

N° d'ordre : 40639

ECOLE DES MINES DE DOUAI



UNIVERSITE LILLE 1



## THESE

présentée en vue  
d'obtenir le grade de

## DOCTEUR

en

Spécialité : Géosciences

par

**Nathalie GINEYS**

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT  
PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET L'UNIVERSITE LILLE 1**

Titre de la thèse :

Influence de la teneur en éléments métalliques sur les propriétés techniques et  
environnementales du ciment Portland

Soutenue le 10 novembre 2011 devant le jury d'examen :

<b>Président</b>	<i>Eric Wirquin, Professeur, Université d'Artois, Béthune</i>
<b>Rapporteur</b>	<i>Wislaw Kurdowski, Professeur, ICMB, Cracovie</i>
<b>Rapporteur</b>	<i>Alexander Pisch, Senior Researcher, LCR Lafarge, Lyon</i>
<b>Examineur</b>	Georges Aouad, Enseignant-chercheur, ENSM de Douai
<b>Examineur</b>	François Sorrentino, Senior Scientist, MPR SARL, Meyzieu
<b>Directeur de thèse</b>	Denis Damidot, Professeur, ENSM de Douai

Laboratoire(s) d'accueil : Département Génie Civil & Environnemental de l'Ecole des Mines de  
Douai

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)



# Remerciements

---

En plus d'être une expérience professionnelle incroyable, la thèse a été, avant tout, pour moi une magnifique aventure humaine. Je profite donc de ce mémoire pour remercier tous ceux et toutes celles que j'ai côtoyés au cours de ces trois années et qui m'ont apporté leur aide et leurs encouragements.

Cette thèse a été réalisée au Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai.

Je tiens, en premier lieu, à remercier le Professeur Denis Damidot, directeur du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai et directeur de la thèse pour son implication dans ces travaux et la qualité de ces conseils scientifiques.

Je remercie vivement Messieurs Wislaw Kurdowski, Professeur à l'ICMB de Cracovie et Alexander Pisch, Senior Manager au LCR Lafarge, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Eric Wirquin, Professeur à l'Université d'Artois, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis profondément reconnaissante envers Monsieur François Sorrentino, Senior Scientist MRP SARL, pour sa disponibilité, ses précieux conseils tout au long de ces trois années et, sans qui, la qualité de cette thèse n'aurait pas été la même.

L'une des plus grandes peurs d'un étudiant qui débute en thèse, est de savoir comment il va être guidé au cours de cette aventure. Pour ma part, je n'aurai jamais imaginé, avant de commencer cette thèse, avoir la chance de recevoir un encadrement d'une telle qualité. Je ne suis, donc, pas sûre que ces quelques mots suffisent à exprimer ma gratitude à Georges Aouad, Enseignant-Chercheur à l'Ecole des Mines de Douai pour ses conseils, son aide et sa disponibilité au quotidien. J'ai rarement eu l'occasion de rencontrer une personne aussi passionnée et investit dans son travail. Au-delà de cette rencontre professionnelle, je retiendrai surtout les innombrables discussions que j'ai pu avoir avec un nouvel ami. Merci pour tout !!

Je tiens aussi à remercier le personnel du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, qui m'a accueilli si chaleureusement dans le Nord et qui a rendu cette expérience si particulière.

Un grand merci à Carole Delchambre et Jacqueline Woitrain, les secrétaires de « chocs » du GCE, pour leur aide et leur soutien en particulier dans les moments difficiles. Vous avez été pour moi de véritables « mamans de substitution ».

Je remercie également les techniciens, Damien Betrancourt, Johanna Caboche, Christophe Cappelaere, Michael D'Helft, Dominique Dubois, Guillaume Potier, pour leur gentillesse, leur aide et la patience dont ils ont fait preuve avec moi. J'ai une pensée particulière pour Guillaume et Michael, j'espère qu'ils trouveront vite un nouveau bouc émissaire !! Par contre, je ne suis pas sûre que ce dernier soit déjà allé au Cap d'Agde.

Je n'oublie pas non plus mes compagnons de galère (thésards et post-doc) avec qui j'ai traversé cette aventure : Nadine, Julien, Thran, Samira (je n'aurai même pas goûté à ton coucous !), Stéphane, Mohammad, Idriss, Mohammed, Eminence (et ses bons petits plats...), Adolphe (merci grand chef !), Hung, Alexandra, Zengfeng, Raouf. Merci à Dongxing, mon partenaire de bureau pour sa bonne humeur (et sa ceinture Krocodile qui m'a fait beaucoup rire !!). Merci aux Youkies (Caroline, Nassim, aux Thomasss (1 et 2), Erwan) pour votre bonne humeur et nos parties du midi. Dire qu'on n'est même pas arrivé à gagner un seul centime !! Je vous souhaite à tous bonne continuation.

Je pense également à mes amis, que j'ai un peu délaissés avec la distance, mais qui ont toujours répondu présents : Sophie (Courage, c'est bientôt ton tour !!), Fabien, Magalie et surtout Doudie (binôme forever).

Je ne peux clore ces remerciements sans penser à ma famille qui a été un soutien de tous les instants. Je pense à mon frère qui, lui aussi, a décidé de se lancer dans l'aventure de la thèse. Je lui souhaite de réussir comme il le mérite. Je pense à mes parents qui m'ont toujours poussé dans mes réalisations. J'adresse ces derniers mots à ma mère qui devrait sérieusement envisager une reconversion dans la voyance puisque qu'elle a été la première à savoir, trois ans avant tout le monde, que je finirai par trouver un boulot en Belgique...

# Liste des figures

## Chapitre 1

<u>Figure 1</u> : Transformations chimiques au cours du processus de fabrication du ciment [Humblodt et al., 1986].....	10
<u>Figure 2</u> : Polymorphismes du $C_3S$ .....	11
<u>Figure 3</u> : Schémas des structures du $C_3S$ A) Rhomboédrique, B) Monoclinique III [Jeffery, 1952].....	13
<u>Figure 4</u> : Polymorphismes du $C_2S$ .....	13
<u>Figure 5</u> : Paramètres à maîtriser pour obtenir un ciment de qualité au laboratoire.....	17
<u>Figure 6</u> : Structure de l'ettringite [Struble, 1986] où A= Al, C= Ca, H= OH et W= $H_2O$ .....	21
<u>Figure 7</u> : Structure schématique d'une phase de type AFm [Ahmed et al., 1967 ; Ahmed et al., 1968]..	22
<u>Figure 8</u> : Structure de la portlandite [Nonat, 2008].....	22
<u>Figure 9</u> : Représentation de la structure cristalline du C-S-H [Nonat, 2008].....	23
<u>Figure 10</u> : Cinétiques d'hydratation dans un ciment Portland, A) Anhydres, B) Hydrates [Léa, 1988]..	24
<u>Figure 11</u> : Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par calorimétrie isotherme [Boivin, 1999].....	25
<u>Figure 12</u> : Mécanismes de rétention au sein d'un solide [Manceau et al., 2002].....	27
<u>Figure 13</u> : Répartition de quelques éléments trace dans les différentes phases du clinker [Hornain, 1971].....	46
<u>Figure 14</u> : Evolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de l'élément trace ajouté [Léa, 1988].....	54

## Chapitre 2

<u>Figure 1</u> : Les étapes clés pour la bonne préparation d'un cru.....	68
<u>Figure 2</u> : A) Four utilisé au laboratoire, B) Creuset en alumine après cuisson.....	69
<u>Figure 3</u> : Paramètres à optimiser pour une bonne cuisson.....	70
<u>Figure 4</u> : Paramètres à optimiser pour un broyage optimal.....	73
<u>Figure 5</u> : Optimisation du taux de gypse.....	75
<u>Figure 6</u> : Bilan des étapes de préparation et de cuisson du cru.....	78
<u>Figure 7</u> : Observation en MO du clinker témoin (traité à $HNO_3$ ).....	79
<u>Figure 8</u> : Cartographie EDS des concentrations en Ca, Si, Fe et Al pour le clinker témoin.....	80
<u>Figure 9</u> : Diffractogramme du clinker témoin. (A= $C_3S$ , B= $C_2S$ , C= $C_3A$ , D= $C_4AF$ , $E_{int} = TiO_2$ ).....	81
<u>Figure 10</u> : Récapitulatif de la méthode de broyage.....	82
<u>Figure 11</u> : Distribution granululaire du clinker témoin.....	83

<i>Figure 12</i> : Chaleur d'hydratation mesurée par calorimétrie pour le mélange clinker témoin + 3.3% SO <sub>3</sub> .....	83
<i>Figure 13</i> : Distribution granulairé du gypse avant et après broyage.....	84

### **Chapitre 3**

#### **Partie II :**

<i>Figure 1</i> : XRD patterns of clinkers doped with Cu. (A = C <sub>3</sub> S, B = C <sub>2</sub> S β, B* = C <sub>2</sub> S γ, C = C <sub>3</sub> A, D = C <sub>4</sub> AF and Y= CaO).....	106
- A) Assays on Reference clinker composition (R = standard, 0.35%CuR = clinker doped with 0.35%Cu)	
- B) Assays on T1 clinker composition (T1 = standard, 0.35%CuT1 = clinker doped with 0.35%Cu)	
- C) Assays on T2 clinker composition (T2 = standard, 0.35%CuT2 = clinker doped with 0.35%Cu)	
- D) Assays on T3 clinker composition (T3 = standard, 0.35%CuT3 = clinker doped with 0.35%Cu)	

<i>Figure 2</i> : XRD patterns of clinkers doped with Zn. (A = C <sub>3</sub> S, B = C <sub>2</sub> S β, B* = C <sub>2</sub> S γ, C = C <sub>3</sub> A, D = C <sub>4</sub> AF and Z= Ca <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>15</sub> ).....	107
- A) Assays on Reference clinker composition (R = standard, 0.7%ZnR = clinker doped with 0.7%Zn)	
- B) Assays on T1 clinker composition (T1 = standard, 0.7%ZnT1 = clinker doped with 0.7%Zn)	
- C) Assays on T2 clinker composition (T2 = standard, 0.7%ZnT2 = clinker doped with 0.7%Zn)	
- D) Assays on T3 clinker composition (T3 = standard, 0.7%ZnT3 = clinker doped with 0.7%Zn)	

<i>Figure 3</i> : XRD patterns of clinkers doped with Zn. (A = C <sub>3</sub> S, B = C <sub>2</sub> S β, B* = C <sub>2</sub> S γ, C = C <sub>3</sub> A, D = C <sub>4</sub> AF and X= Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ).....	108
- A) Assays on Reference clinker composition (R = standard, 1%SnR = clinker doped with 1%Sn)	
- B) Assays on T1 clinker composition (T1 = standard, 1%SnT1 = clinker doped with 1%Sn)	
- C) Assays on T2 clinker composition (T2 = standard, 1%SnT2 = clinker doped with 1%Sn)	
- D) Assays on T3 clinker composition (T3 = standard, 1%SnT3 = clinker doped with 1%Sn)	

#### **Partie III :**

##### **Cas du Zinc :**

<i>Figure 1</i> : Diffractogrammes d'une pâte de ciment dopée avec 3% de Zn lors de la clinkérisation après 1 et 2 jours d'hydratation (A= C <sub>3</sub> S, B= C <sub>2</sub> S, D= C <sub>4</sub> AF, E= C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub> , G= CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O, M= C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub> , P= Ca(OH) <sub>2</sub> , Z= Ca <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>15</sub> ).....	125
--	-----

<u>Figure 2</u> : Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'une pâte de ciment dopée avec 3% de Zn au cours du processus de clinkérisation après 1 jour (A) et 2 jours (B) d'hydratation.....	126
<u>Figure 3</u> : Diffractogrammes d'une pâte de ciment issue d'un clinker dopé avec 3% de Zn et contenant respectivement 0, 2 et 3.3% de SO <sub>3</sub> après 24 heures d'hydratation (A= C <sub>3</sub> S, B= C <sub>2</sub> S, C= C <sub>4</sub> AF, G= CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O, P= Ca(OH) <sub>2</sub> , Z= Ca <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>15</sub> ).....	127
<u>Figure 4</u> : Chaleur d'hydratation mesurée par calorimétrie isotherme pour les ciments dopés avec 3% Zn et contenant respectivement 0 et 3.3 % de SO <sub>3</sub> .....	129
<u>Figure 5</u> : Résistances mécaniques à la compression obtenues pour le ciment dopé avec 3% Zn et contenant 3.3% SO <sub>3</sub> à 2, 7 et 28 jours d'hydratation.....	130
<u>Figure 6</u> : Diffractogramme obtenu après la synthèse de Ca <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (A= Ca <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>15</sub> ; B= ZnO; C= CaO).....	132
<u>Figure 7</u> : Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de Ca <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>15</sub> contenant respectivement 0 et 3.3% de SO <sub>3</sub> par calorimétrie.....	132
<u>Figure 8</u> : Chaleur dégagée lors de l'hydratation de mélanges C <sub>3</sub> A/gypse [Pourchet <i>et al.</i> , 2009].....	133

### **Cas du Cuivre :**

<u>Figure 1</u> : Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de ciment dopée respectivement avec 0,35% de Cu lors de la clinkérisation et du gâchage par calorimétrie.....	137
<u>Figure 2</u> : Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de ciment dopée respectivement avec 0,5% de Cu lors de la clinkérisation et du gâchage par calorimétrie.....	138
<u>Figure 3</u> : Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'une pâte de ciment dopée avec 0.35% Cu au cours du procédé de clinkérisation après 2 jours d'hydratation.....	139

### **Cas de l'Étain :**

<u>Figure 1</u> : Chaleur d'hydratation mesurée par calorimétrie pour les ciments dopé avec 1 et 1.5% de Sn.....	141
<u>Figure 2</u> : Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'une pâte de ciment dopée respectivement avec 1 (A) et 1.5% Sn (B) au cours du processus de clinkérisation.....	142
<u>Figure 3</u> : Résistances à la compression obtenues pour le ciment dopé respectivement avec 1 et 1.5% Sn à 2, 7 et 28 jours d'hydratation.....	143
<u>Figure 4</u> : Diffractogramme obtenu après la synthèse de Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (A= Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ; B= CaSnO <sub>3</sub> ; C= CaO).....	144
<u>Figure 5</u> : Chaleur d'hydratation de Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> mesurée par calorimétrie.....	145
<u>Figure 6</u> : Diffractogrammes de Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> obtenus à t= 0 et après 24 heures d'hydratation (A= Ca <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ; B= CaSnO <sub>3</sub> ; C= CaO, D= CaSn(OH) <sub>6</sub> ; P= Ca(OH) <sub>2</sub> ).....	146

<b><u>Figure 7</u></b> : Résistances à la compression mesurées sur des micro-éprouvettes de $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ à 2, 7 et 28 jours d'hydratation.....	147
<b><u>Figure 8</u></b> : Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de ciment dopée avec 2% Sn lors du gâchage par calorimétrie.....	148
<b><u>Figure 9</u></b> : Diffractogrammes du ciment témoin dopé lors du gâchage par $\text{CaSnO}_4$ obtenus respectivement après 5 minutes et 24 heures d'hydratation A= $\text{C}_3\text{S}$ ; B= $\text{C}_2\text{S}$ , E= $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ , G= $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ; P= $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; S= $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ).....	148

#### **Partie IV :**

<b><u>Figure 1</u></b> : Diffractogrammes des clinkers dopés respectivement 0.35%Cu + 0.7%Zn (figure A) et 0.5%Cu + 0.7%Zn (figure B) (A= $\text{C}_3\text{S}$ , B= $\text{C}_2\text{S}$ , C= $\text{C}_3\text{A}$ , D= $\text{C}_4\text{AF}$ , Y= $\text{CaO}$ ).....	154
<b><u>Figure 2</u></b> : Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'un clinker dopé simultanément avec 0.5%Cu + 0.7%Zn au cours du processus de clinkérisation.....	155
<b><u>Figure 3</u></b> : Chaleur dégagée pour une pâte de ciment issue d'un clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn par calorimétrie.....	156
<b><u>Figure 4</u></b> : Diffractogrammes des pâtes de ciment issues d'un clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn après 2 (A), 7(B) et 28 (C) jours d'hydratation (A= $\text{C}_3\text{S}$ , B= $\text{C}_2\text{S}$ , C= $\text{C}_3\text{A}$ , D= $\text{C}_4\text{AF}$ , E= $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ , G= $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ , M= $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ , P= $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).....	157
<b><u>Figure 5</u></b> : A) Micrographies de la pâte de ciment à 2 jours, B) Micrographie (gauche) et image élémentaire (droite) de la pâte de ciment à 7 jours (dopage 0.5%Cu + 0.7%Zn).....	159
<b><u>Figure 6</u></b> : Chaleur dégagée pour différentes pâtes de ciment dopées simultanément avec Cu et Zn par calorimétrie (effet de la teneur en Zn).....	160
<b><u>Figure 7</u></b> : Chaleur dégagée pour différentes pâtes de ciment dopées simultanément avec Cu et Zn par calorimétrie (effet de la teneur en Cu).....	161
<b><u>Figure 8</u></b> : Chaleur dégagée pour une pâte de ciment dopée simultanément avec 0.5%Cu + 0.7%Zn par calorimétrie (essai mené sur deux cuissons différentes).....	163

# Liste des tableaux

## Chapitre 1

<u>Tableau 1</u> : Composition chimique moyenne d'un cru de ciment industriel [Taylor, 1992].....	7
<u>Tableau 2</u> : Composition moyenne d'un clinker [Gosh 1983; Taylor 1992; Regourd et al. 1974].....	11
<u>Tableau 3</u> : Evolution des raies caractéristiques des différents polymorphes de C <sub>3</sub> S observées en DRX ( $\lambda_{C_0}=1.78\text{\AA}$ ).....	12
<u>Tableau 4</u> : Propriétés des phases anhydres du ciment lors de l'hydratation [Mehat, 1986].....	24
<u>Tableau 5</u> : Effets de quelques éléments trace sur les propriétés du ciment (ajoutés au gâchage).....	32
<u>Tableau 6</u> : Teneurs moyennes en éléments trace dans les matières premières et combustibles [Achterbosch, 2005].....	45
<u>Tableau 7</u> : Exemples de quelques limites de solutions solides exprimées en pourcentage massique dans les clinkers industriels.....	51
<u>Tableau 8</u> : Exemples de quelques limites de solutions solides exprimées en pourcentage massique dans les phases pures.....	52
<u>Tableau 9</u> : Effets de quelques éléments trace sur la taille des cristaux [Bhatty, 2006].....	55
<u>Tableau 10</u> : Effets de quelques éléments trace sur les propriétés du ciment (ajoutés dans le cru).....	57

## Chapitre 2

<u>Tableau 1</u> : Produits utilisés lors de la préparation du cru.....	67
<u>Tableau 2</u> : Composition élémentaire (% massique) des phases du clinker témoin mesurée par EDS.....	79
<u>Tableau 3</u> : Résistances mécaniques à la compression obtenues sur un mortier selon la norme NF-EN-196-13 pour le ciment témoin après 7, 14 et 28 jours de maturation.....	84
<u>Tableau 4</u> : Résistances mécaniques à la compression obtenues selon la méthode des micro-éprouvettes sur pâte pure pour le ciment témoin et un CEM I industriel après 2, 7 et 28 jours de maturation.....	85

## Chapitre 3

### Partie II :

<u>Table 1</u> : Mineral composition (% w/w) of the different compositions of clinker tested (R= reference clinker, T1, T2 and T3 = new clinker compositions) determined according to Bogue formula and Rietveld analysis.....	101
<u>Table 2</u> : Average mineral composition (% w/w) for a clinker of Portland cement.....	101
<u>Table 3</u> : Mineral composition (% w/w) of the phases of the reference clinker (R) measured by EDS.....	102

<u>Table 4</u> : Chemical composition (wt.%) of the clinkers doped with Cu, Zn or Sn measured by X-Ray fluorescence for each Portland cement clinker composition (R, T1, T2, T3).....	103
<u>Table 5</u> : Average chemical composition (wt.%) of the phases of clinker doped with trace elements as measured by EDS.....	109
<u>Table 6A</u> : Total amount (wt.%) in Cu of the clinkers doped with 0.35% Cu measured by EDS and its respective coefficient of relative distribution and partition coefficient (average on the different compositions).....	110
<u>Table 6B</u> : Total amount (wt.%) in Zn of the clinkers doped with 0.7% Zn measured by EDS and its respective coefficient of relative distribution and partition coefficient (average on the different compositions).....	110
<u>Table 6C</u> : Total amount (wt.%) in Sn of the clinkers doped with 1% Sn measured by EDS and its respective coefficient of relative distribution and partition coefficient (average on the different compositions).....	110
<u>Table 7</u> : Ionic Radius (Å).....	111

### **Partie III :**

#### **Cas du Zinc**

<u>Tableau 1</u> : Compositions des hydrates mesurées par EDS (pâte de ciment dopée avec 3% Zn lors de la clinkérisation après 2 jours d'hydratation).....	127
<u>Tableau 2</u> : Composition en oxydes nécessaire à la préparation de 100 grammes de cru en vue d'obtenir $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ .....	131

#### **Cas du Cuivre**

<u>Tableau 1</u> : Compositions des hydrates mesurées par EDS (Essais sur des pâtes de ciment dopées respectivement avec 0,35 et 0.5% de Cu lors du procédé de clinkérisation).....	139
---	-----

#### **Cas de l'Étain**

<u>Tableau 1</u> : Compositions des hydrates mesurées par EDS (Essais sur des pâtes de ciment dopées respectivement avec 1 et 1.5% de Sn lors du procédé de clinkérisation).....	143
<u>Tableau 2</u> : Composition en oxydes nécessaire à la préparation de 100 grammes de cru en vue d'obtenir $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ .....	144

### **Partie IV :**

<u>Tableau 1</u> : Compositions moyennes en Cu et Zn mesurées par EDS des phases anhydres du clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn.....	155
<u>Tableau 2</u> : Compositions des hydrates mesurées par EDS après 7 jours d'hydratation pour une pâte de ciment dopée avec 0.5%Cu + 0.7%Zn.....	159

# Table des matières

<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>V</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>	<b>3</b>
<b>1. Le procédé cimentier.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 La préparation des matières premières.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 La synthèse.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 Les minéraux.....</b>	<b>11</b>
1.3.1 L'alite.....	11
1.3.2 La bélite.....	13
1.3.3 La phase interstitielle.....	14
<b>1.4 Le clinker.....</b>	<b>15</b>
1.4.1 Le broyage.....	15
1.4.2 Le gypsage.....	16
<b>2. Transposition du procédé industriel vers le laboratoire.....</b>	<b>17</b>
<b>3. Hydratation du ciment Portland.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1 Réactivité et équations bilans.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Caractéristiques des produits d'hydratation.....</b>	<b>20</b>
3.2.1 Phase AFt : ettringite.....	21
3.2.2 Phase AFm : le monosulfoaluminate de calcium.....	21
3.2.3 L'hydroxyde de calcium (portlandite).....	22
3.2.4 Les silicates de calcium hydratés (C-S-H).....	22
<b>3.3 Cinétiques d'hydratation.....</b>	<b>23</b>
<b>4. Stabilisation des déchets.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Mécanismes de rétention.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Potentiel de rétention du ciment Portland.....</b>	<b>28</b>
4.2.1 Immobilisation dans le C-S-H.....	29
4.2.2 Immobilisation dans l'ettringite.....	29
4.2.3 Immobilisation dans le monosulfoaluminate de calcium.....	29
4.2.4 Conséquences sur la stabilité des hydrates.....	30

