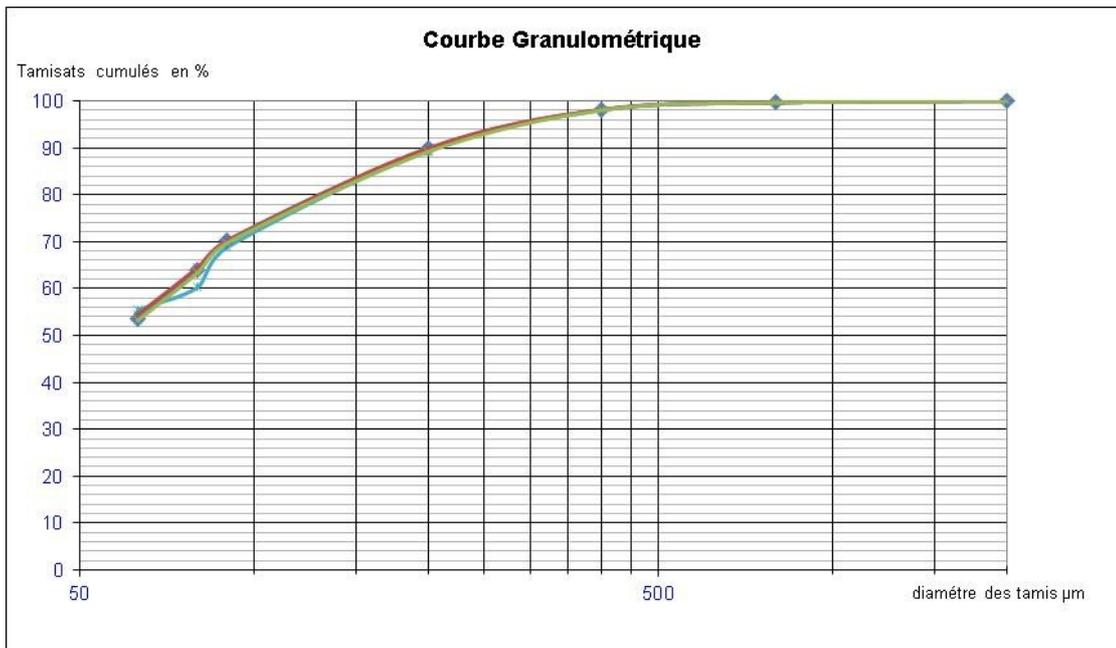
| Z  | Elément   | C en mg/kg | impact réglementaire | impact sur liant   | risque |
|----|-----------|------------|----------------------|--|--------|
| 11 | Sodium    | 1513       |                      | diminue la durabilité des bétons                                     | 1      |
| 15 | Phosphore | 1683       |                      | ralenti la prise   | 1      |
| 16 | Soufre    | 3297       | oui (sulfates)       | régulateur de prise / provoque des expansions                        | 1      |
| 17 | Chlore    | 575        | oui (chlorures)      | corrosion des armatures / accélère l'hydratation                     | 0      |
| 19 | Potassium | 3621       |                      | diminue la durabilité des bétons                                     | 1      |
| 22 | Titane    | 41670      |                      | ralenti la prise initiale mais augmente les résistances              | 3      |
| 23 | Vanadium  | <1         |                      | augmente l'hydraulicité  | 0      |
| 24 | Chrome    | 735        | oui                  | augmente les résistances initiales                                   | 1      |
| 25 | Manganese | 816        |                      | réduit les résistances initiales                                     | 0      |
| 27 | Cobalt    | 48         |                      | augmente la demande en eau, réduit l'hydraulicité et les résistances | 0      |
| 28 | Nickel    | 134        | oui                  | accélérateur, améliore les résistances                               | 0      |
| 29 | Cuivre    | 1055       | oui                  | effet retardateur / réduit l'expansion due au sulfate                | 1      |
| 30 | Zinc      | 3041       | oui                  | adjuvant retardateur   | 2      |
| 33 | Arsenic   | <0,5       | oui                  |  | 0      |
| 34 | Selenium  | 2          | oui                  |  | 0      |
| 35 | Brome     | 6          |                      | accélérateur du C3S  | 0      |
| 38 | Strontium | 808        |                      | expansion  | 1      |
| 42 | Molybdene | 141        | oui                  |  | 0      |
| 48 | Cadmium   | <2         | oui                  | Agent retardateur  | 0      |
| 50 | Etain     | 142        |                      |  | 0      |
| 51 | Antimoine | 185        | oui                  |  | 0      |
| 52 | Tellure   | <3         |                      |  | 0      |
| 56 | Barium    | 12370      | oui                  | active l'hydraulicité + résistance mécanique                         | 3      |
| 80 | Mercure   | <1         | oui                  |  | 0      |
| 81 | Thallium  | 4          |                      |  | 0      |
| 82 | Plomb     | 242        | oui                  | retarde l'hydratation  | 0      |

0: risque nul  
 1: risque mineur  
 2: risque avéré  
 3: risque élevé

#### 4.1.2 Caractérisation physique:

- ➔ Granulométrie et finesse: je réalise 4 essais de tamisage (annexe 10) pour définir la courbe granulométrique ci-dessous (figure 2). La finesse est déterminée selon la norme EN 459-2 [n3] , le taux de refus à 90µm est égale à 30%.

Figure 2 -Courbe granulométrique du liant



- ➔ Pour la masse volumique apparente, j'ai rempli un récipient cylindrique (initialement taré) de liant jusqu'au trait de jauge de 100ml (V) sans tassement. Le récipient est de nouveau pesé pour connaître la masse de liant en gramme (m).

$$\gamma_{app.} = m / V = 0,99/100 = 0,99 \text{ g/ml soit } 0,99 \text{ T/m}^3$$

- ➔ Taux d'humidité selon GTR [o5] à 60°C : 0,55 %.

#### 4.2 Caractérisation géotechnique du LHR

Dans ce chapitre, je reprends l'ensemble des paramètres qui sont exigés dans les normes sur liants hydrauliques routiers (NF P-15-108 [n1] et EN 13-282 [n2]).

- ➔ La résistance à la compression est réalisée selon la norme NF EN 196-1 [n4] cependant mon laboratoire n'étant pas équipé de matériel propre aux essais géotechniques, je me suis permis quelques écarts (bol pour le malaxage non normé et simulation des chocs en remplacement de l'appareil à chocs). Les éprouvettes 4x4x16 ont été gardées en milieu humide et envoyées au laboratoire de génie civil de l'école des mines de Douai pour les

mesures de résistance à la compression à 56 jours (tableau T12).

Note : la nouvelle norme EN 13-282 [n2] partie 1 fixe désormais ces essais de résistance à 7 et 28 jours.

Tableau T12 - résistance à la compression après 56 jours

| référence éprouvette | Charge de rupture en kN | Résistance à la compression en M Pa | Moyenne Rc en M Pa |
|----------------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| <b>Série 1</b>       | 2,866                   | 1,79                                | <b>1,89</b>        |
|                      | 2,994                   | 1,87                                |                    |
|                      | 3,057                   | 1,91                                |                    |
|                      | 2,624                   | 1,64                                |                    |
|                      | 3,165                   | 1,98                                |                    |
| <b>Série 2</b>       | 3,463                   | 2,16                                | <b>1,62</b>        |
|                      | 2,166                   | 1,35                                |                    |
|                      | 2,269                   | 1,42                                |                    |
|                      | 2,918                   | 1,82                                |                    |
|                      | 2,859                   | 1,79                                |                    |
|                      | 2,745                   | 1,72                                |                    |
|                      | 2,945                   | 1,84                                |                    |

- ➔ La détermination du temps de début de prise est calculé selon l' EN 196-3 [n5]. Pour ce test, j'ai équipé le laboratoire d'un appareil de Vicat [1786-1861].

| ESSAIS       | 1  | 2  | 3  | 4  | MOYENNE |
|--------------|----|----|----|----|---------|
| TEMPS MINUTE | 40 | 42 | 42 | 44 | 42      |

- ➔ Pour la stabilité, je ne suis pas parvenu à réaliser la méthode d'essai avec les aiguilles de Chatelier [1850-1936]. La teneur en chaux du liant est certainement trop importante et provoque une trop forte expansion. Je décide, faute d'avoir trouvé des éléments dans les normes, de réaliser le test de stabilité pour les chaux vives décrit dans la norme EN 459-2 [n3]. Le test d'essai est satisfaisant (voir photos ci-dessous).

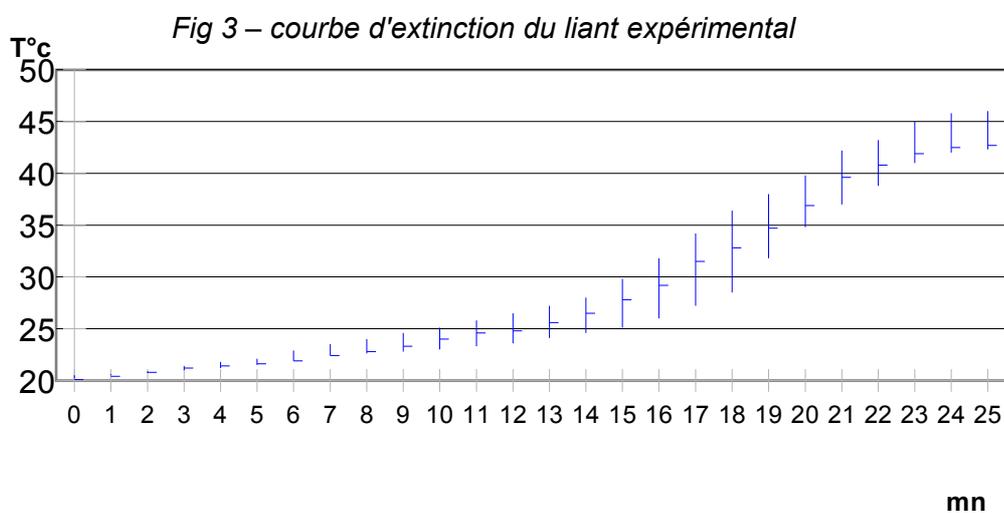


*extinction du liant par ajout d'eau*



*observation des gâteaux (absence de fissures d'expansion et de fentes de retrait)*

- ➔ La teneur en sulfates doit être effectuée selon la norme EN 196-2 [n6] par réaction avec le chlorure de Baryum. Cette teneur n'a pas pu être effectuée au sein du laboratoire. Je peux juste préciser que la teneur est inférieure ou égale à 0,3% (en considérant que tout le soufre déterminé par FX est sous forme sulfate).
- ➔ Notre liant expérimental comportant une grande partie de chaux vive (CL), il me semble important de déterminer la teneur en chaux libre selon la méthode Leduc [1870-]. J'obtiens une teneur moyenne sur 3 essais de  $\text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$  égale à 52,4%.
- ➔ Je définis également la réactivité du liant en traçant sa courbe d'extinction (figure 3) à partir de 4 essais selon la méthode du chapitre 5.10 de l' EN 459-2 [n3]



### 4.3 Qualification du liant et perspectives d'usage (GTR -GTS)

#### 4.3.1 Qualification du LHR

Mon étude des paramètres chimiques et physiques du liant expérimental va me permettre maintenant de qualifier plus précisément notre LHR.

Je rappelle qu'à l'époque du projet, seule la norme NF P15-108 [n1] était applicable et que les études de caractérisation ont été réalisées en fonction de cette norme.

Cependant avec du recul je pense qu'il est plus intéressant d'évaluer directement le comportement de notre liant avec la norme actuelle EN 13-282 [n1,n2].

Pour la qualification du LHR, je m'appuie sur les 2 rubriques principales qui composent cette norme (la 3ème partie sera juste évoquée à titre indicatif):

- ➔ la première partie définit les constituants
- ➔ la deuxième partie fixe les résistances mécaniques, les spécifications mécaniques et

physico-chimiques

- ➔ et la troisième partie est consacrée aux critères de conformité, aux fréquences d'essais et aux valeurs limites. Cette partie s'inscrit dans une logique de production et ne sera donc pas traitée dans ce mémoire.

Cela donnerait dans le cadre de notre liant expérimental:

#### ➔ 1ere partie: constituants

Dans la catégorie constituants principaux (>10% en masse), on peut identifier et quantifier (précédé de leur code selon la nomenclature cimentière) :

- la chaux 54,1% - CL
- et le clinker Portland via la Bellite 14,4% - K

Pour les composants secondaires (qui peuvent être un minéral naturel ou dérivé de la fabrication du clinker ou de la chaux calcique), la teneur maximum est fixé à 10% (en masse), on aurait donc le choix entre :

- la pérovskite 9,2%
- la périclase 6,8%
- et la calcite 6,8% - L

Dans la catégorie additif, on pourrait ajouter le quartz (1,3%).

#### ➔ 2eme partie: résistances mécaniques et spécifications

La norme EN 13-282 [n2] distingue deux types de LHR, ceux à durcissement rapide et ceux à durcissement normal. Un des critères de choix pour différencier les deux types de LHR est le temps de début de prise. Dans notre cas, il est de 42 mn ce qui le classe dans les liants à prise rapide (<90 mn).

Concernant la résistance mécanique des LHR à prise rapide, elle doit être supérieure à 32,5 M Pa. Nos éprouvettes ont tenu jusqu'à 1,7 M Pa ce qui est très faible par rapport aux exigences demandées.

La finesse est de 30% à 90µm soit le double du minimum requis. Ceci s'explique par le fait que le broyage du clinker n'a pas été optimisé. Ce paramètre peut-être ajusté et facilement obtenu.

Le test de stabilité ainsi que le taux de sulfate sont conformes à la norme.

### 4.3.2 Perspectives d'usages (GTR-GTS) :

Notre liant peut être défini comme un LHR à forte teneur en chaux vive à durcissement rapide mais de résistance faible. Je m'appuie sur les guides Sétra GTR [05] et GTS [02] pour étudier les utilisations possibles en technique routière d'un tel type de liant.

Le guide GTR [05] définit la classification des matériaux utilisés pour la construction des remblais et des couches de forme d'une chaussée (voir figure 4) ainsi que leurs conditions d'utilisation et les prescriptions de compactage pour la réalisation de ces ouvrages. Le guide GTS [02] présente les notions générales de traitement des sols adaptées aux remblais et couches de forme. Ce guide s'est développé, depuis 2007, au traitement des assises de chaussées [06].

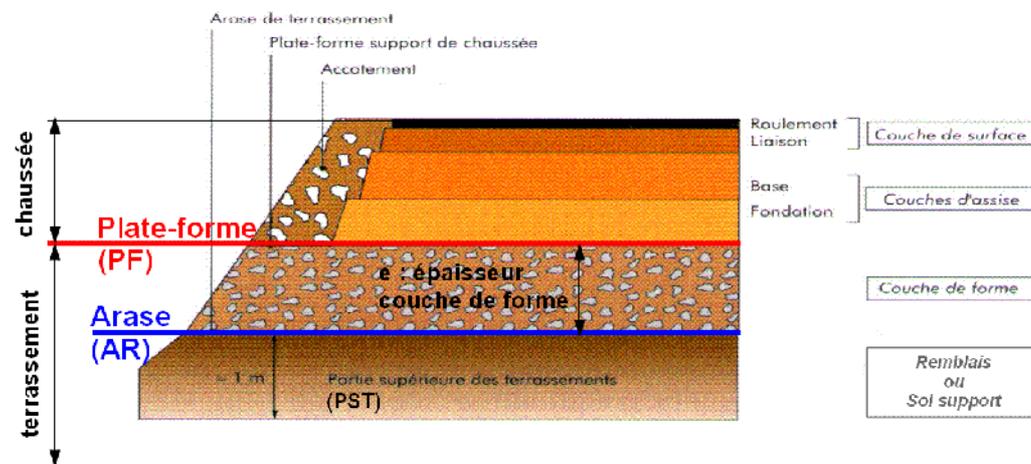


Fig.4 – coupe type chaussée (Sétra)

Selon le GTS notre liant aurait deux actions principales :

#### ➔ une action immédiate :

➔ par modification de l'état hydrique du sol selon trois phénomènes :

- ➔ «consommation d'eau du sol» par la réaction d'hydratation de la chaux vive.  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$
- ➔ la réaction d'hydratation ci-dessus étant exothermique, il y a également évaporation d'eau du sol.
- ➔ l'apport de liant en lui même (taux matière sèche >99%) fait baisser le ratio: masse eau/masse sol.

➔ par modification des caractéristiques de la fraction argileuse du sol. En effet, la chaux entraîne une floculation des fines argileuses. Cela réduit l'indice de plasticité et augmente l'indice portant immédiat .

Il est constaté également que cette interaction argile/chaux provoque un aplatissement de la courbe Proctor avec une diminution de la densité de l'optimum Proctor et augmentation de la teneur en eau optimale.

➔ **une action à long terme :**

- ➔ par la prise hydraulique du C2S, en simplifiant elle se déroule en 3 étapes (démarrage de la prise, développement de la cristallisation du gel et durcissement). La durée de cette action peut s'échelonner de quelques semaines à plusieurs mois.
- ➔ par action pouzzolanique entre la chaux et les minéraux argileux du sol à traiter (si  $V_{B_s} > 0,5$  g).

Ces deux actions de traitement pourraient convenir selon les recommandations décrites dans la documentation technique Cimbéton [o10] :

- ➔ au traitement des sols en remblais sensibles à l'eau (1) comme les limons et argiles, des graves et sables fortement argileux, humides (partie B du GTS). Ce traitement est semblable à celui de l'action de la chaux vive pour l'utilisation en remblai ou pour l'amélioration de la portance de la partie supérieure des terrassements (PST), grâce essentiellement à ses effets immédiats (assèchement et floculation des éléments fins).
- ➔ pour une utilisation en couche de forme des sols peu plastiques ou peu argileux (2), comme les sables, certains matériaux graveleux ou sablo-graveleux, les limons calcaires peu plastiques, certains calcaires et certaines craies après traitement (partie C du GTS).
- ➔ Pour une utilisation en assise de chaussée des sols fins, sableux et graveleux ayant une certaine argilosité et granulométrie (3)

(1) classes de sol retenues selon GTR[o5] : A2; B6; C1A2; C1B6; C2A2; C2B6; C2A1; A3 ; C1A3; C2A3; A1; B5; C1A1; C1B5 et C2B5.

(2) classes de sol retenues selon GTR[o5] : B1; B2; D1; C1B1; C1B2; B3; B4; D2; D3; C1B3; C1B4; C2B3; C2B4 et éventuellement les sols de classes B5; C1A1; C1B5 et C2B5 si ces derniers sont très peu argileux ( $V_{BS} < 0,5$ ).

(3) classes de sol retenues selon GTS [o6] : A1; A2; B2; B3; B4; B5 et B6 (+ critères limitatifs  $V_{BS}$ ,  $D_{max}$ , D)

*Note : La classification des sols selon le GTR [o5] est précisée en annexe 10*

Je précise que ces perspectives d'usage sont données à titre indicatif afin d'évaluer la portée finale du projet. Il est bien entendu comme le précise le guide GTS [o2] (chapitre 1.3 et 2.3.2 de la partie B et chapitre 2 de la partie C) qu' une étude de formulation doit être réalisée pour

chaque mise en oeuvre. Cela est d'autant plus important que notre liant est expérimental donc il n'existe pas d'abaque, ni de retour d'expérience de chantier.

Les conclusions, que j'ai remises au comité de pilotage du projet ont été les suivantes :

le LHR expérimental produit à partir de déchets industriels possède suffisamment de caractéristiques pour envisager son emploi en technique routière dans le cas d'un traitement des sols pour la réalisation des remblais, des couches de forme ou d'assises. Cependant, sa concentration en composant actif est relativement plus faible que celle d'un LHR normé, j'en déduis que le dosage devra donc être plus important ce qui peut engendrer des coûts supplémentaires. Il faut également tenir compte que ses résistances mécaniques faibles limitent son usage à des catégories de chaussées dite de faible trafic. Avec du recul, je pense qu'il faut développer l'étude des usages possibles de ce liant par des tests complémentaires de laboratoire (type étude de formulation de niveau 1 selon le GTS [o2]) et une simulation de structure de chaussée via le logiciel Alizé [o7]. Ces compléments d'investigations nécessitent du temps qui n'est pas prévu dans l'organisation du projet Life. Cependant ce sont des éléments dont il faut tenir compte pour les suites et perspectives de ce projet.

Ces possibilités d'utilisation aussi prometteuses soient-elles ne doivent pas nous faire oublier que le LHR expérimental a été produit à partir de déchets industriels dans un four utilisant des combustibles de substitution formulés à partir de déchets industriels (solvant, huile, peinture, plastique, résine,,).

Si la totalité de la partie organique de ces déchets est valorisée en énergie calorifique (utilisée pour la cuisson du LHR), nous avons pu observer également que la partie inorganique composée de sels minéraux et d'éléments traces métalliques pouvaient perturber les réactions de clinkerisation et de prise hydraulique. Les ETM sont réglementés par le code de l'environnement [t8] et le code du travail [t9], donc dans une logique de produit commercial et dans un souci de durabilité il est nécessaire d'évaluer l'impact environnemental du LHR. Cette dernière étude clôturera notre projet.

## Chapitre 5 : Etude de l'impact environnemental du LHR

---

Pour déterminer que le futur ouvrage routier, constitué de LHR, ne sera pas à l'origine d'un flux de relargage d'éléments polluants incompatibles avec le milieu dans lequel il se trouve, il est nécessaire d'évaluer son impact environnemental. Cet aspect important avait été mis au programme du projet dès la première réunion de préparation.

Il s'agit au vu des réglementations de démontrer d'une part l'innocuité du liant dans son application en technique routière et d'appuyer une démarche de sortie de statut déchet du liant celui-ci étant produit à partir de déchets et dans un four d'incinération de déchets industriels.

Cette étude a été confiée à un tiers expert, consultant en environnement et membre du comité de pilotage du projet. Celui-ci a défini un protocole d'évaluation qui comprend à la fois une étape classique de caractérisation environnementale par essai de lixiviation et percolation et la réalisation d'un plot expérimental permettant de mesurer correctement l'ensemble des éléments chimiques transmis à l'environnement.

Dans une logique de continuité, le comité de pilotage m'attribue les missions d'analyses et de suivi du plot en étroite collaboration avec notre expert qui a la charge de centraliser les données et d'établir un rapport final sur l'impact du LHR.

Dans le cadre de ce mémoire, j'ai jugé utile de reprendre l'ensemble de ces données et de réaliser une nouvelle synthèse environnementale du LHR à partir des données collectées. D'une part parce que les réglementations ont changé depuis ces dernières années et d'autre part pour l'intérêt scientifique que ces méthodologies d'évaluation apportent à la connaissance de l'ingénieur qui sera de plus en plus sollicité dans des études d'impacts environnementaux au vu notamment du développement des matières premières secondaires utilisées en génie civil.

L'impact environnemental sera étudié sous deux angles différents :

- ➔ détermination du comportement à la lixiviation en rapport au guide Sétra pour l'acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière [o8]
- ➔ détermination du comportement à la lixiviation du LHR dans un scénario d'exposition par la réalisation d'un plot en rapport avec la norme NF EN 12920 [n9].

## 5.1 Principaux essais de détermination du comportement à la lixiviation du LHR

Les essais de détermination du comportement à la lixiviation sont ceux pratiqués traditionnellement sur les déchets en vue d'obtenir des informations sur son comportement potentiel à court et long terme. En outre, ces essais permettent de vérifier que le matériau respecte les seuils de références imposés habituellement par les filières d'élimination (exemple seuils d'admission des déchets dans les unités de stockage de déchets) ou en ce qui me concerne par les filières d'utilisation en technique routière.

