

# Valorisation des déchets de verres résiduels dans une matrice cimentaire – Etude environnementale et approche cinétique de la réaction pouzzolanique avec la Portlandite

Abdelhadi Bouchikhi<sup>1</sup>, Walid Maherzi<sup>1</sup>, Mahfoud Benzerzour<sup>1</sup>, Yannick Mamindy-Pajany<sup>1</sup>, Nor-Edine Abriak<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IMT Lille Douai, Université de Lille, France

Institut Mines Telecom, LGCgE-GCE, 941 rue Charles Bourseul, 59500 Douai, France

Email : abdelhadi.bouchikhi@imt-lille-douai.fr

**RÉSUMÉ.** Dans ce travail, les déchets de verres utilisés pour la substitution du ciment Portland CEM I 42.5R sont des verres d'emballage collectés dans la région des Hauts-de-France. Les valorisations ciblent les résidus du centre de recyclage de verre non valorisable comme les déchets de refus optiques (R-opt) et les déchets de fin de lavage (F.L). Une comparaison a été réalisée avec le calcin (P.V), constitué de 100% de verre. Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées notamment pour déterminer la granulométrie, la masse volumique absolue et la surface spécifique des matériaux. Des analyses chimiques par fluorescence X ont également été effectuées, ainsi que de la cristallographie par DRX. Les éléments chimiques disponibles ont été analysés par ICP. Les propriétés mécaniques ont été évaluées sur mortier à matrice cimentaire (Ref) et avec substitution de 30% de ciment par les trois types de poudres. Une approche sur les mécanismes réactionnels de la poudre de verre a été faite par observation de la cinétique d'inter-diffusion des éléments de la pâte et les granulats de verre. Une phase se forme sur l'interface entre le silicium amorphe de verre (Si\*) et la Portlandite CH.

**ABSTRACT.** In this work, waste glasses used for the substitution of Cement Portland CEM I 42.5R are packaging glasses collected in the Hauts-de-France region. Valorisations are targeted for residues which cannot be directly reused in the glass industry, such as optical rejects (R-opt) and end-of-wash (F.L) wastes. These two residues have been compared with the Valued Product (P.V) formed by 100% of glass. Various physic-chemical characterizations were carried out to determine the particle size distribution, the absolute density and the specific surface of the materials. Chemical X-ray fluorescence analyses were also performed, as well as X-ray diffraction crystallography. The available chemical elements were determined by ICP analyses. The mechanical properties were carried out on mortars 100% cement (Ref) and with substitutions of 30% of cement with the three types of powder. An approach on reaction mechanisms of glass powder was made by observing the inter-diffusion kinetics of the elements in the paste and in the glass aggregates. A phase is formed on the interface between the amorphous silicon of glass (Si \*) and the portlandite CH.

