

POTENTIEL DE VALORISATION DES CENDRES DE LIGNITE DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES : INFLUENCE SUR LA MICROSTRUCTURE ET LA RESISTANCE EN COMPRESSION

Andriamiharivola J.T.¹, Ravoninjatovo A.O.², Andrianaivo L.¹, Ali-Nordine Leklou³,
Ranaivomanana Harifidy³

¹: Université Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique Antananarivo (ESPA), Laboratoire Exergie & Géomécanique, Antananarivo 101 Madagascar

²: Centre National de Recherches Industrielle et Technologique (CNRIT), Laboratoire Exergie & Géomécanique, Antananarivo 101 Madagascar

³: Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, 44600 Saint-Nazaire, France

andriamiharivolajessica@gmail.com; achillegc@yahoo.fr; aandrianaivoo@gmail.com; ali-nordine.leklou@univ-nantes.fr; harifidy.ranaivomanana@univ-nantes.fr

Résumé

Les cendres de lignite obtenus par distillation à voie sèche à 600-700°C sont habituellement valorisées en tant que matériaux de combustion sous forme de briquettes. Dans la présente étude, une nouvelle voie de valorisation en tant qu'addition minérale dans les matériaux à matrice cimentaire est explorée. Pour ce faire, deux formulations respectives de pâte de ciment (notées P) et de mortier (notées M) à base de ciment CEMI uniquement d'une part (formulations de référence notées P0 et M0) et contenant un taux de substitution massique du ciment à hauteur de 10% d'autre part (notées P10 et M10). Pour toutes les formulations testées, un même rapport massique eau/liant de 0,5 est mis en œuvre tandis que le rapport massique sable/ciment des mortiers est de 3, ces valeurs correspondent à celles d'un mortier normalisé. En termes d'hydratation et de structuration, les deux formulations se comportent différemment, la présence de cendres constitue une source d'ions carbonates qui conduit à la formation de phases carbonatées telles que la calcite, le monocarboaluminate ou encore le hémicarboaluminate mises en évidence par la technique de la diffraction aux rayons X. Même si les performances mécaniques de la formulation M10 sont plus faibles que celles du M0, on reste tout de même sur des gammes de résistance tout à fait correctes à 28 jours, avoisinant 30 MPa. Il s'agit d'un résultat très prometteur qu'il faudra confirmer ultérieurement par la mesure d'indicateurs de durabilité et d'impact environnemental ainsi que par l'étude de l'influence du taux de substitution en cendres plus élevés.

Mots clés : cendres de lignite, valorisation, ciment, distillation à voie sèche, substitution partielle, hydratation, structuration

Abstract

Lignite ashes obtained by dry distillation at 600-700°C are usually used as combustion materials in the form of briquettes. In the present study, a new valorization as a mineral addition in cementitious matrix materials is explored. To do this, two respective formulations of cement paste (noted P) and mortar (noted M) based on CEMI cement only on the one hand (formulations of reference denoted P0 and M0) and containing a cement mass substitution rate of 10% on the other hand (denoted M10 and P10). For all the formulations tested, the same water/binder mass ratio of 0.5 is used while the sand/cement mass ratio of the mortars is 3, these values corresponding to those

of a standardized mortar. In terms of hydration and structuring, the two formulations behave differently, the presence of ashes constitutes a source of carbonate ions which leads to the formation of carbonate phases such as calcite, monocarboaluminate or even hemicarboaluminate highlighted by the X-ray diffraction technique. Even if the mechanical performances of the M10 formulation are for sure lower than those of M0, we still have completely correct resistance ranges at 28 days, around 30 MPa. However, the presence of these phases makes it possible to stabilize the ettringite which influences the mechanical resistance and explaining the obtained mechanical performances. This is a very promising result which will need to be confirmed later by measuring sustainability indicators and environmental impact as well as by studying the influence of the higher ash substitution rate.