Parmi ces essais, on peut citer l'essai de percolation CEN/TS 14405 [n7] et l'essai de lixiviation liquide/solide EN 12457-2 [n8]. Ce sont d'ailleurs ces deux essais qui permettent la caractérisation environnementale de niveau 1 et 2 du guide Sétra pour l'acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière [o8], complété d'une analyse sur contenu total.

Un liste exhaustive des paramètres chimiques a été sélectionnée, regroupés en quatre séries:

- ➔ les paramètres globaux comme le pH, la conductivité, le potentiel rédox, la fraction soluble, le COT, les cyanures, l' indice phénol.
- ➔ Les ions chlorures, sulfates et fluorures.
- ➔ les éléments déterminants du comportement des liants hydrauliques dont Al, Ca, Fe, K, Mn, Na, P, S, Si et Ti.
- ➔ les éléments traces métalliques dont As, Ba, Cd, Cr total, Cr VI, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te,V,et Zn.

Dans un esprit de transparence l'ensemble des prestations d'analyses sont sous-traitées à un laboratoire partenaire.

### 5.1.1 Résultats de lixiviation:

Pour une question de clarté, je ne présente que les paramètres figurants dans la caractérisation environnementale mentionnée dans le guide Sétra pour l'acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière [o8]. Pour les résultats complets de lixiviation je renvoie à l'annexe 12.

L'essai de lixiviation liquide/solide selon l' EN 12457-2 [n8] a été fait dans un rapport L/S de 10. Les valeurs du tableau 13 expriment la quantité relarguée en mg/kg sur matière sèche de chaque composant du liant expérimental. Ces résultats sont comparés aux valeurs limites permettant de justifier d'une utilisation en remblai ou en couche de forme (Niv 1) et en général à toutes

techniques routières (Niv1+) selon le guide Sétra [o8] (tableau 3 et 5 de l'annexe 3 du guide).

Tableau T13 – Résultat de lixiviation du liant ARF

| Paramètre         | LIANT ARF | SEUIL NIV 1 | SEUIL NIV1+ |
|-------------------|-----------|-------------|-------------|
| As                | <0,01     | 1,5         | 2           |
| Ba                | 34        | 60          | 100         |
| Cd                | <0,04     | 0,12        | 1           |
| Cr total          | 0,59      | 1,5         | 10          |
| Cu                | 0,19      | 6           | 50          |
| Hg                | <0,01     | 0,03        | 0,2         |
| Mo                | 2,91      | 1,5         | 10          |
| Ni                | <0,15     | 1,2         | 10          |
| Pb                | 1,33      | 1,5         | 10          |
| Sb                | <0,01     | 0,18        | 0,7         |
| Se                | 0,01      | 0,3         | 0,5         |
| Zn                | 0,4       | 12          | 50          |
| fluorures         | 5,3       | 30          | 150         |
| chlorures*        | 480       | 2400        | 15000       |
| sulfates*         | 180       | 3000        | 20000       |
| fraction soluble* | 29000     | 12000       | 60000       |

(\*) Concernant les chlorures, les sulfates et la fraction soluble, il convient, pour être jugé conforme, de respecter soit les valeurs associées aux chlorures et aux sulfates, soit de respecter les valeurs associées à la fraction soluble (extrait du guide Sétra [o8]).

### 5.1.2 Résultats de percolation:

Les résultats de percolation selon la norme CEN/TS 14405 [n7] sont donnés graphiquement (annexe 13a,b,c), ils sont exprimés en quantité relarguée et en quantité relarguée cumulée en mg/kg (sauf pour les dioxines et furanes exprimés en pg/kg) sur matière sèche en fonction du ratio liquide/solide.

Comme pour l'essai de lixiviation, je synthétise dans le tableau T14 les paramètres cibles du guide Sétra pour l'acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière [o8] ainsi que les valeurs limites associées à la caractérisation de niveau 2 pour les usages routiers référencés 1 et 2.

Ces usages sont respectivement la sous couche de chaussée ou d'accotement revêtus (surface réputée imperméable et présentant une pente minimum de 1%) et le remblai technique ou accotement recouverts (au minimum par 30cm de matériaux naturels avec une pente de 5%).

Le tableau T14 reprend les quantité relarguées cumulées à L/S 10, ces valeurs sont exprimées en mg/kg de matière sèche.

Tableau T14 – résultat de percolation du liant ARF

| Paramètre | LIANT ARF | SEUIL NIV 2 |         |
|-----------|-----------|-------------|---------|
|           |           | USAGE 1     | USAGE 2 |
| As        | <0,01     | 0,8         | 0,5     |
| Ba        | 34,7      | 56          | 28      |
| Cd        | <0,01     | 0,32        | 0,16    |
| Cr total  | 0,651     | 4           | 2       |
| Cu        | <0,05     | 50          | 50      |
| Hg        | <0,0005   | 0,08        | 0,04    |
| Mo        | 1,85      | 5,6         | 2,8     |
| Ni        | <0,0498   | 1,6         | 0,8     |
| Pb        | 0,3       | 0,8         | 0,5     |
| Sb        | <0,01     | 0,4         | 0,2     |
| Se        | <0,001    | 0,5         | 0,4     |
| Zn        | 1,46      | 50          | 50      |
| fluorures | 1,55      | 60          | 30      |
| chlorures | 456       | 10000       | 5000    |
| sulfates  | 160       | 10000       | 5000    |

### 5.1.3 Résultats sur contenu total:

Le contenu total du liant est également analysé par un laboratoire extérieur, les valeurs sont inscrites au tableau T15.

Tableau T15– analyse du contenu global mg/kg matière sèche

| Paramètre :      | unité | LIANT ARF | Paramètre : | unité | LIANT ARF |
|------------------|-------|-----------|-------------|-------|-----------|
| Atote total      | %     | <0.01     | Manganèse   | mg/kg | 530       |
|                  |       |           | Fer         | mg/kg | 22000     |
| Dioxines-Furanes |       |           | Sélénium    | mg/kg | 0,1       |
| I-TEQ nd=0       | pg/g  | 1,7       | Plomb       | mg/kg | 160       |
| I-TEQ nd=Iod     | pg/g  | 1,7       | Cuivre      | mg/kg | 960       |
|                  |       |           | Zinc        | mg/kg | 2800      |
| COT              | mg/kg | <3        | Baryum      | mg/kg | 3900      |
| Soufre total     | mg/kg | 4600      | Etain       | mg/kg | 74        |
| Chlore total     | mg/kg | 510       | Vanadium    | mg/kg | 100       |
|                  |       |           | Cobalt      | mg/kg | 120       |
| Fluor            | mg/kg | <20       | Titane      | mg/kg | 44000     |
|                  |       |           | Aluminium   | mg/kg | 4800      |
| Antimoine        | mg/kg | <0.1      | Magnésium   | %     | 2,2       |
| Cadmium          | mg/kg | <1        | Calcium     | %     | 50,64     |
| Arsenic          | mg/kg | 1,7       | Mercure     | mg/kg | 0,7       |
| Nickel           | mg/kg | 120       | Phosphore   | mg/kg | 410       |
| Molybdène        | mg/kg | 77        | Bore        | mg/kg | 350       |
| Chrome           | mg/kg | 770       | Silicium    | mg/kg | 45000     |

Tous les paramètres du guide Sétra n'ont pas été mesurés. Il manque en effet les BTEX, les PCB (congénères 28,52,101,118,138,153 et 180) , les HCT (C10 à C40) et les HAP. La valeur de COT étant inférieure à la limite de quantification (<3 mg/kg), on peut penser que ces paramètres sont également au moins inférieurs à 3 mg/kg.

## 5.2 Détermination du comportement à la lixiviation du LHR dans un scénario de plot expérimental

### 5.2.1 Réalisation du plot expérimental :

Le dimensionnement du plot, sa structure et son plan fonctionnel ont été communiqués par notre tiers expert. A l'origine, la structure devait se faire sur le site ARF de Vendeuil mais la DREAL Picardie a refusé l'autorisation de ce plot bien qu'il soit réalisé dans le cadre du programme de recherche Life (programme géré au niveau de la cellule Life France sous tutelle du ministère de l'environnement). Au final et après quelques mois de retard l'autorisation du plot est accordée sur la plateforme d' ARF à St-Rémy du Nord par la DREAL Nord-Pas de Calais.

Les figures 5 et 6 détaillent le schéma fonctionnel du plot expérimental. Le principe du plot est basé sur la collecte des eaux de pluie traversant le matériau alternatif (liant + grave naturelle) à travers un dispositif de drain qui conduit ces eaux dans un collecteur principal (container de 1m<sup>3</sup>). Un échantillon de l'eau collectée est analysé à des périodes préalablement définies (15 jours, 1 mois, 3 mois, 5 mois, 7 mois, 9 mois, 11mois et 13 mois) ce qui permet de suivre l'évolution du plot sur une année calendaire.

En parallèle de ces analyses, les relevés de température et de pluviométrie sont acquis auprès de Météo France afin d'établir un bilan hydrique du plot.

Fig 5 – coupe transversale du plot expérimental

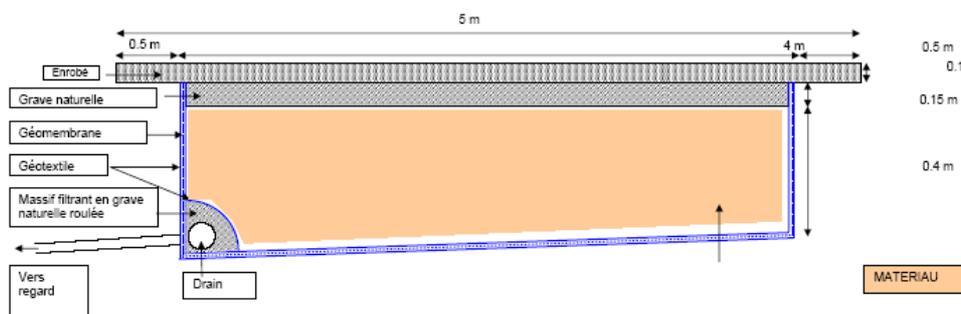
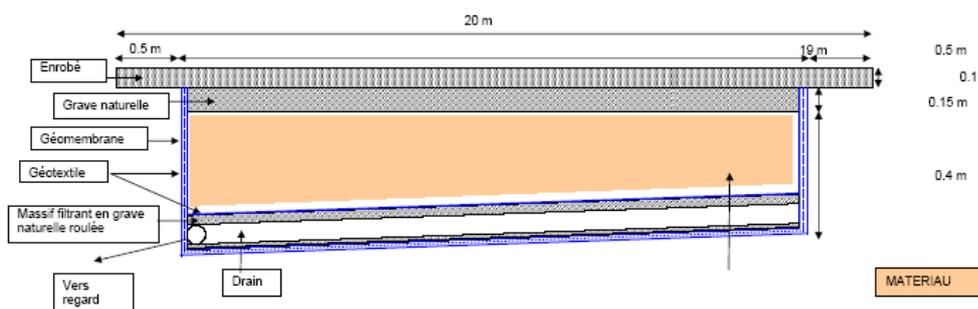


Fig 6 – coupe longitudinale du plot expérimental



Au départ le plot devait être in-situ mais compte tenu du contexte, il est réalisé hors-sol dans un caisson posé à même le sol. Un géotextile puis une géo-membrane recouvrent le fond et les côtés du plot afin de le rendre étanche. Le dispositif de drain est maintenu par une grave calcaire de 6/12,5 recouverte d'un géotextile puis par une couche de forme d'environ 40cm composée de grave naturelle GNT-B D20 traitée avec n LHR expérimental à hauteur de 10%. Une couche de base de 15cm en GNT-B D20 sert de fondation à la couche de roulement faite en liant bitumeux. Le comité de pilotage propose de réaliser un second plot plus petit avec la même structure mais sans être revêtu d'enrobé afin de créer un scénario plus agressif vis à vis des intempéries. La confection du plot est réalisée par un entreprise du BTP (voir diaporama ci-dessous), pour ma part je supervise le mélange liant/grave de la couche de forme. Au final, les deux plots sont structurés selon le tableau T16.



- 1- mise en place du drain
- 2- géotextile sur le dispositif de drain
- 3- préparation de la grave traitée
- 4- vidange de la grave traitée
- 5- compactage de la couche de forme
- 6- préparation de la couche d'assise
- 7- compactage de la couche d'assise
- 8- mise en place de l'enrobé du plot A
- 9- puisard pour la collecte des échantillons.

Tableau T16 – composition des deux plots

|  | PLOT A                |                        | PLOT B                |                        |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
|  | LIANT ARF<br>en tonne | GRAVE 0/20<br>en tonne | LIANT ARF<br>en tonne | GRAVE 0/20<br>en tonne |
| COUCHE DE FONDATION                                  |                       |                        |                       |                        |
| 1ère toupie  | 1,16                  | 11,9                   |                       |                        |
| 2ème toupie  | 1                     | 10,02                  |                       |                        |
| 3ème toupie  | 1                     | 9,66                   |                       |                        |
| 4ème toupie  | 0,5                   | 3,82                   | 0,6                   | 5,9                    |
| <b>total</b>   | <b>3,66</b>           | <b>35,4</b>            | <b>0,6</b>            | <b>5,9</b>             |
| <b>total en %</b>                                    | <b>10,34</b>          |                        | <b>10,17</b>          |                        |
| COUCHE DE BASE                                       |                       |                        |                       |                        |
| 1ère toupie  |                       | 16,47                  |                       | 4                      |
| 2ème toupie  |                       | 13,16                  |                       |                        |
| <b>total</b>   |                       | <b>29,63</b>           |                       | <b>4</b>               |
| <b>TOTAL MATERIAUX</b>                               | <b>3,66</b>           | <b>65,03</b>           | <b>0,6</b>            | <b>9,9</b>             |
| <b>total en %</b>                                    | <b>5,63</b>           |                        | <b>6,06</b>           |                        |
| COUCHE DE ROULEMENT<br>(bitume - concerne le Plot A) | 5,48                  |                        |                       |                        |
| SUPERFICIE en M2                                     | 48                    |                        | 8                     |                        |

### 5.2.2 Caractérisation géotechnique du plot:

Des paramètres géotechniques sont analysés dans un laboratoire partenaire.

#### ➔ Paramètres de nature :

- ➔ granulométrie de la grave GNT-B D20 – voir annexe 15
- ➔ masse volumique apparente de la gave traitée: 2,41 t/m3
- ➔ valeur au bleu de méthylène: 0,13

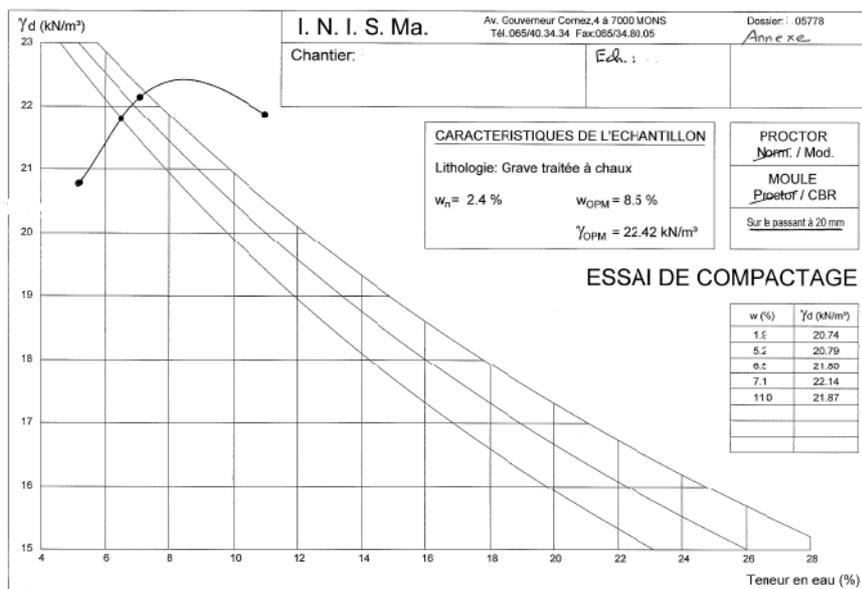
#### ➔ Paramètres de comportement mécanique

- ➔ sur la grave GNT-B D20 – voir annexe 15
- ➔ résistance au gel sur la grave GNT-B fraction 8/16mm selon NBN EN 1367-1 [n11]: 0,1%

#### ➔ Paramètres d'état:

- ➔ humidité de la grave traitée selon EN-589-203 [n10]: 2,4%
- ➔ essai Proctor modifié selon NF P94-093 [n12]:
  - ➔ courbe Proctor voir figure 6
  - ➔ W OPN: 8,5 %
  - ➔  $\rho$  OPN: 22,42 (kN/m3)
- ➔ Indice portant immédiat de la grave GNT-B – voir annexe 15

Figure 6 – Essai proctor sur grave traitée au liant ARF



Des essais à la plaque (portance du sol) étaient prévues mais je n'ai pas trouvé de société capable de réaliser ce test sur un plot hors sol.

### 5.2.3 Suivi environnemental du plot:

Afin de déterminer le comportement environnemental du liant dans son usage routier les eaux de pluie qui ont percolé à travers les plots sont analysées selon une fréquence déterminée durant une année calendaire.

Il est important au stade de cette expérimentation d'évaluer le comportement individuel de chaque composant du plot. Pour cela, je réalise une prise d'échantillons d'une trentaine de kilos sur chaque lot de matériaux utilisés: grave du drain, grave GNT-B, liant ARF et grave traitée au liant. Après quartage, chaque lot est envoyé pour analyse de lixiviation selon la norme EN 12457-2 [n8] dont les résultats sont synthétisés à l'annexe 14. Cette étude permet de s'assurer qu'il n'y a pas de contamination des gravaux naturelles (par exemple en métaux lourds ou en hydrocarbures) ce qui fausserait l'interprétation environnementale des deux plots.

Je précise que dans cette étude d'évaluation, je n'ai pas pu obtenir un échantillon du liant bitumeux qui a servi à la couverture du plot A or ce matériaux aurait été intéressant pour l'interprétation des relargages de COT et HAP.

Les bacs de collecte des eaux de percolation sont mesurés et vidés après chaque prise d'échantillon (note : les eaux sont éliminées à travers les filières de prétraitement des déchets de

la société ARF).

La quantité d'eau collectée sur chacun des plots permet :

- ➔ d'être mise en relation avec le taux de précipitation annuelle (données fournies par une station météo France voisine du lieu d'expérimentation) et de définir un taux d'infiltration pour les deux plots A et B (tableau T17). On observe naturellement que le plot B non revêtu permet un taux d'infiltration de 52,4% contre 6,6% pour le plot A enrobé.
- ➔ de définir un rapport liquide/solide (eau/liant) pour chaque prélèvement

*Tableau T17 – éléments de suivi des plots*

|        | Durée de suivi en jours | Nombre de prélèvements | Volume de percolats collecté en m3 | Volume de pluie reçu sur chaque plot en m3 | Taux d'infiltration en % |
|--------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|--|--------------------------|
| PLOT A | 370                     | 7                      | 2,99                               | 45   | 6,6                      |
| PLOT B | 370                     | 6                      | 3,93                               | 7,5  | 52,4                     |

Les résultats complets des analyses des percolats des plots A et B sont consultables à l'annexe 16.

Pour interpréter ces résultats, ils sont exprimés sous plusieurs formes dont :

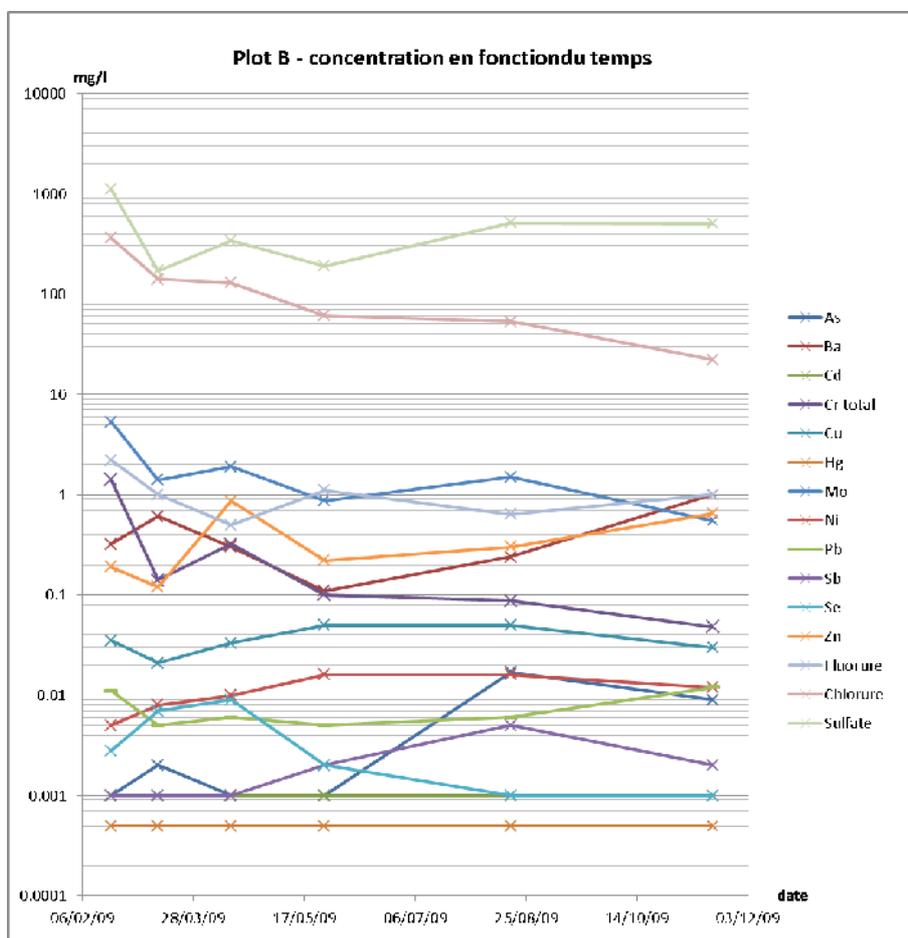
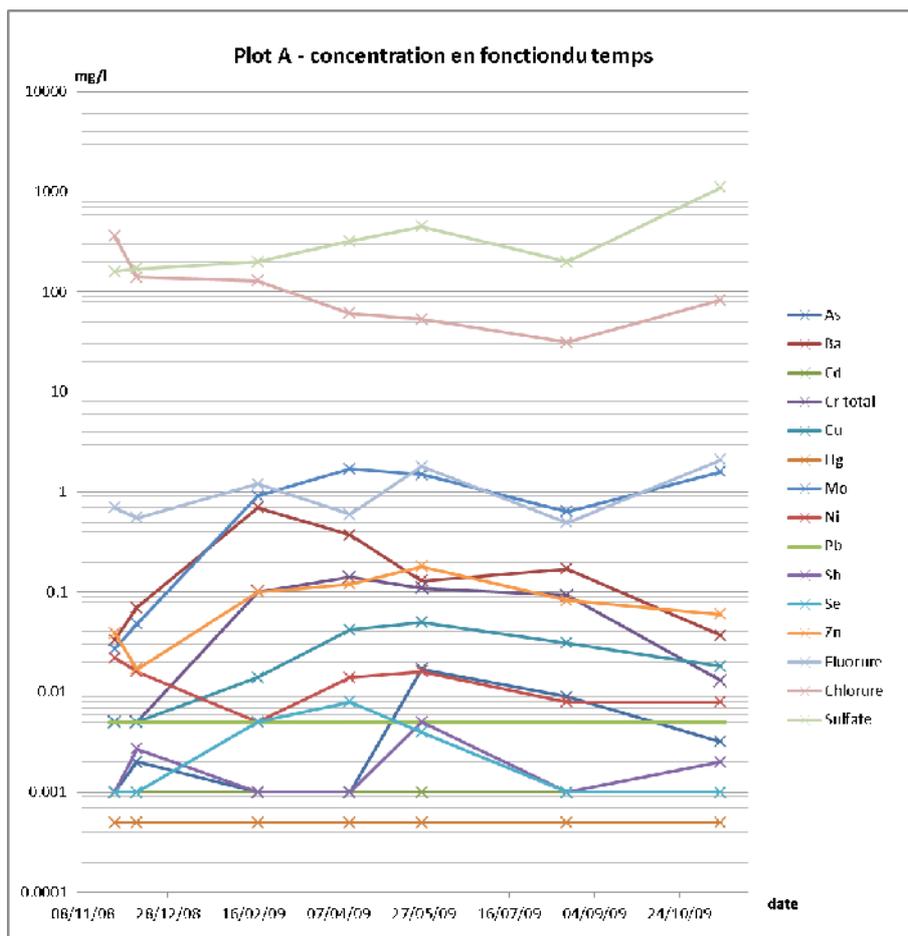
- ➔ concentration en fonction du temps (permet d'évaluer l'épuisement d'un élément)
- ➔ quantité relarguées cumulées en fonction du temps (permet d'évaluer le comportement à court et à long terme)
- ➔ quantité relarguée cumulée ramenée à la masse de liant (rapport L/S permet d'évaluer les valeurs aux seuils limites réglementaires)

J'ai mis en forme ces trois types de diagramme pour les plots A et B. Dans un souci de clarté, je ne présente que les résultats des paramètres cibles du guide Sétra pour l'acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière [o8] dans ces diagrammes.

