

Sédiment activé par calcination flash comme ajout minéral en substitution du ciment portland

Yeakleang Muy¹

¹LGCGM, INSA Rennes - 20 Avenue des Buttes de Coësmes CS 70839, 35708 Rennes Cedex 7, France

RESUME : En France, le volume des sédiments dragués annuel est significativement croissant ce qui est devenu une vraie problématique environnementale. Dans ce travail, on s'intéresse à valoriser les sédiments de dragage de la Rance comme un matériau minéral pour une substitution partielle au ciment portland. L'analyse minéralogique du sédiment brut a montré la présence de minéraux argileux. Afin d'activer cette fraction argileuse, la calcination au four standard et au four flash ont été adoptées. Seule la calcination flash est présentée dans cet article. Son effet sur la réactivité du sédiment est analysé. Cette dernière a été mesurée par l'essai de réactivité R3-eau liée du groupe RILEM TC-TRM. Les résultats ont montré que la calcination flash permet d'augmenter sensiblement la réactivité du sédiment. L'effet de la substitution de 30% de ciment portland par du sédiment brut et calciné sur les propriétés mécaniques du mortier a été ensuite étudié. Les résultats ont montré qu'à affaissement égal, le mortier contenant du sédiment calciné peut atteindre des résistances mécaniques semblables à celles du mortier de référence et ceci dès 28 jours. Ce résultat encourageant est ensuite analysé en se basant sur une caractérisation physico-chimique menée sur des pâtes de ciment avec et sans sédiments. Enfin, la durabilité du mortier durci est étudiée. Ainsi, le retrait, la porosité, la diffusivité des chlorures, la perméabilité au gaz ont été mesurés. Seule la résistance à la carbonatation est présentée ici.

Mots-clefs : Sédiment, calcination flash, liant, réactivité, durabilité

I. INTRODUCTION

Chaque année, environ 35 millions tonnes de sédiment sont dragués pour maintenir les activités portuaires fluviales et maritimes (CEREMA). Approximativement, 90% de sédiments dragués peuvent être retournés à nouveau à la mer s'il ne présente pas un taux de pollution supérieur à celui définie par la réglementation européenne et nationale. Par contre, les 10% restant et qui représentent à peu près 3,5 millions sont considérés comme déchet et doivent être traités ou stockés. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à ce problème afin de trouver des voies de valorisation, des voies directes (dans l'agriculture) ou indirectes (utilisation après traitement chimique ou thermique). On peut citer par exemple l'utilisation, dans la production de briques (Hamer and Karius, 2002; Lee Woen et al., 2013), dans la construction routière (Kamali-Bernard et al., 2008; Wang et al., 2016) et comme substitution partielle au ciment portland (Dang et al., 2013; Beddaa et al., 2019; Snellings et al., 2017).

Dans cette étude, nous nous intéressons à valoriser les sédiments de dragage comme un matériau minéral en substitution partielle du ciment portland dont l’empreinte carbone est relativement élevée. Ainsi, le sédiment brut et le sédiment calciné seront caractérisés, ensuite leur réactivité déterminée. Les propriétés mécaniques ainsi que la durabilité de mortier à base de ces sédiments seront étudiés.

II. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Préparation et essais de caractérisation du sédiment brut et calciné

Le sédiment étudié ici est le sédiment du piège de Lyvet sur la Rance. D’après l’analyse minéralogique du sédiment brut, une fraction argileuse est présente. Afin de l’activer, un traitement thermique par calcination flash à 700°C a été retenu. Le choix de la température est l’aboutissement d’un compromis entre un coût énergétique modéré, une décarbonatation partielle des carbonates et une déhydroxylation assez importante des minéraux argileux. En effet, il est connu qu’entre 450°C et 650°C, le kaolin se transforme en phase amorphe, du métakaolin (Gridi-Bennadji, 2007) et entre 600°C et 700°C, la déhydroxylation de l’illite a lieu (Húlan et al., 2015) (Gualtieri and Ferrari, 2006).