Keywords: Lignite ashes, valorization, cement, dry distillation, partial substitute, hydratation, structuring

1. INTRODUCTION

Le secteur du génie civil (Bâtiment et travaux publics) connaît une croissance spectaculaire depuis quelques années à Madagascar en raison des différents chantiers entrepris par le gouvernement malgache en termes d'infrastructures. La réalisation de ces chantiers nécessite l'utilisation d'une quantité importante de matériaux de construction dont le ciment. En 2008, plus de 864.600 tonnes de ciment ont été importés et consommés [1]. Or, il se trouve qu'à Madagascar, la production locale en ciment n'arrive pas à satisfaire les besoins locaux qui pourtant restent marginaux comparés à ceux d'autres pays plus développés : 40kg de ciment par an et par habitant d'après les statistiques. Malgré tout, le coût du ciment reste excessivement cher et pèse énormément dans le budget de chantier des entreprises de construction.

Le secteur cimentier est fortement émetteur de CO₂, ce qui représente une préoccupation majeure par rapport à la problématique du changement climatique [2] dont les répercussions se font déjà ressentir à Madagascar. Pour y faire face, l'utilisation de liants bas carbone incorporant des taux élevés en additions minérales est de plus en plus répandue. Dans le contexte malgache en particulier, des études exploratoires ont déjà été menées afin d'évaluer le potentiel d'utilisation de ressources locales telles que les cendres de balles de riz comme addition minérale pour non seulement réduire les émissions en CO₂ mais pouvant également contribuer à l'amélioration des propriétés de durabilité.[3]

Dans le cadre du présent travail, des investigations ont été menées en vue d'étudier le potentiel d'utilisation des cendres de lignite issues de la technologie de distillation à voie sèche [4] comme substitut partiel du ciment, ces dernières ayant été employées jusqu'ici comme matériau de combustion. Pour ce faire, des échantillons de pâte de ciment et de mortier ont été confectionnés avec un taux de substitution massique du ciment CEMI par des cendres de lignite à hauteur de 10%. Le suivi des phases formées au cours de l'hydratation a été réalisé sur la pâte de ciment par diffractométrie des rayons X tandis que le suivi de la résistance en compression simple a été mené sur mortier. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux d'échantillons de référence, formulés uniquement avec du ciment CEMI.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Sites d'étude

Ces expériences ont été réalisées au laboratoire GeM- Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique-UMR 6183 site de Saint-Nazaire.

2.2. Matériaux d'étude

2.2.1. Les cendres de lignites

Les cendres de lignite ont été obtenues par distillation à voie sèche [4]. Le réacteur fonctionne selon le processus suivant :

- On charge le combustible (charbon de bois) dans le foyer du fourneau, on allume le feu.
- On introduit le lignite grossièrement broyé puis on le ferme hermétiquement (avec de la pâte d'argile pour éviter l'inflammabilité du lignite une fois la température montée). A l'aide de la colonne de distillation, on installe le thermomètre ;
- On pose ensuite l'ensemble dans le fourneau ;
- On accélère le processus de distillation à voie sèche par soufflage contrôlé à l'aide d'un ventilateur par l'intermédiaire du cône de ventilation ;

- On récupère le distillat via le petit tuyau en acier inoxydable.

Ce système permet de choisir la vitesse de montée en température, le niveau et la durée du palier de la température finale.

En moyenne, la distillation dure 1h56 et 436g de cendre de lignite est obtenue à partir de 1000g de lignite.

Les cendres de lignite obtenues sont ensuite broyées à 80 μm avant d'être introduites dans la formulation de nos échantillons de pâte de ciment et de mortier afin d'augmenter leur finesse et leur réactivité.

2.2.2. Le ciment

Le clinker utilisé est le ciment CEM I 52,5 N SR5 PM-CP2 HTS produit par Lafarge.

2.2.3. Le sable

Le sable utilisé dans notre étude est un sable calcaire 0/2 obtenu après tamisage du sable 0/4 des carrières du Boulonnais (France).

2.3. Préparation de la pâte de ciment

Les matières premières utilisées pour la diffraction aux rayons X sont les pâtes de ciment P0 (sans cendres de lignite) qui sont tirés de la publication d'Ali AHMAD et al.[5] et P10 (avec un taux de substitution massique de 10% par des cendres de lignite) (Cf *Tableau 1*) dont la préparation suit la norme EN-196-1.