➔ **Diagramme 1 : Concentration relarguée en fonction du temps.**

Les concentrations sont variables pour chaque paramètre mais dans le même ordre de grandeur pour chacun des plots. Il faut noter que ce type d'expression des résultats n'est pas très instructif.

Diagramme 1 - concentration en fonction du temps

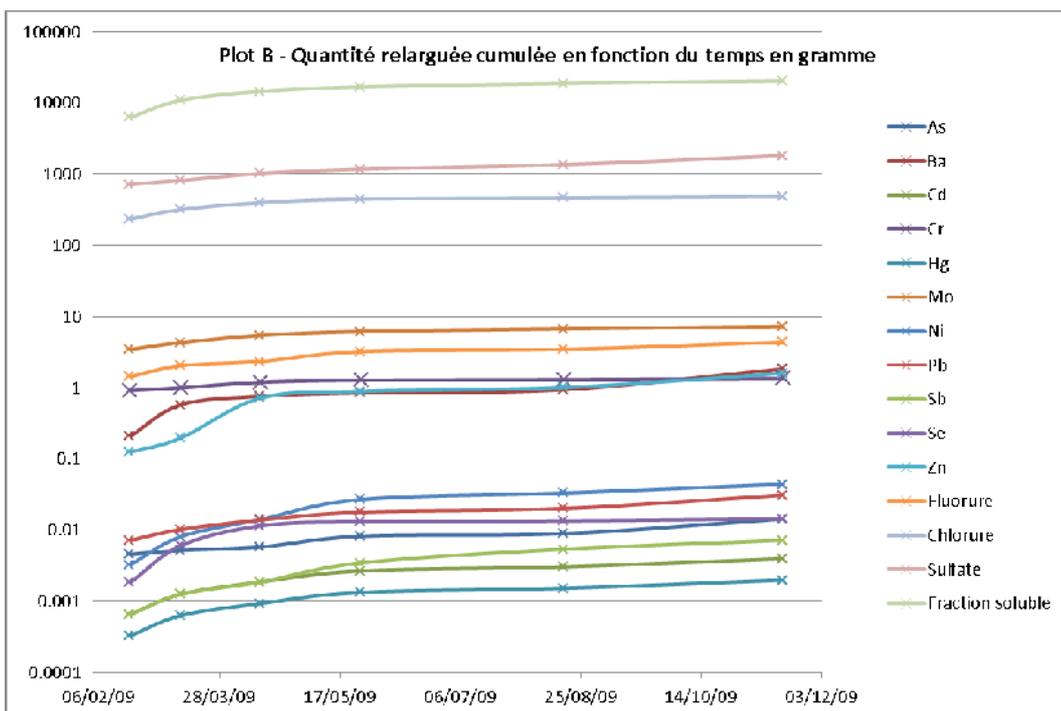
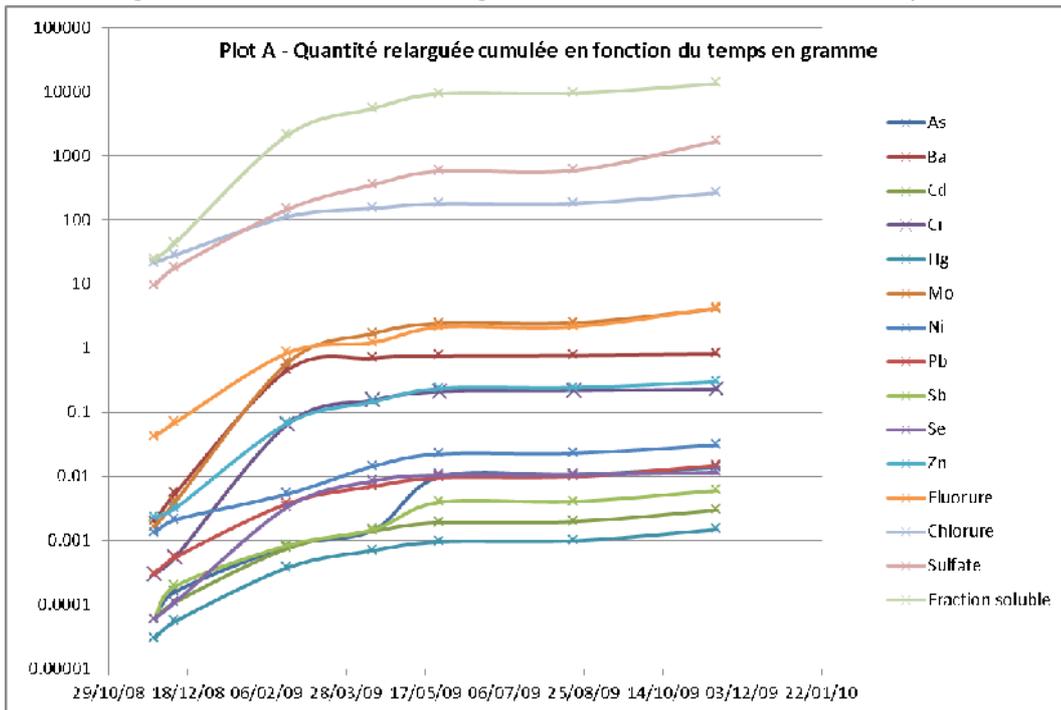


➔ **Diagramme 2: quantité relarguée cumulée en fonction du temps.**

On peut observer que le mécanisme de lixiviation est progressif (surtout sur le plot A) avec deux périodes:

- ➔ Au début un relarguage important sur les trois premiers mois qui correspond à une mise en équilibre hydrique du plot et minéralogique (la chaux vive s'est hydratée et le C2S est en phase de démarrage de prise hydraulique).
- ➔ Ensuite, on observe que le relarguage est quasi constant ce qui correspond à un mécanisme pressenti pour plusieurs centaines d'années.

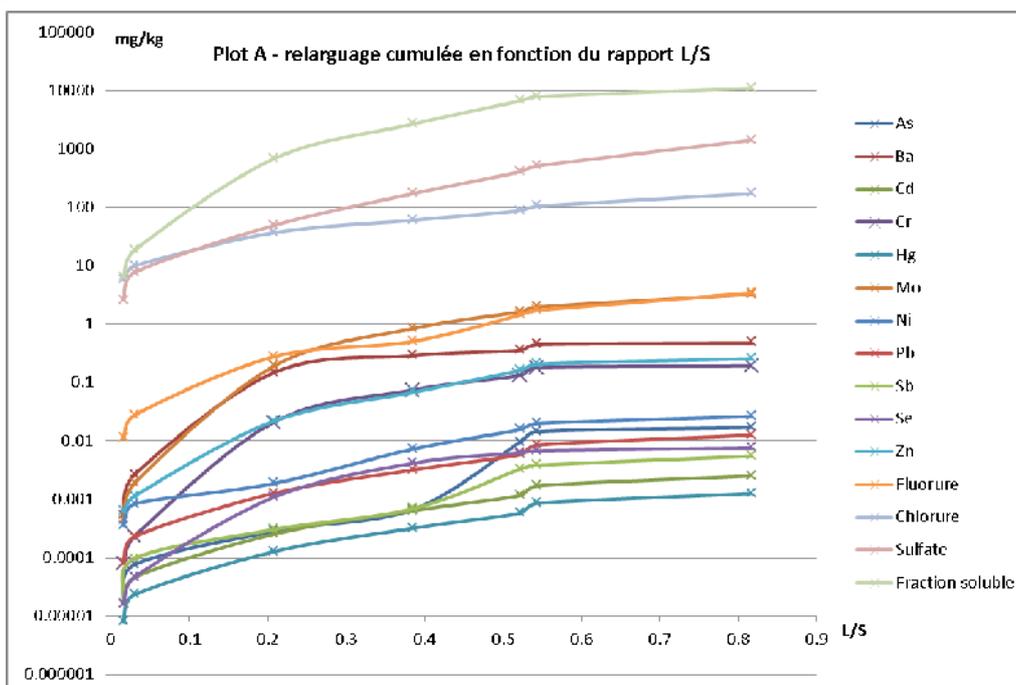
Diagramme 2 – Quantité relarguée cumulée en fonction du temps



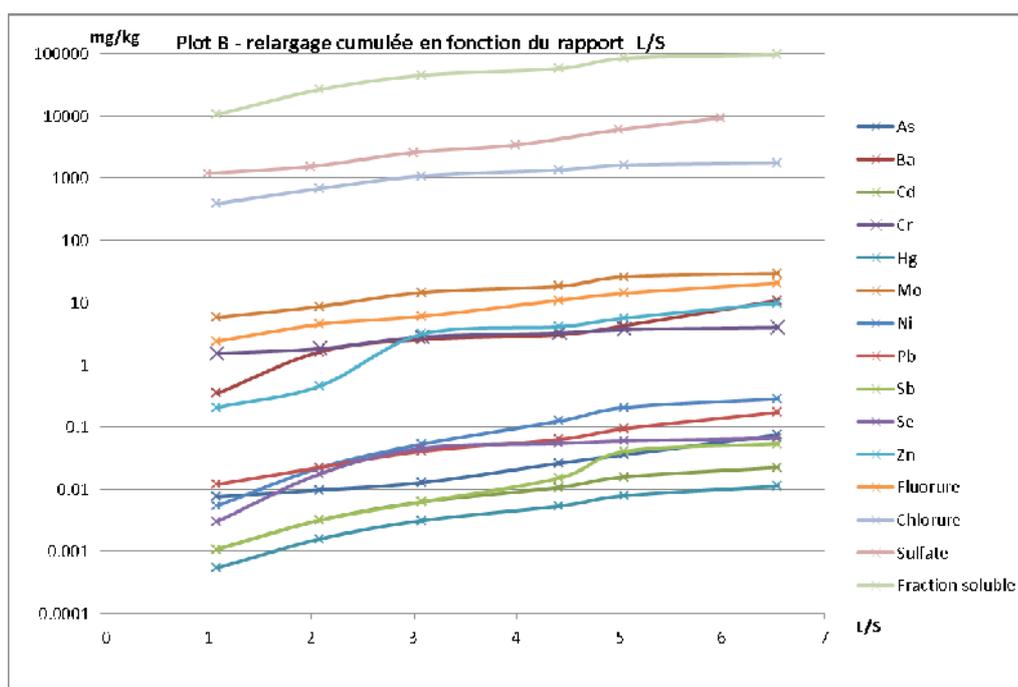
➡ **Diagramme 3: quantité relarguée cumulée en fonction du rapport L/S.**

Les valeurs sont rapportées à la quantité de liant utilisé dans chaque plot (en matière sèche). La quantité d'eau collectée n'étant pas la même sur chacun des plots les rapports L/S sont différents.

Pour le plot A, le rapport L/S ne dépasse pas 0,9 on est donc sur une prévision de scénario plutôt à court terme. Il faudra donc prolonger davantage l'expérimentation pour arriver idéalement à un rapport L/S de 10.

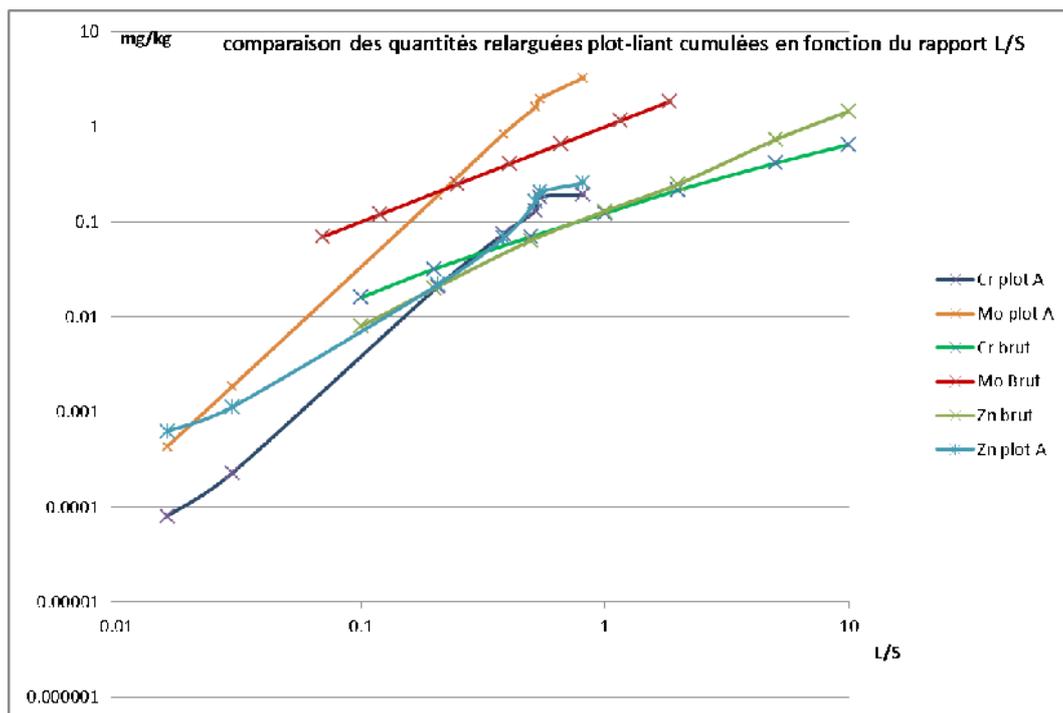


Pour le plot B, le rapport L/S atteint 6,5 ce qui s'explique par une entrée d'eau plus importante. On peut considérer que le plot est en équilibre et que le scénario de relargage peut s'extrapoler sur plusieurs décennies.



Pour les deux plots, la linéarité des courbes est typique d'un phénomène de diffusion passive du plot. Les ETM du liant expérimental ne sont donc pas entièrement retenus dans la matrice hydraulique du liant lors de la formation du gel de CSH (silicates de calcium hydratés). Cela a été démontré dans les travaux d'étude de Serclera Ivan [o9] à l' INSA de Lyon.

Je veux étudier si les quantités relarguées cumulées des espèces chimiques en fonction du rapport L/S du plot A sont proches de celles de l'essai de percolation décrit au chapitre 5.1.2 (résultats en annexe 13). Pour ce la, je rentre les valeurs des deux essais sur le même graphique (diagramme 4) mais en ne gardant que 3 éléments chimiques pour une question de clarté.



Les relargages en fonction du rapport L/S sont proches entre l'essai normé et le plot expérimental. On note toutefois qu'à rapport L/S égal les quantités relarguées du plot A sont un peu supérieures à celle de l'essai de percolation.

Je suis surpris de ces résultats car d'une part je m'attendais à un effet d'échelle or visiblement ce n'est pas le cas (pour rappel l'essai de percolation a concerné 4 kg de liant contre 3660 kg pour le plot soit quasiment un rapport de 1000). Et d'autre part, je m'attendais à des écarts car les valeurs du plot expérimental ont été recueillies sur une période d' 1 an contre 21 jours en moyenne pour un test de percolation. J'avais donc imaginé que sur cette période de 12 mois les phénomènes de prise hydraulique du liant ou les phénomènes d'oxydoréduction auraient fait varier les quantités relarguées. Sans compter que le plot expérimental subit des périodes de fortes pluies ou de sécheresse sur une année alors que le test sur colonne ascendante se fait à un débit régulier d'éluat.

### 5.3 Synthèse des résultats et critiques

J'applique les instructions du guide Sétra pour l'acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière [o8] qui définit 3 niveaux progressifs afin de démontrer l'acceptabilité du liant.

Les valeurs du niveau 1 sont celles obtenues sur lixiviation, notre LHR respecte tous les seuils à l'exception du paramètre molybdène. Dans ce cas, je passe à l'investigation de niveau 2 par comparaison des valeurs de l'essai de percolation aux valeurs seuils du niveau 2. Notre liant est conforme aux seuils du niveau 2, à l'exception de la quantité de baryum relarguée qui dépasse la valeur pour l'usage du LHR en remblai technique (usage qui n'était pas recherché). Par contre, le LHR peut être envisagé dans un usage en «sous-couche de chaussée ou d'accotements revêtus», c'est à dire en ce qui nous concerne au vu des caractéristiques du liant, en remblai sous ouvrage ou couche de forme.

J'émetts bien sûr des réserves sur cette validation car toute la démarche d'évaluation environnementale du guide Sétra n'a pas été étudiée. Notamment, la partie description des déchets qui ont servi à l'élaboration du liant alternatif et une description précise du LHR et de ses usages. Toutefois, ces éléments sont présents à travers ce mémoire, il suffirait juste d'apporter les compléments nécessaires. Je précise d'ailleurs que tous les déchets industriels utilisés dans la formulation du LHR sont classés non dangereux au sens de la réglementation des déchets [t6] ce qui répond déjà en partie à la nature des déchets utilisés (chapitre 2.1.2 du guide Sétra [o8]).

Je conviens également que mes conclusions ne sont basées que sur 1 seul échantillonnage ce qui est le point faible de cette évaluation. Il conviendrait de réaliser plusieurs série d'analyses afin de valider l'acceptabilité du LHR en technique routière.

En revanche, la démarche d'une expérimentation vraie grandeur dans le sens de la norme NF EN 12920+A1 , permettant de mesurer correctement l'ensemble des éléments chimiques transmis à l'environnement est un outil qui permet de disposer d'un «terme-source» représentatif, qu'on peut utiliser ultérieurement pour calculer un impact par rapport aux référentiels environnementaux disponibles. Les valeurs relarguées cumulées à la sortie de l'ouvrage du plot A sont de même grandeur que ceux de l'essai de percolation à rapport L/S égal.

Toutefois, pour les deux plots le taux d'infiltration n'a pas permis d'atteindre un rapport L/S de 10 sur une année surtout pour le plot A revêtu. Or ce sont les valeurs à L/S de 10 qui déterminent les seuils d'acceptabilité.

On voit là les limites de ce type de plot expérimental, d'autres études emploient des lysimètres où la quantité d'eau peut être contrôlée pour atteindre un rapport L/S de 10. En revanche ce type d'expérimentation est souvent limité à des petites quantités de matériaux sur des surfaces de plots

variant de 1 à 5 m<sup>2</sup>.

Concernant le plot B non revêtu, il a prouvé que dans une structure ouverte, l'entrée d'eau accentue le relarguage, plus que la quantité d'eau en elle-même.

Le fait que les plots ont dû être réalisés hors sol, non par permis d'aller plus loin dans l'expérimentation, en effet à l'origine du projet il était prévu de faire circuler des véhicules (VL ou PL) sur la structure routière à un trafic limité de quelques véhicules par jour. Cela aurait été un scénario idéal car on sait que le trafic crée des micro fissures dans la structure donc accentue les entrées d'eau.



*épreuve 4x4x16 réalisé avec le liant expérimental*

## Chapitre 6 : Conclusion générale et perspectives

---

Il est temps de faire une synthèse de ces trois années de recherche, j'aborderai cette partie sous trois points de vue différents: technique, développement durable et personnelle.

## 6.1 Bilan Technique

Scientifiquement, ce programme de recherche est d'une grande valeur car si il existe de nombreux essais de valorisation de déchets en technique routière (cas des mâchefers des UIOM par exemple) ou en ajout dans des liants (laitiers d'aciérie par exemple), en revanche il y a très peu de travaux sur la valorisation de déchets en tant que liant hydraulique routier et encore moins avec des essais à l'échelle 1 de fabrication. C'est donc une chance d'avoir participé à cette étude.

Le bilan scientifique est très satisfaisant, j'ai réussi à partir de la construction d'une base de données à formuler des LHR en laboratoire dans un premier temps et dans une production industrielle dans un second temps.

Le premier type de LHR recherché était sur une base de C2S mais le système industriel a montré ses limites (température de calcination pas assez haute et mélange des déchets pas assez intime). Il a donc fallu s'adapter et trouver un autre type de LHR à étudier notamment à base de chaux calcique. J'ai rapidement mené cette deuxième recherche de formulation face à une contrainte de temps.

J'ai pu mener également les essais industriels qui ont été instructifs car ils ont permis de valider des dispositifs d'injection, d'étudier les réactions du four lors des cuissons et de mettre en valeur des écarts avec les essais laboratoires. Ces écarts ont permis d'identifier plusieurs sources parasites (température, mélange, impact des minéraux issus des combustibles...) . Grâce à cette étape d'identification et de résolution de problèmes il sera facile d'améliorer le taux de production du liant alternatif. Ce qui est en cours avec le LGCgE.

Au final, un LHR à base de chaux a pu être produit à l'échelle industrielle (environ 60T) sous forme de clinker puis broyé et stocké pour une caractérisation: analytique (composition intrinsèque du liant), géotechnique (propriété des LHR et usage routier envisagé) et environnementale.

L'évaluation environnementale s'est faite en grande partie par la mise en place de deux plots expérimentaux (structure de chaussée routière revêtus et non revêtue) où le liant a servi à traiter une grave dans la couche de forme. J'ai collecté et fait analyser les percolats des deux plots le long d'une année calendaire.

L'impact environnemental du LHR au sens du guide Sétra a permis de valider des usages en remblai sous chaussée ou en couche de forme. C'est donc l'aboutissement de ce programme préliminaire de recherche qui est ainsi conforté.

Je reconnais volontiers qu'il reste encore des leviers d'actions sur lesquels je dois agir pour améliorer ce liant expérimental notamment dans sa composition pour atteindre tous les seuils

de la norme EN 13282 [n2] sur les LHR dont:

- L'augmentation de la résistance à la compression
- L'augmentation de la teneur des composants principaux propres aux LHR

C'est dans ce but qu'un deuxième programme de recherche a pris le relais dès 2009 avec le LGCgE. Il porte essentiellement sur le développement et l'optimisation d'une formulation à base de C2S en intégrant de nouveaux gisements et en apportant une attention particulière à contrôler le taux d'ETM qui sont néfastes aux réactions minéralogiques et aux essais de lixiviation. J'interviens dans ce programme de façon différente puisque je suis là en tant que coordinateur entre les besoins du LGCgE et les demandes d'ARF. Ce travail a déjà fait l'objet d'un rapport de stage dans le cadre du master 2 Recherche en Génie Civil de Maher Hodroj [o12] en juin 2013. Ces résultats sont confidentiels et je ne peux donc communiquer publiquement sur ces recherches, toutefois la direction d'ARF m'a permis la diffusion d'un extrait de ce mémoire (annexe 17).