Une caractérisation physico-chimique est ensuite réalisée sur les deux sédiments, brut (S2-1B) et calciné par four flash (S2-1F). La distribution granulaire a été mesurée par un granulomètre laser CILAS. La masse volumique absolue a été mesurée selon la norme NF EN 1097-7, 2008, la teneur en eau et en matière organique selon la norme NF EN 12880, 2000, la teneur en chlorures libres et totaux selon Hornain, 2007. Enfin, la teneur en calcite est mesurée par calcimétrie. Quant aux caractéristiques minéralogiques, elles ont été déterminées par diffraction des rayons X complétée par des analyses thermogravimétriques et des analyses au microscope électronique à balayage. Les mesures thermogravimétriques ont été réalisées à l’aide d’un appareil « Netzsch STA-449 F5 Jupiter » sur des poudres d’environ 50mg avec une rampe de 10°C/min sous azote. Les mesures DRX ont été réalisées grâce à un appareil de type « BRUKER D8 Discover Advance, rayonnement λ Cu $K\alpha$, », sur une plage angulaire de 5° à 80°. Enfin, un MEB de marque JOEL IT 300 a été utilisé avec des échantillons métallisés à l’or pour une bonne conductivité de surface.

II.2. Pâte R3 pour l’étude de la réactivité

La pâte R3 est utilisée pour quantifier la réactivité du sédiment brut et du sédiment calciné grâce à la mesure de l’eau chimiquement liée entre le sédiment et un mélange de Ca(OH)_2 , CaCO_3 , K_2SO_4 , KOH, et d’eau déminéralisée. La formulation de la pâte est indiquée dans le [TABLEAU 1](#), la solution étant le mélange de $20 \pm 0,1\text{g}$ de K_2SO_4 et $4 \pm 0,1\text{g}$ de KOH dans 1 litre d’eau déminéralisée. Cette méthode a été approuvée par le groupe RILEM TC-TRM (ASTM C1897-20, 2020). La teneur en eau liée est définie par la perte de masse due au séchage à 350°C pendant 2h.

TABLEAU 1. Formulation de la pâte R3-eau liée selon le protocole du groupe RILEM (ASTM C1897-20, 2020)

	Sédiment	Ca(OH)_2	CaCO_3	Solution
Masse [g]	10,0	30,0	5,0	54,0

I.3. Pâtes de ciments à base de sédiment brut et calciné pour l'étude de l'hydratation

Quatre pâtes de liant ont été confectionnées avec un rapport E/L égal à 0,4. Une pâte de référence à base de ciment portland CEM I 52,5N (P0_0,4), une pâte avec 30% de sédiment brut S2-1B en substitution partielle du ciment portland (P30_S2-1B_0,4), une pâte avec 30% de sédiment calciné S2-1F (P30_S2-1F_0,4) et une dernière avec 30% de sédiment calciné et 1,2% de superplastifiant (P30_S2-1F_0,4_A=1,2%). Elles ont été soumises à une cure endogène et sont utilisées pour étudier l'hydratation après 24h et 28 jours en se basant sur des analyses ATG et des analyses DRX.

A l'échéance d'essai, la partie intérieure de la pâte est récupérée, broyée et tamisée à 500 μ m avant d'arrêter son hydratation selon la méthode recommandée par Snelling (Snellings et al., 2018).

II.4. Mortier à base de sédiment brut et calciné pour l'étude des propriétés mécaniques et la résistance à la carbonatation

Les mortiers sont fabriqués selon la norme (NF EN 196-1, 2016) avec un rapport E/L=0,5 et le rapport volumique sable :L :E=6 :2 :1. Quatre mortiers différents sont fabriqués, un mortier de référence à base de ciment portland (M0_0,5), un mortier avec 30% de S2-1B en substitution du ciment portland (M30_S2-1B_0,5), un mortier avec 30% de S2-1F (M30_S2-1F_0,5) et un mortier avec 30% de S2-1F et 1,2% de superplastifiant (M30_S2-1F_0,5_A=1,2%). Le dosage en superplastifiant a été ajusté afin d'atteindre le même affaissement que celui du mortier de référence M0_0,5 selon la méthode décrite dans (Schwartzentruber and Catherine, 2000).