**MOTS-CLÉS:** valorisation des déchets de verre, étude environnementale, approche cinétique de la pouzzolanité du verre

**KEY WORDS:** recovery of waste glass, environmental study, kinetic approach of waste glass pozzolanicity

## 1. Introduction

La fabrication des Ciments Ordinaires Portland (COP) nécessite une quantité importante d'énergie avec environ 4200 kJ par tonne de clinker, sans oublier les grandes quantités de ressources naturelles utilisées dans leur fabrication, ce qui représente environ 1,7 tonne par tonne de ciment Portland produite. A cela s'ajoutent les émissions de gaz à effet de serre ( $\text{CO}_2$ ) puisque l'industrie cimentaire en produit entre 6 et 7% des émissions globales en dioxyde de carbone [SCR 2008]. La formation des composés  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$  dans le ciment sont les principaux responsables de l'émission de  $\text{CO}_2$  [1]. Plusieurs travaux montrent l'avantage écologique ainsi que mécanique de l'utilisation des déchets de verre dans la matrice cimentaire et géopolymère [IDI 2010][VAF 2017]. D'après l'ADEME [ADE 2016], les déchets de verre représentent 13% de la totalité des déchets collectés en France avec un tonnage de 5 millions de tonnes par an. Le pourcentage de verre recyclé en France est d'environ 70% (presque 3.5 millions de tonnes de verre recyclés). La France est actuellement au-dessus de l'objectif fixé par la Directive Européenne (2004/12/CE du 11 février 2004) qui impose le recyclage de 60% en masse, mais le pays a un retard de 4 à 12% par rapport à ses voisins européens comme l'Allemagne, la Suisse ou la Grande Bretagne qui recyclent entre 90% et 110% de leur déchets de verre [HAU 2017][EUR 2016]. Ce travail consiste à réaliser des études comparatives sur trois types de déchets de verre (R-opt, F.L et P.V). Des caractérisations physico-chimiques et environnementales sont réalisées sur l'ensemble des matériaux. D'autres analyses ont permis d'étudier l'influence de l'ajout de ces types de verre sur les propriétés mécaniques des mortiers cimentaires. Une cartographie a été faite dans l'objectif de comprendre le mécanisme d'interdiffusion des éléments entre les granulats de verre et la pâte cimentaire.

## 2. Méthodes et matériaux

Dans cette étude on s'est intéressé à trois types de déchets de verre, qui correspondent aux résidus extraits lors du processus de tri de ces derniers. Les trois échantillons ont été identifiés par rapport à la phase de tri dont ils résultent : refus optique (R-opt), fin de lavage (F.L) et le calcin (P.V). Les résultats de caractérisation physique des trois matériaux sont présentés dans le tableau 1. Ces derniers ont été broyés jusqu'à une finesse identique pour que les propriétés mécaniques ne soient pas affectées par la variation des compacités des mortiers mais plutôt par l'activité pozzolanique et la réactivité de chaque poudre de verre [BOU 2019]. Les résultats des compositions minéralogiques montrent que les trois échantillons de verres sont riches en Si (plus de 70%) (Tableau 1). Une lixiviation a été réalisée suivant la norme NF EN 124 57-2 (2002) pour quantifier les métaux lourds mobiles, ceci afin de classer les déchets par rapport à l'arrêté de la directive française publiée en décembre 2014 [DEC-2014]. Les résultats de lixiviations des trois déchets de verre (F.L, R-opt et P.V) en comparaisons avec les valeurs limite à respecter (VLR) prouvent que les déchets sont considérés comme inertes non dangereux, à l'exception de l'échantillon de verre R-Opt pour lequel le seuil limite de l'Antimoine (Sb) a été dépassé.

Afin d'étudier l'intérêt d'incorporer les poudres de verre dans les matrices cimentaires trois formulations de mortier ont été réalisées selon la norme NF EN 196-1. Pour chaque formulation, le ciment a été substitué par 30% de poudres de verre. Des essais mécaniques de mesures de la résistance à la compression et des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisés sur ces derniers.