Au niveau de l'impact environnemental la méthodologie employée semble la bonne, il semble que dans une logique commerciale de produit, un plan d'assurance qualité semble inévitable afin d'assurer la conformité du LHR au guide Sétra au fil du temps. Il semble aussi convenable d'appliquer des restrictions d'usage pour notre LHR, notamment l'utilisation à proximité de cours d'eau, de zone de captage, zones naturelles protégées...

## 6.2 Développement durable

D'un point de vue socio-écologique et socio-économique on peut se poser la question de la légitimité d'un liant réalisé à partir de déchet. Est-il tout simplement légal d'un point de vue réglementaire? La société est-elle prête à accepter ce type de liant? Répond-il à une demande de marché? Ces questions sont importantes et méritent quelques pistes de réflexion.

Il est nécessaire en effet de pouvoir déclasser le LHR du statut déchet à celui de co-produit (ce que l'on dénomme par la fin de vie des déchets). Dans les faits, l'installation d'ARF à Vendeuil est soumise à la réglementation ICPE notamment sous la rubrique 167.C (incinération de déchets industriels) et donc, pour simplifier, tout ce qui sort du four est considéré comme un mâchefer. De ce constat le fait de procéder à une calcination de déchets même dans le but de produire une matière secondaire reste une opération dite «d'incinération à terre» et donc le clinker sortant du four est classé mâchefer.

Cependant depuis 2008, la législation Européenne a fixé les bases du statut de fin de vie d'un déchet. Je m'appuie sur l'article 6 de la directive Européenne 2008/98/CE [t3].

Celui-ci prévoit en effet que certains déchets cessent d'être des déchets lorsqu'ils ont subi une opération de valorisation ou de recyclage et répondent à des critères spécifiques.

Pour la France ces critères doivent répondre aux conditions posées par l'article L.541-4-3 du code de l'environnement depuis le décret du 30 avril 2012:

- ➔ la substance ou l'objet est couramment utilisé à des fins spécifiques
- ➔ il existe une demande pour une telle substance ou objet ou elle répond à un marché
- ➔ la substance ou l'objet remplit les exigences techniques aux fins spécifiques et respecte la législation et les normes applicables aux produits
- ➔ son utilisation n'aura pas d'effets globaux nocifs pour l'environnement ou la santé humaine.

Dans le cas de notre LHR expérimental ces critères sont proches d'être atteints. La procédure d'autorisation est soumise à la consultation d'une commission consultative sur le statut déchet qui décide de la sortie ou non du statut déchet. Ces législations étant récentes, il n'y a pas encore de retour sur ce type de demande spécifique. Dans ce contexte Européen, la France est très en retard et plutôt frileuse dans la sortie de vie du statut déchet. A titre personnel, je mets cela sur le compte des grands acteurs Français du déchets par leurs actions de lobbying.

En Allemagne, en Belgique ou aux Pays-Bas les législations sont beaucoup plus avancées et favorisent le recyclage et la valorisation (Bilan de la gestion des déchets industriels en Europe et influence des instruments économiques) [o13].

D'un point de vue socio-économique, on peut s'interroger sur deux aspects. Y a-t-il un intérêt économique à produire ce liant expérimental? Quel est l'enjeu sur le marché des liants?

En 2012, en France métropolitaine le secteur des travaux publics a consommé 759.000 T de LHR (chiffre SFIC). Il y a donc des possibilités de marché pour notre liant mais dans un contexte très concurrentiel. Il est donc opportun d'évaluer la valeur marchande du liant ARF.

J'estime que le coût d'exploitation pour la production de ce liant n'est pas négligeable car d'une part il y a un important travail de manutention à faire en amont (chargement, mélange, introduction) ce qui engendre des charges. Et d'autre part les déchets minéraux introduits dans le four augmentent le volume de gaz d'incinération à traiter avant rejet ce qui induit une dépense directe par l'achat des réactifs de traitement (charbon actif, bicarbonate de sodium) et une dépense indirecte du fait du coût d'élimination des REFIDID.

En revanche, le coût énergétique de production du liant est assez faible. En effet, l'énergie calorifique est apportée par l'incinération de combustibles de substitution (recette directe pour l'entreprise). Et la consommation électrique supplémentaire liée aux opérations de manutention des déchets, de stockage et broyage du liant est couverte par la fourniture électrique de la turbine vapeur du site.

Il faut tenir compte que d'un point de vue marketing, nous sommes sur une gamme low-cost de

produit. Notre liant n'est pas assez performant ce qui va engendrer des surdosages pour l'exploitant et son origine issue de la valorisation de déchets peut freiner les acheteurs des entreprises de travaux public.

Le seuil de rentabilité pour une fabrication à l'échelle industrielle de ce liant dépend donc essentiellement du prix de la prestation de prise en charge des déchets minéraux chez nos clients. Or comme je l'avais évoqué au chapitre 1.4 lors de l'étape de prospection de la base de données, les détenteurs de déchets ont à l'esprit que la prise en charge de leurs déchets doit être moins chère en cas d'une valorisation matière. C'est ce qui s'est passé depuis une vingtaine d'années avec les solvants usagés. Dans les années 1990, les entreprises payées pour éliminer leurs solvants via des sociétés de service en environnement aujourd'hui ces solvants sont rachetés par ces mêmes prestataires. Le solvant usagé est passé du statut déchet à celui de ressource première pour les réseaux de valorisation énergétique (cimenterie, incinération DID) et cela a provoqué un changement de comportement chez les entreprises. Autrement dit les entreprises ont la perception de détenir une valeur marchande de leurs déchets. Ce phénomène est accentué par une large communication ces dernières années sur ce thème comme «Ma poubelle est un trésor» [o14] reportage télévisuel France 3 ou de «l'or dans nos poubelles» aux éditions Carbonnier [o15].

Stratégiquement, même si j'ai la conviction que nous pouvons produire un LHR dans une logique de produit commercial, il est plus opportun de favoriser un rapprochement avec les producteurs de LHR soit en leur proposant ce produit en complément de leur cru ou directement en ajout clinker ou filler ; ce sont ici des perspectives d'exutoire possible tout en leur faisant économiser des émissions de CO<sub>2</sub> (low energy cement).

C'est le sens du travail que nous menons actuellement avec le LGCgE en développant 3 niveaux de formulations de liants correspondants à des risques stratégiques et économiques croissants.

Notre liant a été conçu de façon à préserver à la fois les ressources naturelles (en calcaire et en argile) en puisant dans des déchets les minéraux nécessaires à sa réalisation. L'impact énergétique a été maîtrisé par l'utilisation de combustibles de substitution permettant une valorisation énergétique sous deux formes: calorifique (pour la calcination) et électrique (valorisation de la vapeur par turbinage). Ce modèle est donc un exemple concret d'économie circulaire base du développement durable.

En terme de développement, la société ARF offre une réponse aux industriels et collectivités recherchant une valorisation matière pour leurs déchets dans le respect de la hiérarchisation des traitements appliqués aux déchets prévus au code de l'environnement [t10].

Notre société est t' elle pour autant prête à accepter ces matières alternatives? Si dans les travaux publics, on ne se pose plus de questions quand à l'utilisation des mâchefers d' UIOM en structure routière, la société avait besoin de certitudes sur son impact environnemental. Il a fallu

la circulaire de novembre 2011 [t11] pour que soient établies de nouvelles règles. Ces règles vont dans le sens de rétablir une certaine assurance dans l'usage de ces produits au regard du public. Ces contraintes sont nécessaires si l'on veut développer l'usage de matériaux alternatifs. C'est aussi le sens du guide Sétra de 2012 pour l'acceptabilité des matériaux [o8] qui répond ainsi aux enjeux de la valorisation matière du 21ème siècle comme la valorisation des sédiments fluviaux et marins par exemple (projet sédimatériaux [w4]).

### 6.3 Synthèse personnelle

A titre personnel, ce programme de recherche a été un «catalyseur» de mon parcours professionnel.

Au début du projet, j'ai intégré le comité de pilotage dans le but de constituer une base de données de déchets minéraux avec leurs analyses associées. Par la suite, j'ai pris l'initiative de proposer mes formulations de LHR réalisées en laboratoire pour seconder l'équipe de recherche fondamentale. Ce pari a été gagnant et suite à ces résultats j'ai pu organiser les essais industriels, en collaboration et coordination avec l'équipe de production du site.

Ces premiers essais n'ont pas été convaincants et m'ont poussé à rebondir sur une nouvelle stratégie qui a abouti à la fabrication du premier LHR expérimental ARF. J'ai eu la responsabilité de définir les caractéristiques de ce liant (géotechniques et environnementales). Au long de ce projet, je suis passé de membre passif à force de propositions.

On m'a laissé beaucoup d'autonomie dans ce projet et cela m'a permis de mettre en avant toutes mes capacités et mon imagination. Je remercie d'ailleurs Mr Flamme Jean-Luc (directeur général d'ARF) pour ce témoignage de confiance. Le revers de cette méthode est qu'en cas d'échec on se sent (on est) seul responsable devant ses faits. Cela m'a fait prendre conscience de beaucoup de choses et remettre en cause de nombreux acquis. Avec du recul, ces moments ont été les plus enrichissants.

A ce propos, je citerai ici une petite maxime qu'aime citer Mr Delefortrie Xavier (directeur technique d'ARF) qui m'a accompagné tout au long de ce projet et qui continue à me «faire grandir» au quotidien (un grand merci à lui): «notre expérience est la somme de nos erreurs». Tout projet contient sa part d'échec et la capacité à rebondir doit être une vertu de l'ingénieur comme je le conçois.

La motivation que j'ai su transmettre à travers ce programme m'a valu la reconnaissance de ma direction. J'ai pu ainsi suivre un «Cycle de Développement des Responsabilités», cette formation permet d'appréhender toutes les fonctions de l'entreprise (marketing, comptabilité, management, conduite de projet...). Ce développement s'est traduit par une prise de responsabilités au niveau

du laboratoire ARF Vendeuil où je suis devenu le référent et relais pour les directions techniques du groupe. Je partage aussi un rôle de management transversal des deux techniciens chimistes du laboratoire.

Je conclurai enfin sur mes motivations qui m'ont amené à vouloir devenir ingénieur diplômé par l'état. Cela a été une opportunité pour moi et je l'ai saisie. Je ne recherche pas une étiquette qu'on colle sur une porte mais ce qui m'intéresse c'est de partager les valeurs du métier d'ingénieur et de les transmettre. J'apprécie cet enrichissement personnel et intellectuel, je ne peux m'empêcher de comparer cette quête à celle qui guide la pratique des arts martiaux: «la voie» (le Do au Japon, le Tao en Chine).

A cela, je sou mets cette réflexion de Maître Cassol [1935], fondateur du Taï-Do en France que j'ai l'honneur de pratiquer, en souhaitant à chacun de trouver sa réponse (sa voie): «est-ce le grade qui fait l'homme ou l'homme qui fait le grade?».

## Bibliographie

---

## Textes Réglementaires :

- [t1] : Directive n°1999/31/CE du 26/04/1999 concernant la mise en décharge des déchets
- [t2] : Décret n°2009-550 du 18/05/2009 relatif à l'indemnisation des risques liés à l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines ou industrielles
- [t3] : Directive n°2008/98/CE du 19/11/2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives
- [t4] : Loi Grennelle 2 : 12 juillet 2010
- [t6] : Code de l'environnement – classification des déchets - Titre V - annexe II de l'article R.541-8
- [t7] : Directive 2003/33/ce du 19/12/2002 établissant les critères et procédures d'admission des déchets dans les décharges.
- [t8] : Code de l'environnement – Contrôle des produits chimiques - Titre V- article L521-1
- [t9] : Code du travail – Risques chimiques - Livre IV- article R4411-6
- [t10] : Code de l'environnement – Prévention des pollutions, des risques et des nuisances - Livre V – article L541-1
- [t11] : Arrêté du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux.

## Recueils de normes :

- [n1] : NF P 15-108. Décembre 2000. Liants hydrauliques routiers : composition, spécifications et critères de conformité.
- [n2] : EN 13282 (partie 1 et 2). Mai 2010. Liants hydrauliques routier - partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des liants hydrauliques routiers à durcissement rapide – partie 2 : composition, spécifications et critères de conformité des liants hydrauliques routiers à durcissement normal
- [n3] : NF EN 459-2. Octobre 2002. Chaux de construction - partie 2 : méthodes d'essais.
- [n4] : NF EN 459-1. Octobre 2002. Chaux de construction - partie 1 : définitions, spécifications et critères de conformité.
- [n5] : NF EN 196-3 : Méthodes d'essais des ciments – partie 3: détermination du temps de prise et de la stabilité.
- [n6] : NF EN 196-2 : Méthodes d'essais des ciments – partie 2 : analyse chimique des ciments
- [n7] : NF CEN/TS 14405. Juillet 2005. Essai de comportement à la lixiviation – Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées).
- [n8] : NF EN 12457-2. Décembre 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 (sans ou avec réduction de la granularité).
- [n9] : NF EN 12920+A1. Novembre 2008. Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées.
- [n10] : NBN 589-203 : Essais des sables de construction : teneur en eau.
- [n11] : NBN 1367-1. 2007. Essais pour déterminer les propriétés thermiques et l'altérabilité des granulats. Partie 1, détermination de la résistance au gel-dégel .
- [n12] : NF P94-093. Octobre 1999. Sols : reconnaissance et essais - Détermination des références de compactage d'un matériau - Essai Proctor normal. Essai Proctor modifié.

## Ouvrages / Références Scientifiques:

- [o1] : Guide technique Sétra. Janvier 2000. Traitement des sols à la chaux et/ou liants hydrauliques : application à la réalisation des remblais et des couches de forme.
- [o2] : Guide technique du CFTR pour l'établissement et l'instruction des demandes d'avis techniques « Produits et procédés utilisant des liants hydrauliques »

- [o4] : Prin-Ferreira, Laurence. Etude du comportement hydraulique d'une géhénite synthétique et de l'élimination d'inclusions de chaux, en vue de la valorisation de deux sous-produits de la sidérurgie : les laitiers cristallisés et les scories issues du procédé Linz-Donawitz. Travaux Universitaires -Thèse nouveau doctorat 2000. Université de Nancy 1. Année 2000. 176 p.
- [o5] : Guide technique Sétra. Septembre 1992. Réalisation des remblais et des couches de forme.
- [o6] : Guide technique Sétra. Septembre 2007. Traitement des sols à la chaux et/ou liants hydrauliques : application à la réalisation des assises de chaussées.
- [o7] : Alizé-LCPC Route : Logiciel de calcul des sollicitations créées par le trafic dans les structures de chaussées, et d'aide au dimensionnement des chaussées selon la méthode rationnelle LCPC-SETRA.
- [o8] : Guide méthodologique Sétra. Mars 2011. Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière (évaluation environnementale).
- [o9] : Serclerat Ivan. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland : rétention dans les mortiers et intégration dans les hydrates de ciment. Travaux Universitaires -Thèse nouveau doctorat 1996. Institut national des sciences appliquées de Lyon. Année 1996. 253p.
- [o10] : Le traitement des sols à la chaux et/ou liants hydrauliques pour l'exécution des remblais et des couches de forme. Cimbéton. Routes n°89. Septembre 2004. 7-14.
- [o11] : Trinh Xuan Thuan. 1998. Le chaos et l'Harmonie (la fabrication du réel). Edition du club France Loisirs, Paris. Librairie Arthème Fayard. 478p.
- [o12] : Hodroj Maher. Synthèse de liant hydraulique dans une démarche de développement durable. Travaux universitaires – Rapport de stage Master 2 Recherche en Génie Civil. Ecole des Mines de Douai. Année 2013. 55p.
- [o13] : RECORD. Bilan de la gestion des déchets industriels en Europe et influence des instruments économiques. 2003. 292p. n°02-0806/1A
- [o14] : Martin Mesissonnier et Pascal Signolet. 2010. Ma poubelle est un trésor. France 3. Diffusion du 20/04/10.
- [o15] : Olivier Bonjean. Janvier 2011. De l'or dans nos poubelles. Edition Carbonnier-Quillateau (Colette). 381p.

## Site internet :

- [w1] : [www.arf.fr](http://www.arf.fr)
- [w2] : [www.cours-genie-civil.com](http://www.cours-genie-civil.com)
- [w3] : [www.scaek.dz/documents/16.pdf](http://www.scaek.dz/documents/16.pdf)
- [w4] : [www.sedimateriaux.com](http://www.sedimateriaux.com)

## Annexes

---

# Annexe 1 - extrait de la base de données

|   |   |   |
|---|---|---|
|  | <b>FICHE DE<br/>CARACTERISATION PRODUIT</b> |  |
|---|---|---|

**Info générales:**

Société: X  
 Adresse: X  
 CP/Ville: X  
 Activité: Fonderie (fonte)  
 Contact: Responsable HSE

téléphone: X  
 fax: X  
 Email: X

Appellation produit: SABLE DE MOULAGE Sablerie 1

Référence: A007      CODE EU: 10.09.06

Tonnage: 1400 t/an

Aspect physique: SOLIDE

Traitement actuel:



**Analyses ARF**

**Analyses Physico-Chimique**

|        |       |                             |        |
|--------|-------|-----------------------------|--------|
| % Cl:  | <0.05 | Matières sèches (110°C):    | 99,00% |
| % H2O: |       | Perte au feu (1100°C - 1h): | 6,00%  |
| % S:   | 0,06  | PCS (kcal/kg):              | <100   |

Métaux lourds: mg/l

|     |    |     |    |                  |     |      |
|-----|----|-----|----|------------------|-----|------|
| As: | 0  | Pb: | 0  | Alcalins (mg/l): | Ca: | 3650 |
| Cd: | 0  | Sb: | 6  |                  | K:  | 478  |
| Co: | 3  | Se: | 2  |                  | Na: | 2039 |
| Cr: | 0  | Sn: | 0  |                  |     |      |
| Cu: | 11 | Te: | 2  |                  |     |      |
| Hg: | 0  | Tl: | 0  |                  |     |      |
| Mn: | 49 | V:  | 12 |                  |     |      |
| Ni: | 0  | Zn: | 0  |                  |     |      |

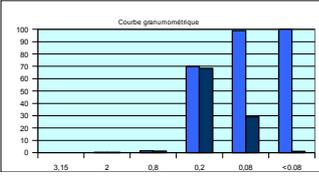
Pb+Cu+Sn (<10.000) 0  
Sb+As+Co+Ni+V+Te+Se (<3000) 25

Lixiviation: mg/l (sur M.S)

|     |      |     |   |     |      |
|-----|------|-----|---|-----|------|
| As: | 0,01 | Cu: | 0 | Pb: | 0    |
| Ba: | 0    | Hg: | 0 | Sb: | 0    |
| Cd: | 0    | Mo: | 0 | Se: | 0,02 |
| Cr: | 0    | Ni: | 0 | Zn: | 0,25 |

Granulométrie:

|            | masse | cumul |
|------------|-------|-------|
| tamis 3,15 | 0     | 0     |
| tamis 2    | 0,3   | 0,3   |
| tamis 0,8  | 1,2   | 1,5   |
| tamis 0,2  | 68,3  | 69,8  |
| tamis 0,08 | 29,2  | 99    |
| bol <      | 0,08  | 100   |



**ANALYSE SUR RESIDUS CALCINES A 550°C**

Analyse par FLUORESCENCE X (rapport massique)

| Oxydes                        | %    | Oxydes                         | %    |
|-------------------------------|------|--------------------------------|------|
| CaO                           | 1,5  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,6  |
| SO <sub>3</sub>               | 0,30 | Cs <sub>2</sub> O              | 0,10 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,07 |                                |      |
| SiO <sub>2</sub>              | 82,4 | PF                             | 4,86 |
| MgO                           | 1,1  |                                |      |
| K <sub>2</sub> O              | 0,39 |                                |      |
| TiO <sub>2</sub>              | 0,42 |                                |      |
| Na <sub>2</sub> O             | 0,75 |                                |      |

Note: fluo X sur échantillon calciné à 1050°C

Analyse par DIFFRACTION X (rapport massique)

| Phase minéralogique                          | %        |
|--|----------|
| q-SiO <sub>2</sub> Quartz                    | 96,3     |
| KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Microcline | 2,3      |
| CaCO <sub>3</sub> Calcite                    | 1,0      |
| WC Carbone de tungstène                      | 0,4      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Magnétite     | traces   |
| C Carbone                                    | traces   |
| Carbone amorphe                              | possible |

Surface de Blaine: technique non adaptée à ce type de matériaux

Observation:

Produit retenu pour formulation:  oui  non

Date:



## Annexe 2 – liste des composants des LHR

### CONSTITUANTS PRINCIPAUX SELON NF P 15-108

- ⇒ CONSTITUANTS CONFORMES A LA NORME NF P 15-301:1994
    - clinker Portland (K)
    - laitier granulé de haut fourneau (S)
    - pouzzolane naturelle (Z)
    - cendres volantes : cendres volantes siliceuses (V) et cendres volantes calciques (W)
    - schistes calcinés (T)
    - calcaire (L)
  - ⇒ CHAUX CONFORMES A LA NORME NF P 15-311 (CL, DL, HL, NHL)
  - ⇒ CENDRES VOLANTES SILICEUSES DE LIT FLUIDISE (Va) ISSUES DE LA COMBUSTION DE LA HOUILLE \*
  - ⇒ CENDRES VOLANTES CALCIQUES NON ETEINTES (Wa) \*
- \* sous certaines conditions

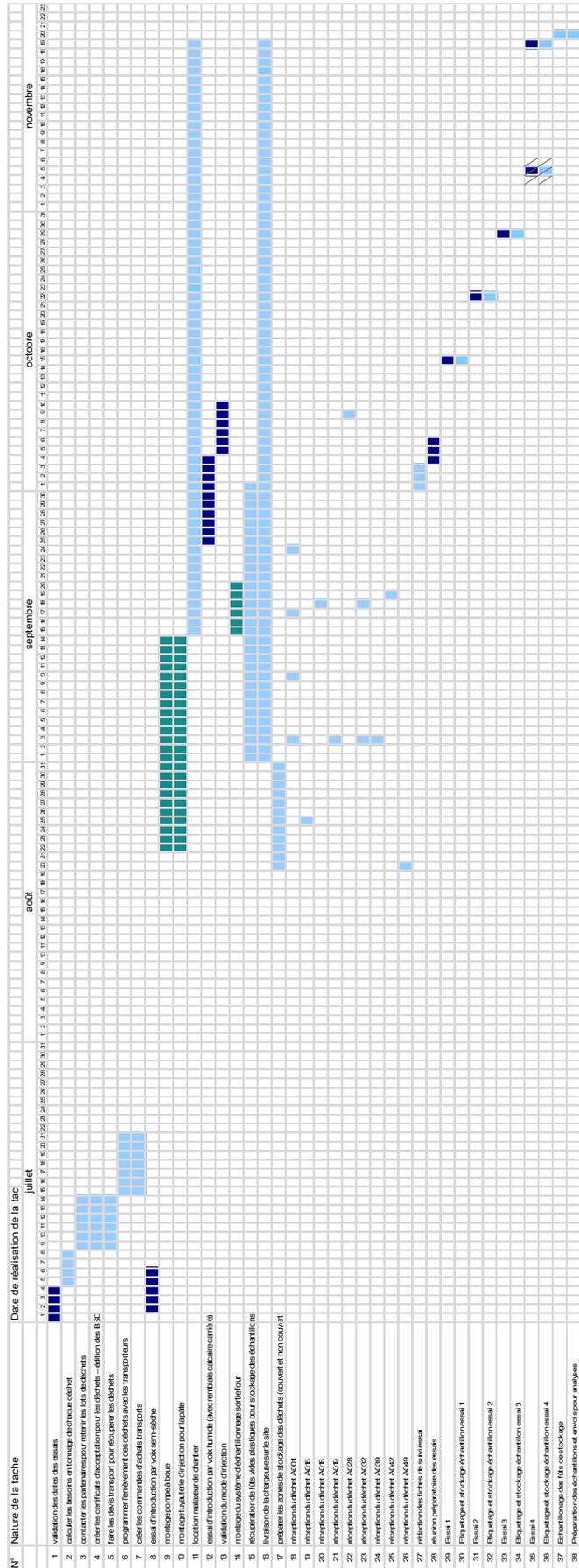
### CONSTITUANTS PRINCIPAUX SELON NF EN 13282-1 et EN 13282-2