Des éprouvettes 4x4x16 cm³ ont été fabriquées et ensuite conservées à 20°C et 98% HR jusqu'à l'échéance d'essai. Une partie des éprouvettes a été utilisée pour suivre l'évolution au cours du temps de la résistance à la flexion et à la compression ainsi que la porosité des mortiers de l'étude. L'autre partie a été utilisée pour l'étude la résistance à la carbonatation des différents mélanges. Le protocole de carbonatation accélérée suivi est celui développé dans le cadre du projet national PERFDUB. Dans ce protocole, les éprouvettes sont d'abord soumises à une cure de 28 jours dans l'eau, suivie par un pré-conditionnement de 14 jours dans une étuve ventilée à 45 \pm 1°C, puis 7 jours dans une enceinte à 20 \pm 2°C et HR=65 \pm 5%. La carbonatation ici est effectuée dans une enceinte à 25 \pm 2°C, HR=65 \pm 5% avec une concentration en CO₂ égale à 3 \pm 0,1%. Quatre échéances de mesure ont été réalisées 0, 7, 28 et 56 jours afin de déterminer une cinétique de carbonatation. Le 0 jour représente l'épaisseur de carbonatation initiale juste après le pré-conditionnement.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Propriétés physico-chimiques du sédiment brut et flash

Les propriétés physico-chimiques du sédiment brut et du sédiment calciné ont été mesurées et comparées à celles du ciment portland CEM I dans le [TABLEAU 2](#). Pour le sédiment, la teneur en matière organique (MO) est remarquablement élevée à l'état brut et est totalement détruite après calcination flash. Une partie des chlorures se fixe au solide après calcination (chlorures liée), une valeur d'environ 0,22% (différence entre la teneur en chlorures libres et totaux mesurés). De plus, la calcination semble augmenter le diamètre moyen des grains de sédiment comme l'indique la [FIGURE 1\(a\)](#). Ce résultat est ensuite confirmé par les analyses au MEB, [FIGURE 1\(b\)](#) pour S2-1B et [FIGURE 1\(c\)](#) pour S2-1F. L'éclatement de certains grains observés sur S2-1F peut être due à la

déhydroxylation et à la désorganisation de la structure initiale des minéraux et de certaines phases présentes (Ramaroson, 2008; Snellings et al., 2016).

TABLEAU 2. Propriétés physico-chimiques du ciment CEM I, du sédiment brut et calciné

	D50 (µm)	Eau (%)	MO (%)	Cl-. Libre (%)	Cl-. Totaux (%)	Calcite(%)
CEM I	8,90	0,00	0,00	-	0,04 à 0,05	-
S2-1B	7,80	2,08	6,16	1,24 ± 0,08	1,21 ± 0,02	20,12 ± 0,09
S2-1F	17,60	0,00	0,00	1,12 ± 0,05	1,34 ± 0,02	12,62 ± 0,75