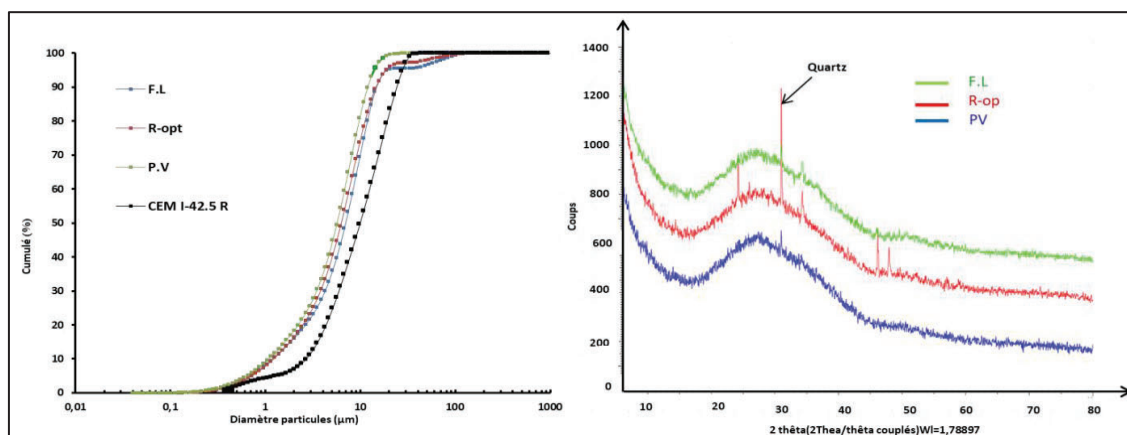


Figure 1. Analyse granulométrique des poudres de la matrice (à gauche) et cristallographie des trois poudres de verre (à droite).

Tableau 1. Composition physico-chimique des trois poudres de verre et du ciment

Echantillon	Analyse chimique élémentaire										Propriétés physiques		
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Sp (m <sup>2</sup> /g)	d (cm <sup>2</sup> /g)	d <sub>50</sub> (μm)
P.V	13,18	1,76	0,95	71,07	0,44	0,15	12,38	13,18	1,76	0,95	2.55	804.6	1.15
R-opt	12.2	1.3	3.2	70.3	0.9	0.5	11.2	-	-	-	2.53	851	6.3
F.L	13.0	1.2	1.7	70.8	0.7	0.4	11.5	-	-	-	2.54	792.6	6.7
CEM42,5 R	0.4	0.7	4.4	17.6	1.0	2.7	61.9	0.4	9.0	0.3	3.15	834.6	9.8

### 3. Résultats et discussions

Les résultats de diffraction des rayons X montrent que pour les trois types de verre la présence d'une structure amorphe. Des pics de cristallisation ont été observés sur les deux échantillons R-opt et F.L. Ces pics sont liés à la présence d'impuretés d'origines autres que le verre. Une analyse approfondie de ces pics a permis de mettre en évidence la présence de quartz ou de silice cristallisée. La présence de quartz dans R-opt et F.L va affecter leurs propriétés pouzzolaniques par rapport à PV puisque c'est le silicium amorphe (Si\*) disponible qui sera la base de la réaction pouzzolanique avec le CH, or ce silicium amorphe se retrouve en quantité différente suivant le type de poudres de verre. Afin de quantifier la phase cristallisée dans les échantillons de poudre de verre, un étalonnage en DRX a été réalisé par la préparation de 10 échantillons variant entre 100% amorphe jusqu'à 100% cristallisé (quartz). Les dosages des échantillons sont tracés en fonction du pic principal de quartz. L'intégrale de l'aire du pic est réalisée suivant la méthode des trapèzes [MET]. La Figure 2 montre que la concentration de silicium cristallisé dans R-opt et dans F.L est respectivement de l'ordre de 6% et 4% par rapport à Si\*. En revanche, le PV ne contient pas de phases cristallisées.