<b>4.3 Stabilisation/solidification par liant hydraulique des déchets</b>	
<b>métalliques.....</b>	<b>30</b>
4.3.1 Exemples concrets d’application.....	30
4.3.2 Limites du procédé de stabilisation/solidification.....	31
<b>5. Valorisation des déchets dans les fours cimentiers.....</b>	<b>43</b>
<b>5.1 Origines des éléments trace dans le ciment.....</b>	<b>44</b>
<b>5.2 Intégration des éléments trace dans le réseau cristallin.....</b>	<b>46</b>
5.2.1 L’alite.....	47
5.2.2 La bélite.....	49
5.2.3 La phase interstitielle.....	49
5.2.4 Limites de solutions solides.....	50
<b>5.3 Effets des éléments trace incorporés au cours du procédé cimentier.</b>	<b>53</b>
5.3.1 Sur la formation du clinker.....	53
5.3.2 Sur la minéralogie du clinker.....	55
5.3.3 Sur les propriétés du ciment.....	56
<b>6. Conclusions et perspectives en vue du travail de thèse.....</b>	<b>59</b>
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....</b>	<b>65</b>
<b>1. Matériels et méthodologie.....</b>	<b>67</b>
<b>2. Application : synthèse du ciment témoin.....</b>	<b>77</b>
<b>3. Conclusions.....</b>	<b>85</b>
<b>Chapitre 3 : Résultats.....</b>	<b>87</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>Partie I : Incorporation of trace elements in Portland cement clinker : threshold limits</b>	
<b>for Cu, Ni, Sn or Zn.....</b>	<b>91</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>91</b>
<b>2. Literature review.....</b>	<b>92</b>
<b>3. Materials and methods.....</b>	<b>93</b>
<b>4. Results and discussion.....</b>	<b>93</b>
<b>5. Conclusions.....</b>	<b>97</b>
<b>References.....</b>	<b>98</b>

<b>Partie II : Effect of the clinker composition on the threshold limits for Cu, Sn or Zn.....</b>	<b>99</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>100</b>
<b>2. Materials and methods.....</b>	<b>101</b>
<b>3. Results and discussion.....</b>	<b>103</b>
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>112</b>
<b>References.....</b>	<b>113</b>
<b>Partie III : Etude comparative de deux méthodes d'immobilisation des éléments trace dans le ciment.....</b>	<b>115</b>
<b>A) Cas du Zinc.....</b>	<b>115</b>
<b>- Managing trace elements in Portland cement –Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in cement.....</b>	<b>117</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>117</b>
<b>2. Materials and methods.....</b>	<b>118</b>
<b>3. Results and discussion.....</b>	<b>119</b>
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>123</b>
<b>- Complément à l'étude du zinc.....</b>	<b>125</b>
<b>1. Rappels.....</b>	<b>125</b>
<b>2. Réactivité d'un ciment dopé avec 3% Zn.....</b>	<b>125</b>
2.1 Etude de la microstructure.....	125
2.2 Etude des résistances mécaniques à la compression.....	129
<b>3. Etude de <math>\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}</math>.....</b>	<b>130</b>
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>134</b>
<b>B) Cas du Cuivre.....</b>	<b>137</b>
<b>1. Rappels.....</b>	<b>137</b>
<b>2. Etude comparative de l'immobilisation de Cu lors du procédé cimentier et lors du gâchage.....</b>	<b>137</b>
<b>3. Etude de la microstructure.....</b>	<b>139</b>
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>140</b>
<b>C) Cas de l'Etain.....</b>	<b>141</b>
<b>1. Rappels.....</b>	<b>141</b>
<b>2. Compléments sur le dopage lors de la clinkérisation.....</b>	<b>141</b>

3. Caractérisation de $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ .....	144
4. Etude comparative de l'immobilisation de Sn lors du procédé cimentier et lors du gâchage.....	147
5. Conclusions.....	149
Bilan de la partie III.....	151
Partie IV : Etude d'un système complexe : le mélange binaire Cu/Zn.....	153
1. Effet de l'incorporation simultanée de Cu et Zn sur la stabilité des phases du clinker.....	153
2. Localisation du Cu et de Zn au sein des phases du clinker.....	155
3. Etude de la réactivité.....	156
3.1 Etude du mélange 0.5%Cu + 0.7%Zn.....	156
3.2 Evolution de la réactivité avec la concentration en Cu et en Zn.....	160
3.3 Limites du système.....	162
4. Conclusions.....	163
Conclusions générales.....	165
Perspectives.....	169
Bibliographie.....	171

---

# Introduction générale

---

Depuis la fin du 20<sup>e</sup> siècle, notre société a pris conscience que la protection de l'environnement et le développement durable sont nécessaires à notre épanouissement futur. Ce qui, au départ, n'était qu'une simple préoccupation, est devenue aujourd'hui une priorité notamment auprès de nos instances dirigeantes. Ainsi depuis quelques années l'Union Européenne a mis en place tout un ensemble de directives visant à réduire l'impact de l'activité humaine sur notre environnement. Ces directives européennes ont contraint les pouvoirs publics, les collectivités ainsi que les industriels à réagir notamment en s'impliquant dans la recherche.

L'un des points les plus problématiques concerne la gestion et le traitement des déchets. En effet, en France en 2008, 868 millions de tonnes de déchets ont été produites tous secteurs confondus [ADEME, 2009]. Le traitement de ces déchets constitue donc des enjeux économiques et environnementaux très importants que se soit pour les pouvoirs publics, les collectivités ou les industriels. En effet, les coûts liés à la gestion des déchets ne cessent de croître. Ainsi, en 2006, la dépense nationale a atteint près de 12 milliards d'euros soit une augmentation de l'ordre de 6% par rapport à 2005. Le même constat a été fait par les collectivités locales et les entreprises. Du point de vue environnemental, le traitement des déchets doit permettre la préservation des matières premières et la réduction de l'impact environnemental. La politique nationale mise en place suite à la réforme du Grenelle de l'environnement (2009) vise notamment à favoriser la valorisation des déchets afin de diminuer d'ici à 2012 de près de 15% les quantités de déchets incinérées ou stockées.

Outre le problème de la gestion des déchets, la réduction des gaz à effet de serre est, elle aussi, un enjeu planétaire notamment depuis la conférence de Kyoto (2007). Les industriels ont donc été contraints de tenir compte de cette problématique. Parmi, les industriels les plus concernés, on compte les cimentiers. En effet, près de 6% des émissions de dioxyde de carbone incombent à ce secteur. La fabrication du ciment nécessite que les matières premières soient cuites à très haute température (environ 1450°C) afin que le processus physico-chimique (clinkerisation) ait lieu. Sous l'action de la chaleur, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) se transforme en chaux ( $\text{CaO}$ ) ce qui génère la libération de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). On estime que cette réaction de décarbonatation engendre près de 60% des émissions

totales de CO<sub>2</sub> émises lors de la fabrication du ciment. Afin de réduire ces émissions de CO<sub>2</sub>, les cimentiers ont pris différentes mesures :

- La réduction de l'énergie nécessaire à la fabrication du ciment. En effet, la production de ciments traditionnels consomme énormément d'énergie. La solution a consisté à mettre au point d'autres types de ciments produits à plus basse température.
- La réduction de la quantité de CO<sub>2</sub> émise lors de la décarbonatation. La première méthode consiste à remplacer une partie des matières premières par des constituants déjà décarbonatés. L'autre possibilité est de substituer une partie du clinker par des ajouts ce qui permet de réduire les quantités à cuire.
- La réduction de la quantité de CO<sub>2</sub> issu des combustibles. Pour cela une partie des combustibles fossiles est remplacée par des déchets. Ce procédé est aujourd'hui couramment utilisé par l'industrie cimentière. En effet, 30% de l'énergie calorifique consommée lors de la fabrication du ciment provient de la combustion des déchets, ce qui équivaut à économiser 500 000 TEP (tonnes équivalent pétrole) par an. Les déchets valorisés sont issus des sous-produits de l'industrie automobile, chimique ou encore alimentaire.

En plus de consommer énormément d'énergie, le procédé cimentier nécessite de grandes quantités de matières premières. En effet, il faut 1,7 tonnes de matières premières pour confectionner 1 tonne de clinker. Il semble que l'utilisation de déchets en remplacement partiel des matières premières pourrait être une solution à envisager en vue de préserver les ressources naturelles. Cette voie de valorisation pourrait être une solution pour le recyclage de déchets habituellement incinérés ou stockés. Parmi ces déchets, certains fortement contaminés en éléments métalliques posent actuellement des problèmes du fait de leur toxicité et ne peuvent être traités suivant les méthodes conventionnelles.

**L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer si la valorisation de déchets fortement contaminés en éléments métalliques lors du procédé de fabrication du ciment peut être une méthode viable. La méthodologie utilisée consistera à identifier les concentrations maximales en éléments métalliques qui peuvent être introduites dans le clinker de ciment Portland sans que cela n'affecte la stabilité de ces phases. Une fois ces valeurs limites déterminées, une étude de réactivité sera présentée.**

Ce mémoire présente le travail de recherche qui a été effectué au sein du laboratoire Génie Civil et Environnemental du Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai.

---

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

---



## **Etude bibliographique**

Le ciment Portland est probablement le liant hydraulique le mieux connu de tous. En effet, les premières productions de Portland datent du début du 19<sup>ème</sup> siècle. Aussi, la littérature le concernant est abondante et variée. Ce chapitre a pour objectif de rappeler les connaissances de bases nécessaires pour une bonne interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse.

Ce chapitre est découpé en 6 parties. La première partie est consacrée au procédé cimentier et plus particulièrement à la préparation des matières premières (§ 1.1), à la synthèse du clinker et ses processus physico-chimiques (§1.2), aux minéraux du clinker (§1.3) et aux étapes permettant de passer du clinker au ciment (§1.4). La seconde partie, quant à elle, décrit les paramètres à maîtriser pour transposer le procédé industriel à l'échelle du laboratoire. L'hydratation du ciment est présentée dans la troisième partie. Il y est notamment détaillé les réactions et les équations mises en jeu (§3.1), les caractéristiques des hydrates formés (§3.2), et la cinétique d'hydratation (§3.3). La quatrième partie décrit, quant à elle, l'utilisation du ciment Portland pour la stabilisation des déchets. Les mécanismes généraux de rétention (§4.1), le potentiel de rétention du ciment Portland (§4.2) ainsi que les applications et les limites du processus de stabilisation/solidification (§4.3) sont ainsi présentés. Enfin, la dernière partie est consacrée à la valorisation des déchets en cimenterie. Il y est notamment détaillé l'origine des éléments trace (§5.1), les processus d'intégration de ces éléments dans le réseau cristallin des phases du clinker (§5.2) ainsi que les effets des éléments trace sur la formation du clinker et sur la réactivité du ciment, qui en est issu (§5.3). Un récapitulatif des données de la littérature ainsi que les enjeux et les objectifs de ce travail de thèse (§6) concluent ce chapitre bibliographique.

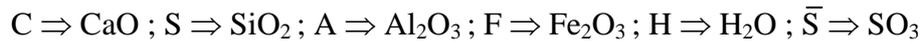
### **1. Le procédé cimentier**

La norme européenne NF P 15-301 (1994), définit le ciment comme : *« une fine mouture inorganique qui, gâchée avec l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par une suite de réactions d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. On parle alors de liant hydraulique »*.

Le ciment Portland de type I (CEM I) est constitué au minimum de 95% de clinker et peut contenir jusqu'à 5% d'ajouts. La fabrication du clinker résulte de la cuisson à haute température (~1450°C) dans un four rotatif d'un mélange finement broyé composé de roches

calcaires (80%) et d'argiles (20%) appelé le « cru ». Une fois, le mélange cuit, il est brutalement refroidit à l'air. Le clinker est constitué de 4 phases majoritaires que sont : l'alite ( $C_3S$ ), la bélite ( $C_2S$ ), l'aluminate de calcium ( $C_3A$ ) et le ferro-aluminate de calcium ( $C_4AF$ ). Pour obtenir un ciment, le clinker est broyé avec du sulfate de calcium (généralement sous la forme de gypse).

Afin de simplifier l'écriture des différentes phases solides, l'industrie cimentière a développé une nomenclature particulière pour définir les principaux oxydes :



## 1.1 La préparation des matières premières

Les matières premières (calcaires, argiles) sont extraites des carrières naturelles. Ces matériaux contiennent les constituants chimiques nécessaires à la fabrication du ciment à savoir  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ . Afin de favoriser les réactions chimiques entre les différents constituants, le cru est finement broyé et homogénéisé. On recense actuellement quatre voies de fabrication [Seidel et *al.*, 1980 ; Gosh, 1983]:

- la voie humide est la méthode la plus ancienne mais nécessite de consommer une importante quantité d'énergie pour éliminer l'eau excédentaire. Cette méthode est basée sur le mélange humide des calcaires et des argiles préalablement broyés de telle sorte à obtenir une pâte dont la teneur en eau varie entre 25 et 40%. Cette pâte est ensuite directement injectée dans le four.
- La voie semi humide découle du procédé par voie humide présentée ci-dessus. La préparation du cru est exactement la même que celle de la voie humide à la seule différence que la pâte est essorée avant son entrée dans le four, afin que son taux d'humidité ne soit plus que de 15% environ, et mise sous la forme de boudins cylindriques.
- La voie sèche consiste à homogénéiser les matières premières préalablement broyées et séchées de telle sorte à obtenir une poudre pulvérulente. Avant son entrée dans le four, la poudre est envoyée dans une tour de préchauffage à cyclones. Des gaz circulant à sens inverse dans les cyclones, réchauffent la poudre. Cette dernière atteint alors la température de  $800^\circ C$ , ce qui lui permet de perdre une partie du  $CO_2$  et de l'eau contenue dans les minéraux. La poudre est ensuite injectée vers le four.
- la voie semi-sèche nécessite, quant à elle, l'humidification des matières premières préalablement broyées (12% d'humidité) en poudre dans le but d'obtenir des granules plus ou moins sphériques de 10 à 20 mm. Cette forme permet de favoriser

l'écoulement de la matière dans le four. Les granules sont ensuite envoyés vers une chambre de préchauffage munies de « grilles de Lepol » puis vers le four.

Actuellement les voies sèches et semi-sèches sont les plus utilisées car elles sont moins coûteuses en énergie.

Après avoir été soigneusement échantillonnés, dosés et pré-homogénéisés, on obtient un cru dont la composition est régulière dans le temps. Actuellement, la composition chimique moyenne d'un cru de ciment Portland industriel ([tableau 1](#)) peut être définie de la manière suivante :

Composés	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Alcalins
% massique	60 - 70	17 - 25	3 - 8	1 - 6	0,1 - 4	1 - 3,5	0,5 - 1,3

*Tableau 1:* Composition chimique moyenne d'un cru de ciment industriel [Taylor, 1992].

Le [tableau 1](#) mentionne aussi la présence de SO<sub>3</sub>. Cette dernière correspond à l'ajout de gypse réalisé en fin de production du ciment.

Du point de vue expérimental, la préparation du cru s'effectue à l'aide de plusieurs paramètres [Taylor, 1992].

- **LSF** ou **facteur de saturation en chaux**. Ce paramètre permet de déterminer la teneur optimale en chaux du cru afin d'obtenir la quantité souhaitée en silicates et plus particulièrement celle en C<sub>3</sub>S. Par conséquent, le clinker final devra contenir un taux de chaux libre faible inférieur à 1%. De manière générale, le facteur de saturation en chaux n'est jamais totalement égal à 100% mais plutôt compris entre 95 et 97%.

$$FSC = \frac{CaO}{(2.8SiO_2 + 1.1Al_2O_3 + 0.7Fe_2O_3)}$$

En présence de MgO, l'expression du facteur de saturation en chaux change. En effet, MgO peut se substituer, dans ces conditions, à une partie de CaO pouvant atteindre jusqu'à 2%. Le facteur de saturation en chaux s'écrit alors de la manière suivante :

$$FSC = \frac{(CaO + 0.75MgO)}{(2.8SiO_2 + 1.1Al_2O_3 + 0.7Fe_2O_3)}$$

- **MS** ou **module silicique**. Ce paramètre prend en compte le fait que la réactivité des divers constituants lors de la clinkérisation est favorisée par la présence d'une phase liquide. Le module silicique établit donc une relation entre la teneur en  $\text{SiO}_2$  et les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Dans le cas du ciment Portland, le module silicique est compris entre 2 et 2.5.

- **MAF** ou **module alumino-ferrique**. Ce paramètre contrôle essentiellement la viscosité de la phase liquide ainsi que la vitesse de formation des  $\text{C}_3\text{A}$  jusqu'à la température de  $1338^\circ\text{C}$ .

$$MAF = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Dans le cas du ciment Portland, le module alumino-ferrique est compris entre 1.8 et 2.8.

- Les **formules de Bogue** (1952), présentées ci-dessous, permettent de fixer la composition chimique finale du ciment et de déterminer la composition en oxydes du cru de départ. En effet, selon les quantités de silice, de calcium, de fer et d'aluminium présentes dans les matières premières, la composition en phases cimentaires ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ) va varier.

$$\text{C}_4\text{AF} = 3.043F$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2.65A - 1.692F$$

$$\text{C}_2\text{S} = -3.071C + 8.6S + 5.068A + 1.079F$$

$$\text{C}_3\text{S} = 4.071C - 7.6S - 6.718A - 1.43F$$

Ces équations ne sont que des estimations. En effet, elles ne tiennent pas compte des éléments mineurs, tels que les alcalins, qui peuvent être piégés dans le clinker et conduisent ainsi à des modifications des quantités des minéraux.

La composition chimique du cru est donc un paramètre très important car c'est de lui que découle la composition minéralogique du clinker et par conséquent la réactivité du ciment qui en sera issu. Ainsi, les quantités de  $C_3S$  et de  $C_2S$  vont influencer grandement sur les résistances mécaniques du ciment produit.

## 1.2 La synthèse du clinker

Après avoir été finement broyé, le cru est préchauffé à  $800^{\circ}C$  à l'aide d'un échangeur thermique qui récupère en amont les gaz issus du four. Cette étape permet de sécher le cru et d'éviter ainsi un choc thermique à son entrée dans le four. Le cru est ensuite envoyé dans un four cylindrique, rotatif et légèrement incliné dans lequel il va descendre par gravité. La matière est chauffée progressivement par les gaz chauds circulant à contre courant jusqu'à atteindre la température de  $1450^{\circ}C$  (clinkérisation). Le matériau est cuit pendant dix minutes à cette température. La chaleur est apportée par une flamme alimentée soit au charbon, au fuel, au gaz ou encore par des combustibles de substitution. A la sortie du four, les nodules incandescents de clinker passent au travers d'un refroidisseur. Leur température diminue alors rapidement jusqu'à atteindre une centaine de degrés Celsius. Ce processus de refroidissement est plus connu sous le nom de « trempe ». Ce refroidissement rapide est très important car il permet la stabilisation à température ambiante des phases plus stables à hautes températures. Trois types différents de refroidisseurs sont actuellement disponibles : le refroidisseur à ballonnets, le refroidisseur rotatif et le refroidisseur à grille. Ce dernier est, cependant, le plus utilisé de tous. Le refroidissement s'y fait selon un principe d'échanges à courants croisés.

Un ensemble complexe de processus physico-chimiques se produit au cours de la cuisson du clinker. Bien que les connaissances actuelles sur les conditions rencontrées dans un four à atmosphère oxydante ou réductrice soient limitées, trois processus majeurs ont pu être mis en évidence ([figure 1](#)) selon la température à laquelle ils se produisent :

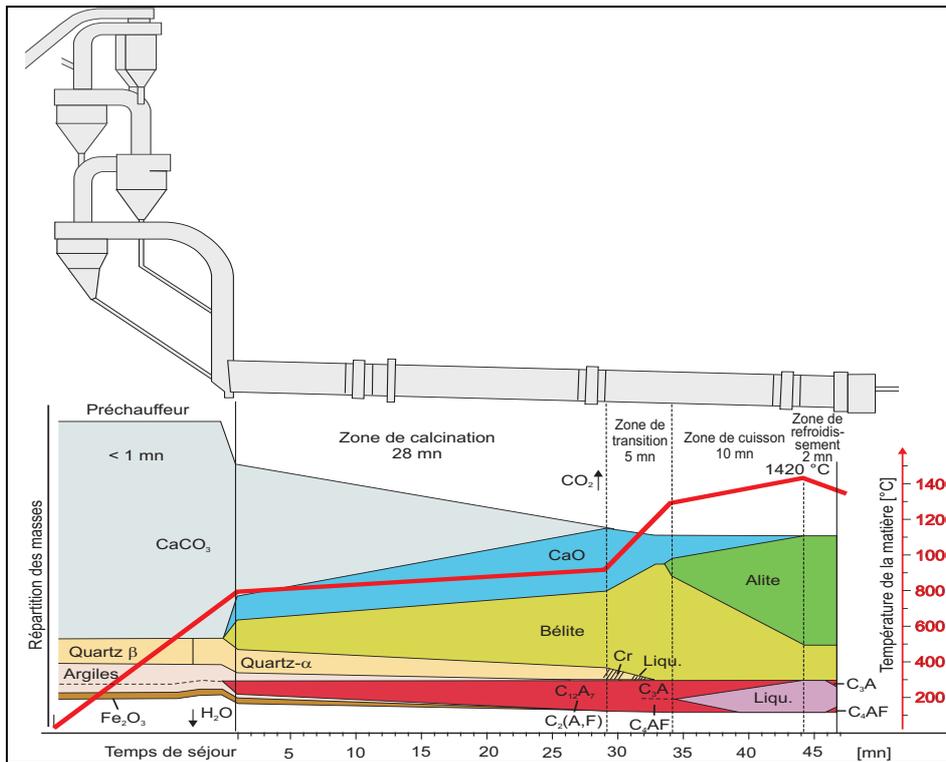


Figure 1: Transformations chimiques au cours du processus de fabrication du ciment [Humboldt et al., 1986].

- en dessous de 1300°C :

La décomposition des matières premières commence dès 600°C. Ainsi, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) se décarbonate pour donner de la chaux ( $\text{CaO}$ ) et du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). En parallèle, les argiles se décomposent en oxydes libres ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les bélites, les aluminates et les ferrites de calcium commencent alors à se former. A partir de 1300°C, les bélites et la chaux libre sont partiellement dissoutes. De plus, on assiste à la fusion des aluminates et des ferrites de calcium. On obtient alors, en plus de la phase solide, une phase liquide aussi appelée phase interstitielle.