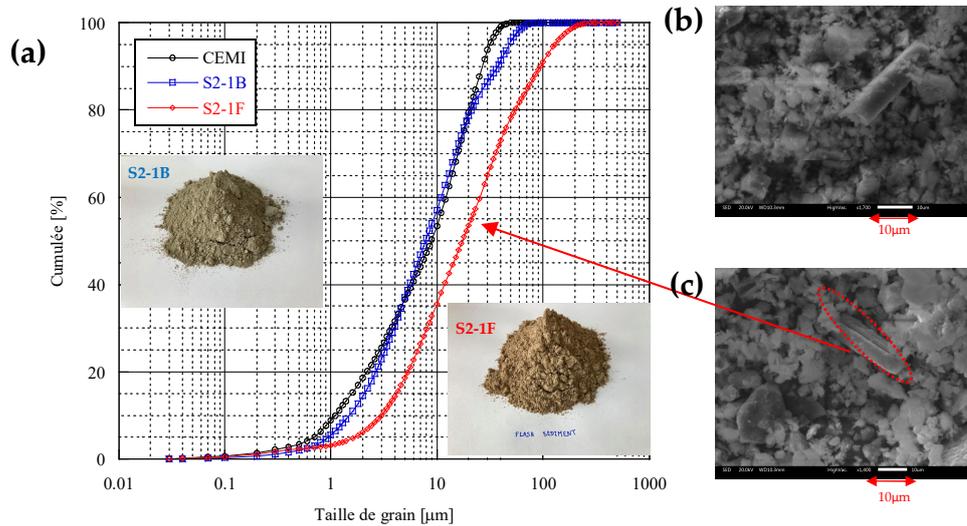


FIGURE 1. Distribution granulatoire du ciment CEM I, du sédiment brut (S2-1B) et du sédiment calciné (S2-1F) (a) accompagnée d'images MEB du sédiment brut (b) et du sédiment calciné (c)

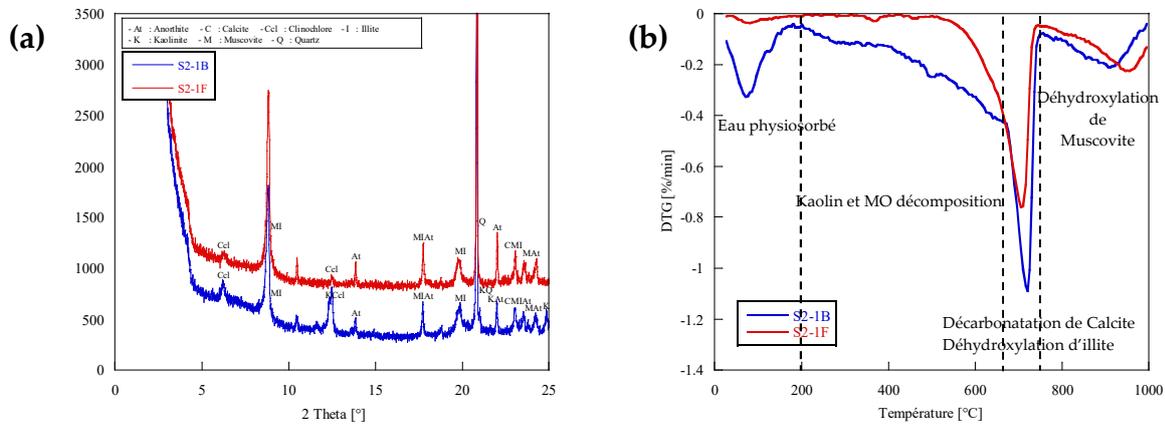


FIGURE 2. Diffractogrammes de RX (a) et courbes DTG (b) des sédiments S2-1B et S2-1F

Les résultats des mesures de DRX (FIGURE 2(a)) des sédiments S2-1B et S2-1F montrent la présence de l'anorthite, l'aragonite, la calcite, l'illite, la kaolinite, la muscovite et le quartz. La calcination a permis de transformer la kaolinite en métakaolinite. Les résultats des mesures ATG/DTG montrent : 1/ la présence de l'eau physiosorbée qui s'évapore avant 200°C, 2/ la décomposition de la MO entre 200 et 675°C et la déhydroxylation de la kaolinite en métakaolinite

entre 450°C et 650°C (Gridi-Bennadji, 2007; He et al., 1995), 3/ entre 550 et 750°C, la déhydroxylation de l'illite et la décarbonatation de la calcite. Sur la courbe DTG du sédiment S2-1F, la baisse de la teneur en calcite est évidente et a été confirmée par un test de calcimétrie : une diminution d'environ 7,5%, présentée dans le TABLEAU 2, 4/ la déhydroxylation de la muscovite entre 750 et 1000°C.