Tableau 1 Formulation des pâtes de ciment

Echantillons	Ciment CEMI	Cendres de lignite (CL)	Eau
P0	450g \pm 2g	-	225g \pm 1g
P10	405g \pm 2g	45g \pm 2g	225g \pm 1g

Après le malaxage, on obtient des pâtes de ciment qui sont ensuite mises dans des tubes fermés et conservées dans une salle maintenue à une température de 20°C \pm 2°C et à une humidité relative supérieure ou égale à 50%.

2.4. Préparation du mortier

Pour les essais de résistance à la compression, les échantillons étudiés sont les éprouvettes de mortier M0 précédemment caractérisés dans les récents travaux de Ali AHMAD et al. [5] et M10 (Cf *Figure 5*) (mortier avec taux de substitution massique de 10% par les cendres de lignite) (Cf *Tableau 2*) dont la préparation suit la norme EN-196-1.

Tableau 2 Formulation des mortiers

Echantillons	Ciment CEMI	Cendres de lignite (CL)	Sable normalisé	Eau
M0	450g \pm 2g	-	1350g \pm 5g	225g \pm 1g
M10	405g \pm 2g	45g \pm 2g	1350g \pm 5g	225g \pm 1g

Pour la confection du mortier sous forme d'éprouvettes 4x4x16 (Cf figure 1), un malaxeur normalisé d'un volume de 7L (Cf figure 2), d'un banc expérimental pour les essais de compression (Cf figure 3) et d'une table à choc (Cf figure 4) sont utilisés.

Après le malaxage, les moules 4x4x16 ont été recouvert de film plastique étanche pendant 24h pour éviter l'évaporation d'eau qui modifierait le rapport massique eau/liant. Après le démoulage, les échantillons (Cf figure 5) ont été conservés en cure sous eau dans une salle maintenue à une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et à une humidité relative supérieure à 90% pour favoriser le développement des réactions d'hydratation.



Figure 1 Epreuves 4x4x16



Figure 2 Malaxeur normalisé d'un volume de 7L utilisé pour la confection du mortier et de la pâte de ciment



Figure 3 Banc expérimental pour les essais de flexion et de compression sur les prismes 4x4x16



Figure 4 Table à chocs

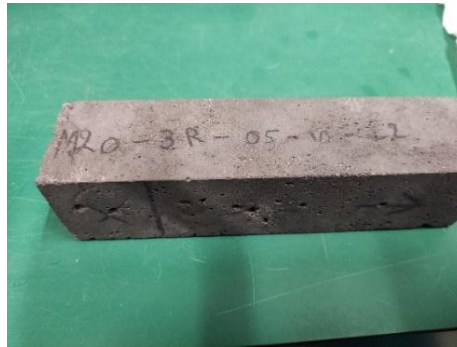


Figure 5 Mortier à l'état durcie avec un taux de substitution à hauteur 10% par les cendres de lignite (M10)

2.5. Caractérisation de la microstructure par diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique permettant d'identifier les phases cristallines d'un minéral telles que la portlandite, l'ettringite, la calcite...dans le cas d'une pâte de ciment. Elle ne permet pas cependant de déterminer les phases amorphes ou semi-cristallins (cas des C-S-H).

Pour ce faire, on utilise un diffractomètre, constitué d'un tube de rayon X (fixe) et d'un système d'échantillon-Détecteur (mobile) positionné sur une unité géométrique (Cf figure 6).

Les échantillons à analyser sont sous forme de poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon. Ces rayons X lorsqu'ils frappent un morceau de matière sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Les rayons diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, i.e. placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors les interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Donc pour certains angles de déviation du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffractogramme qui constitue l'empreinte caractéristique de la structure cristalline de la substance analysée. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayons X. C'est la ligne de fond du signal.