- entre 1300-1450°C :

Les bélites et la chaux libre résiduelle réagissent au cours de la clinkérisation (~ 1450°C) pour former les alites. Durant la cuisson, les cristaux d'alite et de bélite continuent de croître. Il faut, de plus, noter qu'un phénomène de « cannibalisme » des bélites par les alites a lieu à ce moment là.

- le refroidissement rapide :

En sortie du four, le mélange est amené rapidement à une température avoisinant les 100°C. On effectue alors une trempe à l'air. Ce brusque changement de température permet de stabiliser à température ambiante les polymorphes des minéraux présents à hautes

températures et également de précipiter la phase interstitielle qui se forme autour des grains d'alite et de bélite [Ghosh 1983 ; Taylor 1992]. Ainsi, le refroidissement de l'alite jusqu'à 1250°C doit se faire très rapidement afin d'éviter sa décomposition en C<sub>2</sub>S et CaO libre [Bogue, 1952]. Le produit semi fini ou clinker est sous la forme de granules grises. Le [tableau 2](#) présente la composition minéralogique moyenne d'un clinker de ciment Portland.

Nature du constituant	Alite	Bélite	Aluminate	Alumino-ferrite
% dans le clinker	50 - 70	15 - 35	5 - 12	5 - 15

*Tableau 2:* Composition moyenne d'un clinker [Gosh 1983; Taylor 1992; Regourd *et al.* 1974].

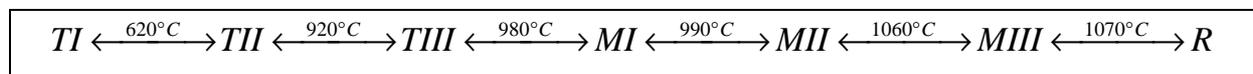
Les industriels considèrent que la quantité maximale en CaO libre acceptable dans un clinker est de 2%. Au-delà la cuisson du clinker est jugée comme étant insuffisante.

### 1.3 Les minéraux du clinker

Sachant que le cru contient des éléments mineurs, les minéraux obtenus en sortie du four dans le clinker ne sont pas purs. L'alite, la bélite, les aluminates de calcium et les alumino-ferrites de calcium sont les solutions solides des phases pures suivantes : le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S), le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S), l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A) et l'alumino-ferrite (C<sub>4</sub>AF).

#### 1.3.1 L'alite

Le silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S) cristallise selon différentes structures avec la température [Maki 1986]. Ce phénomène est appelé polymorphisme. Ainsi, le C<sub>3</sub>S possèdent 7 variétés polymorphiques ([figure 2](#)).



*Figure 2:* Polymorphismes du C<sub>3</sub>S.

La diffraction des rayons X permet d'ailleurs de distinguer les formes tricliniques (T), monocliniques (M) et rhomboédrique (R). Guinier et Regourd (1969) et Regourd (1979) ont ainsi observé que chacune de ces formes donnaient des pics caractéristiques en DRX. Des différences entre les formes polymorphiques sont notamment visibles dans le domaine angulaire  $36^{\circ} < 2\theta < 38.3^{\circ}$  ( $\lambda_{\text{Co}}=1.78\text{\AA}$ ) ([tableau 3](#)).

<b>Polymorphes</b>	<b>Caractéristiques des diffractogrammes</b> <b>(<math>36^\circ &lt; 2\theta &lt; 38.3^\circ</math>)</b>
<b>TI, TII, TIII</b>	Triplet de raies ( $444$ ; $4\bar{4}4$ ; $\bar{8}04$ )
<b>MI, MII, MIII</b>	Doublet de raies ( $224$ ; $\bar{4}04$ ) MII et MIII se distinguent par des doublets inversés
<b>R</b>	Singulet ( $\bar{2}04$ )

*Tableau 3:* Evolution des raies caractéristiques des différents polymorphes de  $C_3S$  observées en DRX ( $\lambda_{Co}=1.78\text{\AA}$ ).

Les structures cristallines de ces polymorphes sont relativement proches, puisqu'elles consistent en un assemblage de tétraèdres de  $SiO_4^{4-}$ ,  $O^{2-}$  et  $Ca^{2+}$  en sites octaédriques. Woermann *et al.* (1960) ont mis en évidence la présence de 3 sites interstitiels octaédriques vacants. Le passage d'une forme polymorphique à une autre se fait par déplacement et en particulier par le retournement des tétraèdres de  $SiO_4^{4-}$ . Les différences structurales observées entre les variétés polymorphiques affectent la coordination de  $Ca^{2+}$  et les atomes d'oxygène présents au sein des tétraèdres de  $SiO_4^{4-}$ .

Parmi les sept polymorphes du  $C_3S$ , seuls les formes TI, MIII et R possèdent un modèle structural connu. Ainsi, Jeffery (1952) est le premier à proposer un modèle structural pour les polymorphes MIII et R qui appartiennent respectivement au groupe d'espace Cm et R3m (figure 3). Il faut attendre 1975, pour que Golovastikov *et al.* (1975) déterminent le modèle structural du polymorphe TI, qui lui appartient au groupe d'espace P-1.

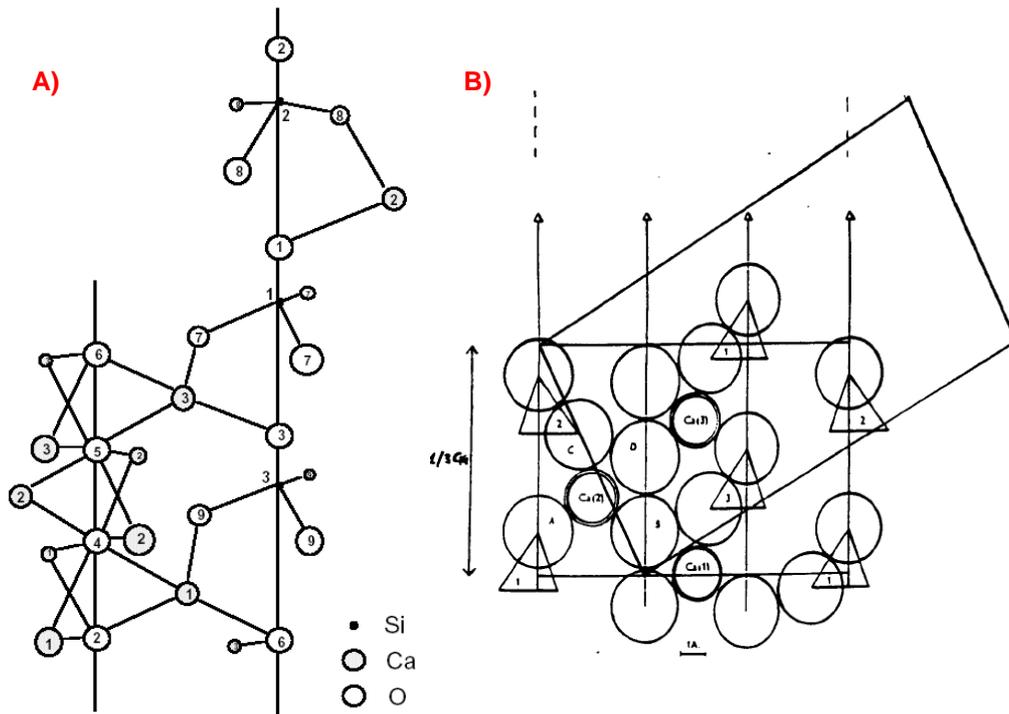


Figure 3: Schémas des structures du C<sub>3</sub>S A) Rhomboédrique, B) Monoclinique III [Jeffery, 1952].

Au niveau du clinker, l'alite contient **3 à 4% d'éléments mineurs** telles que le magnésium, l'aluminium, le fer ou des alcalins. Ces éléments s'introduisent au niveau du réseau cristallin soit par substitution soit par insertion et jouent un rôle considérable dans la stabilisation de cette phase [Taylor 1992] d'où des conséquences en termes de réactivité lors de l'hydratation. Au niveau industriel, l'alite est présente sous sa forme MIII. Il peut éventuellement être présent sous la forme MI lorsque les teneurs en MgO sont faibles ou celles en SO<sub>3</sub> élevées (>1%).

### 1.3.2 La bélite

Le silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) possède 5 formes polymorphiques, qui sont elles aussi fonction de la température (figure 4) [Taylor 1992].

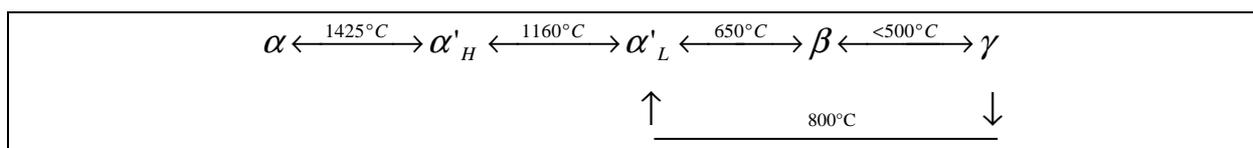


Figure 4: Polymorphismes du C<sub>2</sub>S.

Sa structure consiste en un assemblage de tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  en sites octaédriques [Taylor 1992 ; Regourd et *al.* 1974]. Les formes  $\alpha$ ,  $\alpha'$  et  $\beta$  sont relativement similaires et s'obtiennent par déplacement, en particulier par un changement d'orientation des tétraèdres de  $\text{SiO}_4^{4-}$  et des mouvements de la part des  $\text{Ca}^{2+}$ . Le passage de la forme  $\beta$  à  $\gamma$  se fait par la rupture de liaisons fortes et une expansion du volume cristallin (phénomène d'effusion). Les formes  $\beta$  et  $\gamma$  sont les mieux connues. A température ambiante, la forme  $\gamma$  est la plus stable. Elle est par conséquent peu réactive.

Au niveau du clinker, la bélite est essentiellement sous la forme  $\beta$  et contient **4 à 6% d'éléments mineurs** telles que l'aluminium, le fer et le potassium.

### 1.3.3 La phase interstitielle

Les aluminates tricalciques et les alumino-ferrites proviennent de la cristallisation rapide de la phase liquide. Ainsi ces phases entourent les grains d'alite et de bélite lors du refroidissement. Ces phases sont couramment dénommées par le terme de phase interstitielle.

- **Les aluminates tricalciques:**

Les aluminates tricalciques purs ( $\text{C}_3\text{A}$ ) ne possèdent pas de polymorphes. Le  $\text{C}_3\text{A}$  pur est présent que sous la forme cubique. Cependant des changements de symétrie peuvent avoir lieu lors de l'insertion d'éléments mineurs dans son réseau cristallin, telles que le sodium, le fer et le silicium. Ainsi pour de fortes teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le  $\text{C}_3\text{A}$  cubique passe sous la forme orthorhombique [Takeushi et *al.* 1980 ; Regourd et *al.* 1973].

L'aluminate tricalcique consiste en l'assemblage de 6 tétraèdres d' $\text{AlO}_4^{4-}$  placés à 6 des 8 sommets du cube. Les  $\text{Ca}^{2+}$  sont présents au niveau des sites octaédriques bien que certains aient une coordinance de 5. Au centre du cube un large vide interstitiel ( $1,47\text{\AA}$ ) existe, permettant l'inclusion de nombreux cations [Boikova 1986].

Dans le clinker, les  $\text{C}_3\text{A}$  sont sous la forme cubique lorsque la teneur totale en alcalin est faible. Il peut alors contenir jusqu'à **13% d'éléments mineurs**. Pour des teneurs plus élevées, c'est la forme orthorhombique qui prédomine. Cette forme peut, quant à elle, contenir jusqu'à **20% d'éléments mineurs**.

- **Les alumino-ferrites :**

Le terme d'alumino-ferrites ne définit pas un seul type de composé mais un ensemble de composés allant de  $\text{C}_2\text{A}$  à  $\text{C}_2\text{F}$  dont la forme cristallographique est  $2\text{CaO}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$  où  $x < 0,7$ . La littérature ne fait état que d'une seule variété à savoir la forme orthorhombique. La

coordinnence du calcium est de 7. Le fer et l'aluminium se partagent entre les sites tétraédriques et octaédriques suivant la composition et les conditions de formation de la phase. La composition des alumino-ferrites est proche de  $C_4AF$ . Le fer peut cependant être partiellement substitué par le magnésium, le silicium ou le titane. Cette phase peut contenir jusqu'à environ **10% d'éléments mineurs** [Taylor 1992].

## **1.4 Du clinker au ciment**

Pour obtenir un ciment avec des bonnes propriétés hydrauliques, le clinker doit être broyé et gypsé. En effet, ces deux processus ont des conséquences d'une part sur la réactivité et d'autre part sur l'ouvrabilité du ciment. A l'échelle industrielle, le broyage et le gypsage sont réalisés simultanément au cours d'une seule et même étape.

### **1.4.1 Le broyage**

Une particule de ciment possède une réactivité optimale lorsque sa granulométrie est inférieure à 30  $\mu\text{m}$  [Lea, 1988]. En effet, plus le ciment sera fin et plus ce dernier sera réactif. De plus, la distribution granulaire des grains doit être suffisamment grande pour permettre une compacité maximale et obtenir ainsi une rhéologie correcte lors de la mise en œuvre.

Au niveau industriel, le broyage peut être réalisé selon deux procédés. Dans le premier cas, le broyage s'effectue en circuit ouvert dans lequel le réglage de la finesse est obtenu en ajustant le débit d'alimentation. L'autre possibilité est de réaliser le broyage en circuit fermé où les particules insuffisamment broyées sont récupérées à l'aide d'un séparateur dynamique et renvoyées vers l'entrée du broyeur. Il est à noter que ce procédé de broyage est le plus répandu.

On dénombre actuellement trois principaux types de broyeurs :

- Le premier d'entre eux est le broyeur à boulets. Il consiste en un cylindre métallique à axe horizontal d'environ 15 mètres de long dont le diamètre varie entre 5 et 6 mètres. Il comporte des plaques de blindages et est partiellement rempli de boulets en acier, qui occupent environ 30% du volume du tube. Le cylindre est entraîné par rotation autour de son axe et induit ainsi le mouvement des boulets. Le broyage est provoqué par les chocs et les frottements des boulets avec la matière.
- Les presses à rouleaux couplées à un séparateur sont utilisées en circuit fermé pour le broyage du ciment.

- Le dernier type de broyeur utilisé est le broyeur vertical. Ce type de matériel est fréquemment utilisé au Japon où les broyeurs verticaux sans séparateur sont associés aux broyeurs à boulets.

Les séparateurs dynamiques permettent de récupérer les particules insuffisamment réduites et de les renvoyer vers le broyeur. A l'intérieur du système, les particules sont soumises à trois forces que sont la force centrifuge induite par le plateau de dispersion, la force gravitaire générée par le poids des particules elles mêmes et par une force aérodynamique provoquée par un ventilateur.

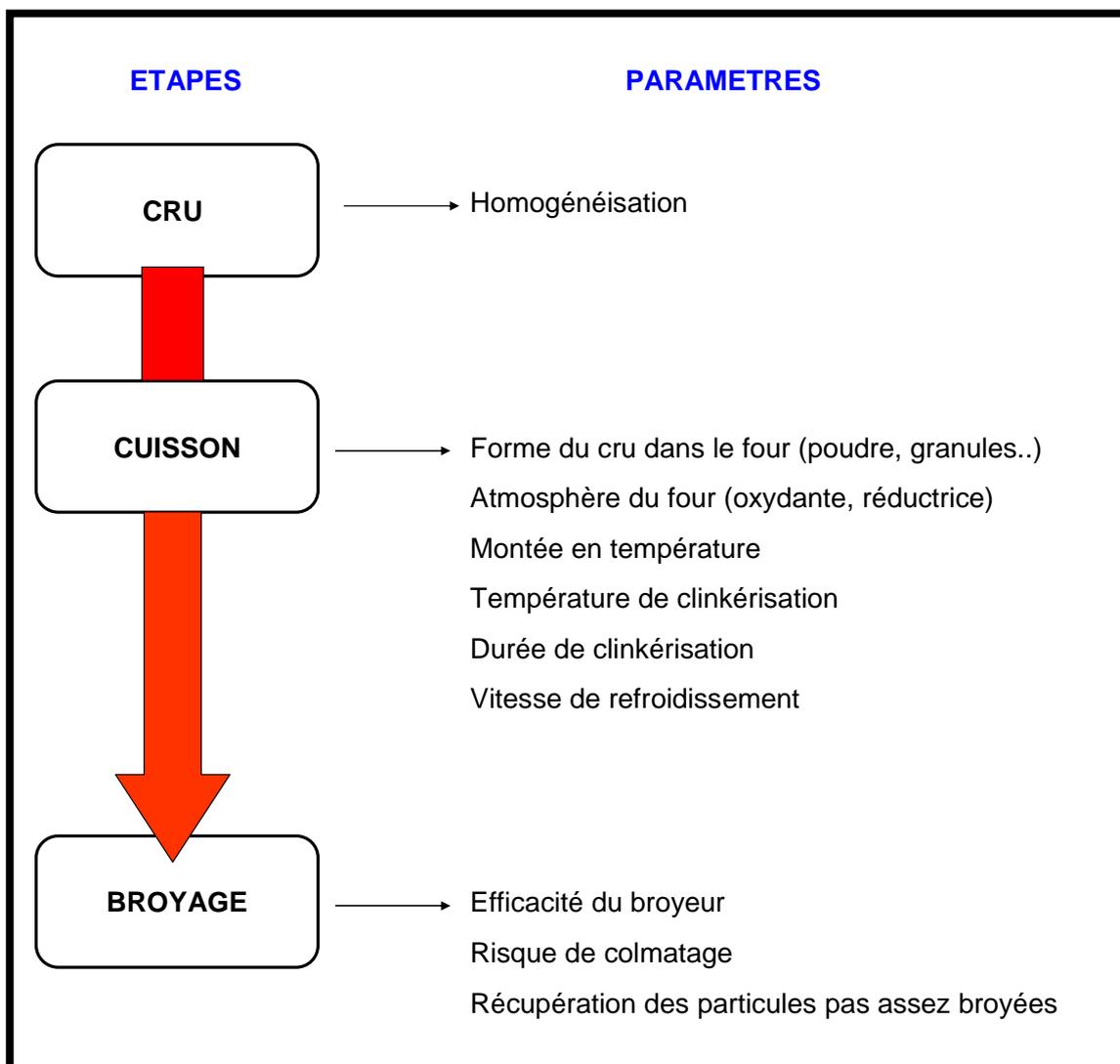
### 1.4.2 Le gypsage

Le gypse est, quant à lui, ajouté au clinker afin de contrôler la cinétique d'hydratation et de contrôler la réactivité des aluminates de calcium. En effet, lorsque l'hydratation des aluminates de calcium dans un ciment OPC n'est pas maîtrisée, on assiste rapidement à la formation de  $C_4AH_{13}$  qui conduit à une prise très rapide. Le gypse ajouté va se dissoudre extrêmement rapidement et libérer des ions sulfates en solution. Ces ions vont réagir avec les aluminates de calcium pour former à la surface de ce dernier une couche d'ettringite. La barrière diffusive ainsi formée va engendrer un ralentissement de l'hydratation des aluminates de calcium ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ).

Le taux de gypse à ajouter au clinker est très important car il va influencer sur le temps de prise et les résistances mécaniques à la compression. La quantité de gypse à ajouter dépend des caractéristiques du clinker et notamment de sa teneur en  $C_3A$ . Il existe donc pour chaque type de clinker un pourcentage optimal de gypse à ajouter. La littérature définit le taux de gypse optimal comme la quantité de gypse permettant d'obtenir les résistances mécaniques maximales [Odler, 1987 ; Lea, 1988]. Cependant, ce taux de gypse optimal varie selon que l'on souhaite obtenir des résistances mécaniques élevées à court (2 jours) ou plus long terme (28 jours) [Barnes et *al.*, 1980]. De manière générale, la littérature [Taylor, 1992 ; Lea, 1988] s'accorde sur le fait que le taux de gypse optimal permet d'obtenir la meilleure réactivité possible au jeune âge.

## 2. Transposition du procédé industriel vers le laboratoire

Bien que le procédé de fabrication du ciment soit connu depuis près de 2 siècles, transposer une méthode utilisée au niveau industriel vers le laboratoire n'est pas chose aisée. Ces difficultés sont notamment dues à des différences à chacune des étapes du processus de fabrication en termes de matériels et de conditions expérimentales entre le laboratoire et l'industrie. Ces différences peuvent même devenir problématiques quand on sait qu'à chaque étape de fabrication du ciment, des facteurs sont susceptibles d'influencer la qualité du ciment produit. Ainsi, la préparation du cru et la cuisson vont impacter sur la minéralogie du clinker. De même, le broyage du clinker est une étape clé pour la qualité finale du ciment notamment en termes de rhéologie et d'ouvrabilité. Cette partie présente donc les différents paramètres que nous devons maîtriser à chacune de ces étapes pour obtenir une méthode de synthèse de bonne qualité au laboratoire. L'ensemble de ces paramètres est regroupé sur la [figure 5](#).



*Figure 5:* Paramètres à maîtriser pour obtenir un ciment de qualité au laboratoire.

Tout d'abord, lors de la préparation du cru, il est important de veiller à ce que les matières premières du cru soient mélangées de manière homogène. L'objectif est de favoriser les réactions entre composés et d'améliorer ainsi la cuisson.

La majorité des paramètres à maîtriser est liée à la méthode de cuisson du clinker. Cela est dû aux nombreuses différences en termes de matériel notamment du type de four et de ses caractéristiques intrinsèques. En effet, à l'échelle du laboratoire, nous ne disposons pas d'un four cylindrique et rotatif comme cela se fait dans l'industrie. On dénombre à ce stade 6 paramètres différents :

- Tout d'abord, il est nécessaire de modifier la forme physique (poudre, granules...) sous laquelle le cru va être introduit dans notre four ainsi que les quantités produites car la matière n'y est pas mobile.
- Bien que l'atmosphère de cuisson soit un paramètre très important, ce dernier ne peut pas être modifié. De manière générale, le cimentier cherche à créer une atmosphère de cuisson oxydante. Cela signifie que lors du refroidissement les ions  $Fe^{2+}$  se transforment en ions  $Fe^{3+}$ . Dans le cas où l'atmosphère de cuisson est réductrice, différents effets néfastes ont été observés. Tout d'abord, l'alite peut se décomposer d'où la formation de CaO libre. De plus, des inclusions de ferro-aluminates peuvent apparaître dans l'alite. Les atmosphères réductrices favorisent aussi l'hétérogénéité des cristaux d'alite. En effet, dans ces conditions particulières, la volatilisation et la recirculation d'éléments volatils, tels que les alcalins, se produisent d'où la formation de petits cristaux d'alite (5 à 10  $\mu m$ ) entourés par de gros cristaux d'alite (50 à 60  $\mu m$ ). De même, la formation des  $C_3A$  peut être favorisée au détriment des  $C_4AF$ .
- Trois autres paramètres doivent être, quant à eux, absolument maîtrisés lors de la cuisson. Il s'agit de la vitesse de chauffe du four, la température et la durée de l'étape de clinkérisation.
- Enfin, le dernier paramètre important lors de la cuisson est la vitesse de refroidissement du clinker. La différence sur ce point entre l'échelle industrielle et celle du laboratoire réside dans le fait que notre four n'est pas équipé de puissants refroidisseurs. De plus, effectuer une trempe en laboratoire peut s'avérer d'une part très dangereux mais peut aussi d'autre part endommager le matériel.