III.2. Réactivité du sédiment brut et flash

Les résultats de la teneur en eau chimiquement liée des sédiments S2-1B et S2-1F présentés dans la FIGURE 3 montrent une réactivité du sédiment calciné proche de celle des cendres volantes alors que la réactivité du sédiment brut est en revanche proche d'un matériau inerte, le quartz.

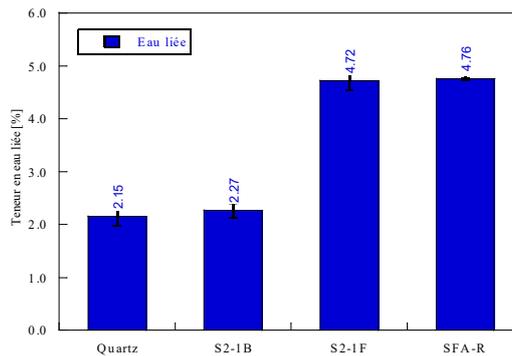


FIGURE 3. Teneur en eau liée des sédiments S2-1B et S2-1F, du quartz et des cendres volantes mesurée par le test de réactivité R3

III.3. Propriétés mécanique du mortier à base de sédiment brut et flash

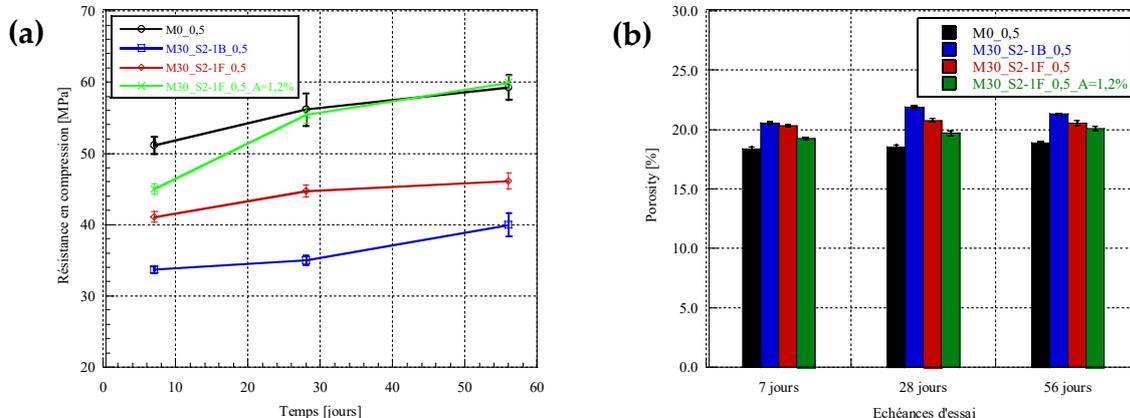


FIGURE 4. Evolution de la résistance en compression (a) et la porosité (b) des mortiers contenant 30% de sédiments en comparaison au mortier de référence M0_0,5

Le FIGURE 4 illustre les résultats de la résistance en compression des mortiers. En première lieu, il est intéressant de noter que l'incorporation de 30% de sédiment calciné dans le mortier M30_S2-1F_0,5 fournit une résistance en compression plus élevée que celle développée avec 30% de sédiment brut M30_S2-1B_0,5. A affaissement égal, la calcination flash couplée à une quantité d'adjuvant adéquate permet d'atteindre des résistances semblables à celle du mortier de référence dès 28 jours de cure. Ce résultat n'est pas uniquement l'effet de la réduction de la porosité même

si elle reste un peu plus grande que celle du mortier de référence mais probablement l'effet d'un assemblage d'hydrates différents.