- ⇒ CONSTITUANTS CONFORMES A LA NORME EN 197-1 :
    - clinker Portland (K)
    - laitier granulé de haut fourneau (S)
    - pouzzolanes naturelles (P) ou pouzzolane naturelles calcinées (Q)
    - cendres volantes : cendres volantes siliceuses (V) et cendres volantes calciques (W)
    - schistes calcinés (T)
    - calcaire (L, LL)
  - ⇒ CHAUX CALCIQUE VIVE (CL-Q) OU CHAUX CALCIQUE HYDRATEE (CL-S) ET CHAUX HYDRAULIQUE (NHL)
  - ⇒ CENDRES VOLANTES SILICEUSES (Va) CALCIQUES NON ETEINTES (Wa) \*\*
- \*\* uniquement pour les LHR à durcissement normal EN 13282-2

# Annexe 3 - fiche formulation

|    | <b>FICHE DE FORMULATION<br/>LABO</b> |  |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
|---|--------------------------------------|---|---------------------|--------|-------------------|------|----------------------|------|-----------------|-------|---------------------|-------|-----------------|------|---------------------|------|--------------------------------|------|-----------|------|--------------|-----|-----|------|----|------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-----|-----|------------------|------|------|------|--|--|-------------------------------|-----|------|------|--|--|------------------|------|------|------|--|--|-----|------|-----|------|--|--|
| Formulation n° <span style="float: right;">EA.003</span>  |                                      |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| <p>Composition de la formule</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 5px;"> <tr style="background-color: #e0f7fa;"> <td style="width: 15%;">A001</td> <td style="width: 15%;">A016</td> <td style="width: 15%;">A031</td> <td style="width: 15%;">A032</td> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">33,0%</td> <td style="text-align: center;">33,0%</td> <td style="text-align: center;">17,0%</td> <td style="text-align: center;">17,0%</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">  </div> <p style="margin-top: 5px;">Temps de cuisson: 1h                      Température four: 1100°C</p>  |                                      |   | A001                | A016   | A031              | A032 |                      |      |                 | 33,0% | 33,0%               | 17,0% | 17,0%           |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| A001  | A016                                 | A031  | A032                |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| 33,0%   | 33,0%                                | 17,0%   | 17,0%               |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| <p>Analyse par FLUORESCENCE X (rapport massique)</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr style="background-color: #e0f7fa;"> <th>Oxydes</th> <th>%</th> <th>Oxydes</th> <th>%</th> <th>Oxydes</th> <th>%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>SO<sub>3</sub></td> <td style="text-align: center;">3,9</td> <td>TiO<sub>2</sub></td> <td style="text-align: center;">0,87</td> <td>BaO</td> <td style="text-align: center;">0,02</td> </tr> <tr> <td>Na<sub>2</sub>O</td> <td style="text-align: center;">0,87</td> <td>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td style="text-align: center;">0,02</td> <td>F</td> <td style="text-align: center;">0,55</td> </tr> <tr> <td>MgO</td> <td style="text-align: center;">1,1</td> <td>MnO</td> <td style="text-align: center;">0,04</td> <td>Cl</td> <td style="text-align: center;">0,02</td> </tr> <tr> <td>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td style="text-align: center;">5,5</td> <td>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> <td style="text-align: center;">5,2</td> <td>P.F</td> <td style="text-align: center;">0,4</td> </tr> <tr> <td>SiO<sub>2</sub></td> <td style="text-align: center;">26,3</td> <td>MoO3</td> <td style="text-align: center;">0,08</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></td> <td style="text-align: center;">1,1</td> <td>V2O5</td> <td style="text-align: center;">0,05</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>K<sub>2</sub>O</td> <td style="text-align: center;">0,49</td> <td>ZrO2</td> <td style="text-align: center;">0,08</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>CaO</td> <td style="text-align: center;">53,4</td> <td>SrO</td> <td style="text-align: center;">0,17</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> |                                      |   | Oxydes              | %      | Oxydes            | %    | Oxydes               | %    | SO <sub>3</sub> | 3,9   | TiO <sub>2</sub>    | 0,87  | BaO             | 0,02 | Na <sub>2</sub> O   | 0,87 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,02 | F         | 0,55 | MgO          | 1,1 | MnO | 0,04 | Cl | 0,02 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,5 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,2 | P.F | 0,4 | SiO <sub>2</sub> | 26,3 | MoO3 | 0,08 |  |  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,1 | V2O5 | 0,05 |  |  | K <sub>2</sub> O | 0,49 | ZrO2 | 0,08 |  |  | CaO | 53,4 | SrO | 0,17 |  |  |
| Oxydes  | %                                    | Oxydes  | %                   | Oxydes | %                 |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| SO <sub>3</sub>   | 3,9                                  | TiO <sub>2</sub>  | 0,87                | BaO    | 0,02              |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Na <sub>2</sub> O   | 0,87                                 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,02                | F      | 0,55              |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| MgO   | 1,1                                  | MnO   | 0,04                | Cl     | 0,02              |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5,5                                  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5,2                 | P.F    | 0,4               |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| SiO <sub>2</sub>  | 26,3                                 | MoO3  | 0,08                |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 1,1                                  | V2O5  | 0,05                |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| K <sub>2</sub> O  | 0,49                                 | ZrO2  | 0,08                |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| CaO   | 53,4                                 | SrO   | 0,17                |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| <p>Analyse par DIFFRACTION X (rapport massique)</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr style="background-color: #e0f7fa;"> <th>Phase minéralogique</th> <th>%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>β-Ca2SiO4 Larnite</td> <td style="text-align: center;">56,7</td> </tr> <tr> <td>Ca2Al2SiO7 Gehlenite</td> <td style="text-align: center;">19,2</td> </tr> <tr> <td>Ca2SiO4</td> <td style="text-align: center;">13,3</td> </tr> <tr> <td>KAlSi3O8 Microcline</td> <td style="text-align: center;">6,4</td> </tr> <tr> <td>CaSO4 Anhydrite</td> <td style="text-align: center;">2,4</td> </tr> <tr> <td>Ca(OH)2 Portlandite</td> <td style="text-align: center;">0,9</td> </tr> <tr> <td>Ca4Al2Fe2O10 Brownmillerite</td> <td style="text-align: center;">0,5</td> </tr> <tr> <td>γ-Ca2SiO4</td> <td style="text-align: center;">0,3</td> </tr> <tr> <td>Mg2Si5Al4O18</td> <td style="text-align: center;">0,3</td> </tr> </tbody> </table>  |                                      |   | Phase minéralogique | %      | β-Ca2SiO4 Larnite | 56,7 | Ca2Al2SiO7 Gehlenite | 19,2 | Ca2SiO4         | 13,3  | KAlSi3O8 Microcline | 6,4   | CaSO4 Anhydrite | 2,4  | Ca(OH)2 Portlandite | 0,9  | Ca4Al2Fe2O10 Brownmillerite    | 0,5  | γ-Ca2SiO4 | 0,3  | Mg2Si5Al4O18 | 0,3 |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Phase minéralogique   | %                                    |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| β-Ca2SiO4 Larnite   | 56,7                                 |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Ca2Al2SiO7 Gehlenite  | 19,2                                 |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Ca2SiO4   | 13,3                                 |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| KAlSi3O8 Microcline   | 6,4                                  |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| CaSO4 Anhydrite   | 2,4                                  |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Ca(OH)2 Portlandite   | 0,9                                  |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Ca4Al2Fe2O10 Brownmillerite   | 0,5                                  |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| γ-Ca2SiO4   | 0,3                                  |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| Mg2Si5Al4O18  | 0,3                                  |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |
| <p>Formulation retenu pour essai industriel:                      <span style="background-color: #e0f7fa; padding: 2px 5px;">oui</span>                      non</p> <p style="margin-top: 10px;">Date: 17/03/2007</p> <p>Note:</p>   |                                      |   |                     |        |                   |      |                      |      |                 |       |                     |       |                 |      |                     |      |                                |      |           |      |              |     |     |      |    |      |                                |     |                                |     |     |     |                  |      |      |      |  |  |                               |     |      |      |  |  |                  |      |      |      |  |  |     |      |     |      |  |  |

# Annexe 4 – Diagramme de Gantt



## Annexe 5 – Fiche d'essai



### FICHE D'ESSAI ARFVALORMAT



|   |               |
|---|---------------|
| OBJET DE L'ESSAI: _____                                 | OBSERVATIONS. |
| DATE: _____   |               |
| HEURE DEBUT: _____                                      |               |
| HEURE FIN: _____  |               |
| OPERATEUR PARTICIPANT A L'ESSAI:                        |               |
| nom: _____ prenom: _____                                |               |
| nom: _____ prenom: _____                                |               |
| PARAMETRES PROCESS                                      |               |
| débit tuyère H-PC _____ PCI kcal/kg _____               |               |
| débit tuyère B-PC _____ PCI kcal/kg _____               |               |
| débit tuyère R-SC _____ PCI kcal/kg _____               |               |
| débit fuel _____  |               |
| débit gaz _____   |               |
| débit P.C H-PC _____                                    |               |
| débit P.C gaz _____                                     |               |
| débit ca caire _____                                    |               |
| débit minéraux substitution _____ Nature minéraux _____ |               |
| T°C sortie four _____                                   |               |
| T°C sortie P.C _____                                    |               |
| T°C entrée filtre _____                                 |               |
| T°C cheminée _____                                      |               |
| T°C matière sortie four _____                           |               |
| T°C flamme tuyère _____                                 |               |
| débit BICAR _____                                       |               |
| débit Charbon actif _____                               |               |
| ventilateur principal _____                             |               |
| débit air combustion _____                              |               |
| dépression entrée four _____                            |               |
| dépression PC _____                                     |               |

## Annexe 6a – Test complémentaire

| REFERENCE   | ANALYSE FX  | ESSAI | ESSAI          | BOUE ESSAI     | BOUE ESSAI      | ESSAI INDUS. |
|-------------|---|-------|----------------|----------------|-----------------|--------------|
| ARFVALORMAT | %   | LABO  | INDUSTRIEL (%) | INDUSTRIEL 900 | INDUSTRIEL 1100 | BROYE 1100   |
| E.A.009-3   | PERTE AU FEU  |       | 2,54           | 4,57           | 1,16            | 0,12         |
| ESSAI 1     | F   | ND    | 0,1            | 0,77           | 0,8             | 0,85         |
|             | Cl  | 0,01  | 0,19           | 0,12           | 0,07            | 0,02         |
|             | SO <sub>3</sub>   | 1,7   | 2,4            | 2,9            | 2,5             | 2,3          |
|             | Na <sub>2</sub> O   | 0,65  | 0,89           | 0,28           | 0,24            | 0,73         |
|             | MgO   | 1,9   | 2,2            | 1,8            | 2,1             | 2            |
|             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              | 7,2   | 4,1            | 4,6            | 4,7             | 4,5          |
|             | SiO <sub>2</sub>  | 34,4  | 26,5           | 25,2           | 24,8            | 27           |
|             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                               | 0,79  | 0,94           | 0,85           | 0,97            | 1,2          |
|             | K <sub>2</sub> O  | 0,62  | 1,4            | 1,8            | 1               | 0,84         |
|             | CaO   | 43,8  | 42,1           | 47,4           | 53,8            | 41,7         |
|             | TiO <sub>2</sub>  | 0,33  | 5              | 1,1            | 1,1             | 5,6          |
|             | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              |       | 0,2            |                |                 | 0,23         |
|             | MnO   | 0,08  | 0,44           | 0,42           | 0,43            | 0,45         |
|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                              | 5,3   | 8,3            | 5,6            | 4,9             | 9,4          |
|             | ZrO <sub>2</sub>  |       | 0,1            | 0,19           | 0,12            | 0,12         |
|             | NiO   | 0,05  |                |                |                 |              |
|             | CuO   | 0,05  | 0,11           |                |                 | 0,04         |
|             | ZnO   | 0,05  | 1              |                |                 | 0,99         |
|             | SrO   | 0,11  | 0,16           | 0,17           | 0,16            | 0,19         |
|             | BaO   | Nd    | 0,87           | 0,11           | 0,09            | 0,77         |
|             | WO <sub>3</sub>   | 0,13  | 0,01           | 0,22           | 0,05            |              |
|             | PbO   | 0,01  | 0,07           |                |                 | 0,08         |
|             | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                              | 0,12  |                | 0,19           | 0,04            |              |
|             | Cs <sub>2</sub> O   | 0,07  |                |                |                 | 0,13         |
|             | SnO <sub>2</sub>  |       | 0,05           |                |                 | 0,08         |
|             | ANALYSE FX  | ESSAI | ESSAI          | BOUE ESSAI     | BOUE ESSAI      | ESSAI INDUS. |
|             | %   | LABO  | INDUSTRIEL (%) | INDUSTRIEL 900 | INDUSTRIEL 1100 | BROYE 1100   |
|             | CaO Chaux   | 2,5   | 18,0           | 15,9           | 17,7            |              |
|             | α-SiO <sub>2</sub> Quartz                                   | 12,0  | 15,7           | 23,9           | 13,5            | 5,9          |
|             | β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite                  | 40,3  | 13,7           |                | 20,4            | 25,6         |
|             | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite  | 18,0  | 11,6           | 3,9            | 6,8             | 19,8         |
|             | Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>            |       | 10,5           |                |                 |              |
|             | β-CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite                           | 19,3  | 9,7            | 11,8           | 9,3             | 19           |
|             | CaCO <sub>3</sub> Calcite                                   |       | 4,5            | 1,5            |                 |              |
|             | TiO <sub>2</sub> Rutile                                     |       | 2,5            |                |                 |              |
|             | CaTiO <sub>3</sub> Perovskite                               |       |                | 5              | 6               | 13           |
|             | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite            | 0,3   | 2,3            |                |                 | 1,4          |
|             | CaSO <sub>4</sub> Anhydrite                                 | 1,3   | 1,7            | 7,2            | 4,5             |              |
|             | CaCO <sub>3</sub> Calcite                                   |       |                |                |                 | 0,9          |
|             | MgO Periclase   |       | 1,0            |                |                 |              |
|             | Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite                             | 4,2   | 1,0            | 6,5            | 1,4             |              |
|             | Mg(CO <sub>3</sub> ) Magnesite                              |       |                | 8,4            |                 |              |
|             | Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite |       |                |                |                 | 7,7          |
|             | FeTiO <sub>3</sub> Ilmenite                                 |       |                |                |                 | 3,8          |
|             | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Anorthite  |       |                | 0,3            |                 |              |
|             | SiO <sub>2</sub> Cristobalite                               | 1,8   | 0,8            |                | 1,7             | 2,1          |
|             | KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Microcline                |       |                |                | 2,5             |              |
|             | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fayalite                   |       |                |                | 9               | 0,8          |
|             | Estimation phase amorphe                                    | 0,3   | 7,0            | 15,6           | 7,2             |              |
|             | Total %   | 100   | 100            | 100            | 100             | 100          |

## Annexe 6b – Test complémentaire

| REFERENCE<br>ARFVALORMAT | ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL (%) | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL 900 | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL<br>1100 | ESSAI INDUS,<br>BROYE 1100 |
|--------------------------|--|---------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| E.A.013                  | PERTE AU FEU   | 6,21          | 2,02                    | 2,92                         | 2,41                             | 0,12                       |
| ESSAI 2                  | F  | 0,2           | ND                      | 0,45                         | 0,81                             | 0,85                       |
|                          | Cl   | 0,07          | 0,16                    | 0,25                         | 0,05                             | 0,02                       |
|                          | SO <sub>3</sub>  | 5,4           | 2,5                     | 14                           | 11,6                             | 2,3                        |
|                          | Na <sub>2</sub> O  | 0,31          | 1,2                     | 0,31                         | 0,46                             | 0,73                       |
|                          | MgO  | 9,2           | 5,2                     | 8,9                          | 10,1                             | 2                          |
|                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1,4           | 4,3                     | 1,7                          | 1,6                              | 4,5                        |
|                          | SiO <sub>2</sub>   | 8,1           | 27,6                    | 10,3                         | 14,3                             | 27                         |
|                          | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,1           | 1                       | 2,1                          | 1,7                              | 1,2                        |
|                          | K <sub>2</sub> O   | 0,2           | 1,3                     | 0,26                         | 0,31                             | 0,84                       |
|                          | CaO  | 62,9          | 36,3                    | 55,7                         | 52,2                             | 41,7                       |
|                          | TiO <sub>2</sub>   | 0,15          | 5,4                     | 0,22                         | 0,29                             | 5,6                        |
|                          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |               | 0,23                    |                              |                                  | 0,23                       |
|                          | MnO  |               | 0,36                    | Nd                           | 0,11                             | 0,45                       |
|                          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 4,8           | 9,5                     | 2,8                          | 2,9                              | 9,4                        |
|                          | ZrO <sub>2</sub>   |               | 0,16                    |                              |                                  | 0,12                       |
|                          | NiO  |               |                         |                              |                                  |                            |
|                          | CuO  |               | 0,14                    |                              |                                  | 0,04                       |
|                          | ZnO  |               | 1,1                     |                              |                                  | 0,99                       |
|                          | SrO  | 0,1           | 0,16                    | 0,07                         | 0,11                             | 0,19                       |
|                          | BaO  |               | 0,94                    | Nd                           | 0,04                             | 0,77                       |
|                          | WO <sub>3</sub>  |               | 0,03                    | Nd                           | 0,02                             |                            |
|                          | PbO  |               | 0,08                    |                              |                                  | 0,08                       |
|                          | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |               |                         | Nd                           | 0,05                             |                            |
|                          | Cs <sub>2</sub> O  |               |                         |                              |                                  | 0,13                       |
|                          | SnO <sub>2</sub>   |               | 0,05                    |                              |                                  | 0,08                       |
|                          | ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL (%) | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL 900 | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL<br>1100 | ESSAI INDUS,<br>BROYE 1100 |
|                          | CaO Chaux  | 27,5          | 12,7                    | 27,8                         | 15,1                             |                            |
|                          | α-SiO <sub>2</sub> Quartz  | 0,6           | 14,9                    | 5,6                          | 2,1                              | 6,3                        |
|                          | β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite                                     | 17,6          | 13,3                    | 8,9                          | 13,6                             | 0,0                        |
|                          | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                     |               | 10,4                    |                              |                                  | 13,5                       |
|                          | Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>                               |               | 10,3                    |                              |                                  |                            |
|                          | β-CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite  |               | 11,6                    |                              |                                  | 26,4                       |
|                          | CaCO <sub>3</sub> Calcite  |               | 4,7                     |                              |                                  |                            |
|                          | TiO <sub>2</sub> Rutile  |               | 2,4                     |                              |                                  |                            |
|                          | Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite                    |               |                         |                              |                                  | 20,0                       |
|                          | CaTiO <sub>3</sub> Perovskite  |               |                         |                              |                                  | 6,7                        |
|                          | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite                               |               | 3,0                     |                              |                                  | 2,7                        |
|                          | CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 2,1           | 1,3                     | 21,7                         | 13,6                             | 1,0                        |
|                          | MgO Periclase  | 15,3          | 6,4                     | 13,3                         | 21,8                             |                            |
|                          | Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) Ternesite  | 14,3          | 1,0                     |                              | 24,6                             |                            |
|                          | Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite  |               |                         | 7,0                          |                                  |                            |
|                          | Mg(CO <sub>3</sub> ) Magnesite   |               |                         | 3,5                          |                                  |                            |
|                          | Ca <sub>3</sub> TiFeSi <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Morimotoite                |               |                         |                              |                                  | 4,8                        |
|                          | Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Brownmillerite | 8,3           | 0,8                     |                              | 5,9                              |                            |
|                          | Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> Mayenite                     |               |                         |                              | 1,9                              |                            |
|                          | MgO Periclase  |               |                         |                              |                                  | 5,8                        |
|                          | SiO <sub>2</sub> Cristobalite  |               | 1,3                     | 1,2                          |                                  | 2,0                        |
|                          | Estimation phase amorphe   | 11,3          | 7,7                     | 11,0                         | 1,4                              | 10,8                       |
|                          | Total %  | 97,0          | 101,8                   | 100,0                        | 100,0                            | 100,0                      |