Figure 6 Goniomètre de diffraction des rayons X 3 cercles

Les analyses sont menées sur les échantillons de pâte de ciment à différentes échéances : 3, 7, 28 et 90 jours pour P10. Ils sont préalablement broyés à $80\mu\text{m}$ tout en prenant soin de stopper l'hydratation en mélangeant la poudre obtenue avec de l'acétone qu'on fera évaporer ensuite en plaçant le mélange poudre-acétone en étuve.

2.6. Résistance à la compression simple

Les mesures sont réalisées à différentes échéances qui est de 7 et 28 jours selon la procédure décrite sur la figure 7, conformément à la norme EN-196-1.

La machine d'essais à la compression utilisée (Cf. Figure 3) permet d'appliquer des charges allant jusqu'à 150kN (ou plus si les essais l'exigent) avec une vitesse de mise en charge de $2400\text{N/s} \pm 200\text{ N/s}$.



Figure 7 Insertion du mortier dans la machine à compression

3. RÉSULTATS

Dans cette partie, nous exposons les différents résultats de la diffraction aux rayons X effectuée sur les pâtes P0 et P10, et les résultats des essais de résistance en compression simple des mortiers M0 et M10.

3.1. Résultats de la diffraction aux rayons X

La figure 8 représente le diffractogramme de P10 à 3,7, 28 et 90 jours.

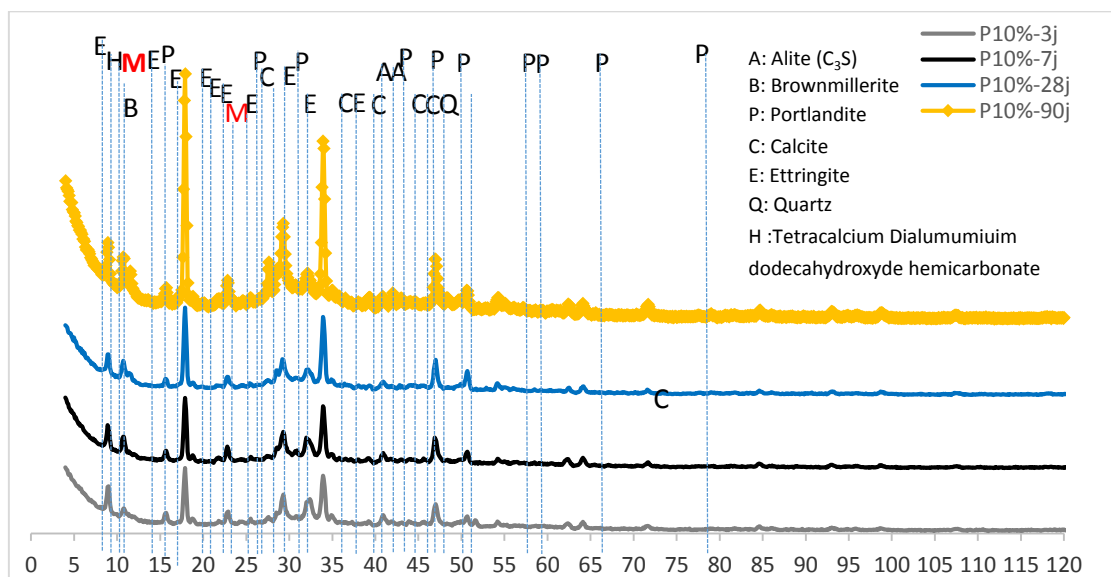


Figure 8 Le diffractogramme de P10 à 3,7,28 et 90 jours

La figure 9 représente le diffractogramme de P0 à 7, 28, 56, 90, 180 et 360 jours.