III.4. Hydratation de la pâte de ciment à base de sédiment brut et flash

Au bout de 24 heures d'hydratation, les résultats confirment la formation de produits hydratés tels que la portlandite, l'ettringite et les C-S-H. A 28 jours de cure, d'autres phases sont visibles telles que le monosulfoaluminate et l'aluminate tétracalcique, voir [FIGURE 5](#) (a et b).

Les résultats thermogravimétriques à 28 jours montrent la formation d'une quantité d'hydrates plus élevée dans le cas de la pâte de référence ainsi que la pâte de sédiment calciné avec superplastifiant P0_S2-1F_0,4_A=1,2%. Ceci est en accord avec les valeurs plus élevées des résistances mécaniques obtenues précédemment. Les diffractogrammes de DRX, [FIGURE 6](#), pour les pâtes à 28 jours présentent des raies de plus fortes intensités pour certains hydrates, en particulier, l'ettringite.

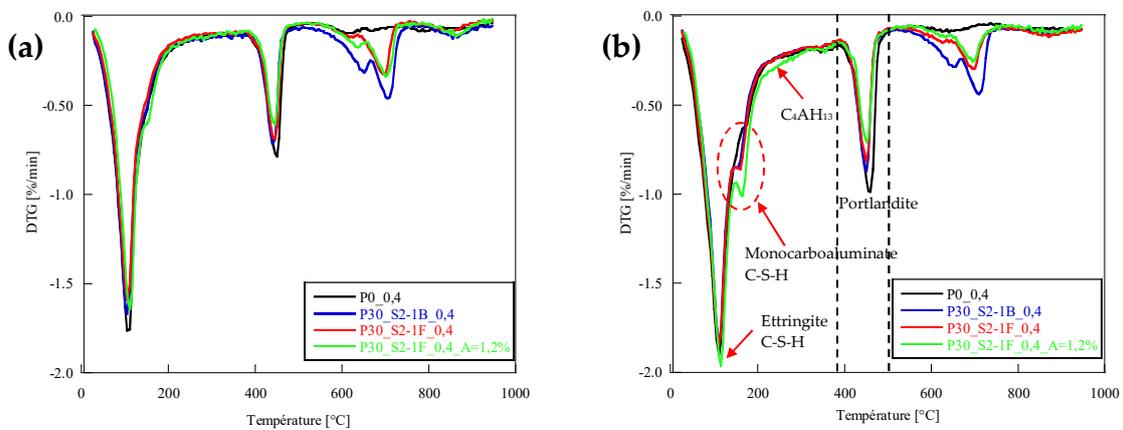


FIGURE 5. Courbes DTG des différentes pâtes de liant à 24 heures (a) et à 28 jours (b)

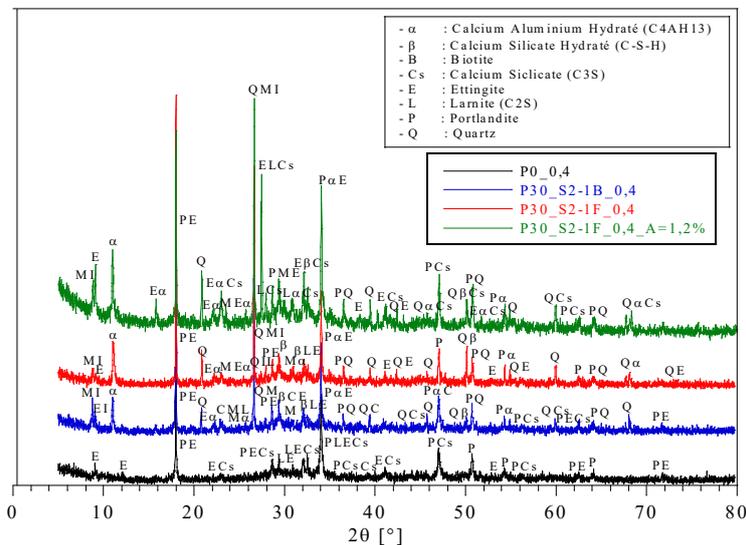


FIGURE 6. Diffractogrammes RX des différentes pâtes de ciment avec et sans sédiment (brut et calciné avec et sans superplastifiant) à 28 jours