Une fois, le clinker obtenu, il est nécessaire de le broyer. A ce stade de la fabrication, les derniers paramètres à maîtriser sont ceux qui gèrent la qualité du broyage. Le type de broyeur est donc primordial. Il doit permettre un broyage efficace et générer peu de colmatage de

particules. De même, les particules insuffisamment broyées doivent pouvoir être séparées et récupérées. Compte tenu qu'aucun système de séparation dynamique n'est disponible dans notre laboratoire, des solutions alternatives ont dues être envisagées comme par exemple le tamisage et le broyage manuel.

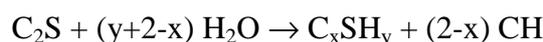
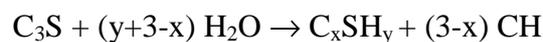
Aux vues des différences existantes entre les deux échelles de production, il faut être conscient que la transposition des résultats obtenus en laboratoire à l'industrielle n'est pas toujours aisée.

### 3. Hydratation du ciment Portland

#### 3.1 Réactivité et équations bilans

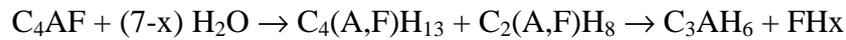
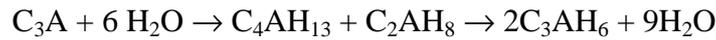
L'hydratation du ciment commence dès sa mise en contact avec l'eau de gâchage. Elle se déroule selon différents processus de dissolution/précipitation [Le Chatelier 1904], la solubilité des anhydres présents initialement dans le ciment est supérieure à celle des hydrates. Ainsi, la première étape consiste en une dissolution des phases anhydres du clinker. L'eau de gâchage s'enrichit progressivement en calcium, silicium, sulfates et aluminium jusqu'à être sursaturée par rapport aux hydrates dont certains d'entre eux précipitent plus ou moins rapidement. Des équations bilans résultant de l'hydratation du ciment Portland ont été établies notamment par Skalny (1980) puis par Taylor (1992) et sont présentées ci-dessous.

L'alite ( $C_3S$ ) et la bélite ( $C_2S$ ) s'hydratent pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de l'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH) selon les équations suivantes :

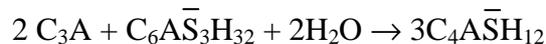


La phase interstitielle, composée de  $C_3A$  et  $C_4AF$ , s'hydrate quant à elle, de manière différente selon que l'on se trouve ou non en milieu gypsé.

Ainsi, en absence de gypse, l'hydratation de la phase interstitielle conduit à la formation d'hydrates cubiques de formule chimique  $C_3AH_6$  selon les équations suivantes :



La formation de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  est connue pour être l'un des principaux responsables de la prise rapide du ciment Portland. Afin d'éviter ce phénomène, une quantité suffisante de gypse doit être ajoutée au ciment. Le gypse, qui se dissout très rapidement conduisant à une solution saturée, réagit ainsi très vite avec les ions ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ) libérés lors de la dissolution de la phase interstitielle pour former un trisulfoaluminate de calcium hydraté ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) appelé ettringite. Bien souvent la quantité de gypse n'est pas suffisante pour que la totalité des  $\text{C}_3\text{A}$  réagisse. Ainsi, l'ettringite est ultérieurement partiellement transformée en ( $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) ou monosulfoaluminate de calcium hydraté. Les réactions d'hydratation sont alors les suivantes :



Après plusieurs mois de conservation en présence d'eau, une pâte de ciment est composée à 40-60% de C-S-H, 15-20% de portlandite, 10-20% d'ettringite et/ou monosulfoaluminate de calcium hydraté, 10-20% de pores et 0-5% de composés mineurs (anhydres par exemple) [Taylor, 1992].

### 3.2 Caractéristiques des produits d'hydratation

L'hydratation du ciment Portland conduit à la formation de différents produits constituant un assemblage de diverses phases plus ou moins cristallisées à température et pression ambiante. Parmi ces hydrates, la portlandite, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté sont les mieux cristallisés. Les C-S-H, quant à eux, ont une structure faiblement cristallisée voire amorphe. Cette partie décrit la structure ainsi que les propriétés de ces différents produits d'hydratation.

### 3.2.1 Phase AFt : ettringite

L'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) est la phase AFt (Aluminate Ferrite trisubstitué) la plus couramment rencontrée dans le ciment Portland (figure 6).

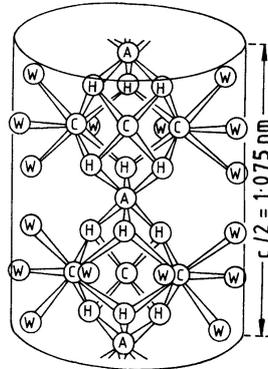


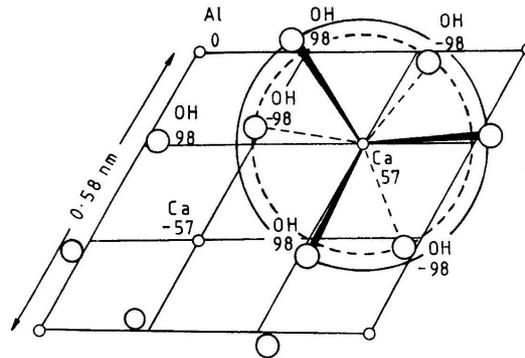
Figure 6: Structure de l'ettringite [Struble, 1986] où A= Al, C= Ca, H= OH et W= H<sub>2</sub>O.

Elle provient essentiellement de l'hydratation des C<sub>3</sub>A. Sa formule cristallographique s'écrit [Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O.(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O] où 0 ≤ n ≤ 2. Moore et Taylor (1968) ont montré que l'ettringite était formée de cristaux acidulaires à base hexagonale constitués de groupements d'Al(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup> et de polyèdres de calcium de coordinance 8. Les cristaux sont assemblés en colonnes. L'espace entre ces colonnes délimite 4 sites à l'intérieur desquels peuvent s'insérer des anions et des molécules d'eau faiblement liées.

### 3.2.2 Phase AFm : monosulfoaluminate de calcium hydraté

Comme indiqué dans le § 1.1, le monosulfoaluminate de calcium hydraté ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) est issu de la réaction des C<sub>3</sub>A présents en excès avec l'ettringite. Cette phase AFm (Aluminate Ferrite monosubstitué) a pour formule cristallographique [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O où 0 ≤ n ≤ 2. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté se présente sous la forme de feuillets avec une structure hexagonale. Cette structure dérive de celle de l'hydroxyde de calcium (§3.2.3) par substitution d'un tiers des atomes de calcium par un atome d'aluminium et appartient à la famille des hydrotalcites.

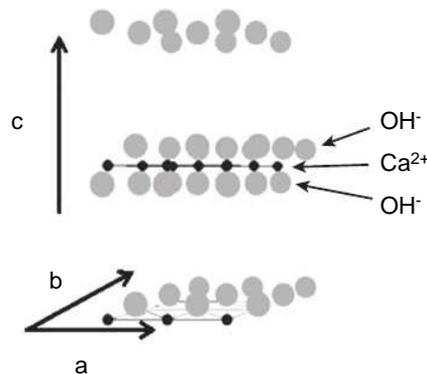
L'aluminium et le fer sont entourés de 6 groupements hydroxyles. Le calcium, quant à lui, peut avoir une coordinance de 7 lorsqu'il se trouve proche d'un atome d'oxygène issu d'une molécule d'eau interfoliaire. La superposition des feuillets engendre la formation de cavités octaédriques entre les plans interfoliaires où viennent s'insérer deux molécules d'eau et un anion comme ici SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (figure 7).



*Figure 7:* Structure schématique d'une phase de type AFm [Ahmed et al., 1967 ; Ahmed et al., 1968].

### 3.2.3 L'hydroxyde de calcium (portlandite)

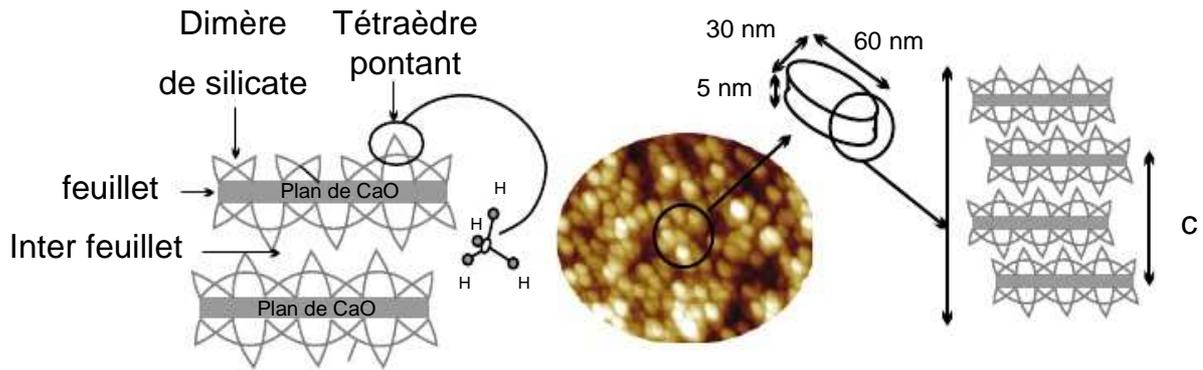
La portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) consiste en un empilement de feuillets. L'arrangement des cristaux au sein de ces feuillets se fait selon une structure hexagonale où le calcium est en site octaédrique et l'oxygène en site tétraédrique. Bien que les atomes d'hydrogène, soient liés aux atomes d'oxygène, ils ne génèrent pas pour autant de liaisons interfeuillets (figure 8).



*Figure 8:* Structure de la portlandite [Nonat 2008].

### 3.2.4 Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les silicates de calcium hydratés sont les principaux constituants formés lors de l'hydratation du ciment Portland. Diverses formes cristallographiques de C-S-H sont reportées dans la littérature. En effet, leur composition et leur cristallinité sont susceptibles de varier selon les conditions de précipitation. Les études les plus récentes s'accordent sur le fait que les C-S-H ont une structure en feuillets. Chacun de ces feuillets est constitué d'un double plan de calcium coordonné de part et d'autre en site octaédrique par les oxygènes des tétraèdres de silicates polymérisés. L'interfeuille, quant à lui, est constitué de molécules d'eau et d'ions calcium (figure 9).



*Figure 9:* Représentation de la structure cristalline du C-S-H [Nonat, 2008].

L'existence de C-S-H avec des rapports C/S variables a été expliquée par Nonat (2008) comme étant due à la présence de lacunes en tétraèdres pontants et l'inclusion d'ions de calcium dans l'interfeuillet, liés ou non aux silicates. Les C-S-H produits lors de l'hydratation du ciment Portland à température et pression ambiante possèdent généralement un rapport C/S de l'ordre de 1.75 [Taylor, 1986 ; Berner, 1992].

### 3.3 Cinétique d'hydratation

Comme cela a été montré précédemment dans le §1.1, l'hydratation du ciment Portland se fait selon plusieurs étapes. Ainsi, des différences notables en termes de vitesses d'hydratation existent entre les différentes phases du ciment (figure 10).

La phase interstitielle et plus particulièrement le  $C_3A$  est extrêmement réactive dès les premières minutes d'hydratation. Un ralentissement notable est ensuite rapidement observé. Ce phénomène est lié notamment au fait que le  $C_3A$  réagit avec le gypse d'où la formation d'ettringite (AFt). Une fois tout le gypse consommé, on assiste à une diminution de la quantité d'ettringite formée et à une nouvelle accélération dans l'hydratation du  $C_3A$ . Pour ce qui est des silicates de calcium, on constate que l'hydratation du  $C_3S$  débute quelques heures après la mise en contact du ciment avec l'eau. Elle génère dans un premier temps la formation de C-S-H puis celle de  $Ca(OH)_2$ . Il faut cependant noter que cela prend plusieurs jours pour que le taux d'hydratation du  $C_3S$  atteigne 40%. Enfin, le  $C_2S$  est la dernière phase à réagir, ce qui génère une augmentation sensible des quantités de C-S-H et de  $Ca(OH)_2$  formées. En effet, son hydratation ne débute qu'après plusieurs jours et peut se poursuivre sur de longues échéances de temps compte tenu de sa faible cinétique. Par conséquent, une vieille pâte de ciment contient généralement encore des phases anhydres notamment du  $C_2S$  et le  $C_4AF$ .

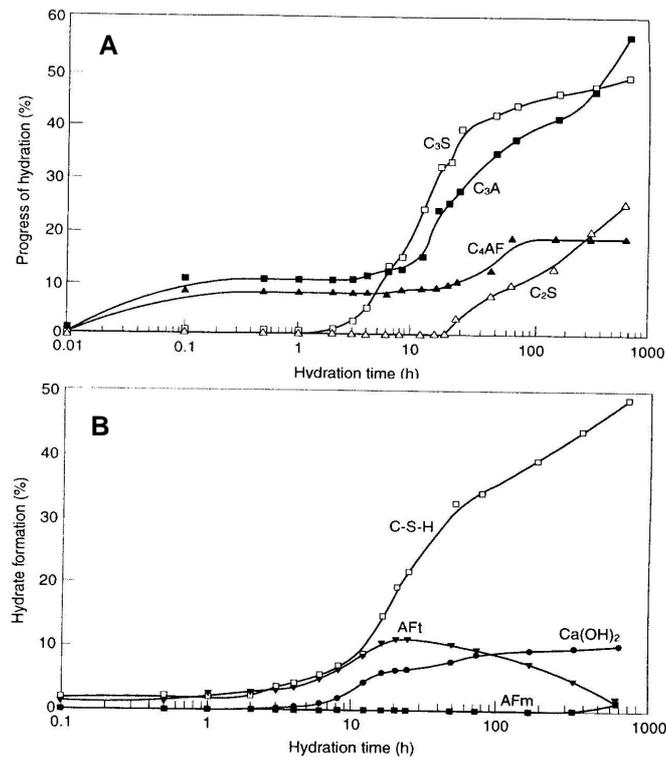


Figure 10: Cinétiques d'hydratation dans un ciment Portland, A) Anhydres, B) Hydrates [Lea, 1988].

De plus, chaque phase anhydre du ciment possède des propriétés spécifiques lors de l'hydratation (tableau 4).

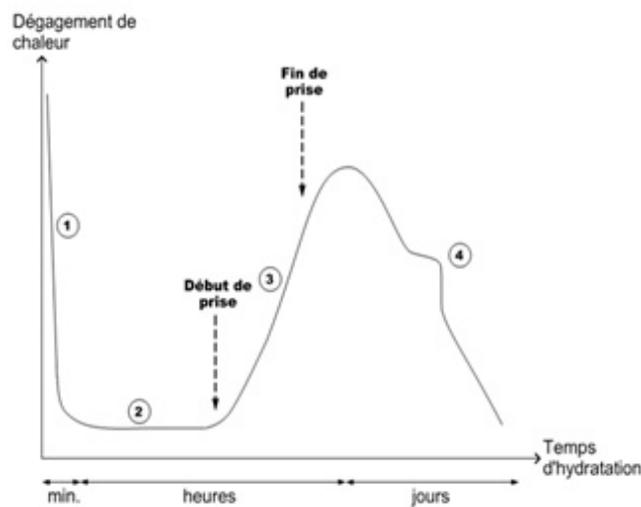
COMPOSES	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
<b>Chaleur d'hydratation</b>	Moyenne 500J/g	Basse 250J/g	Très élevée 850J/g	Moyenne 420J/g
<b>Contribution aux résistances</b>	Rapide (qq. jours)	Lent (semaine)	Très rapide (1 jour)	Rapide (qq. jours)

Tableau 4 : Propriétés des phases anhydres du ciment lors de l'hydratation [Mehta, 1986].

Tout d'abord, l'hydratation des phases anhydres génère un important dégagement de chaleur, mais des différences existent. Ainsi la phase interstitielle, et notamment le C<sub>3</sub>A, génère le dégagement de chaleur le plus important. Pour ce qui est des silicates, la quantité de chaleur dégagée au cours de l'hydratation est bien moins importante que celle générée par le C<sub>3</sub>A. Cependant, des différences de comportement sont observées entre le C<sub>3</sub>S et le C<sub>2</sub>S. En effet, l'hydratation du C<sub>2</sub>S génère une quantité de chaleur deux fois moins importante que celle du C<sub>3</sub>S. Le second point concerne la contribution de chacune des phases aux résistances à la compression. Bien que la phase interstitielle présente une vitesse d'hydratation plus importante que les silicates de calcium, elle ne contribue que de manière modeste aux

résistances à la compression. Au niveau des silicates, l'hydratation du  $C_3S$  contribue essentiellement au développement des résistances au jeune âge alors que le  $C_2S$  contribue plutôt au développement des résistances à long terme.

Ces variations de dégagement de chaleur induites par l'hydratation des phases anhydres permettent de suivre la réactivité de ces phases (figure 11) à l'aide de la calorimétrie. L'hydratation d'une pâte de ciment peut être découpée en plusieurs étapes.



*Figure 11:* Suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par calorimétrie isotherme [Boivin, 1999].

➤ Dès les premières minutes suivant la mise en contact du ciment avec l'eau de gâchage (1), on assiste à un premier dégagement de chaleur lié à la dissolution rapide des phases. En effet, le gypse, les aluminates et enfin les silicates de calcium (et en particulier le  $C_3S$ ) se dissolvent tour à tour. Cette dissolution génère le passage en solution de nombreux ions tels que  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .... L'ettringite, commence alors à précipiter à la surface des particules de ciment ce qui conduit à la formation d'une couche peu perméable autour des composés anhydres. Ce phénomène induit par conséquent un ralentissement des réactions d'hydratation de la phase interstitielle. Le silicate tricalcique s'hydrate lentement tant que le nombre de germes de C-S-H n'est pas suffisant. La différence de ratio molaire Ca/Si entre le silicate tricalcique qui se dissout et le C-S-H qui précipite conduit à une accumulation de calcium dans la phase aqueuse (accompagnée d'ions hydroxydes). Cette période de faible réactivité est appelée « **phase d'induction** » (2). La durée de cette phase ne doit cependant pas être trop courte afin de maintenir une bonne maniabilité de la pâte de ciment et donc du béton.

➤ Lorsque la concentration en calcium a atteint la sursaturation maximale vis-à-vis de la portlandite (soit environ 4 heures), cet hydrate précipite. Ceci conduit à une accélération de la

consommation des ions de la phase accélérant ainsi la vitesse de dissolution du ciment conduisant à la précipitation de grandes quantités de C-S-H et de portlandite. Cette période dite « **d'accélération** » (3) marque le début de la prise du ciment. La formation d'ettringite, quant à elle, se poursuit lentement jusqu'à l'épuisement total du gypse ce qui induit une accélération dans l'hydratation des aluminates par déstabilisation de l'ettringite initialement formée. Cette période est caractérisée par la formation d'un second pic exothermique, qui constitue la somme des effets engendrés par l'hydratation du  $C_3S$  et  $C_3A$ /gypse. La synchronisation de ces deux phénomènes au sein du second pic exothermique est uniquement possible lorsque la quantité de gypse ajoutée au clinker est optimale. En effet plus la quantité de gypse est importante, plus l'épuisement du gypse intervient à des temps longs.

➤ La dernière étape consiste en un ralentissement de l'hydratation des silicates et des aluminates. Durant cette étape, la vitesse d'hydratation est principalement gouvernée par la vitesse de diffusion de l'eau et de celle des ions dissous au travers des hydrates déjà formés. A ce stade, les C-S-H formés sont dus à l'hydratation du  $C_3S$  et du  $C_2S$ . La contribution du  $C_2S$  dans la formation du C-S-H augmente avec le temps. Cela a pour conséquence d'engendrer une diminution de la chaleur dégagée. Le processus d'hydratation du  $C_2S$  étant plus lent, **cette phase de décroissance** peut s'étendre sur plusieurs mois voire même plusieurs années. Enfin la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté peut être observée, ce qui se traduit par un épaulement (4) sur la partie descendante du pic majeur d'hydratation. La formation de ce composé est issue de la réaction entre le  $C_3A$  restant et l'ettringite formée. En effet, la quantité initiale de gypse n'est généralement pas suffisante pour consommer la totalité du  $C_3A$ . Une fois tout le gypse consommé, chaque molécule d'ettringite réagit avec les molécules de  $C_3A$  encore présentes pour former des molécules de monosulfoaluminates de calcium hydratés.

La présence d'éléments mineurs peut influencer l'hydratation du ciment. Le paragraphe suivant traite des phénomènes mis en jeu lors de l'immobilisation des éléments mineurs dans la pâte de ciment.

## 4. Stabilisation des déchets

Le traitement des déchets est l'un des enjeux majeurs de notre société. En effet, les besoins en termes de recyclage des collectivités, des industriels et des pouvoirs publics sont importants car il leur faut répondre à de nombreux enjeux économiques, sociétaux et environnementaux.

Un des moyens les plus utilisés actuellement pour le traitement des déchets est le procédé de stabilisation/solidification (S/S). Le principe de la stabilisation consiste à réduire le potentiel toxique ainsi que la lixivibilité des déchets en modifiant par exemple leur solubilité, leur mobilité ou encore leur toxicité. La solidification permet, quant à elle, de transformer le déchet sous la forme d'un monolithe solide qui aura une durabilité plus importante ainsi que des résistances de l'ordre de 2 à 3 MPa permettant d'obtenir des tas stables.

### 4.1 Mécanismes de rétention

Cette section est consacrée à une description des principaux mécanismes physico-chimiques de rétention d'un atome et/ou d'une molécule dans les solides. D'après les travaux menés par Manceau *et al.* (2002), il existe 4 principaux mécanismes de rétention (figure 12) : l'adsorption, l'inclusion, la précipitation et la substitution.