## Annexe 6c – Test complémentaire

| REFERENCE   | ANALYSE FX   | ESSAI | ESSAI          | BOUE ESSAI     | BOUE ESSAI      | ESSAI INDUS. |
|-------------|--|-------|----------------|----------------|-----------------|--------------|
| ARFVALORMAT | %  | LABO  | INDUSTRIEL (%) | INDUSTRIEL 900 | INDUSTRIEL 1100 | BROYE 1100   |
| E.A.010     | PERTE AU FEU   | 2,55  | 2,94           | 3,9            | 2,77            | 0,21         |
| ESSAI 3     | F  | ND    | ND             | 0,69           | 0,56            | 0,65         |
|             | Cl   | 0,23  | 0,13           | 0,25           | 0,07            | 0,01         |
|             | SO <sub>3</sub>  | 9,8   | 1,6            | 8,2            | 5,6             | 1,1          |
|             | Na <sub>2</sub> O  | 1,4   | 1,7            | 0,46           | 0,31            | 1,5          |
|             | MgO  | 2,2   | 3,1            | 1,9            | 2,2             | 2,5          |
|             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 2,7   | 3,9            | 1,8            | 6,1             | 4,1          |
|             | SiO <sub>2</sub>   | 16,5  | 28,6           | 15,9           | 17,9            | 30,4         |
|             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 7,4   | 1,1            | 2,1            | 0,89            | 1,1          |
|             | K <sub>2</sub> O   | 0,43  | 0,74           | 0,23           | 0,42            | 0,66         |
|             | CaO  | 45,8  | 26,5           | 59,1           | 59,8            | 27,5         |
|             | TiO <sub>2</sub>   | 0,28  | 11,2           | 0,34           | 0,66            | 11,4         |
|             | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |       | 0,43           |                |                 | 0,43         |
|             | MnO  | 0,01  | 0,33           |                |                 | 0,33         |
|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 9,9   | 12,9           | 3              | 2,6             | 13,2         |
|             | ZrO <sub>2</sub>   |       | 0,42           | 0,1            | Nd              | 0,28         |
|             | NiO  | 0,04  |                |                |                 |              |
|             | CuO  | 0,1   | 0,24           |                |                 | 0,19         |
|             | ZnO  | 0,08  | 1,3            |                |                 | 1,4          |
|             | SrO  | 0,18  | 0,23           | 0,13           | 0,13            | 0,26         |
|             | BaO  |       | 1,6            | 0,09           | Nd              | 1,6          |
|             | WO <sub>3</sub>  | 0,1   | 0,28           | 0,16           | Nd              |              |
|             | PbO  | 0,01  | 0,11           |                |                 | 0,13         |
|             | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0,09  |                | 0,13           | Nd              |              |
|             | Cs <sub>2</sub> O  | 0,06  |                |                |                 | 0,14         |
|             | SnO <sub>2</sub>   |       | 0,12           |                |                 | 0,18         |
|             | ANALYSE FX   | ESSAI | ESSAI          | BOUE ESSAI     | BOUE ESSAI      | ESSAI INDUS. |
|             | %  | LABO  | INDUSTRIEL (%) | INDUSTRIEL 900 | INDUSTRIEL 1100 | BROYE 1100   |
|             | CaO Chaux  | 13    | 12,7           | 31,5           | 25              |              |
|             | α-SiO <sub>2</sub> Quartz  | 0,7   | 14,9           | 2,7            | 6,8             | 4,9          |
|             | β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite   | 18,8  | 13,3           | 14,5           | 17,5            | 0            |
|             | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                                       | 2,4   | 10,4           |                | 6,8             | 5,3          |
|             | Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>9</sub>   |       | 10,3           |                |                 |              |
|             | CaTiO <sub>3</sub> Perovskite  |       |                |                |                 | 10,9         |
|             | β-CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite  | 5,4   | 11,6           | 6,2            | 2,1             | 33,7         |
|             | Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite                                      |       |                |                |                 | 7,2          |
|             | CaCO <sub>3</sub> Calcite  |       | 4,7            |                |                 |              |
|             | TiO <sub>2</sub> Rutile  |       | 2,4            |                |                 |              |
|             | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnésioferrite   | 0,6   | 3              |                |                 | 2,7          |
|             | CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 8,3   | 1,3            | 16,6           | 7,2             | 2,5          |
|             | MgO Periclase  |       | 6,4            |                |                 | 0,9          |
|             | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Anorthite                                       |       |                |                | 1,3             |              |
|             | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fayalite  | 3,4   |                |                |                 | 2,9          |
|             | Ca <sub>3</sub> TiFeSi <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Morimotoite                                  |       |                |                |                 | 13,8         |
|             | Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite  | 2,3   | Trace          | 2,7            | 2,2             |              |
|             | CaSiO <sub>3</sub>   |       |                |                |                 | 3,9          |
|             | SiO <sub>2</sub> Cristobalite  | 2,4   | 1,3            | 6,3            | 1               | 2,5          |
|             | Ca <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub> | 16,9  |                |                |                 |              |
|             | Ca <sub>18</sub> Mg <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> Whitlockite     | 13    |                |                |                 |              |
|             | Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> Mayenite                                       |       |                |                | 3,6             |              |
|             | Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Srebrodolskite                                    | 5,8   |                |                |                 |              |
|             | Estimation phase amorphe   | 5,1   | 7,7            | 19,3           | 26,5            | 8,8          |
|             | Total %  | 98,1  | 100            | 99,8           | 100             | 100          |

## Annexe 6d – Test complémentaire

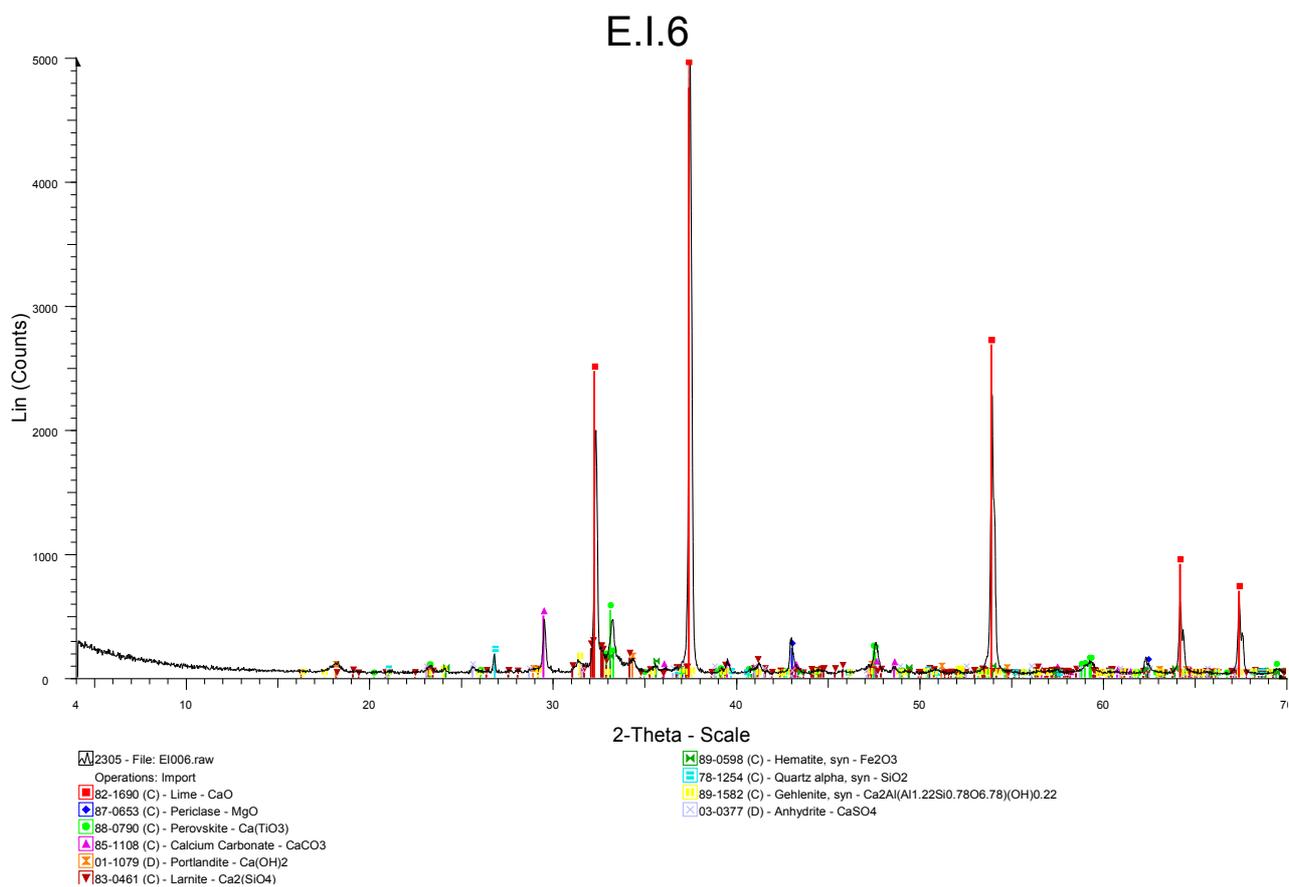
| REFERENCE<br>ARFVALORMAT | ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL (%) | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL 900 | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL<br>1100 | ESSAI INDUS.<br>BROYE 1100 |
|--------------------------|--|---------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| E.A.003                  | PERTE AU FEU   | 0.4           | 7.01                    | 2,96                         | 3,34                             | 0,42                       |
| ESSAI 4                  | F  | 0.55          | Nd                      | 0,97                         | 1                                | 0,91                       |
|                          | Cl   | 0.02          | 0.2                     | 0,09                         | 0,11                             | 0,09                       |
|                          | SO <sub>3</sub>  | 3.9           | 3.3                     | 6,5                          | 7,1                              | 3,8                        |
|                          | Na <sub>2</sub> O  | 0.87          | 0.85                    | 0,34                         | 0,65                             | 1                          |
|                          | MgO  | 1.1           | 1.9                     | 1,1                          | 2,1                              | 2,5                        |
|                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5.5           | 2.7                     | 5,3                          | 1,9                              | 3,7                        |
|                          | SiO <sub>2</sub>   | 26.3          | 11.7                    | 15                           | 17,6                             | 15,7                       |
|                          | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.1           | 0.7                     | 0,88                         | 2                                | 1                          |
|                          | K <sub>2</sub> O   | 0.49          | 0.44                    | 0,37                         | 0,21                             | 0,4                        |
|                          | CaO  | 53.4          | 50.8                    | 62,4                         | 58,8                             | 47,9                       |
|                          | TiO <sub>2</sub>   | 0.87          | 8.5                     | 0,62                         | 0,36                             | 9,4                        |
|                          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.02          | 0.3                     |                              |                                  | 0,45                       |
|                          | MnO  | 0.04          | 0.19                    |                              |                                  | 0,18                       |
|                          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5.2           | 7                       | 2,2                          | 3,6                              | 8,2                        |
|                          | ZrO <sub>2</sub>   | 0.08          | 0.14                    | 0,02                         | 0,04                             | 0,15                       |
|                          | NiO  |               |                         |                              |                                  |                            |
|                          | CuO  |               | 0.2                     |                              |                                  | 0,07                       |
|                          | ZnO  |               | 1.3                     |                              |                                  | 1,2                        |
|                          | SrO  | 0.17          | 0.17                    | 0,16                         | 0,13                             | 0,18                       |
|                          | BaO  | 0.02          | 1.7                     | 0,09                         | 0,08                             | 1,8                        |
|                          | WO <sub>3</sub>  |               |                         | 0,03                         | 0,05                             |                            |
|                          | PbO  |               | 0.15                    |                              |                                  | 0,16                       |
|                          | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |               |                         | 0,08                         | 0,07                             |                            |
|                          | Cs <sub>2</sub> O  |               |                         |                              |                                  | 0,15                       |
|                          | SnO <sub>2</sub>   | 0.05          | 0.1                     |                              |                                  | 0,12                       |
|                          | ANALYSE FX<br>%  | ESSAI<br>LABO | ESSAI<br>INDUSTRIEL (%) | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL 900 | BOUE ESSAI<br>INDUSTRIEL<br>1100 | ESSAI INDUS.<br>BROYE 1100 |
|                          | CaO Chaux  |               | 35,8                    | 36,1                         | 16,8                             | 2,6                        |
|                          | α-SiO <sub>2</sub> Quartz  |               | 6,9                     | 9                            | 1,5                              | 0,4                        |
|                          | β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite                                     | 56,7          | 0                       | 0                            | 23,7                             | 34,3                       |
|                          | Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   | 13,6          |                         | 20,5                         |                                  | 21,2                       |
|                          | CaSiO <sub>3</sub>   |               |                         |                              | 1,7                              |                            |
|                          | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite                     | 19,2          | 6,7                     | 6,1                          |                                  | 1,1                        |
|                          | Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>8</sub>                               |               | 17,8                    |                              |                                  |                            |
|                          | β-CaSiO <sub>3</sub> Wollastonite  |               |                         |                              | 1,8                              | 1,5                        |
|                          | SiO <sub>2</sub> Cristobalite  |               |                         | 3                            | 1,7                              |                            |
|                          | CaCO <sub>3</sub> Calcite  |               | 7,3                     |                              |                                  |                            |
|                          | CaTiO <sub>3</sub> Perovskite  |               |                         |                              |                                  | 17,9                       |
|                          | TiO <sub>2</sub> Rutile  |               | 2,9                     |                              |                                  |                            |
|                          | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Magnesioferrite                               |               | 2,5                     |                              |                                  |                            |
|                          | CaSO <sub>4</sub> Anhydrite  | 2,4           | 5,7                     | 13,8                         | 7,9                              |                            |
|                          | KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Microcline                                   | 6,4           |                         |                              |                                  |                            |
|                          | Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) Ternesite  |               |                         |                              | 15,7                             |                            |
|                          | Mg <sub>2</sub> Si <sub>9</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>                | 0,3           |                         |                              |                                  |                            |
|                          | MgO Periclase  |               |                         |                              |                                  | 5,1                        |
|                          | Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Akermanite                    |               |                         |                              |                                  | 4,7                        |
|                          | Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite  | 0,9           | 2,1                     | 3,2                          | 3,3                              |                            |
|                          | Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Brownmillerite | 0,5           |                         |                              | 7,1                              |                            |
|                          | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Fayalite                                      |               |                         |                              |                                  | 3,4                        |
|                          | Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> Mayenite                     |               |                         |                              | 1,9                              | 6,9                        |
|                          | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Anorthite                     |               | 1,3                     | 0,2                          |                                  |                            |
|                          | Estimation phase amorphe   |               | 10,9                    | 8,1                          | 16,9                             |                            |
|                          | Total %  | 100           | 99,9                    | 100                          | 100                              | 99,1                       |

## Annexe 7 – Analyse FX et DRX du LHR

| REFERENCE ARF-EI6<br>ARFVALORMAT | Analyse FX<br>% massique       |       |
|----------------------------------|--------------------------------|-------|
|                                  | PERTE AU FEU                   | 4.68  |
|                                  | F                              | ND    |
|                                  | II                             | 0,05  |
|                                  | SO <sub>3</sub>                | 1.19  |
|                                  | Na <sub>2</sub> O              | 0,79  |
|                                  | MgO                            | 3.98  |
|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.32  |
|                                  | SiO <sub>2</sub>               | 4.24  |
|                                  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,58  |
|                                  | K <sub>2</sub> O               | 0.18  |
|                                  | CaO                            | 69.23 |
|                                  | TiO <sub>2</sub>               | 7.15  |
|                                  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.14  |
|                                  | MnO                            | 0,09  |
|                                  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.2   |
|                                  | ZrO <sub>2</sub>               | 0,08  |
|                                  | CuO                            | 0,12  |
|                                  | ZnO                            | 0.4   |
|                                  | SrO                            | 0,05  |
|                                  | BaO                            | 1.33  |
|                                  | WO <sub>3</sub>                | 0     |

| REFERENCE<br>ARFVALORMAT | FORMES<br>MINERALOGIQUES                                   | ARF EI6<br>INDUSTRIEL (%) |
|--------------------------|--|---------------------------|
|                          | CaO Chaux  | 54.1                      |
|                          | CaCO <sub>3</sub> Calcite                                  | 6.8                       |
|                          | α-SiO <sub>2</sub> Quartz                                  | 1.3                       |
|                          | β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> larnite                 | 14.4                      |
|                          | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Gehlenite | 2.4                       |
|                          | CaTiO <sub>3</sub> Perovskite                              | 9.2                       |
|                          | CaSO <sub>4</sub> Anhydrite                                | 1.3                       |
|                          | MgO Periclase  | 6.1                       |
|                          | Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite                            | 2                         |
|                          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hématite                    | 2.4                       |
|                          | Estimation phase amorphe                                   | 0                         |

## Annexe 8 - Spectre DRX du LHR



# Annexe 9 – Analyse FX labo ARF du LHR

SPECTRO X-LabPro

Job Number: S36

| Nom échantillon      |         | LIANT      |            | Date de réception |      | 03.09.2013 |      |
|----------------------|---------|------------|------------|-------------------|------|------------|------|
| Description          |         |            |            | Méthode           |      | Powders    |      |
| Z                    | Symbole | Élément    | Norm. Int. | Concentration     |      | Abs. Error |      |
| 11                   | Na      | Sodium     | 12,6465    | 0,835             | %    | 0,029      | %    |
| 12                   | Mg      | Magnesium  | 151,7804   | 2,486             | %    | 0,011      | %    |
| 13                   | Al      | Aluminium  | 59,1712    | 0,1528            | %    | 0,0021     | %    |
| 14                   | Si      | Silicon    | 969,8483   | 1,048             | %    | 0,002      | %    |
| 15                   | P       | Phosphorus | 246,9123   | 999,0             | µg/g | 4,0        | µg/g |
| 16                   | S       | Sulfur     | 3467,6721  | 0,6692            | %    | 0,0009     | %    |
| 17                   | Cl      | Chlorine   | 642,3307   | 514,6             | µg/g | 1,4        | µg/g |
| 19                   | K       | Potassium  | 77,8069    | 0,2166            | %    | 0,0019     | %    |
| 20                   | Ca      | Calcium    | 15995,2821 | 40,89             | %    | 0,03       | %    |
| 22                   | Ti      | Titanium   | 678,4727   | 2,213             | %    | 0,007      | %    |
| 23                   | V       | Vanadium   | 20,8540    | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 24                   | Cr      | Chromium   | 66,4424    | 573,2             | µg/g | 9,3        | µg/g |
| 25                   | Mn      | Manganese  | 56,2490    | 433,0             | µg/g | 6,0        | µg/g |
| 26                   | Fe      | Iron       | 2655,1683  | 1,335             | %    | 0,002      | %    |
| 27                   | Co      | Cobalt     | 0,2743     | < 3,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 28                   | Ni      | Nickel     | 45,6849    | 98,8              | µg/g | 2,1        | µg/g |
| 29                   | Cu      | Copper     | 346,2300   | 589,5             | µg/g | 2,6        | µg/g |
| 30                   | Zn      | Zinc       | 1337,8893  | 1735              | µg/g | 4          | µg/g |
| 31                   | Ga      | Gallium    | 1,3916     | 1,4               | µg/g | 0,6        | µg/g |
| 32                   | Ge      | Germanium  | 0,0000     | < 0,5             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 33                   | As      | Arsenic    | 0,0000     | < 0,5             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 34                   | Se      | Selenium   | 0,0000     | < 0,5             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 35                   | Br      | Bromine    | 7,4559     | 3,6               | µg/g | 0,2        | µg/g |
| 37                   | Rb      | Rubidium   | 6,4756     | 1,9               | µg/g | 0,2        | µg/g |
| 38                   | Sr      | Strontium  | 1892,3296  | 489,9             | µg/g | 0,9        | µg/g |
| 39                   | Y       | Yttrium    | 32,5813    | 8,2               | µg/g | 0,3        | µg/g |
| 40                   | Zr      | Zirconium  | 55,1447    | 213,2             | µg/g | 2,8        | µg/g |
| 41                   | Nb      | Niobium    | 0,0000     | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 42                   | Mo      | Molybdenum | 19,6999    | 63,9              | µg/g | 1,7        | µg/g |
| 47                   | Ag      | Silver     | 2,1096     | 9,4               | µg/g | 1,9        | µg/g |
| 48                   | Cd      | Cadmium    | 0,4389     | < 2,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 50                   | Sn      | Tin        | 23,9291    | 56,5              | µg/g | 0,8        | µg/g |
| 51                   | Sb      | Antimony   | 23,4154    | 70,0              | µg/g | 1,1        | µg/g |
| 52                   | Te      | Tellurium  | 0,0000     | < 3,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 53                   | I       | Iodine     | 0,0000     | < 3,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 55                   | Cs      | Cesium     | 3,4163     | 15,4              | µg/g | 4,1        | µg/g |
| 56                   | Ba      | Barium     | 636,1260   | 6564              | µg/g | 19         | µg/g |
| 57                   | La      | Lanthanum  | 0,0000     | < 2,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 58                   | Ce      | Cerium     | 0,0000     | < 2,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 72                   | Hf      | Hafnium    | 1,4323     | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 73                   | Ta      | Tantalum   | 7,3543     | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 74                   | W       | Tungsten   | 26,6389    | 73,4              | µg/g | 2,4        | µg/g |
| 80                   | €?      | Mercury    | 0,0000     | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 81                   | €?      | Thallium   | 0,3758     | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| 82                   | Pb      | Lead       | 164,7653   | 174,8             | µg/g | 1,3        | µg/g |
| 83                   | Bi      | Bismuth    | 42,4395    | 44,0              | µg/g | 0,7        | µg/g |
| 90                   | Th      | Thorium    | 1,2189     | < 0,9             | µg/g | (0,9)      | µg/g |
| 92                   | U       | Uranium    | 4,8910     | < 1,0             | µg/g | (0,0)      | µg/g |
| Sum of concentration |         |            |            | 51,12             | %    |            |      |

## Annexe10 – Courbe granulométrique du LHR

| maille tamis en micron | masse tamis (g) | masse tamis+refus | masse refus | refus % | refus cumulé % | passant cumulé % |
|------------------------|-----------------|-------------------|-------------|---------|----------------|------------------|
| 2000                   | 349             | 349               | 0           | 0       | 0              | 100              |
| 800                    | 477,8           | 479,6             | 1,8         | 0,36    | 0,36           | 99,64            |
| 400                    | 263,6           | 271,4             | 7,8         | 1,56    | 1,92           | 98,08            |
| 200                    | 270,1           | 313,8             | 43,7        | 8,74    | 10,66          | 89,34            |
| 90                     | 250,3           | 352,8             | 102,5       | 20,5    | 31,16          | 68,84            |
| 80                     | 253,9           | 296,5             | 42,6        | 8,52    | 39,68          | 60,32            |
| 63                     | 255             | 279,3             | 24,3        | 4,86    | 44,54          | 55,46            |
| 0                      | 344,1           | 622,8             | 278,7       | 55,74   | 100,28         | 0                |

### série 2

| maille tamis en micron | masse tamis (g) | masse tamis+refus | masse refus | refus % | refus cumulé % | passant cumulé % |
|------------------------|-----------------|-------------------|-------------|---------|----------------|------------------|
| 2000                   | 349             | 349               | 0           | 0       | 0              | 100              |
| 800                    | 477,8           | 479,6             | 1,8         | 0,36    | 0,36           | 99,64            |
| 400                    | 263,6           | 271               | 7,4         | 1,48    | 1,84           | 98,16            |
| 200                    | 270,1           | 311,6             | 41,5        | 8,3     | 10,14          | 89,86            |
| 90                     | 250,3           | 348,2             | 97,9        | 19,58   | 29,72          | 70,28            |
| 80                     | 253,9           | 285,4             | 31,5        | 6,3     | 36,02          | 63,98            |
| 63                     | 255             | 307,3             | 52,3        | 10,46   | 46,48          | 53,52            |
| 0                      | 344,1           | 614,5             | 270,4       | 54,08   | 100,56         | 0                |