III.5. Influence des sédiments sur la carbonatation du mortier

La **FIGURE 7** présente l'épaisseur de carbonatation (X_c) en fonction de la racine carrée du temps. Le taux de carbonatation (K) s'exprime selon la formule suivante (Tuutti, 1982):

$$X_c = K\sqrt{t} \quad (1)$$

Les résultats montrent que la cinétique de carbonatation du mortier M30_S2-1F_0,5_A=1,2% est plus grande que celle du mortier de référence M0_0,5 avec un taux de carbonatation 1,156 contre 0,890. Ceci peut être expliqué par une teneur plus faible en portlandite et ainsi une capacité moindre de production de calcite couplée à une plus grande diffusivité du CO_2 .

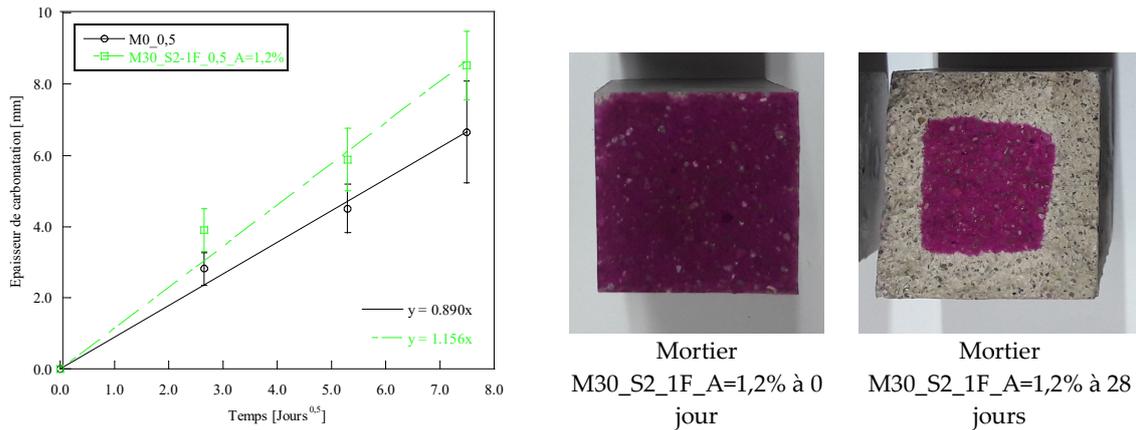


FIGURE 7. Evolution en fonction de la racine carrée du temps, de l'épaisseur carbonatée des mortiers M0_0,5 et M30_S2-1F_A=1,2% à 0, 7, 28 et 56 jours

IV. CONCLUSION

Cette étude montre que le sédiment de dragage peut être activé et utilisé comme ajout minéral de bonne réactivité en substitution partielle du ciment portland. Les principales conclusions sont :

- La fraction argileuse en cours de quantification du sédiment étudié peut être activée par calcination flash, cette réactivité a été quantifiée et semble proche d'une cendre volante.
- L'incorporation de 30% de sédiment calciné (S2-1F) en substitution partielle du ciment portland dans le mortier d'étude permet d'obtenir des meilleures résistances en compression qu'avec le sédiment brut (S2-1B). De plus, avec une quantité d'adjuvant adaptée, la résistance en compression du M30_S2-1F_A=1,2% est identique à celle du mortier de référence à base de ciment portland et ceci dès 28 jours de cure humide.
- La résistance à la carbonatation avec le sédiment brut ou calciné reste inférieure à celle du mortier de référence. Ce qui semble en accord avec le comportement d'autres éco-liants plus classiques tels que le laitier de haut fourneau et les cendres volantes.