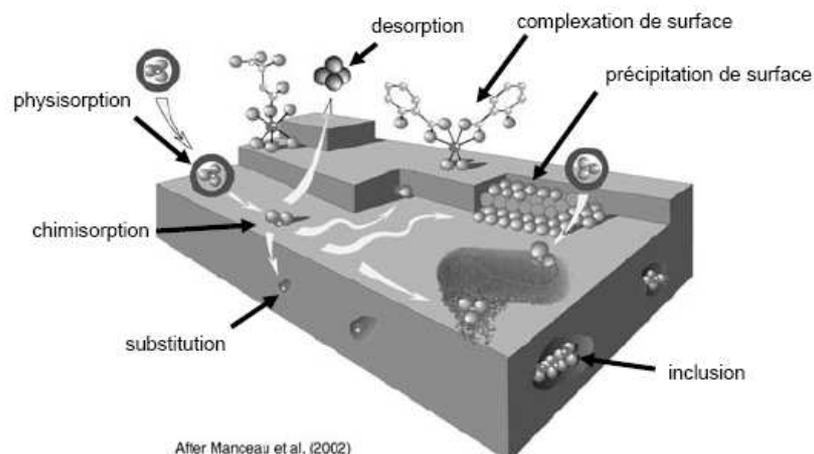


Figure 12: Mécanismes de rétention au sein d'un solide [Manceau *et al.*, 2002]

D'après Benard (2003), un élément sera d'autant plus facilement lixiviable s'il est retenu à la surface du matériau que s'il est piégé au sein même de sa structure. Par conséquent, il est possible de classer ces différents mécanismes de rétention selon leur capacité à piéger les éléments du plus au moins efficace.

- Tout d'abord, la substitution dans le réseau cristallin constitue le moyen le plus efficace de piéger un élément. En effet, ce mécanisme est basé sur la substitution d'un ou plusieurs atomes du réseau cristallin de l'hydrate par ceux du déchet à stabiliser à condition bien sûr que leur taille et leur charge soient comparables.
- L'inclusion : lors de la croissance des hydrates, les déchets (sous forme dissoute ou solide) sont piégés mécaniquement dans les pores du matériau.
- L'adsorption : les atomes et/ou molécules peuvent se fixer à la surface d'un substrat soit via des interactions électrostatiques (physisorption) soit par l'intermédiaire d'interactions ioniques ou covalentes (chimisorption). Dans le cas où l'ion métallique réagit avec un groupement anionique (un ligand par exemple), on parle alors d'un phénomène de complexation de surface.
- Enfin, le mécanisme via lequel l'élément peut être le plus facilement lixiviable est la précipitation. En effet, lorsque le produit de solubilité des espèces dissoutes en solution est dépassé, on assiste à leur précipitation soit dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Par exemple, les espèces métalliques précipitent principalement sous la forme d'hydroxydes et de carbonates.

## 4.2 Potentiels de rétention du ciment Portland

Les liants hydrauliques sont très souvent utilisés lors la stabilisation/solidification des déchets. En effet, compte tenu de la spécificité de leurs propriétés chimiques (pH, possibilités de substitutions...), ils sont connus pour posséder un fort potentiel d'immobilisation [Glasser, 1993]. Ces caractéristiques permettent d'obtenir d'excellents résultats pour le traitement des déchets via le processus de stabilisation/solidification tout en utilisant de faibles quantités de ciment dans les préparations. Parmi les liants hydrauliques à disposition, le ciment Portland est l'un de ceux les plus fréquemment employés dans le traitement des déchets. La contribution la plus significative dans l'immobilisation des déchets est apportée par les hydrates formés au cours de l'hydratation. Il a été montré que les C-S-H, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté jouent un rôle prépondérant dans le processus de stabilisation/solidification [Glasser, 1993 ; Gougar, 1996]. Le principal mécanisme de rétention des déchets au sein des ces hydrates est la substitution dans le réseau cristallin.

#### 4.2.1 Immobilisation dans le C-S-H

La capacité d'intégration des éléments étrangers au sein du C-S-H est très importante. Cela semble être dû à la grande variabilité de structure de C-S-H existante (cf. 3.2.4). Les éléments étrangers peuvent d'une part se substituer au calcium ou au silicium soit s'intégrer au niveau de l'interfeuille [Dmitriev, 1986].

Deux principaux mécanismes de fixation des métaux dans le C-S-H ont été mis en évidence par Bhatti *et al.* (1993). Il s'agit de la substitution et de l'addition. La substitution correspond à un processus d'échange entre des cations métalliques et le calcium constitutif du C-S-H. Cette réaction est bien souvent irréversible. L'addition, quant à elle, peut se faire selon 2 méthodes. Il peut s'agir soit d'intégrer un métal dans les couches structurales du C-S-H soit d'une adsorption de cations métalliques sur les sites hydroxyles ayant perdu un proton.

#### 4.2.2 Immobilisation dans l'ettringite

La structure de l'ettringite permet de nombreuses substitutions. Ainsi, il est possible de remplacer le calcium divalent par de nombreux éléments tels que Sr(II), Ba(II) [Bensted, 1972] ou encore Pb(II) et Zn(II) [Auers, 1995]. Des éléments tels que le Fe(III), Cr(III) (Buhlert, 1971), Mn (III) et Ti(III) [Bensted, 1971] peuvent, quant à eux, se substituer à l'aluminium trivalent.

Cependant, la propriété la plus intéressante de l'ettringite réside en sa capacité à pouvoir immobiliser des anions solubles. En effet, des anions tels que OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou encore B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> peuvent remplacer les ions sulfates [Mtschedlow-Petrossian, 1973; Pollmann, 1989; Kumarathasan, 1990; McCarthy, 1992].

La quantité d'éléments étrangers réellement intégrée dans l'ettringite est variable. Il faut, en effet, tenir compte de la solubilité de l'hydroxyde métallique par rapport à celle de l'ettringite. Ainsi Bensted *et al.* (1972) ont montré que Ba(OH)<sub>2</sub> précipite avant l'ettringite. De plus, le rapport de concentrations en solution au moment de la précipitation entre Me/Ca, Me/Al et anion/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est lui aussi très important.

#### 4.2.3 Immobilisation dans le monosulfoaluminate de calcium hydraté

Les possibilités de substitutions au sein du monosulfoaluminate de calcium hydraté sont nombreuses du fait notamment de la présence de l'anion sulfate entre les plans interfoliaires. Cette substitution est particulièrement favorable car elle offre peu de contraintes en termes de

taille et de charge pour l'anion étranger. De plus, il est possible d'effectuer, comme pour l'ettringite, des substitutions au niveau du calcium et de l'aluminium.

#### **4.2.4 Conséquences sur la stabilité des hydrates**

L'incorporation d'éléments étrangers au sein même de la structure des hydrates peut influencer leur comportement lors de l'hydratation. La littérature fait état d'un nombre important d'études sur le sujet. Dans cette partie, il a été choisi de s'intéresser plus particulièrement à l'effet de l'Al et des alcalins tels que Na sur la composition des hydrates et notamment celle du C-S-H.

Ainsi, il est bien connu que Al est susceptible de s'intégrer dans la structure du C-S-H en se substituant notamment au Si en position pontante [Faucon, 1998 ; Andersen, 2003]. Ainsi, en présence d'Al, les C-S-H formés sont appelés C-A-S-H. Na, quant à lui, s'incorpore au niveau de l'interfeuille.

La littérature a mis en évidence que ces éléments favorisaient la polymérisation du C-S-H lorsqu'ils étaient présents à de fortes teneurs [Komarneni, 1985 ; Tsuji, 1991 ; Sun, 2006 ; Lodeiro, 2009]. De plus, des études ont mis en évidence, par exemple, que les résistances développées à court terme dans le cas de ciment contenant de fortes teneurs en alcalin étaient plus importantes [Jawed, 1978 ; Osbaeck, 1984].

### **4.3 Stabilisation/solidification par liant hydraulique des déchets métalliques**

Depuis de nombreuses années, le potentiel du ciment Portland pour le conditionnement et la valorisation de déchets, notamment ceux contaminés par des métaux lourds, a été fortement étudié. Ce processus est connu sous le nom de stabilisation/solidification. La capacité de rétention des métaux lourds par la matrice cimentaire est mesurée via des essais de relargage basés sur des tests de lixiviation. L'objectif de ces tests est de déterminer l'efficacité du traitement appliqué au déchet en comparant les teneurs en métaux lourds relarguées avant et après traitement.

#### **4.3.1 Exemples concrets d'application**

Les études menées ont mis en évidence qu'il était possible d'immobiliser avec succès un grand nombre de déchets contenant des métaux lourds. Dans cette partie, quelques exemples d'application du procédé de stabilisation/solidification seront présentés.

Parmi les études les plus complètes sur le sujet, on peut citer celle d'Akhter *et al.* (1990). Les auteurs sont parvenus à stabiliser via le procédé de stabilisation/solidification différents sols contaminés en métaux lourds. Ainsi, un premier sol fortement contaminé en Cd (10000 ppm) a été stabilisé en lui ajoutant 10% de ciment Portland. Après ce traitement, les teneurs lixiviées en Cd sont passées de 338 à 0.48 ppm. Un sol, contaminé cette fois par de fortes teneurs en Cr (12200 ppm) a aussi été traité avec succès. En effet, les teneurs en Cr observées lors des essais de lixiviation sont passées de 441 ppm à une teneur inférieure à 5 ppm après traitement. Enfin, un sol contenant 12200 ppm d'arsenic a été stabilisé en ajoutant 44% de ciment Portland. Les tests de lixiviation ont montré une diminution de la teneur en As relarguée de 420 ppm à 4.56 ppm une fois le sol traité.

D'autres déchets, tels que des boues ont pu être ainsi traités. Jones *et al.* (1992) ont étudié l'effet d'un traitement par stabilisation/solidification à l'aide de ciment Portland pour des boues contaminées en Ni (29 350 mg/kg). Les concentrations en Ni obtenues après traitement étaient de 0.083 mg/L au lieu de 149 pour le matériau brut.

#### **4.3.2 Limites du procédé de stabilisation/solidification**

Bien que les applications pour le conditionnement et la valorisation des déchets via le procédé de stabilisation/solidification soient nombreuses, le traitement de certains déchets s'avère être problématique. Ainsi, Bricka et Cullinane (1990) ont rencontré des problèmes lors de la stabilisation d'un déchet fortement contaminé en Hg (25900 mg/L). En effet, les concentrations en Hg lixiviées après traitement (28.6mg/L) étaient supérieures à celles libérées par le matériau de départ (0.1 mg/L). Le même type de problème a été rencontré quelques années plus tard par Shin *et al.* (1992) lors d'essais menés pour la stabilisation de boues contaminées, cette fois, par de fortes teneurs en Cu (74mg/g). Les auteurs ont mis en évidence que la présence du cuivre inhibait totalement l'hydratation du ciment.

Les limites liées à l'utilisation du procédé de stabilisation/solidification sont principalement dues aux effets qu'induisent certains éléments trace sur l'hydratation du ciment. La littérature recense un nombre très important d'études sur ce sujet ([tableau 5](#)).

Elément trace	% en élément	Effets des éléments trace	
		Temps prise	Résistances à la compression
<b>Cd</b>			
[Poon, 1986]		-	Pas d'effet
[Bhatty, 1993]		Pas d'effet	Pas d'effet
[Rossetti, 1995]	4	Pas d'effet	Augmentation à 28 jours
[Wczelik, 1995]	1	Retardateur (+ 4 heures)	-
<b>Cr</b>			
[Bhatty, 1993]	0.75	Accélérateur	Augmentation à 3 jours Idem après 28 jours
[Rossetti, 1995]	4	Pas d'effet	Augmentation à 7 et 28 jours
<b>Cu</b>			
[Takahashi, 1973]		Retardateur	-
[Miller, 1976]		Retardateur	-
[Tashiro, 1977]		Retardateur	-
<b>Ni</b>			
[Miller, 1976]		Accélérateur	Augmentation au jeune âge
<b>Zn</b>			
[Arliguie, 1985]		Retardateur	
	0.5	(+ 20 heures)	-
	1	(+ 40 heures)	-
	3	(+ 60 heures)	-
[Rossetti, 1995]	4	Retardateur (+ 4 heures)	Augmentation à 28 jours
[Wczelik, 1995]	1	Inhibiteur de prise	-
[Olmo, 2001]	10	Retardateur (+ 90 heures)	Diminution à 7 jours et 28 jours

*Tableau 5:* Effets de quelques éléments trace sur les propriétés du ciment (ajoutés au gâchage).

L'analyse de ces travaux montre que les éléments trace peuvent induire de forts retards d'hydratation ainsi que des diminutions importantes au niveau des résistances mécaniques notamment au jeune âge. Il faut, cependant, noter que de manière générale, l'effet des éléments trace n'est pas monotone, notamment, avec l'augmentation de la concentration.

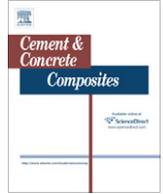
De plus, les études répertoriées dans le [tableau 5](#) mettent en évidence la présence de contradictions, quant à l'effet des éléments trace sur l'hydratation du ciment Portland, lorsque ces derniers sont introduits au moment du gâchage. Ces incohérences ont deux origines majeures :

- tout d'abord, la nature du contre ion est bien souvent différente d'une étude à l'autre. Ainsi, Rossetti *et al.* (1995) ont travaillé à partir de sels de chlorure contrairement à Wczelik *et al.* (1995), qui eux, ont utilisé des sels de nitrates. Dans ces conditions, il est difficile de pouvoir comparer l'effet des éléments trace sans prendre en compte l'effet de leur contre ion respectif. En effet, les chlorures sont connus pour accélérer l'hydratation du ciment alors que les nitrates induisent, quant à eux, un effet retardateur [Stadelmann, 1985].
- Ensuite, la plupart des études ont été réalisées en travaillant à partir de pourcentages massiques [Rossetti, 1995 ; Olmo, 2001], ce qui induit deux sources supplémentaires d'erreur. Dans un premier temps, le contre ion est introduit en quantité différente selon les essais et cela n'a jamais été pris en compte dans les résultats. Ensuite, le fait de travailler à pourcentage massique égal implique que le nombre d'atomes en éléments trace introduit lors du gâchage est différent. Ainsi, un composé ayant une masse molaire élevée sera moins concentré dans l'échantillon qu'un composé de masse molaire plus faible.

Afin de pouvoir comparer l'effet des éléments trace, il est nécessaire de travailler avec le même contre ion et à nombre de moles égales que ce soit pour le contre ion ou pour l'élément trace. Une étude préliminaire a été réalisée dans ce sens afin d'évaluer l'impact des éléments trace sur les propriétés techniques du ciment lorsqu'ils sont stabilisés dans une matrice cimentaire.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont présentés ci-dessous et ont fait l'objet d'une publication sous la référence : N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, *Managing Trace Elements in Portland Cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts*, Cement and Concrete Composites, 2010, 32 : 563-570.





## Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts

N. Gineys\*, G. Aouad, D. Damidot

Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France  
EMDouai, MPE-GCE, F-59508 Douai, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 November 2009  
Received in revised form 14 June 2010  
Accepted 16 June 2010  
Available online 19 June 2010

#### Keywords:

Portland cement  
Heavy metals  
Compressive strength  
Hydration

### ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the effect of the addition of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn nitrate salts on the compressive strength of a CEM I Portland cement. Concentrations of 0.018 or 0.18 mol/kg of cement of each trace element were tested. After 2 days age, the compressive strength was reduced by various extents by addition of heavy metals, with the exception of Ni. This difference is due to a delay in tricalcium silicate hydration ( $C_3S$ ) as shown by an isothermal calorimetry test. Trace elements also influence the 28-days compressive strength, whereas the measured degree of hydration of these cement pastes is the same. As shown by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, Cu and Pb are predominantly absorbed in the calcium silicate hydrate gel (C–S–H) while Cd, Ni and Zn are mainly precipitated as hydroxides within the intergranular porosity. Thus, trace elements precipitated as hydroxides have only a slight effect on the compressive strength. In contrast, Cu and Pb cause an increase in mechanical resistance by changing the C–S–H nanometric assembly and its density.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Portland cement clinker is manufactured by burning at high temperature a raw meal consisting mainly of limestone and clay. In recent years, an increase in the content of trace elements such as heavy metals in cement has been observed [1,2]. Trace elements may be derived from raw materials or fuels. Among raw materials, a distinction is made between primary (limestone, clay, ...) and secondary (sediments, sludge) raw materials. Fuels are of two types: fossil fuels (coal, oil coke, ...) and secondary fuels (tires, waste oils, ...) [2]. The presence of trace elements in clinker and thereafter in Portland cement can have significant consequences. First, during the clinkerization, trace elements can induce changes in phase stability. Indeed, several studies [3–11] have shown that trace elements can be incorporated into clinker phases. Second, during the hydration of cement, trace elements are released into the pore solution having a basic pH and can thereafter react. They are likely to be absorbed on some hydrates such as the calcium silicate hydrate gel (C–S–H) or form new compounds such as hydroxides [3–11]. Several consequences can arise with respect to technical properties of the cement such as its setting times and compressive strengths [12–18]. Also, the environmental impact

of such cement pastes containing trace elements has to be considered. Indeed, according to the immobilization nature of trace elements in the cement paste, the kinetics of their leaching will be very different [4,19–25]. As a consequence, numerous studies have dealt with one or several of the points mentioned above. Two main types of studies have been carried out. On the one hand, trace elements are added during the clinkering process mainly to study phase stability and their subsequent consequences on technical properties and on the other hand, trace elements are introduced during mixing as soluble salts to study their impact on the hydration and also on the environment.

The results presented in literature highlight several contradictions concerning the effect of trace elements added during mixing. Most studies compare the effect of various trace elements on mixing, as they worked in weight percentage [4,9,11,18,26–28] and without taking into account the effect of the counter ion, which in our opinion can lead to two types of inaccuracies in the interpretation of the results: (a) working with weight percentages induces different molar concentrations of trace elements as a function of their molar weight. Indeed, at equal weight percentage, a trace element with a higher molar weight will be less concentrated. (b) It is well established that chlorides have an accelerating effect on hydration [31] while nitrates cause a delay [29,32], therefore, in our opinion it is difficult to compare trace elements effects without considering their corresponding counter ion as for example in comparing the results obtained by Rossetti and Medici [29] who worked on trace elements as chloride salts with results by Díez

\* Corresponding author at: EMDouai, MPE-GCE, F-59508 Douai, France. Tel.: +33 0327 712 414; fax: +33 0327 712 916.

E-mail address: [nathalie.gineys@mines-douai.fr](mailto:nathalie.gineys@mines-douai.fr) (N. Gineys).

et al. [30] who used nitrate salts. Thus, to better understand the effect of trace elements and to compare them, it is necessary to use the same counter ion and an equal number of moles of trace element per unit mass of cement.

The results presented here are part of a larger study on the impact of trace elements on the technical and environmental properties of Portland cement. The aim of this paper is to assess the effect of Cu, Cd, Ni, Pb and Zn added during mixing, by using the same counter ion (nitrates) and an equal number of moles, on the mechanical strength of mortars.

First, the compressive strengths at 2 and 28 days were monitored, and then its evolution has been correlated to modifications of the microstructure. Finally, to confirm the previously observed trends, the effects of the addition of Cd and Zn as chloride salts were also studied.

## 2. Materials and methods

The compressive strength was determined on standard mortars made according to the French standard (NF-EN-196-13 [33]). The mercury intrusion porosimetry, isothermal calorimetry, thermogravimetry, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) measurements described below were performed on cement pastes with a water/cement ratio ( $w/c$ ) by mass equal to 0.5. The cement used in this study is an Ordinary Portland Cement (OPC) (CEM I 52.5 N) produced by Lafarge. Its chemical composition is given in Table 1.

Three controls were made: Control 1, without admixture, Control 2 adding  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and Control 3 with  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . For assays, added trace elements during mixing were in the form of nitrate or chloride (hydrated) salts:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZnCl}_2$ . The tested concentrations in trace elements were 0.018 and 0.18 mol of element per kilogram of cement. Table 2 compares the highest concentrations to those of OPC [2]. For clarity, the concentrations are expressed in weight percentage.

After 2 and 28 days of curing at 100% relative humidity, the compressive strength was measured on six samples following the NF-EN-196-13 standard [33] with an Instron 4206 press.

The heat of hydration of cement pastes was measured by means of an isothermal calorimeter. A sample of 5 g of cement and 2.5 g of water previously stored at 20 °C were mixed manually for a few seconds before placing the cells inside the calorimeter. The measurements were processed at 20 °C. The effect of trace elements on hydration was studied by determining at what time the heat released due to  $\text{C}_3\text{S}$  hydration begins.

The experimental methods described below were applied on 28-days-old cement pastes, whose hydration was stopped by vacuum drying.

Total porosity and pore size diameter were measured by mercury intrusion porosimetry (MIP). Measurements were performed by using a Micrometrics–Autopore IV system at low and high pressure (31,000 psi or 231.2 MPa).

The calcium hydroxide (portlandite) content of the pastes was determined by thermogravimetric analysis (TGA) using a Netzsch STA 409 system. One gram of sample was placed in an alumina crucible and heated from 20 to 105 °C at a rate of 2 °C/min. The temperature was stabilized at 105 °C for 30 min. The sample was finally heated from 105 to 1100 °C at a rate of 3 °C/min. Through-

**Table 2**

Comparison of average trace element concentrations in OPC and those introduced in the present study.

Trace element	Average concentration in OPC [2], wt.%	The 0.18 mol/kg converted to wt.%
Ni	0.0045	1.05
Cu	0.0038	1.14
Zn	0.0164	1.18
Cd	0.00006	2.02
Pb	0.0027	3.73

out the analysis, the sample was maintained under an argon atmosphere, flowing at a rate of 75 ml/min. XRD analyses were performed on cement paste powders. A Bruker D8 with  $\text{Co K}\alpha$  radiation ( $K\alpha = 1.78 \text{ \AA}$ ) is used. The X-ray patterns were acquired in the  $2\theta$  (10–100°) interval with a step of 0.0197° and 3 s per step.

The microstructure was observed on polished sections with a Hitachi S-4300SE/N SEM operating in backscattered electron mode (20 KeV and 2 KA) and also equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). To make the polished sections, a piece of cement paste was vacuum impregnated in epoxy resin and then polished with ethanol to avoid reaction with water. Finally, the samples were carbon coated before observation.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Compressive strengths

The compressive strength of cement is an important technical property; therefore, it is essential to determine the impact of trace elements. The results of the mortars' compressive strengths after 2 and 28 days of curing are summarized in Table 3.

At 2 days, the measurements of compressive strength reveal two trends. First, the addition of Cu, Zn, Cd and Pb lead to a decrease in compressive strength compared to Controls 1 and 2. However, large differences exist between these four trace elements. Indeed, it is noted that the compressive strength of mortars doped with Cd and Pb are lower than controls. In contrast, for mortars doped with Cu and Zn, the compressive strength is close to zero. Finally, the addition of Ni has no significant effect.

To explain the differences observed between the early compressive strengths of mortars, calorimetric measurements were per-

**Table 3**

Compressive strengths obtained after 2 and 28 days of mortar curing.

Samples	Compressive strength (MPa)		
	2 days	28 days	
Control 1 (CEM I)	45.1 ± 1.5	69.6 ± 2.2	
	0.18 mol/kg	0.018 mol/kg	0.18 mol/kg
Control 2 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )	42.2 ± 0.5	64.5 ± 1.9	70.4 ± 2.7
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	40.4 ± 1.1	64.4 ± 1.2	69.2 ± 2.4
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1.2 ± 0.0	71.9 ± 1.4	72.8 ± 2.3
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1.0 ± 0.0	71.1 ± 1.9	62.9 ± 1.0
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	36.4 ± 0.4	65.3 ± 0.8	68.4 ± 1.6
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	22.5 ± 1.1	69.0 ± 2.3	81.2 ± 2.1

**Table 1**

Chemical composition of cement.