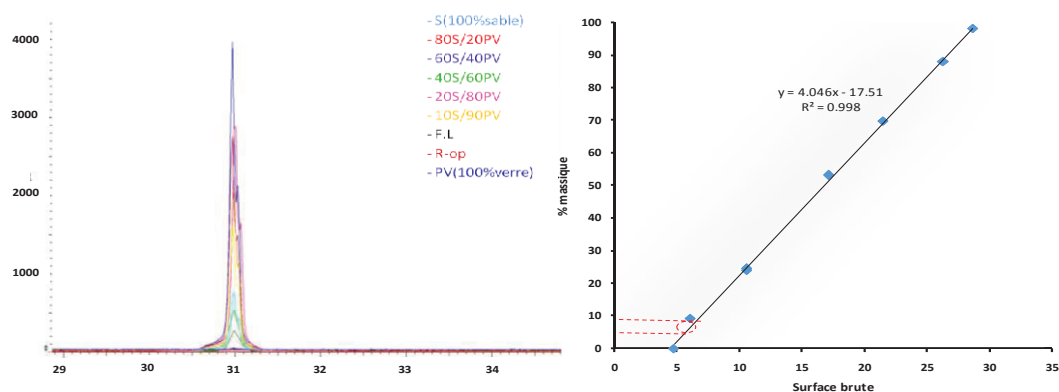


Figure 2. Détermination de la quantité de phases cristallisées dans R-opt et F.L

La figure 3 montre l'évolution des résistances mécaniques des quatre formulations (témoin et 3 à base de verres recyclés). Les résultats montrent que la substitution de 30% de ciment par du verre provoque une chute des résistances à court terme par rapport au témoin. Cette différence est progressivement rattrapée dans le temps, avec une différence entre les trois types de verre. Ceci est expliqué par le taux de Silice amorphe dans chaque type de verre. En effet, le Si\* apporté par les verres réagit avec la portlandite (CH) de la pâte cimentaire, ce qui favorise la solidification de la matrice par une précipitation de C-S\*-H sur l'interface des granulats de verre. La figure 4 montre le développement d'étringite sur les particules de verre amorphe. La cartographie des éléments de la Figure 5 montre que la réaction de précipitation de C-S\*-H ne se produit qu'à l'interface entre les granulats de verre et la pâte cimentaire par un mécanisme d'inter-diffusion entre Si\* et CH. La cinétique de la formation de C-S\*-H sera donc liée à la surface spécifique des granulats, à la disponibilité du verre amorphe ainsi qu'à la présence de CH en contact avec les granulats de verre. Cette approche reste compatible avec l'approche de mécanisme de réactivité donné dans la littérature [IDI-2011].

### 4. Conclusion

Ces résultats montrent le potentiel de valorisation des différents déchets de verre. Les performances mécaniques des mortiers à base de différents verres dépendent principalement de la fraction amorphe qui les constitue. La substitution de 30% de ciment par du verre, permet à terme d'avoir des performances mécaniques acceptables et très proches des performances du mortier témoin.

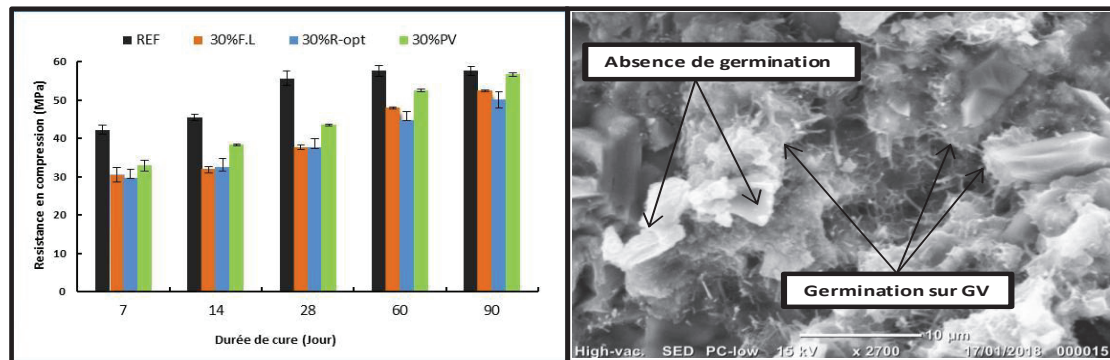


Figure 3. Résistance en compression entre 7 et 90 jours. Figure 4. Observation de granulats de verre à 90 jours