REMERCIEMENTS: Les auteurs remercient C. Lanos, A. Phillipot pour leur aide dans l'utilisation du four flash, J-Y Brossault pour les essais de caractérisation et le FEDER pour sa participation financière à l'achat d'équipements utilisés dans ces travaux.

REFERENCES

- ASTM C1897-20, 2020. Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Beddaa, H., Ben Fraj, A., Lavergne, F., Torrenti, J.-M., 2019. Effect of potassium humate as humic substances from river sediments on the rheology, the hydration and the strength development of a cement paste. *Cement and Concrete Composites* 104, 103400.
- CEREMA, n.d. Cerema, climat et territoires de demain. Aménagement et résilience [WWW Document]. URL <https://www.cerema.fr/fr> (accessed 3.18.21).
- Dang, T.A., Kamali-Bernard, S., Prince, W.A., 2013. Design of new blended cement based on marine dredged sediment. *Construction and Building Materials* 41, 602–611.
- Gridi-Bennadji, F., 2007. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblage muscovite-kaolinite=Mullite materials with an organized microstructure from kaolinite-muscovite assemblages, Doctorat de l'université de Limoges.
- Gualtieri, A.F., Ferrari, S., 2006. Kinetics of illite dehydroxylation. *Phys Chem Minerals* 33, 490–501.
- Hamer, K., Karius, V., 2002. Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. *Waste Management* 22, 521–530.
- He, C., Osbaeck, B., Makovicky, E., 1995. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research* 25, 1691–1702.
- Hornain, H., 2007. GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons. Presses des Ponts.
- Húlan, T., Trník, A., Štubňa, I., Bačík, P., Kaljuvee, T., Vozár, L., 2015. Development of Young's modulus of illitic clay during heating up to 1100 C. *Mater Sci (Medžiagotyra)* 21, 429–34.
- Kamali-Bernard, S., Bernard, F., Abriak, N.-E., Degrugilliers, 2008. Marine dredged sediments as new materials resource for road construction. *Waste Management* 28, 919–928.
- Lee Woen, E., Ean, W., Abdul Malek, M., 2013. Potential Use of Cameron Highlands Reservoir Sediment in Compressed Bricks. *Key Engineering Materials* 594-595 (2014), 487–491.
- NF EN 196-1, 2016. Méthode d'essais des ciments_Partie1: Détermination des résistances. 35p.
- NF EN 1097-7, 2008. Essai pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats_Partie 7: Détermination de la masse volumique absolue du filler_Méthode au pycnomètre 11P.
- NF EN 12880, 2000. Caractérisation des boues : Détermination de la teneur en matière sèche et de la teneur en eau. 9p.
- Ramaroson, J., 2008. Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques. Doctorat de l'INSA Lyon.
- Schwartzentruber, A., Catherine, C., 2000. La méthode du mortier de béton équivalent (MBE)—Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvantés. *Mat. Struct.* 33, 475–482.
- Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., Dhandapani, Y., Durdzinski, P., Elsen, J., Haufe, J., Hooton, D., Patapy, C., Santhanam, M., Scrivener, K., Snoeck, D., Steger, L., Tongbo, S., Vollpracht, A., Winnefeld, F., Lothenbach, B., 2018. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. *Mater Struct* 51, 172.
- Snellings, R., Cizer, Ö., Horckmans, L., Durdziński, P.T., Dierckx, P., Nielsen, P., Van Balen, K., Vandewalle, L., 2016. Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments. *Applied Clay Science* 129, 35–39.
- Snellings, R., Horckmans, L., Van Bunderen, C., Vandewalle, L., Cizer, Ö., 2017. Flash-calcined dredging sediment blended cements: effect on cement hydration and properties. *Mater Struct* 50, 241.
- Tuutti, K., 1982. Corrosion of steel in concrete. *Cement- och betonginst.*
- Wang, D., Abriak, N.-E., Zentar, R., 2016. Dredged Marine Sediments Used as Novel Supply of Filling Materials for Road Construction. *Marine Georesources & Geotechnology* 35.