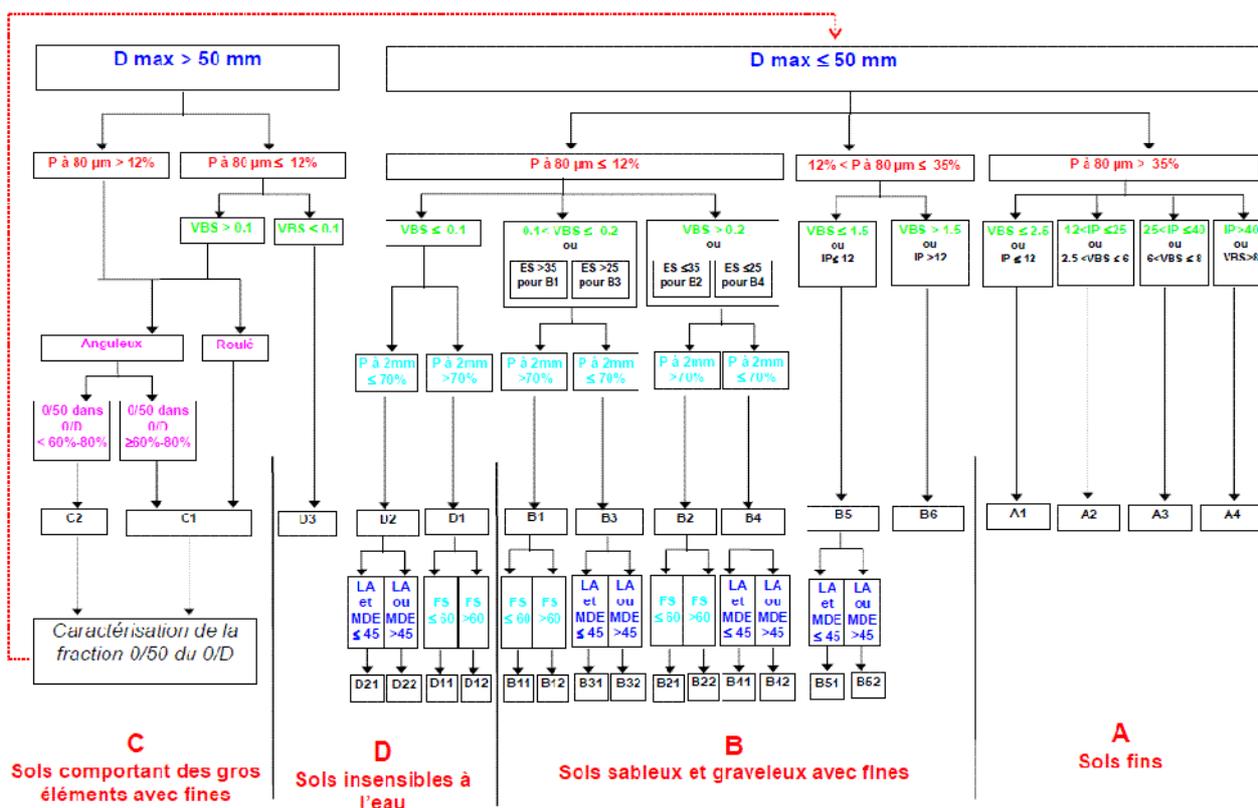
### série 3

| maille tamis en micron | masse tamis (g) | masse tamis+refus | masse refus | refus % | refus cumulé % | passant cumulé % |
|------------------------|-----------------|-------------------|-------------|---------|----------------|------------------|
| 2000                   | 349             | 349               | 0           | 0       | 0              | 100              |
| 800                    | 477,8           | 479,4             | 1,6         | 0,32    | 0,32           | 99,68            |
| 400                    | 263,6           | 270,9             | 7,3         | 1,46    | 1,78           | 98,22            |
| 200                    | 270,1           | 311,6             | 41,5        | 8,3     | 10,08          | 89,92            |
| 90                     | 250,3           | 348,7             | 98,4        | 19,68   | 29,76          | 70,24            |
| 80                     | 253,9           | 282,4             | 28,5        | 5,7     | 35,46          | 64,54            |
| 63                     | 255             | 305,3             | 50,3        | 10,06   | 45,52          | 54,48            |
| 0                      | 344,1           | 617,3             | 273,2       | 54,64   | 100,16         | 0                |

### série 4

| maille tamis en micron | masse tamis (g) | masse tamis+refus | masse refus | refus % | refus cumulé % | passant cumulé % |
|------------------------|-----------------|-------------------|-------------|---------|----------------|------------------|
| 2000                   | 349             | 349               | 0           | 0       | 0              | 100              |
| 800                    | 477,8           | 479,5             | 1,7         | 0,34    | 0,34           | 99,66            |
| 400                    | 263,6           | 271,6             | 8           | 1,6     | 1,94           | 98,06            |
| 200                    | 270,1           | 314,5             | 44,4        | 8,88    | 10,82          | 89,18            |
| 90                     | 250,3           | 347,2             | 96,9        | 19,38   | 30,2           | 69,8             |
| 80                     | 253,9           | 285,8             | 31,9        | 6,38    | 36,58          | 63,42            |
| 63                     | 255             | 305,8             | 50,8        | 10,16   | 46,74          | 53,26            |
| 0                      | 344,1           | 611,6             | 267,5       | 53,5    | 100,24         | 0                |

# Annexe 11 – Classification des sols GTR (source CETE)



## Annexe 12 – Résultats lixiviation L/S 10 du LHR

| <b>SERIE 1</b>        |       |       |
|-----------------------|-------|-------|
| Humidité totale       | 0     | %     |
| Matières sèches       | 100   | %     |
| Fraction soluble g/kg | 29    | g/kg  |
| pH à 20°C             | 12,7  |       |
| Conductivité mS/cm    | 10,14 | mS/cm |
| Potentiel rédox mV    | 110   | mV    |
| COT                   | <30   | mg/kg |
| Azote total           | 60    | mg/kg |

| <b>SERIE 2</b> |      |       |
|----------------|------|-------|
| Fluorures      | 5,3  | mg/kg |
| Sulfates       | 180  | mg/kg |
| Hydroxydes     | 8270 | mg/kg |
| Carbonates     | 430  | mg/kg |
| Bicarbonates   | 0    | mg/kg |
| Chlorures      | 480  | mg/kg |

| <b>SERIE 3</b>  |       |       |
|-----------------|-------|-------|
| Orthophosphates | <4    | mg/kg |
| Aluminium       | 0,63  | mg/kg |
| Magnésium       | 0,13  | mg/kg |
| Calcium         | 8668  | mg/kg |
| Fer             | <0,05 | mg/kg |
| Manganèse       | <0,02 | mg/kg |
| Silicium        | 1,8   | mg/kg |
| Titane          | <0,01 | mg/kg |

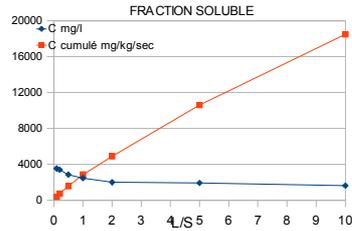
| <b>SERIE 4</b> |       |       |
|----------------|-------|-------|
| Antimoine      | <0,01 | mg/kg |
| Cadmium        | <0,04 | mg/kg |
| Arsenic        | <0,01 | mg/kg |
| Nickel         | <0,15 | mg/kg |
| Molybdène      | 2,91  | mg/kg |
| Chrome         | 0,59  | mg/kg |
| Chrome VI      | <0,05 | mg/kg |
| Sélénium       | 0,01  | mg/kg |
| Plomb          | 1,33  | mg/kg |
| Cuivre         | 0,19  | mg/kg |
| Zinc           | 0,4   | mg/kg |
| Baryum         | 34    | mg/kg |
| Etain          | <0,15 | mg/kg |
| Vanadium       | <0,08 | mg/kg |
| Bore           | <0,15 | mg/kg |
| Cobalt         | <0,08 | mg/kg |
| Mercure        | <0,01 | mg/kg |

Valeurs en mg/kg de matière sèche

# Annexe 13a– Résultats Percolation du LHR

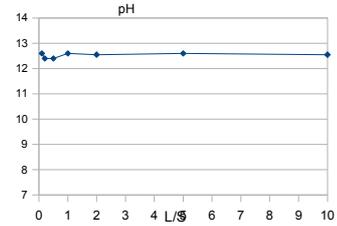
## FRACTION SOLUBLE

| L/S | C mg/l | C cumulé mg/kg/sec |
|-----|--------|--------------------|
| 0,1 | 3529   | 363                |
| 0,2 | 3386   | 719                |
| 0,5 | 2847   | 1556               |
| 1   | 2459   | 2844               |
| 2   | 1993   | 4890               |
| 5   | 1917   | 10600              |
| 10  | 1613   | 18500              |



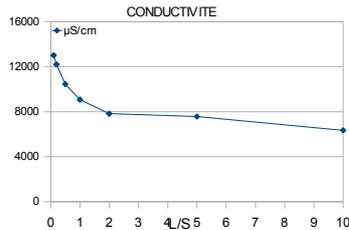
## pH

| L/S | pH    |
|-----|-------|
| 0,1 | 12,6  |
| 0,2 | 12,4  |
| 0,5 | 12,4  |
| 1   | 12,6  |
| 2   | 12,55 |
| 5   | 12,6  |
| 10  | 12,55 |



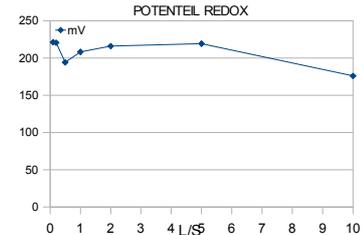
## CONDUCTIVITE

| L/S | µS/cm |
|-----|-------|
| 0,1 | 13010 |
| 0,2 | 12190 |
| 0,5 | 10450 |
| 1   | 9060  |
| 2   | 7810  |
| 5   | 7560  |
| 10  | 6330  |



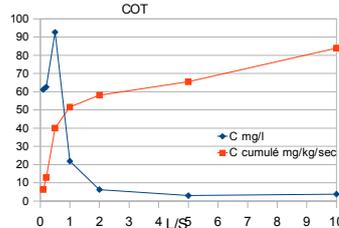
## POTENTIEL REDOX

| L/S | mV    |
|-----|-------|
| 0,1 | 221,2 |
| 0,2 | 220,6 |
| 0,5 | 194,2 |
| 1   | 208,2 |
| 2   | 216   |
| 5   | 219,3 |
| 10  | 176,1 |



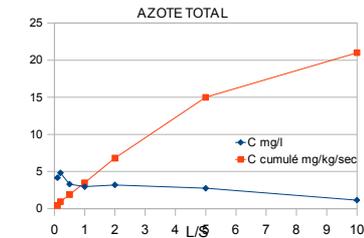
## COT

| L/S | C mg/l | C cumulé mg/kg/sec |
|-----|--------|--------------------|
| 0,1 | 61,2   | 6,3                |
| 0,2 | 62,6   | 12,9               |
| 0,5 | 92,7   | 40,1               |
| 1   | 21,9   | 51,6               |
| 2   | 6,31   | 58,1               |
| 5   | 3      | 65,5               |
| 10  | 3,8    | 84                 |



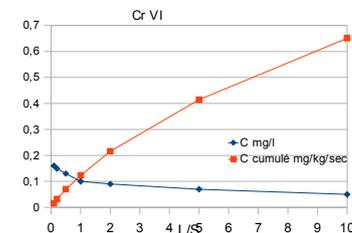
## AZOTE KJELDAHL

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 4,16 | 0,43             |
| 0,2 | 4,83 | 0,94             |
| 0,5 | 3,3  | 1,9              |
| 1   | 2,97 | 3,5              |
| 2   | 3,19 | 6,8              |
| 5   | 2,75 | 15               |
| 10  | 1,15 | 21               |



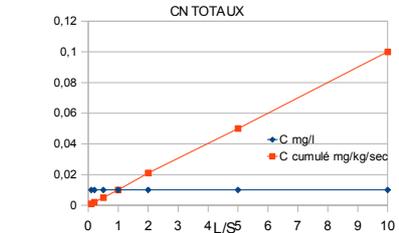
## CHROME VI

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,16  | 0,016            |
| 0,2 | 0,149 | 0,032            |
| 0,5 | 0,13  | 0,07             |
| 1   | 0,1   | 0,123            |
| 2   | 0,09  | 0,216            |
| 5   | 0,07  | 0,414            |
| 10  | 0,05  | 0,651            |



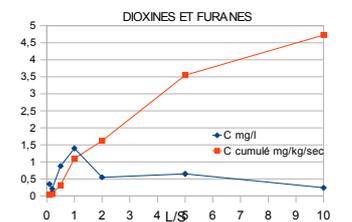
## CYANURES TOTAUX

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,01 | 0,001            |
| 0,2 | 0,01 | 0,002            |
| 0,5 | 0,01 | 0,005            |
| 1   | 0,01 | 0,01             |
| 2   | 0,01 | 0,021            |
| 5   | 0,01 | 0,05             |
| 10  | 0,01 | 0,1              |



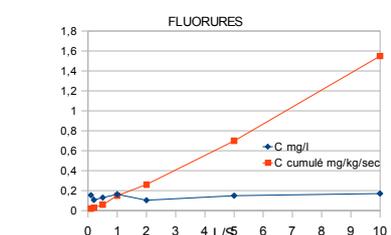
## DIOXINES FURANES

| L/S | pg/l | pg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,35 | 0,04             |
| 0,2 | 0,21 | 0,06             |
| 0,5 | 0,88 | 0,32             |
| 1   | 1,4  | 1,1              |
| 2   | 0,55 | 1,62             |
| 5   | 0,65 | 3,55             |
| 10  | 0,24 | 4,73             |



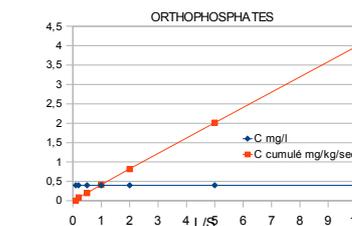
## FLUORURES

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,154 | 0,02             |
| 0,2 | 0,108 | 0,03             |
| 0,5 | 0,131 | 0,06             |
| 1   | 0,164 | 0,15             |
| 2   | 0,104 | 0,26             |
| 5   | 0,15  | 0,7              |
| 10  | 0,171 | 1,55             |



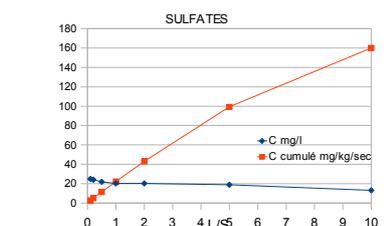
## ORTHOPHOSPHATES

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,4  | 0,004            |
| 0,2 | 0,4  | 0,08             |
| 0,5 | 0,4  | 0,2              |
| 1   | 0,4  | 0,41             |
| 2   | 0,4  | 0,82             |
| 5   | 0,4  | 2,01             |
| 10  | 0,4  | 3,98             |



## SULFATES

| L/S | pg/l | pg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 25   | 2,6              |
| 0,2 | 24,2 | 5,1              |
| 0,5 | 21,9 | 11,6             |
| 1   | 20,3 | 22,2             |
| 2   | 20,2 | 43               |
| 5   | 18,9 | 99,2             |
| 10  | 13,1 | 160              |

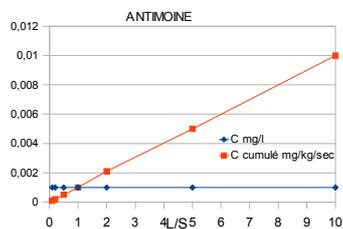


< L.Q

# Annexe 13b– Résultats Percolation du LHR

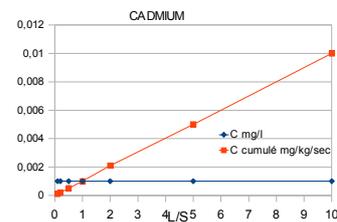
## ANTIMOINE

| L/S   | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-------|-------|------------------|
| 0,1   | 0,001 | 0,0001           |
| 0,2   | 0,001 | 0,0002           |
| 0,5   | 0,001 | 0,0005           |
| 1     | 0,001 | 0,001            |
| 2     | 0,001 | 0,0021           |
| 5     | 0,001 | 0,005            |
| 10    | 0,001 | 0,01             |
| < L.Q |       |                  |



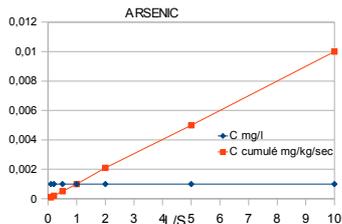
## CADMIUM

| L/S   | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-------|-------|------------------|
| 0,1   | 0,001 | 0,0001           |
| 0,2   | 0,001 | 0,0002           |
| 0,5   | 0,001 | 0,0005           |
| 1     | 0,001 | 0,001            |
| 2     | 0,001 | 0,0021           |
| 5     | 0,001 | 0,005            |
| 10    | 0,001 | 0,01             |
| < L.Q |       |                  |



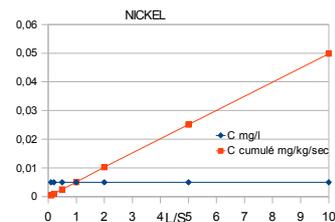
## ARSENIC

| L/S   | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-------|-------|------------------|
| 0,1   | 0,001 | 0,0001           |
| 0,2   | 0,001 | 0,0002           |
| 0,5   | 0,001 | 0,0005           |
| 1     | 0,001 | 0,001            |
| 2     | 0,001 | 0,0021           |
| 5     | 0,001 | 0,005            |
| 10    | 0,001 | 0,01             |
| < L.Q |       |                  |



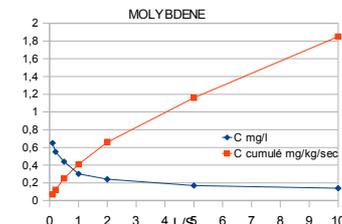
## NICKEL

| L/S   | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-------|-------|------------------|
| 0,1   | 0,005 | 0,0005           |
| 0,2   | 0,005 | 0,001            |
| 0,5   | 0,005 | 0,0025           |
| 1     | 0,005 | 0,0051           |
| 2     | 0,005 | 0,0103           |
| 5     | 0,005 | 0,0251           |
| 10    | 0,005 | 0,0498           |
| < L.Q |       |                  |



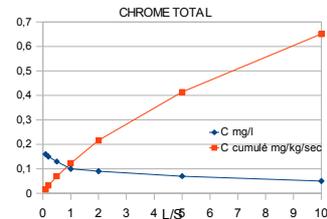
## MOLYBDENE

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,65 | 0,07             |
| 0,2 | 0,55 | 0,12             |
| 0,5 | 0,44 | 0,25             |
| 1   | 0,3  | 0,41             |
| 2   | 0,24 | 0,66             |
| 5   | 0,17 | 1,16             |
| 10  | 0,14 | 1,85             |



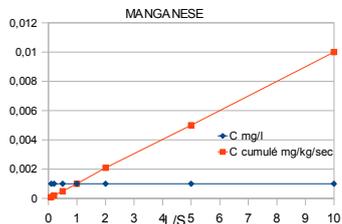
## CHROME TOTAL

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,16 | 0,016            |
| 0,2 | 0,15 | 0,032            |
| 0,5 | 0,13 | 0,07             |
| 1   | 0,1  | 0,123            |
| 2   | 0,09 | 0,216            |
| 5   | 0,07 | 0,414            |
| 10  | 0,05 | 0,651            |



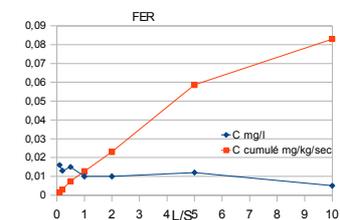
## MANGANESE

| L/S   | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-------|-------|------------------|
| 0,1   | 0,001 | 0,0001           |
| 0,2   | 0,001 | 0,0002           |
| 0,5   | 0,001 | 0,0005           |
| 1     | 0,001 | 0,001            |
| 2     | 0,001 | 0,0021           |
| 5     | 0,001 | 0,005            |
| 10    | 0,001 | 0,01             |
| < L.Q |       |                  |



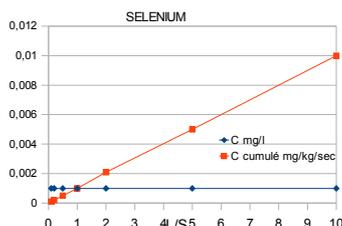
## FER

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,016 | 0,0016           |
| 0,2 | 0,013 | 0,003            |
| 0,5 | 0,015 | 0,0074           |
| 1   | 0,01  | 0,0127           |
| 2   | 0,01  | 0,023            |
| 5   | 0,012 | 0,0586           |
| 10  | 0,005 | 0,083            |



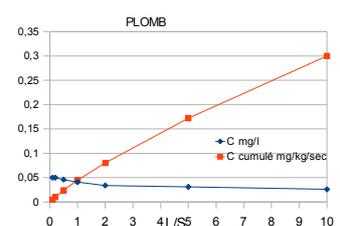
## SELENIUM

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,001 | 0,0001           |
| 0,2 | 0,001 | 0,0002           |
| 0,5 | 0,001 | 0,0005           |
| 1   | 0,001 | 0,001            |
| 2   | 0,001 | 0,0021           |
| 5   | 0,001 | 0,005            |
| 10  | 0,001 | 0,01             |



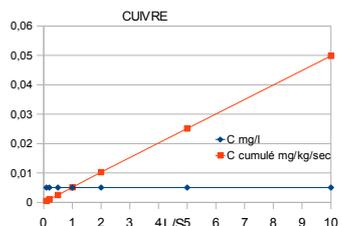
## PLOMB

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,05  | 0,005            |
| 0,2 | 0,05  | 0,01             |
| 0,5 | 0,046 | 0,024            |
| 1   | 0,041 | 0,045            |
| 2   | 0,034 | 0,08             |
| 5   | 0,031 | 0,172            |
| 10  | 0,026 | 0,3              |



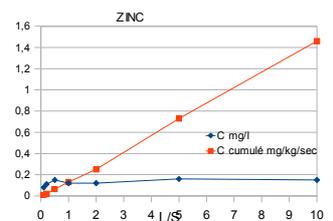
## CUIVRE

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,005 | 0,0005           |
| 0,2 | 0,005 | 0,001            |
| 0,5 | 0,005 | 0,0025           |
| 1   | 0,005 | 0,0051           |
| 2   | 0,005 | 0,0103           |
| 5   | 0,005 | 0,0251           |
| 10  | 0,005 | 0,0498           |



## ZINC

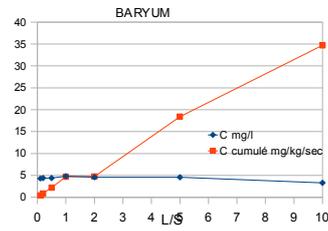
| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,08 | 0,008            |
| 0,2 | 0,11 | 0,02             |
| 0,5 | 0,15 | 0,064            |
| 1   | 0,12 | 0,13             |
| 2   | 0,12 | 0,25             |
| 5   | 0,16 | 0,73             |
| 10  | 0,15 | 1,46             |



# Annexe 13c– Résultats Percolation du LHR

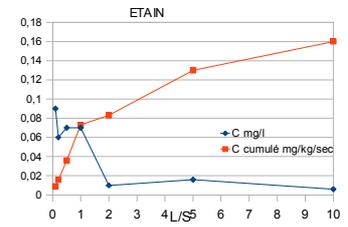
## BARYUM

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 4,3  | 0,44             |
| 0,2 | 4,4  | 0,9              |
| 0,5 | 4,4  | 2,2              |
| 1   | 4,8  | 4,7              |
| 2   | 4,6  | 4,74             |
| 5   | 4,6  | 18,4             |
| 10  | 3,3  | 34,7             |



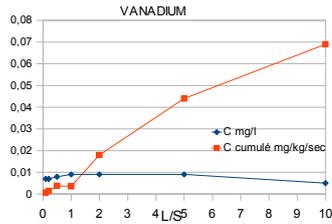
## ETAIN

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,09  | 0,009            |
| 0,2 | 0,06  | 0,016            |
| 0,5 | 0,07  | 0,036            |
| 1   | 0,07  | 0,073            |
| 2   | 0,01  | 0,083            |
| 5   | 0,016 | 0,13             |
| 10  | 0,006 | 0,16             |



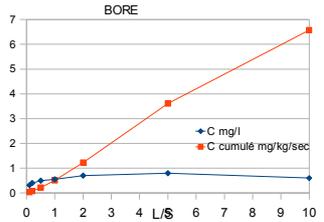
## VANADIUM

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,007 | 0,0007           |
| 0,2 | 0,007 | 0,0015           |
| 0,5 | 0,008 | 0,0038           |
| 1   | 0,009 | 0,0035           |
| 2   | 0,009 | 0,018            |
| 5   | 0,009 | 0,044            |
| 10  | 0,005 | 0,069            |