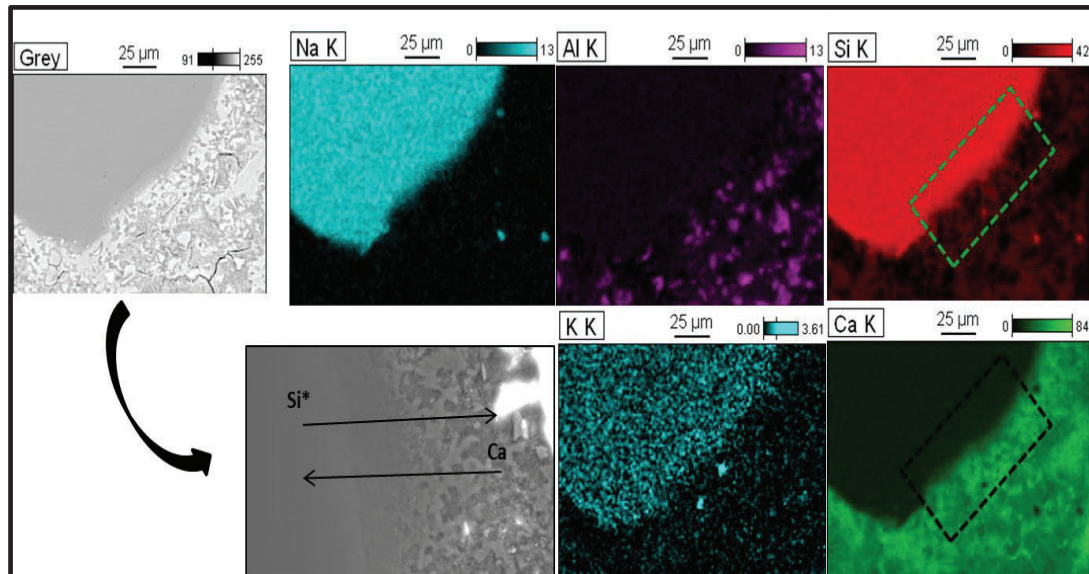


Figure 5. Cartographie des éléments à l'interface granulats de verre-pâte de ciment après 90 Jours de cure

#### Bibliographie:

- [HOO 2012] : Hoonweg, Daniel, and Perinaz Bhada-Tata. 2012. World Bank Urban Development Series Knowledge Papers *A Global Review of Solid Waste Management*. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388>.
- [SCR-2008] : Scrivener, Karen L., and R. James Kirkpatrick. 2008. "Innovation in Use and Research on Cementitious Material." *Cement and Concrete Research* 38(2): 128–36.
- [IDI-2010]: Idir, Rachida, Martin Cyr, and Arezki Tagnit-Hamou. 2010. "Use of Fine Glass as ASR Inhibitor in Glass Aggregate Mortars." *Construction and Building Materials* 24(7): 1309–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030>
- [(VAF-2017] : Vafaei, Mostafa, and Ali Allahverdi. 2017. "High Strength Geopolymer Binder Based on Waste-Glass Powder." *Advanced Powder Technology* 28(1): 215–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2016.09.034>.
- [ADE-2016] Ademe, and Camille Robert. 2016. "Le Recyclage Du Verre d'emballage Progresse et Innove." [www.verre-avenir.com](http://www.verre-avenir.com).
- [HAU-2017] : Hauts-de-France. 2017. "Waste Glass-Hauts-de-France." <http://dechets.picardie.fr/spip.php-rubrique62>: Official page.
- [EUR-2016] : The European glass container Industry. 2016. "Facts & Product Details." <http://feve.org/about-glass/facts-product-details/>: <http://feve.org/about-glass/facts-product-details/>.
- [BOU-2019): Bouchikhi, Abdelhadi et al. 2019. "Study of the Impact of Waste Glasses Types on Pozzolanic Activity of Cementitious Matrix." *Construction and Building Materials* 197: 626–40. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818328721>.
- [MET] : "Méthode de Trapez-Agrégation Interne UFR MATHÉMATIQUES."
- [DEC-2014] : DEC-2014 "Ministerial Decree 12 Decembre 2014." *official page of the French government*: 21032 Texte 11.
- [IDI-2011] : Idir, Rachida, Martin Cyr, and Arezki Tagnit-Hamou. 2010. "Use of Fine Glass as ASR Inhibitor in Glass Aggregate Mortars." *Construction and Building Materials* 24(7): 1309–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030>.