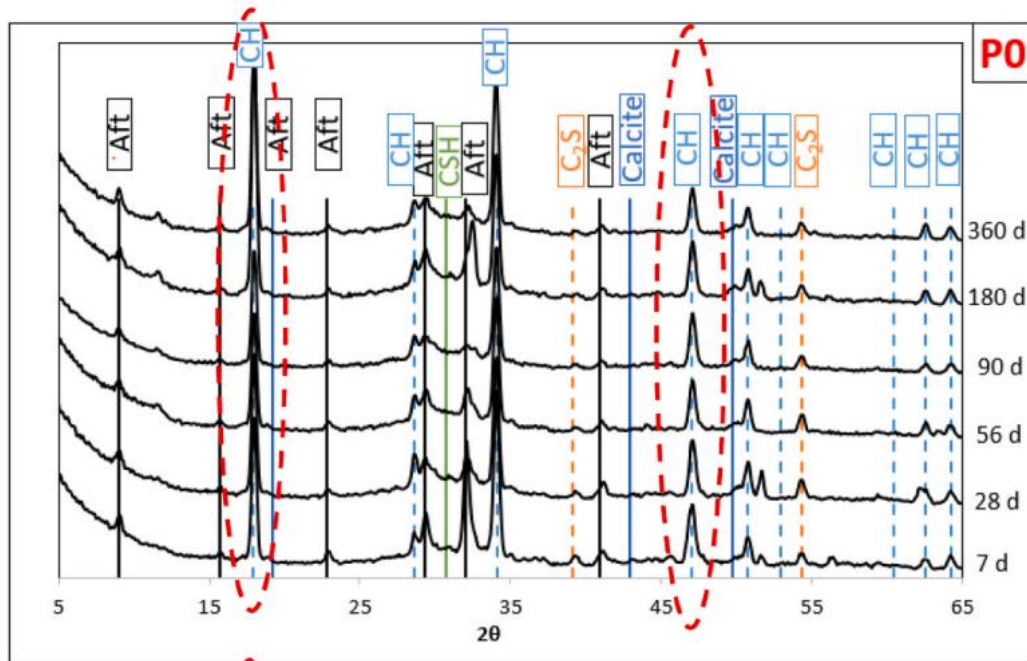


Figure 9: Le diffractogramme de P0

Source : Ali AHMAD et al., 2024 [5]

3.2. Résultats des essais de compression

La figure 10 montre l'évolution de la résistance à compression de M0 [5] et M10 à 7 et 28 jours.

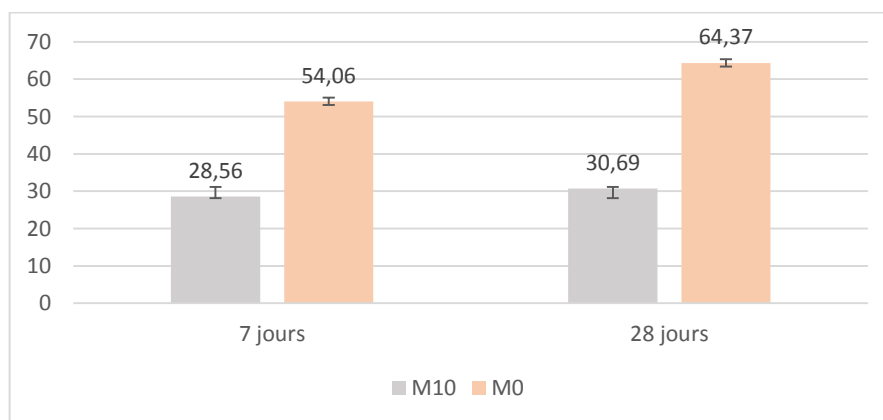


Figure 10 Evolution de la résistance à compression à 7 et 28 jours

4. DISCUSSIONS

Dans un ciment Portland Ordinaire, les oxydes majeurs : CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₄ (respectivement notés C, S, A, F en notation cimentière) se combinent sous les formes minéralogiques suivants : C₂S, C₃S, C₃A et C₄AF. L'hydratation des silicates de calcium C₂S et C₃S produit à la formation de la portlandite Ca(OH)₂ qui tamponne le pH alcalin de la solution interstitielle ainsi que des silicates de calcium hydratés ou CSH qui contribuent principalement au développement des performances mécaniques de la matrice cimentaire. L'hydratation des aluminates, en présence de

gypse (régulateur de prise) conduit à la formation d'ettringite. La portlandite et l'ettringite sont des phases bien cristallisées et sont bien identifiées sur les diffractogrammes de la pâte P0 publiés récemment par Ali Ahmad et al.[5]. En revanche, les CSH sont difficilement identifiables car souvent mal cristallisées.