Oxide	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	SnO	LOI	Total	Free lime
Dry, wt.%	20.76	4.54	2.70	65.38	0.07	0.88	1.38	3.30	0.02	0.28	0.21	0.02	0.83	100.37	0.31

formed on cement paste containing 0.18 mol of trace element/kg of cement. Given that cement hydration is an exothermic process, the observation of heat released provides information about the kinetics of hydration of each cement constituent. Here, focus was on  $C_3S$  hydration because this constituent is mainly responsible for the early-age compressive strength. Curves presented in Fig. 1 indicate that the peak due to  $C_3S$  hydration for Controls 1 and 2 appears at about 2 h. Moreover, the trace elements seem to have different effects on hydration. Except Ni, which has a small influence on  $C_3S$  hydration, the four other trace elements lead to a delayed hydration reaction compared to the controls. Indeed, for cement paste doped with Cd and Pb, the hydration occurs respectively at about 5 h and 25 h. Finally the most important delay is observed for cement pastes doped with Cu or Zn. Their hydration occurs after a longer time, respectively at about 100 and beyond 360 h.

Thus, the decrease in early-age compressive strength seems to be caused by a delay of the  $C_3S$  hydration. Indeed, the more the  $C_3S$  hydration is delayed, the more the compressive strength at early ages is low. Díez et al. [30] have previously observed that 5 wt.% of Cd as a nitrate salt retards the cement hydration and decreases the early compressive strength.

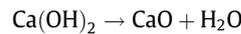
At 28-days, the mortar compressive strength has been monitored for 0.018 and 0.18 mol of trace element/kg of cement (Table 3). The results reveal that the highest effect is observed for the higher concentration in each trace element. Moreover, three main trends have been highlighted. First, the addition of Cu and Pb lead to an increase in compressive strength compared to the controls, which is in accordance, for example, with Cullinane et al. [14], who have previously shown that the addition of 5 wt.% of Pb as a nitrate salt in cement strongly enhances the compressive strength. However, a distinction must be made between these two trace elements. Indeed, the addition of Pb causes a greater increase in compressive strength than Cu. Then, the values obtained for Ni and Cd are close to those of the controls. Therefore, Ni and Cd have no significant effect on the compressive strength. Finally, the addition of Zn leads to a slight decrease in the compressive strength compared to the controls. This last result is less in accordance with those observed in the literature. For example, a decrease in the compressive strength was observed, only for up to 7 days, when 15 wt.% of Zn are added to cement [18]. The disagreement between our results and those of Olmo et al. [18] is probably due to different experi-

mental conditions such as the concentration and the nature of the counter ion. In the previous example [18], zinc is introduced in the form of an oxide. Our study is the first, where similar experimental conditions are used for all the studied trace elements. In fact, all trace elements were added at equal molar concentration and having a single counter ion.

In order to correlate the evolution of the 28-days mechanical strength to the modifications of microstructure, TGA, total porosity, pore size diameter, SEM and XRD measurements were carried out. The results are presented in the following sections. Given that trace elements added at 0.018 mol/kg of cement induce no significant effect on the 28-days compressive strengths, further discussion will be exclusively focussed on the results obtained with the higher concentration in trace elements (0.18 mol/kg).

### 3.2. Calcium hydroxide (portlandite) content

To compare the effect of trace elements on the degree of cement hydration, the content of calcium hydroxide was determined by TGA. The results are presented in Table 4 as a weight percentage. The dehydration of calcium hydroxide occurs between 400 and 500 °C as described by the following equation:

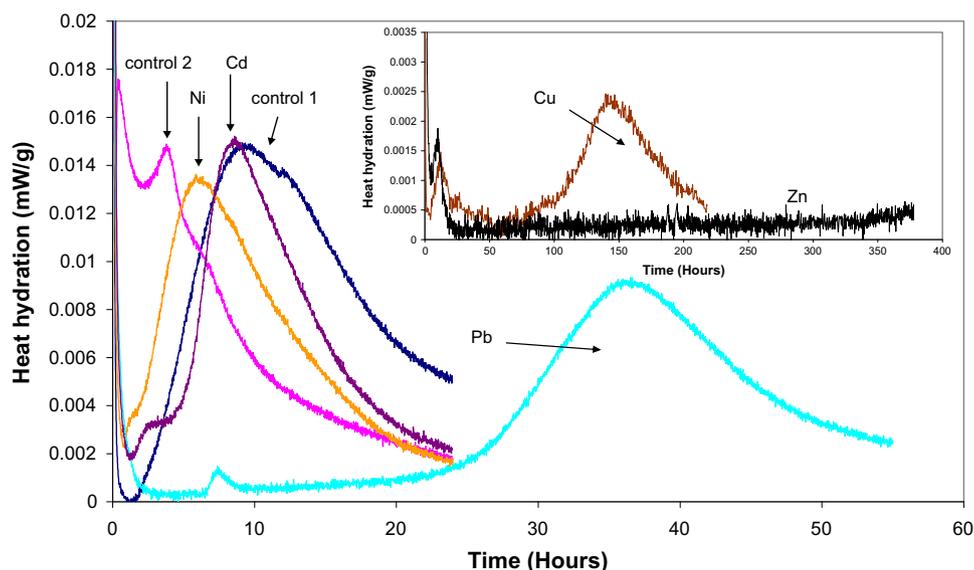


The TGA shows that, after 28 days, the difference of portlandite content between cement pastes made with each trace element is not significant. Therefore, the degree of hydration of cement pastes

**Table 4**

Portlandite content, total porosity and pore size diameter (nm) of 28-days-old cement pastes with 0.18 mol of trace element/kg of cement.

Samples	Ca(OH) <sub>2</sub> (wt.%)	Total porosity (%)	Pore size diameter (nm)
Control 1 (CEM I)	20.8	25.0	24.8
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.7	24.7	23.1
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.3	19.3	15.1
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.7	21.7	26.7
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.6	27.1	25.6
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.8	20.9	16.9



**Fig. 1.** Heat of hydration versus time of different cement pastes doped with 0.18 mol of trace elements/kg of cement as nitrate salt.

is very close and can not be the cause of differences encountered in terms of mechanical strength. This result implies that this difference can be caused by the microstructure and the density of C–S–H. Several studies [34–39] have shown that temperature can modify the density of C–S–H and by that the compressive strength. One might suppose that trace elements could have the same consequences as temperature. Indeed, in equal molar amount, if the C–S–H is less dense, it will occupy a larger volume resulting in a lower total porosity and an increased compressive strength.

To validate this hypothesis, total porosity, pore size diameter, SEM and XRD measurements were carried out.

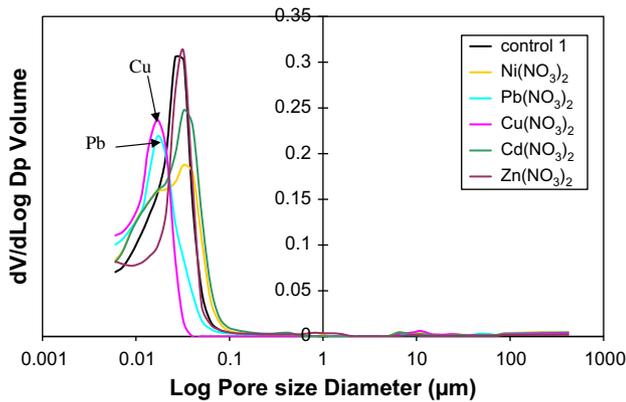


Fig. 2. Pore size diameter distribution for cement paste 28 days aging and doped with 0.18 mol of trace element/kg of cement.

### 3.3. Total porosity and pore size diameter

Total porosity and pore size diameter (Table 4) reveal a wide disparity of behaviours depending on the trace element. Three main trends have been highlighted. We noted, in particular, that cement pastes doped with Cu and Pb lead to different values from the other compounds. Indeed their porosity and pore size diameter are the lowest. Nickel has no effect on porosity and pore size diameter. Finally, Zn and Cd did not significantly affect the pore size diameter, although the highest porosity is obtained in the presence of Cd.

The pore size diameter distribution (Fig. 2) indicates that the samples doped with Cu and Pb have once again different behaviours from the other trace elements. They have indeed the lowest pore size diameter. For the three other trace elements, the results are close to those of the control.

The results for cement pastes with high contents of Cu and Pb are consistent with the high values of 28-days compressive strength obtained previously. For the three other compounds, no correlation between total porosity and compressive strength could be established.

### 3.4. SEM analyses

SEM coupled with EDS was used to determine the distribution of trace elements in cement pastes. Knowing that trace elements have been introduced during mixing, they would be present in hydrated phases like portlandite, ettringite or C–S–H. For example, the C–S–H, which is a product of the calcium silicate hydration, grows mainly around the anhydrous grains of cement.

The analyses reveal that Cu and Pb (Fig. 3) seem to be mainly fixed, in the periphery of anhydrous cement grains. They are there-

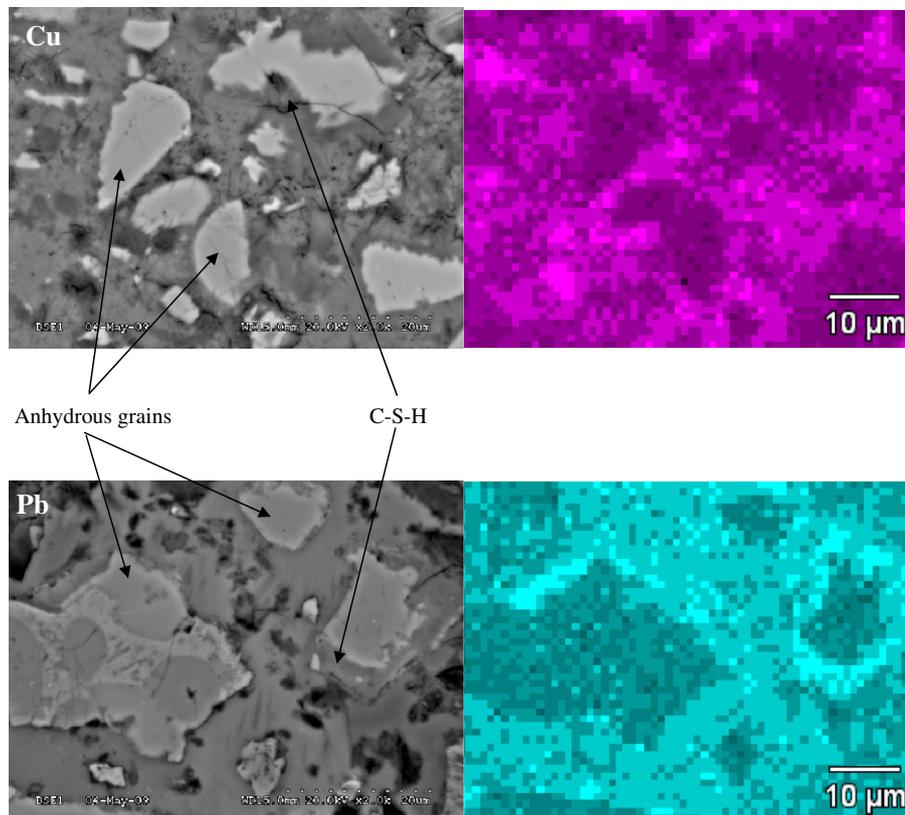
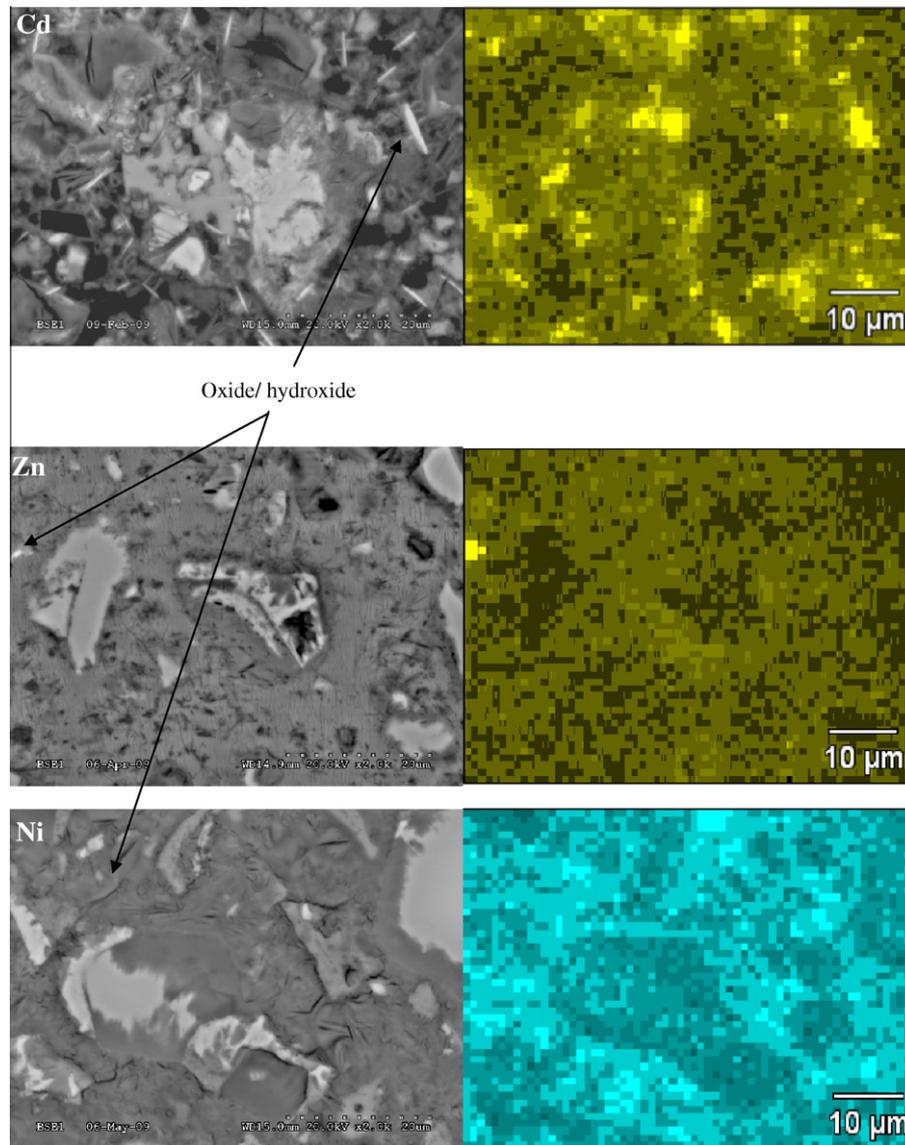


Fig. 3. SEM photos (left) and elemental X-ray images (right) of cement pastes doped with Cu and Pb.



**Fig. 4.** SEM photos (left) and elemental X-ray images (right) of cement pastes doped with Cd, Zn and Ni.

fore mainly concentrated in the C–S–H. Also, Cd and Zn enriched areas have been detected. These two trace elements could be present in cement paste in oxide or hydroxide forms (Fig. 4). Finally, Ni seems to behave as Cd and Zn. Indeed, it does not appear to be fixed in the C–S–H (Fig. 4).

All these results should be taken with caution because the trace elements are difficult to detect by SEM. Further analyses would be necessary to study in more detail the results obtained. Recall that the aim of this paper is to assess the impact of trace elements added during mixing by using the same counter ion and an equal molar concentration.

### 3.5. XRD analyses

XRD patterns show that cement pastes contain crystalline hydrates (ettringite, portlandite) and anhydrous grains ( $C_3S$  and  $C_2S$ ) which have not totally reacted. Thus, the complete hydration of cement is not achieved at 28 days. Moreover, in the case of Cd and Zn, the results reveal that new compounds have been formed during hydration compared to the control. Indeed, after 28 days,

the analysis of cement paste with a high content of Cd indicates the presence of  $CaCd(OH)_4$  (labelled X in Fig. 5). In our conditions, the well-known calcium hydroxo-zincate ( $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ) is not detected at 28 days. However, additional tests conducted at early ages (2 days of curing) confirm the presence of this compound (labelled Y in Fig. 6). Regarding cement pastes doped with Cu, Ni and Pb, no new compounds were identified.

### 3.6. Complementary tests

In order to validate the trace element effect on technical properties, we studied the evolution of compressive strength when Cd and Zn are added as chloride salts to cement during mixing. These trace elements were chosen because, when they are introduced as nitrate salts, their effects on the 28 days compressive strength were significantly different.

The results (Table 5) reveal that the early compressive strength measured for Cd is lower than that of Control 3. At 28 days aging, their values are very close to each other. In the case of Zn, the compressive strengths measured after 2 days are close to zero. Then

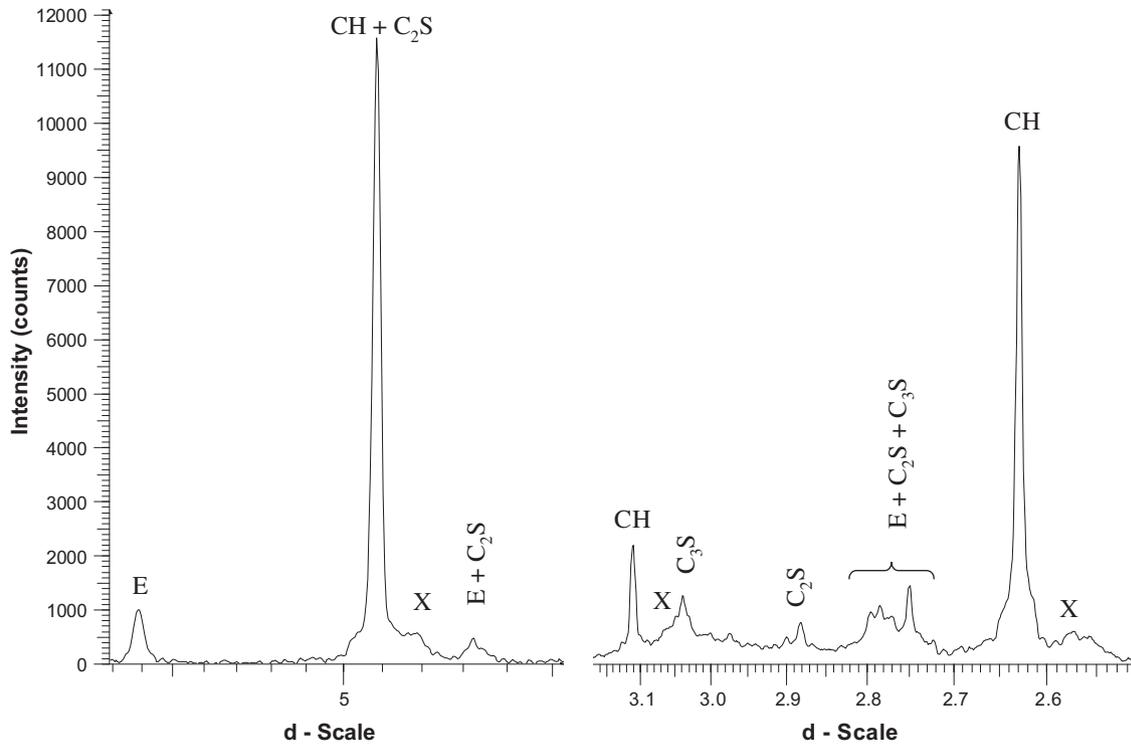


Fig. 5. XRD patterns of cement paste doped with Cd hydrated for 28 days;  $C_3S$ ,  $C_2S$ , E = ettringite, CH = portlandite, X =  $CaCd(OH)_4$ .

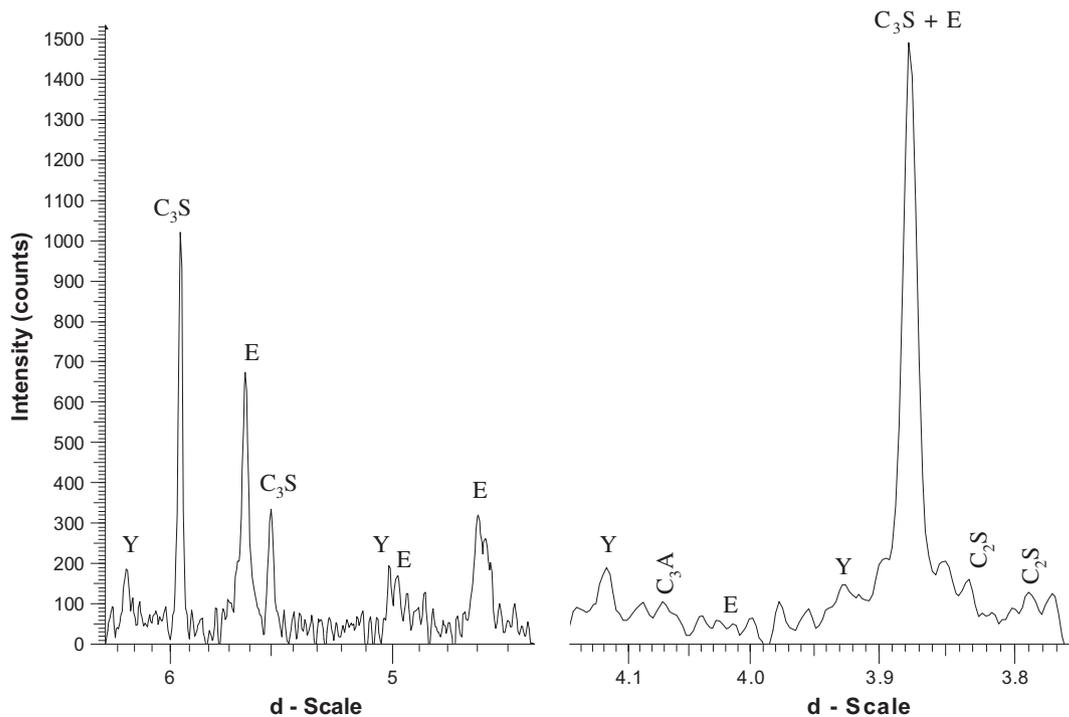


Fig. 6. XRD patterns of cement paste doped with Zn hydrated for 2 days;  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ , E = ettringite, CH = portlandite, Y =  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ .

after 28 days, this value is lower than that of Control 3. All these results seem to be in accordance with the previous observations made for these two trace elements added as nitrate salts.

The effects of the considered trace elements were confirmed by calorimetric measurements (Fig. 7). We note that  $C_3S$  hydration is delayed compared to Control 3. Indeed in the case of ce-

ment paste doped with Cd, the main peak appears at 5 h. The delay observed for Zn is longer as  $C_3S$  hydration occurs only after 360 h. These results are in accordance with the values of compressive strength.

Finally, as mentioned in Section 1, these last experiments confirm that chlorides have an accelerating effect on hydration com-

**Table 5**

Compressive strengths obtained after 2 and 28 days of mortar curing for a concentration of 0.18 mol in trace element/kg of cement.