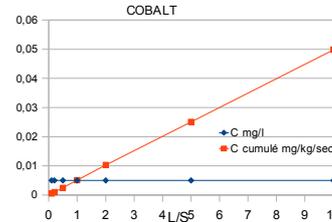
## BORE

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,32 | 0,03             |
| 0,2 | 0,4  | 0,08             |
| 0,5 | 0,5  | 0,22             |
| 1   | 0,55 | 0,51             |
| 2   | 0,7  | 1,23             |
| 5   | 0,8  | 3,61             |
| 10  | 0,6  | 6,57             |



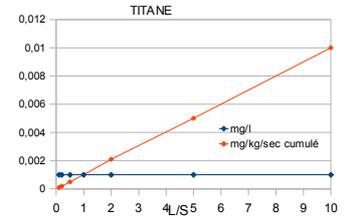
## COBALT

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,005 | 0,0005           |
| 0,2 | 0,005 | 0,001            |
| 0,5 | 0,005 | 0,0025           |
| 1   | 0,005 | 0,0051           |
| 2   | 0,005 | 0,0103           |
| 5   | 0,005 | 0,0251           |
| 10  | 0,005 | 0,0498           |



## TITANE

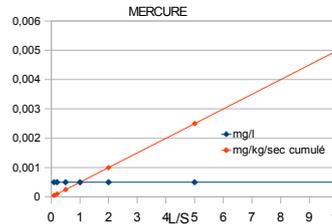
| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,001 | 0,0001           |
| 0,2 | 0,001 | 0,0002           |
| 0,5 | 0,001 | 0,0005           |
| 1   | 0,001 | 0,001            |
| 2   | 0,001 | 0,0021           |
| 5   | 0,001 | 0,005            |
| 10  | 0,001 | 0,01             |



< L.Q

## MERCURE

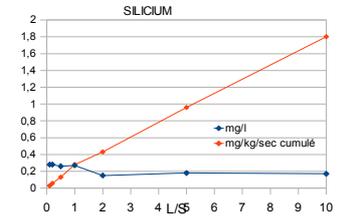
| L/S | mg/l   | mg/kg/sec cumulé |
|-----|--------|------------------|
| 0,1 | 0,0005 | 0,00005          |
| 0,2 | 0,0005 | 0,0001           |
| 0,5 | 0,0005 | 0,00025          |
| 1   | 0,0005 | 0,0005           |
| 2   | 0,0005 | 0,001            |
| 5   | 0,0005 | 0,0025           |
| 10  | 0,0005 | 0,005            |



< L.Q

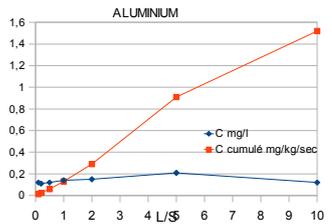
## SILICIUM

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,28 | 0,028            |
| 0,2 | 0,28 | 0,058            |
| 0,5 | 0,26 | 0,13             |
| 1   | 0,27 | 0,28             |
| 2   | 0,15 | 0,43             |
| 5   | 0,18 | 0,96             |
| 10  | 0,17 | 1,8              |



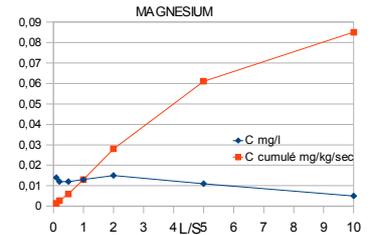
## ALUMINIUM

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 0,12 | 0,012            |
| 0,2 | 0,11 | 0,024            |
| 0,5 | 0,12 | 0,06             |
| 1   | 0,14 | 0,13             |
| 2   | 0,15 | 0,29             |
| 5   | 0,21 | 0,91             |
| 10  | 0,12 | 1,52             |



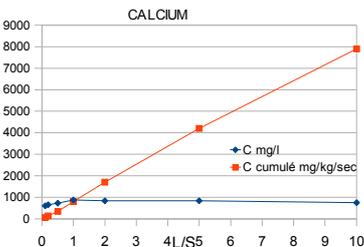
## MAGNESIUM

| L/S | mg/l  | mg/kg/sec cumulé |
|-----|-------|------------------|
| 0,1 | 0,014 | 0,0014           |
| 0,2 | 0,012 | 0,0027           |
| 0,5 | 0,012 | 0,006            |
| 1   | 0,013 | 0,013            |
| 2   | 0,015 | 0,028            |
| 5   | 0,011 | 0,061            |
| 10  | 0,005 | 0,085            |



## CALCIUM

| L/S | mg/l | mg/kg/sec cumulé |
|-----|------|------------------|
| 0,1 | 600  | 62               |
| 0,2 | 650  | 130              |
| 0,5 | 730  | 340              |
| 1   | 870  | 800              |
| 2   | 840  | 1700             |
| 5   | 840  | 4200             |
| 10  | 750  | 7900             |



## Annexe 14 – lixiviation composants du plot

|                   |       | GRAVE DRAIN | GRAVE | LIANT ARF | GRAVE ARF |
|-------------------|-------|-------------|-------|-----------|-----------|
| Humidité totale   | %     | 0,6         | 3,3   | 0         | 3,9       |
| Matières sèches   | %     | 99,4        | 96,7  | 100       | 96,1      |
| Fraction soluble  | mg/kg | 0,09        | 810   | 29000     | 21400     |
| pH à 20°C         |       | 8,95        | 9,25  | 12,7      | 12,7      |
| Conductivité      | mS/cm | 0,089       | 0,058 | 10,14     | 8,7       |
| Potentiel rédox   | mV    | 122         | 131   | 110       | 150       |
| COT               | mg/kg | <30         | <30   | <30       | <30       |
| Hydroxydes        | mg/kg | 0           | 0     | 8270      | 7330      |
| Carbonates        | mg/kg | 0           | 0     | 430       | 430       |
| Bicarbonates      | mg/kg | 270         | 270   | 0         | 0         |
| Azote total       | %     | 35          | 40    | 60        | <10       |
| Chrome hexavalent | mg/kg | <0.05       | <0.05 | <0.05     | <0.05     |
| Fluorures         | mg/kg | 4,4         | 6,1   | 5,3       | 3,4       |
| Orthophosphates   | mg/kg | <4          | <4    | <4        | <4        |
| Sulfates          | mg/kg | 140         | 36    | 180       | 81        |
| Antimoine         | mg/kg | <0.01       | <0.01 | <0.01     | 0,02      |
| Cadmium           | mg/kg | <0.04       | <0.04 | <0.04     | <0.04     |
| Arsenic           | mg/kg | <0.01       | <0.01 | <0.01     | <0.01     |
| Nickel            | mg/kg | <0.15       | <0.15 | <0.15     | <0.15     |
| Molybdène         | mg/kg | <0.15       | <0.15 | 2,91      | 1,68      |
| Chrome            | mg/kg | <0.08       | <0.08 | 0,59      | 0,63      |
| Manganèse         | mg/kg | <0.02       | <0.02 | <0.02     | <0.02     |
| Fer               | mg/kg | <0.05       | <0.05 | <0.05     | <0.05     |
| Sélénium          | mg/kg | <0.01       | <0.01 | 0,01      | <0.01     |
| Plomb             | mg/kg | <0.25       | <0.25 | 1,33      | 0,86      |
| Cuivre            | mg/kg | <0.05       | <0.05 | 0,19      | 0,09      |
| Zinc              | mg/kg | <0.15       | <0.15 | 0,4       | 0,57      |
| Baryum            | mg/kg | 0,96        | 0,92  | 34        | 36,1      |
| Etain             | mg/kg | <0.1        | <0.1  | <0.1      | <0.1      |
| Vanadium          | mg/kg | <0.08       | <0.08 | <0.08     | <0.08     |
| Bore              | mg/kg | <0.1        | <0.1  | <0.1      | 0,1       |
| Cobalt            | mg/kg | <0.08       | <0.08 | <0.08     | <0.08     |
| Titane            | mg/kg | <0.01       | <0.01 | <0.01     | <0.01     |
| Mercure           | mg/kg | <0.01       | <0.01 | <0.01     | <0.01     |
| Silicium          | mg/kg | 25,1        | 13,5  | 1,8       | 1,79      |
| Aluminium         | mg/kg | 4,43        | 2,71  | 0,63      | 0,62      |
| Magnésium         | mg/kg | 19,1        | 14    | 0,13      | 0,15      |
| Calcium           | mg/kg | 89,65       | 64,5  | 8668      | 9186      |

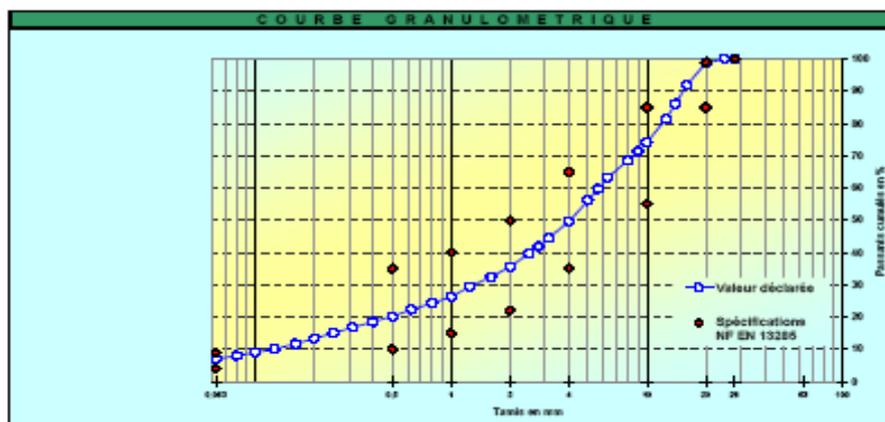
# Annexe 15 – Fiche GNT-b plot



Une société du groupe Carrières  
du Boulonnais

Tel : 03.27.66.33.11.  
Fax : 03.27.63.72.44.

| FICHE TECHNIQUE PRODUIT                       |  |
|---|--|
| Code produit                                  | Référence normative                                  |
| <b>GNBD20</b><br>(GNT type B dolomie 0,20 mm) | <b>NF EN 13285 : GNT3</b><br><b>NF P 98-129 : B2</b> |



| Essai Proctor Modifié (P 94-093) |                       |            |
|----------------------------------|-----------------------|------------|
| Densité sèche à l'OPM            | 2,25 t/m <sup>3</sup> |            |
| Teneur en eau à l'OPM            | 5,20%                 |            |
| Masse volumique réelle           | 2,69 t/m <sup>3</sup> |            |
| Compacité (> 82 %)               | 84%                   |            |
| Autres caractéristiques          |                       |            |
| <b>DURETE</b>                    | <b>LA</b>             | <b>MDE</b> |
| Moyenne 24 derniers mois         | 26,3                  | 11,7       |
| Spécifications NF EN 13285       | < 40                  | < 35       |
| Composition                      |                       |            |
| 0/5 mm dolomie                   | 65%                   |            |
| 6/20 mm dolomie                  | 35%                   |            |

Graph showing Plasticity Index (I<sub>p</sub>) on the y-axis (0.05 to 0.25) versus Water Content (w) on the x-axis (1 to 11). The data points are clustered around a value of 0.20.

Graph showing Immediate Bearing Capacity (I<sub>PI</sub>) on the y-axis (50 to 250) versus Water Content (w) on the x-axis (1 to 8). The data points show a decreasing trend from approximately 200 to 100.

Date et visa du responsable contrôle qualité  
(Carrières du Boulonnais)

08/04/2008

(Référence: FTP10-CBS-GNBD20)

| UTILISATION   |
|---|
| Assises de chaussées et Plâtes-formes d'infrastructures routières |

Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité

# Annexe 16 – analyses des percolats des plots A et B

| PLOT A            |                           |                     |              |       |                 |            |       |        |        |        |        |        |       |        |       |       |        |        |        |        |        |
|-------------------|---------------------------|---------------------|--------------|-------|-----------------|------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N° du prélèvement | date du prélèvement d'eau | volume d'eau mesuré | conductivité | pH    | potentiel redox | résidu sec | PO4   | Cl     | SO4    | OH     | CO3    | HCO3   | Al    | As     | B     | Ba    | Cd     | Co     | Cr VI  | Cr     | Cu     |
|                   |                           | m3                  | mS/cm        | //    | mV              | mg/L       | mg/l  | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l  | mg/l   | mg/l  | mg/l  | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   |
| 0                 | 12-nov.-08                | 0,00                |              |       |                 |            |       |        |        |        |        |        |       |        |       |       |        |        |        |        |        |
| 1                 | 27-nov.-08                | 0,06                | 0,542        | 8,05  | 146             | 400        | <0.13 |        | 160,00 |        |        | 135,00 | 0,028 | <0.001 | 0,042 | 0,033 | <0.001 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 2                 | 10-déc.-08                | 0,05                | 0,532        | 8,4   | 153             | 400        | 0,06  |        | 170,00 |        |        | 95,00  | 0,026 | <0.002 | 0,047 | 0,07  | <0.001 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 3                 | 19-févr.-09               | 0,65                | 11,27        | 12,65 | 110,5           | 3200       | 0,21  | 88,00  | 200,00 | 796,00 | 36,00  | 0,00   | 0,11  | <0.001 | 0,033 | 0,7   | <0.001 | <0.005 | <0.005 | 0,1    | 0,014  |
| 4                 | 14-avr.-09                | 0,65                | 18,08        | 12,95 | 178             | 5200       | 2,70  | 160,00 | 320,00 | 1302,0 | 54,00  | 0,00   | 0,23  | <0.001 | 0,050 | 0,370 | <0.001 | <0.005 | <0.005 | 0,14   | 0,042  |
| 5                 | 26-mai-09                 | 0,50                | 16,18        | 12,85 | 64,1            | 7700       | 8,80  | 130,00 | 450,00 | 907,00 | 45,00  | 0,00   | 0,82  | 0,017  | 0,13  | 0,13  | <0.001 | <0.005 | <0.005 | 0,11   | 0,050  |
| 6                 | 19-août-09                | 0,08                | 3,4          | 9,95  | 35,3            | 2200       | <0.4  | 31,30  | 200,00 | 0,00   | 611,00 | 750,00 | 0,17  | 0,009  | 0,045 | 0,17  | <0.001 | <0.005 | 0,021  | 0,092  | 0,031  |
| 7                 | 17-nov.-09                | 1,00                | 6,4          | 11,7  | 5,1             | 3900       | 1,37  | 83,00  | 1100,0 | 52,70  | 1074,0 | 0,00   | 0,1   | 0,003  | 0,14  | 0,037 | <0.001 | <0.005 | 0,009  | 0,013  | 0,018  |

| PLOT B            |                           |                     |        |         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |      |       |       |      |      |
|-------------------|---------------------------|---------------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
| N° du prélèvement | date du prélèvement d'eau | volume d'eau mesuré | Fe     | Hg      | Mn     | Mo     | Ni     | Pb     | Se     | Sb     | Sn     | Ti     | V      | Zn    | COT   | HCT   | Ca   | F     | Mg    | Na   | Si   |
|                   |                           | m3                  | mg/l   | mg/l    | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l  | mg/l  | mg/l  | mg/l | mg/l  | mg/l  | mg/l | mg/l |
| 0                 | 12-nov.-08                | 0,00                |        |         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |      |       |       |      |      |
| 1                 | 19-févr.-09               | 0,65                | 0,36   | <0.0005 | 0,009  | 0,027  | 0      | <0.005 | <0.001 | <0.001 | <0.005 | 0,001  | <0.005 | 0,039 | 14,00 |       | 86   | 0,7   | 16    |      | 2,9  |
| 2                 | 10-déc.-08                | 0,05                | 0,19   | <0.0005 | 0,001  | 0,048  | 0      | <0.005 | <0.001 | 0,003  | <0.005 | 0,001  | <0.005 | 0,017 | 13,00 |       | 55   | 0,55  | 11    |      | 2,5  |
| 3                 | 19-févr.-09               | 0,65                | 0,02   | <0.0005 | <0.001 | 0,9105 | <0.005 | 0,005  | <0.001 | <0.005 | <0.001 | <0.005 | <0.005 | 0,100 | 12,00 | <0.05 | 280  | 1,2   | 0,032 |      | 0,81 |
| 4                 | 14-avr.-09                | 0,65                | <0.005 | <0.0005 | <0.001 | 1,700  | 0      | 0,005  | 0,008  | <0.001 | <0.005 | <0.001 | <0.005 | 0,120 | 18,00 | <0.05 | 72,8 | 0,6   | 0,02  |      | 0,88 |
| 5                 | 26-mai-09                 | 0,50                | 0,02   | <0.0005 | <0.001 | 1,5    | 0      | <0.005 | 0,004  | 0,005  | <0.005 | <0.001 | <0.005 | 0,180 | 24,00 | <0.05 | 5,7  | 1,8   | 0,01  |      | 4,9  |
| 6                 | 19-août-09                | 0,08                | 0,02   | <0.0005 | <0.001 | 0,64   | 0      | <0.005 | <0.001 | <0.001 | 0,005  | <0.001 | <0.005 | 0,083 | 12,00 | <0.05 | 34,5 | 0,492 | 0,06  |      | 1,47 |
| 7                 | 17-nov.-09                | 1,00                | 0,02   | <0.0005 | <0.001 | 1,6    | 0      | <0.005 | <0.001 | 0,002  | <0.005 | <0.001 | 0,006  | 0,060 | 8,20  | 0,11  | 2,3  | 2,1   | 1,5   |      | 8,3  |

| PLOT B suite      |                           |                     |        |         |        |       |      |        |        |        |        |        |        |       |       |       |      |      |       |      |      |
|-------------------|---------------------------|---------------------|--------|---------|--------|-------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| N° du prélèvement | date du prélèvement d'eau | volume d'eau mesuré | Fe     | Hg      | Mn     | Mo    | Ni   | Pb     | Se     | Sb     | Sn     | Ti     | V      | Zn    | COT   | HCT   | Ca   | F    | Mg    | Na   | Si   |
|                   |                           | m3                  | mg/l   | mg/l    | mg/l   | mg/l  | mg/l | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l   | mg/l  | mg/l  | mg/l  | mg/l | mg/l | mg/l  | mg/l | mg/l |
| 0                 | 12-nov.-08                | 0,00                |        |         |        |       |      |        |        |        |        |        |        |       |       |       |      |      |       |      |      |
| 1                 | 19-févr.-09               | 0,65                | <0.005 | <0.0005 | <0.005 | 5,300 | 0    | 0,011  | 0,003  | <0.001 | 0,005  | <0.001 | <0.005 | 0,190 | 26,00 | <0.05 | 76   | 2,2  | 0,018 |      | 1,9  |
| 2                 | 12-mars-09                | 0,60                | 0,01   | <0.0005 | <0.001 | 1,4   | 0    | <0.005 | 0,007  | <0.001 | <0.005 | <0.001 | <0.005 | 0,120 | 14,70 | <0.05 | 260  | 1    | 0,006 |      | 0,25 |
| 3                 | 14-avr.-09                | 0,60                | 0,01   | <0.0005 | <0.001 | 1,900 | 0    | 0,006  | 0,009  | 0,001  | <0.005 | <0.001 | <0.005 | 0,860 | 21,00 | <0.05 | 3,4  | 0,5  | 0,019 |      | 0,63 |
| 4                 | 26-mai-09                 | 0,80                | 0,02   | <0.0005 | <0.001 | 0,870 | 0    | <0.005 | 0,002  | 0,002  | <0.005 | <0.001 | <0.005 | 0,220 | 18,00 | <0.05 | 80   | 1,1  | 0,013 |      | 0,62 |
| 5                 | 18-août-09                | 0,38                | 0,03   | <0.0005 | <0.001 | 1,49  | 0    | 0,006  | <0.001 | 0,005  | <0.005 | <0.001 | 0,007  | 0,300 | 23,00 | <0.05 | 43,7 | 0,64 | 0,024 |      | 7,53 |
| 6                 | 17-nov.-09                | 0,90                | 0,18   | <0.0005 | 0,002  | 0,55  | 0    | 0,012  | <0.001 | 0,002  | <0.005 | <0.001 | 0,024  | 0,650 | 12,00 | 0,41  | 640  | 1    | 0,35  |      | 5,4  |

## Annexe 17 – extrait rapport Master 2 recherche en génie civil de Maher Hodroj

### Synthèse d'un liant spécial à travers une cuisson à basse température:

Le but de cette cuisson est d'essayer de produire un ciment bétonique à basse température pour des applications spéciales de génie civil en plus ce type de ciment peut être synthétisé dans ARF ou leur four atteint une température maximale de 1100°C.

La même formulation B5-3 (79% A016 et 21% A031) a subi un autre type de cuisson. La démarche de la préparation du cru est la même mais ensuite elle subit une autre cuisson:

On commence d'abord par une cuisson à 1100°C pendant 45 min puis cette méthode est améliorée pour réduire la quantité de chaux libre dans le produit par un nouveau programme de cuisson nommé **MaHer\_1100**:

- 1-Vitesse de chauffage: 13°C/min jusqu'à 1100°C.
- 2-palier: 1 heure à 1100°C.
- 3-Vitesse de refroidissement: 20°C/min.
- 4-Température de sortie du four: 500°C.

Puis une dernière amélioration est faite sur ce programme en augmentant le palier pour qu'il dure une heure et demie. Ce programme est nommé **MaHer\_1100\_2** et le ciment résultant est référencé B5-3a.

Les résultats de la cuisson montrent la présence des phases  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$  avec de la chaux et de quartz. La phase  $C_3S$  est absente du clinker ce qui naturel car la température de formation de  $C_3S$  est supérieure à 1400°C. Ce qui explique la quantité de chaux, ce résultat est conforme à nos attentes. On présentera ci-dessous le diffractogramme de B5-3a (figure 12).

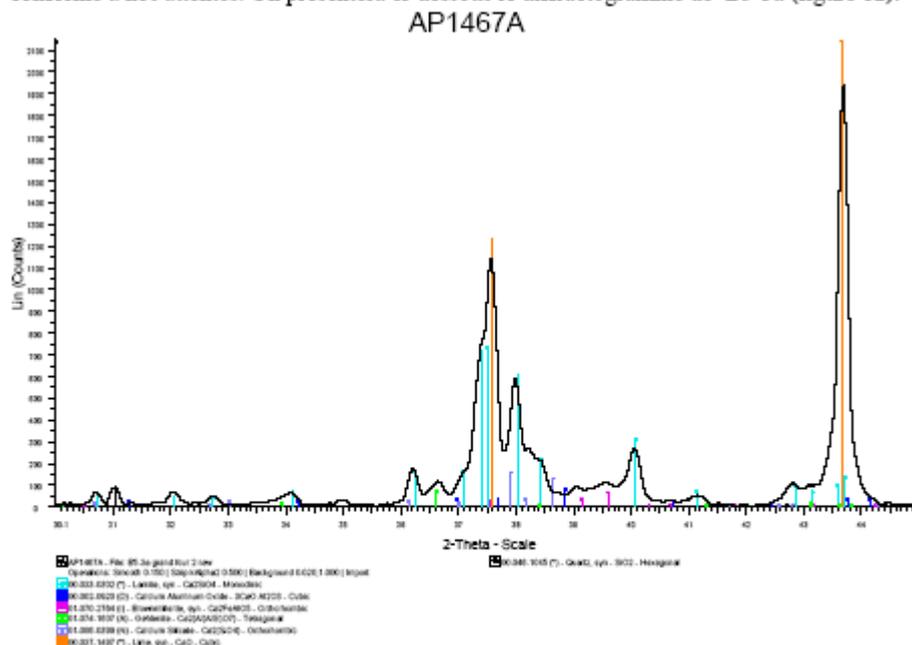


Figure 12: diffractogramme de B5-3a

A la suite de ce résultat, une plus grande quantité de B5-3a (79 g A016 + 21 g A31) a été synthétisée.