Dans le cas de la formulation P10, on observe l'apparition de nouvelles phases carbonatées en raison de l'apport en ions carbonates par les cendres de lignite. Ces phases sont respectivement la calcite (CaCO_3), le monocarboaluminate et l'hémicarboaluminate. Ces trois phases déjà observées à 7j mais il semblerait, d'après les diffractogrammes de la formulation P10 que les intensités des pics associés n'évoluent pas entre 7 et 28 jours. On note également la présence de la portlandite et de l'ettringite, la stabilité de l'ettringite étant assurée d'après la littérature par la présence du monocarboaluminate et de l'hémicarboaluminate.

En termes de résistance en compression, le mortier M0 présente des performances mécaniques beaucoup plus élevées que la formulation M10. Ce résultat n'est pas surprenant car en substituant partiellement le ciment par les cendres de lignite, on forme certainement moins de CSH, ces derniers contribuant au développement des résistances mécaniques de la matrice cimentaire comme expliqué précédemment. L'influence des phases néoformées que sont la calcite, le monocarboaluminate et l'hémicarboaluminate sur la résistance en compression reste toutefois à préciser, les résultats à disposition ne permettant pas d'avoir un avis tranché sur la question. Il faudrait pour ce faire, suivre les évolutions de porosité et de distribution de taille des pores. Malgré tout, les résultats obtenus sont prometteurs quant au potentiel d'utilisation des cendres de lignite comme addition minérale dans un ciment portland ordinaire puisqu'on atteint tout de même des valeurs de résistance proches de 30 MPa.

5. CONCLUSION

En guise de conclusion, notre étude a montré l'influence de l'incorporation des cendres de lignite issues de la distillation à voie sèche à hauteur de 10% dans la formulation des matériaux à matrice cimentaire (pâte de ciment et mortier). En effet, la substitution du ciment par ces cendres, qui sont responsable de l'apport en ions carbonates, a conduit à l'apparition de nouvelles phases carbonatées comme la calcite (CaCO_3), le monocarboaluminate et l'hémicarboaluminate. D'après la littérature, ces deux dernières phases assurent la stabilité de l'ettringite à long terme. L'incorporation de ces cendres de lignite à hauteur de 10% a une influence sur la résistance à la compression du mortier. Les valeurs de cette résistance sont acceptables, cette formulation peut être utilisée pour des constructions nécessitant des mortiers de résistance à la compression de 30MPa. Notre étude a donc démontré que les cendres de lignite ont un potentiel pour substituer le clinker dans la formulation des matériaux à matrice cimentaire. Une investigation plus poussée est donc nécessaire comme les conséquences de l'augmentation du pourcentage du taux de substitution de ces cendres, la distribution de taille des pores par la mesure de porosité, ...

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] INSTAT, Institut National de la Statistique de Madagascar, 2009, Doc Instat-6083-.
- [2] <https://www.linfordurable.fr/environnement/pollution-les-industries-du-ciment-et-du-beton-sattaquent-leurs-emissions-de-co2> consulté en Avril 2024
- [3] Razafitrimo V., Valorisation des matériaux naturels dans les ciments composés à base de Métakaolin (MK) et de cendres de balles de riz ou rice husk ash (RHA) dans un contexte de développement durable, Travaux pour l'obtention de l'Habilitation à diriger les recherches, Université d'Antananarivo, 2022

- [4] J.T. Andriamiharivola, S.C. Razafimandimby, A.O. Ravoninjatovo, L. Andrianaivo , Lignite treatment, characterization and valorization of the obtained oil, Antananarivo : International Journal Of Advance Research And Innovative Ideas In Education ,2023, Volume-9, Issue-6, 22351
- [5] Mohamad Ali Ahmad, Harifidy Ranaivomanana, Stéphanie Bonnet, Paul buttin, Valérie L'Hostis, Contribution to a better understanding of long-term hydration, structuration and mechanical properties of slag based cementitious materials : Experimental and modeling approaches, Elsevier, Construction and Building Materials, 2024