Samples	Compressive strength (MPa)	
	2 days	28 days
Control 1 (CEM I)	45.1 ± 1.5	69.6 ± 2.2
Control 2 (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	42.2 ± 0.5	70.4 ± 2.7
Control 3 (CaCl <sub>2</sub> )	46.6 ± 1.5	74.6 ± 1.7
CdCl <sub>2</sub>	41.1 ± 0.9	75.8 ± 1.3
ZnCl <sub>2</sub>	0.5 ± 0.0	58.2 ± 2.6

pared to nitrate salts. Consequently it is always necessary to take into account the effect of the counter ion in these experiments.

#### 4. Conclusions

- (1) Considered trace elements can be classified according to two distinct groups. Similarities in behaviour have been observed for Cu and Pb. Cd, Ni and Zn, have no significant effect at the examined concentrations.
- (2) SEM and XRD analyses reveal that Cd, Ni and Zn are mainly present in the hydroxide form whereas Cu and Pb are possibly fixed in the C–S–H. These differences could generate modifications in term of the microstructure that affect the mechanical properties and the material's resistance to transport.
- (3) Trace element addition modifies the compressive strength in various ways. The early compressive strength (2 days) is correlated to C<sub>3</sub>S hydration. The more C<sub>3</sub>S hydration is delayed, the lower is the compressive strength. At 28 days of curing, the degree of hydration is the same for each sample doped with trace elements, whereas their total porosity and pore distribution are different. Thus, it implies that the microstructure and the density of C–S–H are responsible for the differences observed in compressive strength.
- (4) Literature concerning the accelerating and/or retarding effect of trace elements on setting time and compressive strength development of Portland cement is large but contradictory. The mechanism of retardation has long been thought to be due to a coating formed on the surface of

the cement grains by heavy metal hydroxides [40]. However this hypothesis has been recently disputed. Indeed, Weeks et al. [41] proposed that the retardation of setting was induced by the conversion of a metal hydroxide to a metal hydroxyl-species. This reaction consumes calcium and hydroxide ions and delays the supersaturation of the solution and hence the precipitation of C–S–H and Ca(OH)<sub>2</sub>. The results, that were obtained in XRD, show the presence of CaCd(OH)<sub>4</sub> and CaZn<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O. However, at this stage of the study, we are not able to validate one of hypotheses over the others described above.

- (5) Given the observed effects on compressive strength and microstructure, trace elements can lead to different phenomena of diffusivity and dissolution as indicated below. Cu and Pb being trapped in C–S–H, would be expected to be more slowly mobilized during leaching. In support of this, Moudilou [21] has shown that this was true in the case of Pb, since it was never detected in the leaching solution. Regarding Cu, his comments indicate that it is released according to a slow and linear kinetics over time. In addition, the measured levels are correlated with the increase in the silicon from the C–S–H silicate sheets in the altered zone. Despite this different leaching behaviour, Moudilou [21] still suggests that the Pb and Cu are trapped in an identical manner in the silica tetrahedra of C–S–H. However, Labhassetwar and Shrivastava [42] propose an alternative model of retention of Pb in C–S–H, which consists of little or no reversible chemisorption phenomenon due to a substitution for calcium in C–S–H. Knowing that the atomic radii of Pb and Ca are close, this could explain the differences observed by Moudilou [21] for Pb and Cu leaching.

The purpose of this work was to investigate the impact of trace elements added during mixing on CEM I hydration as for example when they are immobilized in a cement matrix. However, incorporating trace elements during mixing does not fully reflect their effect when they are contained in the clinker. Indeed, in industrial cement, trace elements are present before hydration in the mineralogical clinker phases. Thus, trace elements' concentration in solution depends on the dissolution kinetics of these phases. Future work will be to study the impact of the content of trace elements from the clinkering process on the technical and environmental properties of cement.

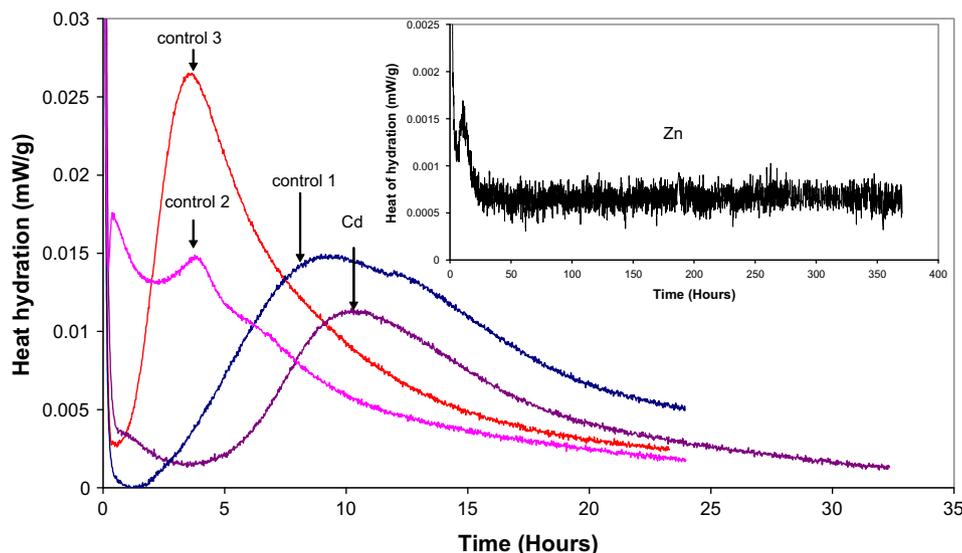


Fig. 7. Heat evolution versus time of different cement pastes doped with 0.18 mol of trace elements/kg of cement as chloride salt.

## Acknowledgements

Many thanks to Ghislain Louis and Patrick Degrugilliers for their advice and their help with the SEM and XRD analyses. The authors thank also Damien Betrancourt, Cyrille Gardes and Potier Guillaume for their technical assistance. Finally, we thank anonymous reviewers for their valuable comments on this paper.

## References

- Zhang J, Liu J, Li C, Nie Y, Jin Y. Comparison of the fixation of heavy metals in raw material, clinker and mortar using a BCR sequential extraction procedure and NEN7341 test. *Cem Concr Res* 2008;38:675–80.
- Achternbosch M, Bräutigam KR, Hartlieb N, Kupsch C, Richers U, Stemmermann P. Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete. *Waste Manage Res* 2005;23:328–37.
- Kakali G. Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker. *Cem Concr Res* 1995;25:79–85.
- Murat M, Sorrentino F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and properties of the clinker and the cement. *Cem Concr Res* 1996;26(3):377–85.
- Katyal NK, Parkash R, Ahluwalia SC, Samuel G. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate. *Cem Concr Res* 1999;29:355–9.
- Katyal NK, Ahluwalia SC, Parkash R. Effect of barium on the formation of tricalcium silicate. *Cem Concr Res* 1999;29:1857–62.
- Stephan D, Maleki H, Knöfel D, Eber B, Härdtl R. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases. Part 1: C3S. *Cem Concr Res* 1999;29:545–52.
- Stephan D, Maleki H, Knöfel D, Eber B, Härdtl R. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases. Part 2: C3A and C4AF. *Cem Concr Res* 1999;29:651–7.
- Andrade FRD, Maringolo V, Kihara Y. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. *Cem Concr Res* 2003;33:63–71.
- Katyal NK, Ahluwalia SC, Parkash R. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the formation of C3S in 3CaO:1SiO<sub>2</sub>:xCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Cem Concr Res* 2000;30:1361–5.
- Kolovos K, Tsvivilis S, Kakali G. SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cem Concr Compos* 2005;27:163–70.
- Tashiro C, Oba J, Akama K. The effects of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite. *Cem Concr Res* 1979;9:303–8.
- Poon CS, Clark AI, Perry R. Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cem Concr Compos* 1986;16:161–72.
- Cullinane MJ, Bricka RM, Francingues NR. An assessment of materials that interfere with stabilization/solidification processes. Report EPA/600/9/87/015. WA: Environmental Protection Agency; 1987.
- Ortego JD, Jackson S, Yu GS, McWhinney H, Cocke DL. Solidification of hazardous substances. A TGA and FTIR study of Portland cement containing metals nitrates. *J Environ Sci Health Part A* 1989;24(6):589–602.
- Bhatty JJ, West PB. Stabilization of heavy metals in Portland cement matrix: effects on paste properties. In: Gilliam TM, Wiles CC, editors. *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes*, ASTM STP 1240, vol. 33. West Conshohocken, (PA USA): American Society for Testing Materials; 1996.
- Stephan D, Mallmann R, Knöfel D, Härdtl R. High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. Part 2: Influence on the hydration properties. *Cem Concr Res* 1999;29:1959–67.
- Olmo IF, Chacon E, Irabien A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. *Cem Concr Res* 2001;31:1213–9.
- Serclérat I. Les métaux trace dans le clinker de ciment Portland: rétention dans les mortiers et intégration dans les hydrates du ciment. PhD thesis. Lyon: INSA Lyon; 1996.
- Hillier SR, Sangha CM, Plunkett BA, Walden PJ. Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cem Concr Res* 1999;29:515–21.
- Moudilou E. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. PhD thesis. Orléans: Université d'Orléans; 2000.
- Benard A. Le plomb et le chrome dans les ciments: spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. PhD thesis. Aix-Marseille: Université Aix-Marseille III; 2003.
- Marion AM, Laneve MD, Grauw AD. Study of the leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water. *Cem Concr Res* 2005;35:951–7.
- Poon CS, Clark AI, Perry R, Barker AP, Barnes P. The cement-based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cem Concr Res* 1986;16:161–72.
- Dimitru G, Vazquez T, Puertas F, Blanco-Varela MT. Influence of BaCO<sub>3</sub> on hydration of Portland cement. *Mater Constr* 2000;49(254):43–8.
- Akhter H, Cartledge FK, Roy A, Tittlebaum ME. A study of the effects of nickel chloride on hydration of Portland cement. *Cem Concr Res* 1993;23:833–42.
- Stephan D, Mallmann R, Knöfel D, Härdtl R. High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. Part 1: Influence on burning process and formation of phases. *Cem Concr Res* 1999;29:1949–57.
- Tsvivilis S, Kakali G. A study on the grindability of Portland cement clinker containing transition metal oxides. *Cem Concr Res* 1997;27:673–8.
- Rossetti VA, Medici F. Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening. *Cem Concr Res* 1995;25:1147–52.
- Diez JM, Madrid J, Macías A. Characterization of cement-stabilized Cd wastes. *Cem Concr Res* 1997;27:337–43.
- Taylor HFW. *Cement chemistry*. London: Academic Press; 1990.
- Medela M. Etude des interactions entre les phases minérales constituant le ciment Portland et des solutions salines concentrées. PhD thesis. Dijon. Université de Bourgogne; 2005.
- Norme NF-EN-196-13, Méthodes d'essais des ciments – Partie 1: détermination des résistances mécaniques. AFNOR; 2006.
- Kjellsen KO, Detwiler RJ, Glorv OF. Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cem Concr Res* 1990;20:927–33.
- Kjellsen KO, Detwiler RJ. Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures. *Cem Concr Res* 1992;22:112–20.
- Kjellsen KO, Detwiler RJ, Glorv OF. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cem Concr Res* 1991;21:179–89.
- Escalante-García JI, Sharp JH. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part I, neat cements. *Cem Concr Res* 1998;28:1245–57.
- Escalante-García JI, Sharp JH. The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements. *Cem Concr Compos* 2004;26:967–76.
- Bentur A, Berger RL, Kung JH, Milestone NB, Young JF. Structural properties of calcium silicate pastes: II, effect of curing temperature. *J Am Ceram Soc* 1979;62(7–8):362–6.
- Thomas NL, Jameson DA, Double DD. The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement. *Cem Concr Res* 1981;11:143–53.
- Weeks C, Hand RJ, Sharp JH. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cem Concr Compos* 2008;30:970–8.
- Labhasetwar N, Shrivastava OP. Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>/Pb<sub>2</sub><sup>+</sup> exchange reaction of calcium silicate hydrate. *J Mater Sci* 1989;24:4359–62.

Bien que l'utilisation du ciment Portland pour l'inertage de déchets via le processus de stabilisation/solidification soit particulièrement efficace, des problèmes ont été rencontrés notamment lors du traitement de certains déchets fortement contaminés en éléments métalliques. Ainsi comme le montre nos travaux (Gineys *et al.*, 2010), d'importantes teneurs en Zn ou en Cu induisent de forts retards d'hydratation d'où de faibles résistances mécaniques au jeune âge. Face à ce problème, des solutions alternatives ont dû être envisagées. L'une de ces solutions consisterait à valoriser ces déchets dans les fours de cimenterie. Comme, nous allons le voir dans la [section 5](#), l'industrie cimentière valorise, depuis plus d'une décennie déjà, avec succès un certain nombre de déchets au sein de ses fours.

## 5. Valorisation des déchets dans les fours cimentiers

Depuis la fin du 20<sup>ème</sup> siècle, la protection de l'environnement ainsi que le développement durable sont devenus des priorités pour notre société. Cette prise de conscience collective a ainsi conduit les industriels à prendre en compte cette problématique. L'industrie cimentière ne fait pas exception. En effet, il faut rappeler que l'industrie cimentière génère à elle seule près de 5% des émissions mondiales en CO<sub>2</sub> [Pade, 2007] et que la consommation de ciment devrait doubler d'ici 2050.

Pour répondre à ce problème, des études portant sur 2 axes de recherche bien distincts ont été menées :

➤ dans un premier temps, les industriels ont cherché à améliorer les procédés de fabrication du ciment afin de réduire l'apport énergétique nécessaire à sa fabrication. Ainsi, le développement et l'utilisation du procédé de synthèse par voie sèche ont permis de réduire la consommation calorifique spécifique du système de cuisson. Dans la même logique, des améliorations au niveau des échangeurs et des brûleurs ont été effectuées afin d'accroître leur efficacité thermique.

➤ Récemment, l'augmentation des prix des combustibles et l'épuisement relatif des ressources naturelles ont amenés les industriels à chercher des solutions alternatives. En parallèle, des quantités très importantes de déchets sont générées. La gestion de ces déchets est aujourd'hui un enjeu majeur. La valorisation des déchets dans les fours de cimenteries pourrait être une solution. En effet, le processus de clinkérisation, du fait qu'il ne peut se faire qu'à très haute température (2000°C pour la flamme) et dans un environnement alcalin, permet de détruire la quasi-totalité des déchets. Il est ainsi possible de détruire près de 99.9% des matières organiques [Ottoboni, 1998].

Deux types de valorisation sont actuellement pratiqués dans les cimenteries :

➤ tout d'abord, la valorisation énergétique consiste à remplacer une partie des combustibles traditionnellement utilisés en cimenterie (combustibles fossiles : fuel, charbon...) par des sous-produits industriels ayant un fort pouvoir énergétique. Des sous-produits industriels, issus par exemple du secteur de l'automobile ou de la chimie, ont ainsi été valorisés avec succès dans les fours de cimenteries en tant que combustibles de substitution : cas des pneus, les huiles usagées, les résidus de peintures.

➤ La valorisation matière, quant à elle, consiste à remplacer une partie des matières premières habituellement utilisées lors de la synthèse du ciment (argiles et calcaires) par des produits garantissant l'apport des mêmes constituants chimiques (Ca, Si, Al, Fe). Ainsi, l'argile peut être en partie remplacée par les cendres issues des centrales thermiques au charbon. D'autres déchets tels que les laitiers de haut fourneau, les minerais de fer, le sable de fonderie peuvent être utilisés en tant de matières premières de substitution [Achternbosch, 2005 ; Schreiber, 2007].

L'utilisation de ces produits permet de diminuer la consommation en combustibles fossiles et de contribuer à la diminution de gaz à effet de serre ainsi qu'à la préservation des ressources naturelles.

Malgré l'avantage certain que représente l'utilisation des nouvelles sources énergétiques ou de nouveaux constituants dans le procédé cimentier, la vigilance doit être de mise. En effet, depuis que la valorisation de déchets est devenue une pratique courante en cimenterie, la teneur en éléments trace dans le ciment a augmenté de manière significative [Achternbosch, 2005]. Bien qu'actuellement, les teneurs en éléments trace dans le clinker soient relativement basses (20 et 300 mg/kg), leur présence dans le clinker pourrait devenir problématique si leur teneur continuait à augmenter dans les mêmes proportions [Serclérat, 1996 ; Moudilou, 2000].

### **5.1 Origines des éléments trace dans le ciment**

Le terme d'éléments trace est difficile à définir. En effet, ce concept industriel, avant tout empirique, n'a pas de réel fondement scientifique puisque aucune institution comme l'IUPAC, par exemple, n'a jamais été amenée à définir ce concept. Comme le montre Duffus (2002), un grand nombre de définitions existe. Les éléments chimiques peuvent être classés selon leur densité, leur masse atomique, leur numéro atomique, leurs propriétés chimiques ou bien encore selon leur potentiel toxicologique.

Au niveau de l'industrie cimentière, les éléments chimiques sont classés selon 3 grandes catégories. Ainsi, Weiske (1974) considère que les éléments dont la teneur est supérieure à 5% comme des composés majeurs du ciment. Ainsi, des éléments tels que Ca, Si, Al et Fe sont considérés comme des éléments majeurs. Miller (1976) et Gartner (1980) définissent les éléments mineurs du ciment comme des composés dont la teneur est généralement inférieure à 1%. Enfin, Blaine *et al.* (1965) considèrent qu'un élément dont la teneur est inférieure à 0.02% peut être considéré comme un élément trace. Sprung (1988) estime, quant à lui, qu'on ne peut parler d'élément trace seulement lorsque cet élément est présent à des concentrations inférieures à 0.01%.

Les éléments trace ainsi que les éléments mineurs ont deux origines bien distinctes (tableau 6). Ils proviennent soit :

- des matières premières (calcaires, argiles...) et des combustibles fossiles (fuel, coke, charbon) utilisés dans les fours de cimenteries,
- ou des sous-produits industriels utilisés en tant que matières premières et combustibles de substitution.

Teneurs (ppm)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
<b>calcaire</b>	3	0.2	3	14	11	18	18	1	4	26	30
<b>argiles</b>	14	0.2	20	85	43	63	25	2	5	130	78
<b>sable</b>	11	0.2	11	19	10	13	10	7	3	50	25
<b>minerai de fer</b>	74	29	149	600	1076	254	481	10	81	229	2262
<b>sable de fonderie</b>	3	0.3	90	290	28	92	62	0.8	40	150	75
<b>charbon</b>	9	1	9	14	18	23	27	1	4	39	63
<b>fuel</b>	0.5	1	2.5	4.3	2.4	263	13	0.6	0.3	758	16
<b>pneus</b>	1.6	7	30	137	68	90	125	136	15	19	6100
<b>huiles usagées</b>	2.4	0.8	1	12	51	20	151	1	6	2	700
<b>laitiers de haut fourneau</b>	0.8	0.7	4	25	5.2	5	6	2	5	30	38

*Tableau 6:* Teneurs moyennes en éléments trace dans les matières premières et combustibles [Achternbosch, 2005]

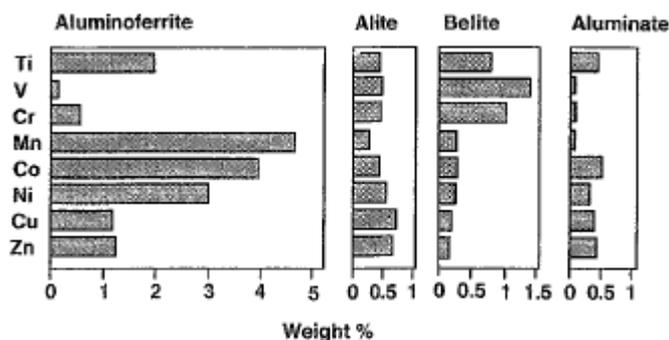
L'incorporation des éléments trace dans les phases du clinker dépend de leur nature. Ainsi, certains métaux réfractaires tels que Sn, Ti, V ou Zn sont presque totalement incorporés au

sein du clinker. A l'inverse, certains éléments comme Hg, Se, Bi, Tl et Pb sont, quant à eux, extrêmement volatils. La présence des éléments trace dans le ciment a conduit à étudier leurs effets, d'une part, sur la formation du clinker et d'autre part sur la réactivité du ciment qui en est issu.

Le fait que ces éléments aient des origines diverses, permet de se servir d'eux en tant qu'indicateur. Ainsi Tamas *et al.* (2002) ont montré qu'il était possible d'identifier la provenance d'un ciment en se focalisant uniquement sur les teneurs en éléments trace incorporés dans le ciment. Leur étude a porté sur 8 éléments trace bien précis que sont : Ba, Mn, Sr, Mg, Ti, Zr, Zn et V. Les six premiers ont été choisis car ils proviennent essentiellement des matières premières alors que Zn et V sont plutôt issus des combustibles.

## 5.2 Intégration des éléments trace dans le réseau cristallin

Les différentes études menées sur le sujet [Hornain, 1971 ; Boulot, 1993], ont mis en évidence que les éléments trace étaient distribués dans l'ensemble des phases du clinker. La [figure 13](#) présente la répartition de quelques éléments trace dans les phases du clinker.



*Figure 13:* Répartition de quelques éléments trace dans les différentes phases du clinker [Hornain, 1971].

De manière générale, les éléments trace s'intègrent préférentiellement dans la phase interstitielle ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ). Toutefois, l'absence totale d'un élément trace de l'une des quatre phases du clinker est relativement rare. L'incorporation d'importantes quantités d'éléments trace dans la bélite est délicate. Seuls quelques composés tels que Cr, Ti et V sont capables de s'intégrer de manière importante dans cette phase du clinker [Hornain, 1971].

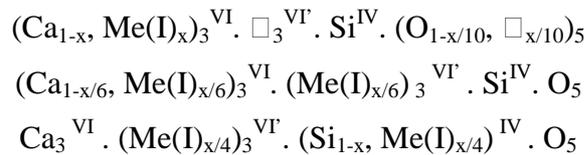
L'intégration des éléments trace dans le réseau cristallin des phases du clinker se fait selon différents mécanismes. Cette partie présente les différentes possibilités mentionnées dans la littérature pour chacune des phases majoritaires du clinker.

### 5.2.1 L'alite

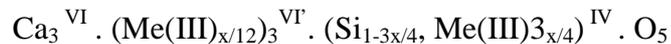
Les possibilités de substitution au sein du  $C_3S$ , reportées dans la littérature, dépendent de la valence de l'impureté. Trois cas différents existent :

- **Substitution d'un élément du réseau par un élément de valence plus faible :**

Ce type d'insertion ne peut avoir lieu que si l'équilibre des charges est rétabli au sein du réseau. Cela nécessite soit l'apparition de lacunes ( $\square$ ) dans la structure de l'oxygène soit l'insertion de cations dans les sites interstitiels.

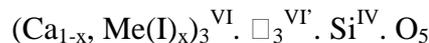


Ces trois mécanismes décrivent, d'après Woermann *et al.* (1979), les différentes possibilités d'insertion de  $Na^+$  et  $K^+$  dans l'alite.

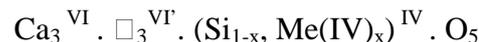


Ce dernier mécanisme est applicable dans le cas de  $La^{3+}$  [Sinclair, 1984] et de  $Cr^{3+}$  [Fiernes, 1976].

- **Substitution d'un élément du réseau par un élément de valence identique :**



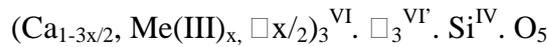
Ces mécanismes sont valables dans le cas de  $Sr^{2+}$  [Kurdowski, 1968],  $Zn^{2+}$  [Older, 1983 ; Sinclair, 1984],  $Mn^{2+}$  [Puertas, 1988],  $Mg^{2+}$  [Woermann, 1968] et  $Ba^{2+}$  [Kurdowski, 1970].



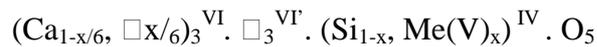
Ce dernier schéma décrit les possibilités d'insertion de  $Mn^{4+}$  [Puertas, 1988],  $Ti^{4+}$  [Kondo, 1968 ; Fiernes, 1972] et  $Cr^{4+}$  [Johansen, 1978].

▪ **Substitution d'un élément du réseau par un élément de valence supérieure :**

Dans ce cas, la compensation des charges ne peut se faire que par l'apparition de lacunes dans la structure du calcium.



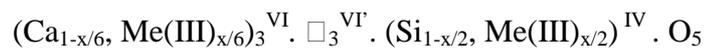
Ce mécanisme décrit, d'après Woermann *et al.* (1968), l'insertion de  $\text{Al}^{3+}$ .



Sakurai *et al.* (1968) utilise ce schéma pour décrire l'insertion de  $\text{Cr}^{5+}$  dans l'alite.

Remarques complémentaires :

- Il faut noter que la compensation de charges par la formation de lacunes dans la structure du silicium n'est pas décrite dans la littérature. Ce phénomène est probablement dû au fait que le tétraèdre de silicium est difficilement dissociable.
- De manière générale, il est possible de combiner les différents processus de substitution. Cela peut permettre dans certains cas de rétablir l'équilibre des charges. Ainsi, l'insertion de l'aluminium et du fer [Sinclair, 1984] peut se faire de la manière suivante :



- De plus, une compensation moyenne des charges peut avoir lieu lorsque l'on combine des éléments de valences différentes. Ishikawa *et al.* (1993) ont montré que la substitution mixte de deux ions  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  dans les ferrites n'entraîne pas la formation de lacunes ni pour le calcium ni pour l'oxygène. Ce résultat est similaire à celui obtenu précédemment par Tarte (1968) dans les aluminates. En effet,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  pouvaient être substitués simultanément par un métal monovalent et un métal tétravalent comme par exemple  $\text{Na}^+$  et  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{K}^+$  et  $\text{Ti}^{4+}$ .
- Certaines études tendent à montrer qu'il serait possible de compenser les charges par l'insertion de calcium dans les sites interstitiels au lieu de l'impureté [Boikova, 1986 ; Gutt, 1974].

- Enfin, l'insertion d'un élément métallique dans un silicate entraîne la plupart du temps la libération d'une quantité proportionnelle de calcium. Ainsi dans les phases pures, il est possible de déterminer le type de substitution en déterminant le coefficient de proportionnalité entre CaO libérée/ Métal ajouté. Pour cela, il suffit de quantifier la quantité de métal en solution solide grâce à l'évaluation de la quantité de chaux résiduelle [Gutt, 1974 ; Fiernes, 1976; Woermann, 1979 ; Odler, 1983].

### 5.2.2 La bélite

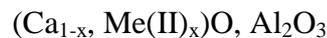
Les schémas de substitution dans le C<sub>2</sub>S présentés dans la littérature sont bien moins développés que ceux du C<sub>3</sub>S. Cependant, il semble que les variétés de bélite présentes à haute température intègrent préférentiellement les impuretés [Uchikawa, 1992]. Il a également été montré que Cr, V, Ti [Hornain, 1971], Mn, Co [Teoreanu, 1969] et Ba étaient capables de se substituer au Ca.

Suzuki *et al.* (1986) ont, quant à eux, montré qu'il était possible d'incorporer des quantités plus importantes d'alcalins (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) dans le C<sub>2</sub>S α que dans le C<sub>2</sub>S β.

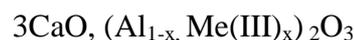
### 5.2.3 La phase interstitielle

Bien qu'aucun schéma structurel de substitution dans la phase interstitielle ne soit réellement disponible dans la littérature, des schémas simplifiés issus des travaux de Tarte (1968) ont pu être définis.

#### Substitution d'éléments de valence identique :



Ainsi, l'insertion de Sr<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> [Tarte, 1968] dans la phase interstitielle peut se faire selon ce mécanisme.



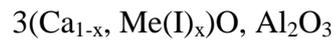
Ce schéma décrit, quant à lui, les possibilités d'insertion de Mn<sup>3+</sup> [Puertas, 1992], Fe<sup>3+</sup> et Ga<sup>3+</sup> [Takeushi, 1980 ; Tarte, 1968].



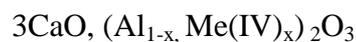
Enfin, ce dernier mécanisme décrit d'après Ortego (1990) et Akatsu *et al.* (1966) l'insertion de Mn<sup>3+</sup> dans la phase interstitielle.

- **Substitution hétérovalente :**

Lors de ce processus, l'équilibre des charges est obtenu par la création de lacunes de calcium ou d'oxygène. En effet, la présence de sites inoccupés dans la structure du C<sub>3</sub>A induit l'existence de larges sites interstitiels. Il est alors facile de compenser les charges. Cela peut expliquer pourquoi l'on observe souvent une plus forte solubilité des impuretés dans la phase interstitielle que dans les silicates.



Ce premier schéma décrit l'insertion de K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> [Takeushi, 1980 ; Tarte, 1968].



Ce mécanisme, quant à lui, est utilisé par Tarte (1968) et Johansen (1978) pour décrire l'insertion de respectivement de Si<sup>4+</sup> et Cr<sup>4+</sup> dans la phase interstitielle.



Ichikawa *et al.* (1993) utilisent, quant à eux, ce schéma pour l'insertion de Ti<sup>4+</sup>.

Ces substitutions ont toutefois un grand impact notamment sur la réactivité du C<sub>3</sub>A qui peut être de forme cubique ou orthorhombique.

#### 5.2.4 Limite de solution solide

Le mécanisme d'action des éléments trace sur les phases du clinker a été parfaitement décrit par Herfort *et al.* (2010). Ce mécanisme s'effectue en deux étapes en fonction de leur teneur dans le clinker :

- Ainsi, lorsque les éléments trace sont incorporés en faible teneur, ils s'intègrent dans la structure cristalline des phases initiales du clinker que sont le C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF. Cette insertion induit la formation de nouveaux assemblages de phases sous la forme de solutions solides définies respectivement par C<sub>3</sub>Sss, C<sub>2</sub>Sss, C<sub>3</sub>Ass et C<sub>4</sub>AFss. Cela implique donc que leur énergie libre ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) est inférieure à l'énergie libre combinée des phases initiales et des éléments trace. Ces nouveaux assemblages sont donc plus stables.
- Par contre, lorsque la teneur en éléments trace devient plus importante, on assiste à la formation de nouveaux assemblages de phases. Généralement, ce phénomène est accompagné par une décomposition de la phase dans laquelle s'est incorporé

l'élément. Par exemple, Kurdowski *et al.* (1970) ont mis en évidence qu'un excès de BaO (> 1.75%) entraîne la décomposition du C<sub>3</sub>S en C<sub>2</sub>S et CaO. L'autre possibilité est de former une nouvelle phase enrichie en élément trace. Puertas *et al.* (1988) ont ainsi montré la formation de 2CaO.MnO<sub>2</sub>. Odler *et al.* (1983) ont, quant à eux, identifié la formation de ZnO libre. Dans d'autres cas, on assiste à la formation de nodules métalliques [Skalny, 1980]. Récemment, Stephan *et al.* (1999a) ont montré la formation de MgNiO<sub>2</sub>. Kolovos *et al.* (2005), quant à eux, ont mis en évidence que la présence de Sn dans le clinker peut engendrer la formation de cristaux enrichie en CaO et SnO<sub>2</sub>.

Le passage entre ces deux étapes est identifié par la limite de solution solide. Elle est définie comme étant la quantité maximale en élément trace qui peut être incorporée dans une structure cristalline donnée.

A notre connaissance, la littérature ne fait état que d'un nombre restreint d'études portant sur la détermination des limites de solution solide dans les phases du clinker. La littérature mentionne les limites de solutions solides de quelques éléments déterminées au niveau de clinkers industriels ([tableau 7](#)).

	<b>Alite</b>	<b>Bélite</b>	<b>Phase interstitielle</b>
<b>Al</b>			
[Butt, 1974]	-	1.9-2.6	-
[Woermann, 1979]	0.8-1.2	-	-
<b>Fe</b>			
[Butt, 1974]	-	1.8-1.3	-
[Woermann, 1979]	0.5-0.7	-	-
<b>K</b>			
[Butt, 1974]	-	0.3-1.4	-
<b>Mg</b>			
[Butt, 1974]	-	0.4-0.5	-
[Woermann, 1979]	0.6-1	-	-
<b>Na</b>			
[Butt, 1974]	-	0.1-0.6	-
[Woermann, 1979]	0.1-0.2	-	-

*Tableau 7:* Exemples de quelques limites de solutions solides exprimées en pourcentage massique dans les clinkers industriels.

Le [tableau 8](#) répertorie, quant à lui, quelques exemples de limites de solutions solides déterminées, cette fois, dans le cas de phases pures.

	<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>
<b>Al</b>				
[Butt, 1974]	-	2-3	-	-
[Woermann, 1979]	1	-	-	-
<b>Ba</b>				
[Kurdowski, 1970]	1.05	4.8	-	-
[Bucchi, 1980]	0.9	-	0.76	-
<b>Cr</b>				
[Sakurai, 1968]	0.39	0.84	-	0.58
[Tarte, 1968]	-	-	~0	-
<b>Fe</b>				
[Butt, 1974]	-	2.5	-	-
[Woermann, 1979]	1.1	-	-	-
<b>Mg</b>				
[Butt, 1974]	-	1.5	-	-
[Woermann, 1979]	2	-	-	-
<b>Mn (II)</b>				
[Puertas, 1988]	0.17	0.48	-	-
<b>Mn (IV)</b>				
[Puertas, 1988]	0.60	0.73	-	-
<b>Na</b>				
[Woermann, 1979]	0.7	-	-	-
<b>Sr</b>				
[Bucchi, 1980]	0.77	-	-	-
<b>Zn</b>				
[Bucchi, 1980]	-	-	4 - 5	4 - 6
[Odler, 1983]	4.7	-	-	-

*Tableau 8:* Exemples de quelques limites de solutions solides exprimées en pourcentage massique dans les phases pures.

La solubilité de l'élément trace vis-à-vis de cette structure cristalline dépend essentiellement du type de déformations qu'il induit. Deux grands types de déformations existent :

- La déformation géométrique est induite par une distorsion du réseau due à la différence de rayon ionique entre l'impureté et l'élément d'origine [Lai, 1992]. On observe alors une modification de la maille cristalline. D'après la loi empirique de Fermi, il ne peut y avoir de substitution entre deux éléments qu'à condition que leur différence de rayon n'excède pas 15% du rayon de l'atome le plus petit.
- La déformation chimique, quant à elle, apparaît lorsque l'ion étranger induit des distorsions dans le réseau qui influe sur son environnement chimique tel que les longueurs des liaisons ou le cortège électronique. Cette fois, le paramètre à considérer n'est plus le rayon ionique mais le pouvoir polarisant  $z^2/R$  où  $z$  correspond à la valence de l'élément et  $R$  à son rayon [Xiuji, 1986].

### **5.3 Effets des éléments trace incorporés au cours du procédé cimentier**

Dans le § 5.2, il a été mis en évidence la capacité des phases du clinker à intégrer des éléments trace au sein même de leur structure notamment via des phénomènes de substitution. Cela a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences de cette incorporation d'une part sur la formation et la minéralogie des phases du clinker mais aussi sur la réactivité du ciment qui en est issu. Cette partie regroupe les principaux résultats de la littérature.

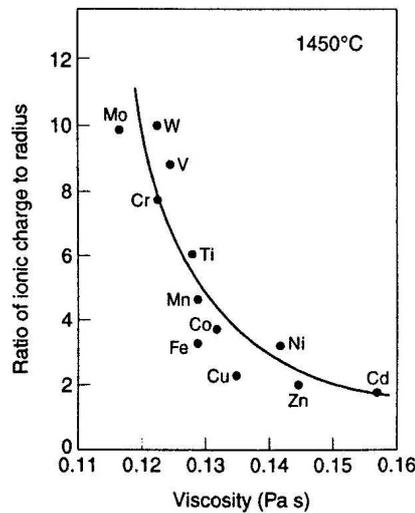
#### **5.3.1 Sur la formation du clinker**

Les effets des éléments trace sur la formation du clinker ont été largement étudiés et deux principaux effets ont été décrits dans la littérature :

- Tout d'abord, certains éléments trace se comportent comme des fondants. Cela implique qu'ils induisent une diminution de la température à laquelle se forme la phase liquide. En effet, habituellement, la température de formation de la phase liquide est voisine de 1338°C. Cependant, la présence de certains éléments lors du processus de synthèse permet de diminuer cette température. En plus de cette propriété, les agents fondants permettent d'accroître la quantité de phase liquide formée à une température donnée.
- D'autres éléments trace facilitent, quant à eux, les réactions de clinkérisation. On dit d'eux qu'ils ont des propriétés de minéralisateur. En effet, certains éléments trace affectent le taux de combinaison des matières premières entre elles. La dissolution du  $C_2S$  et de la chaux libre dans la phase liquide est ainsi plus aisée. Par conséquent, cela

engendre une augmentation de la sursaturation de la solution et de la vitesse de croissance des cristaux de  $C_3S$ .

Ces effets sont généralement induits d'une part par la diminution de la viscosité de la phase liquide et d'autre part par la diminution de la tension superficielle à l'interface solide - liquide. La diminution de ces deux paramètres facilite notamment la mobilité des ions. Plusieurs études ont mis en évidence que la viscosité est liée au paramètre  $z/R$  (rapport de la charge sur le rayon de l'ion). La figure 14 décrit l'évolution de la viscosité de la phase liquide avec la nature de l'élément trace. On constate que la viscosité de la phase liquide est d'autant plus faible que le  $z/R$  est grand.



*Figure 14:* Evolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de l'élément trace ajouté [Lea, 1988].

La littérature recense plusieurs exemples de travaux traitant de l'effet des éléments trace sur la formation du clinker. Rumyanstev *et al.* (1968) ont montré que la présence de Cd favorise la formation du clinker en diminuant notamment la température de formation de la phase liquide. De même, leur étude sur le Cu a révélé que cet élément trace se comporte comme un fondant et l'incorporation de 1% de CuO au sein du clinker engendre une diminution de la teneur en chaux libre du clinker.

Les travaux de Miller (1976) ont mis en évidence que l'ajout de Cr dans le clinker induit une diminution de la viscosité de la phase liquide. De plus, la formation du clinker est améliorée par la présence de 1% de  $Cr_2O_3$ .

Le vanadium, quant à lui, est connu pour augmenter la viscosité de la phase liquide. Odler *et al.* (1980a) ont montré que l'ajout de 1% de  $V_2O_3$  permet de réduire de manière significative la teneur en chaux libre lorsque la température de cuisson est de  $1200^\circ C$ .

Enfin, les études menées sur le Zn ont révélé que cet élément favorise la formation du clinker. Ainsi, pour des teneurs supérieures à 1% de ZnO dans le cru, la quantité de chaux libre diminue fortement [Odler, 1980b, c].

### 5.3.2 Sur la minéralogie du clinker

La présence des éléments trace au sein du clinker peut induire des modifications en terme de minéralogie mais aussi des modifications en terme de taille de cristaux.

De manière générale, il faut rappeler qu'un clinker industriel possède des cristaux d'alite dont la taille est comprise entre 15 et 20  $\mu\text{m}$ . Pour ce qui est des cristaux de bélite, leur taille est généralement comprise entre 25 et 40  $\mu\text{m}$ . Enfin, les aiguilles d'alumino-ferrite de taille micrométrique sont mélangées à l'aluminate tricalcique [Taylor, 1992].

L'étude menée par Bhatti (2006) est certainement l'une des études les plus fournies sur les modifications de taille engendrées par la présence des éléments trace (tableau 9). Cette étude a été réalisée en ajoutant 0.5% en élément trace dans le cru de départ.

Elément trace	Effets sur la taille maximale des cristaux		
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	Phase interstitielle (C <sub>3</sub> A/C <sub>4</sub> AF)
<b>Ba</b>	-	Augmentation de 15%	-
<b>Cd</b>	Diminution de 15%	-	-
<b>Cr</b>	Augmentation de 25%	-	-
<b>Cu</b>	Augmentation de 40%	Augmentation de 20%	Augmentation de 25%
<b>Mn</b>	Diminution de 30%	Augmentation de 12%	Diminution de 30%
<b>Ni</b>	-	-	Augmentation de 25%
<b>Pb</b>	Diminution de 15%	-	-
<b>Sb</b>	-	Diminution de 15%	-
<b>Ti</b>	-	-	Augmentation de 25%
<b>V</b>	-	Augmentation de 12%	-

Tableau 9: Effets de quelques éléments trace sur la taille des cristaux [Bhatti, 2006].

Les résultats montrent que la taille des cristaux de C<sub>3</sub>S augmente lorsqu'on dope le clinker avec du Cu et de Cr. La présence de Pb, de Cd et de Mn entraîne, quant à elle, une diminution de leur taille. Pour ce qui est des bélites, les essais menés par Bhatti (2006) indiquent que l'on forme des cristaux de C<sub>2</sub>S de taille plus importante lorsqu'on ajoute du Ba, V, Mn ou du

Cu. Par contre, l'ajout de Sb induit une diminution de leur taille. La taille des cristaux de silicate est un paramètre important car il va directement influencer sur la broyabilité du clinker. En effet, parmi les silicates, les bélites sont connues pour être difficilement broyables alors que l'alite est celle qui nécessite le moins d'énergie lors du broyage. Par conséquent, si la taille de ces cristaux diminue, on augmente la broyabilité du clinker [Hills, 1995]. Les essais de Bhatti (2006) ont montré que la présence de Ba, Cu, Ni, Ti ou V dans le clinker diminue sa broyabilité. Le Mn, quant à lui, a un effet positif sur la broyabilité du clinker. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment obtenus par Tsivilis *et al.* (1997).

En plus de modifier la taille des cristaux, les éléments trace sont susceptibles de favoriser la stabilisation de certaines formes polymorphiques au détriment d'autres. Les phases principalement concernées par ce phénomène sont le  $C_3S$  et le  $C_2S$ .

Bien que l'influence des formes polymorphiques du  $C_3S$  sur la réactivité du ciment n'ait pas été prouvée, de nombreuses études ont été menées sur le sujet. Ainsi, Boikova (1986) a mis en évidence que l'ajout croissant de Zn permettait de modifier les formes polymorphiques du  $C_3S$  de la forme triclinique à rhomboédrique en passant par la forme monoclinique pour des teneurs intermédiaires en Zn. Kurdowski *et al.* (1970) ont, quant à eux, montré que la présence de Ba permettait de stabiliser l'alite sous sa forme monoclinique au détriment de la forme triclinique.

Si l'importance de la forme polymorphique du  $C_3S$  sur la réactivité du ciment est loin d'être évidente, celle du  $C_2S$ , au contraire, est bien réelle et a fait l'objet de nombreuses études. En effet, seules les formes  $\alpha$  et  $\beta$  sont connues pour être réactives (§3.1.2). Kondo (1963) puis Hornain (1971) ont montré que le Cr favorise la formation de  $C_2S \beta$ . De plus, la présence de  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $B_2O_3$  ou  $BaO$  est connue pour stabiliser les formes  $\alpha$  du  $C_2S$  et cela parfois à de plus faibles températures [Gies, 1986 ; Chatterjee, 1996]. Enfin, l'ajout de  $P_2O_5$  induit la transformation du  $C_2S \beta$  en  $C_2S \gamma$  [Fukuda, 2008].

### 5.3.3 Sur les propriétés du ciment

L'effet des éléments trace sur l'hydratation a été largement étudié. Cependant, la grande majorité des études traitent des effets observés au cours du processus de stabilisation/solidification (§2.3). Le [tableau 10](#) regroupe les principaux résultats de la littérature traitant de l'effet des éléments trace sur la réactivité du ciment lorsque ces derniers sont introduits au préalable dans le four cimentier.

Elément trace	% en élément	Effets des éléments trace	
		Temps prise	Résistances à la compression
<b>Cd</b> [Murat, 1996]	1	Retardateur	Diminution à 1 jour
<b>Cr</b> [Murat, 1996] [Stephan, 1999b]	2 2.5	Accélérateur Accélérateur (- 1heure)	Augmentation à 1 jour Diminution à 1, 7 et 28 jours
<b>Cu</b> [Hornain, 1992] [Kolovos, 2005]	0.4 0.8	- Pas d'effet	Diminution à 8 et 24 heures Diminution à 1 et 2 jours Augmentation à 7 et 28 jours
<b>Ni</b> [Stephan, 1999b]	2.5	Pas d'effet	Diminution 1 et 7 jours Augmentation à 28 jours
<b>Ti</b> [Knöfel, 1977]	> 1	-	Augmentation à 28 jours
<b>Zn</b> [Knöfel, 1977] [Odler, 1980b,c] [Murat, 1996] [Stephan, 1999b] [Kolovos, 2005]	> 0.8 > 0.8 2.5 2.5 0.8	Retardateur Retardateur Pas d'effet à 28 jours Retardateur (+ 10 heures) Retardateur (+20 minutes)	Diminution Diminution - Diminution à 1 jour Idem après 7 jours Idem à 1 jour Augmentation à 2, 7 et 28 jours

*Tableau 10:* Effets de quelques éléments trace sur les propriétés du ciment (ajoutés dans le cru).

De manière générale, les effets induits par les éléments trace, incorporés dans le four cimentier, sur l'hydratation semblent être moins importants que ceux observés lors du gâchage (§2.3). En effet, bien que des effets de retard de prise et/ou des diminutions en termes de résistances mécaniques aient été observés, ces phénomènes se produisent à des teneurs bien plus importantes.

L'exemple du Zn est probablement le plus convaincant. Les essais menés respectivement par Wczelik *et al.* (1995) et Stephan *et al.* (1999b) ont montré que l'ajout de Zn avait un effet retardateur sur l'hydratation du ciment. Bien que ces résultats semblent à première vue concordants, ils sont en réalité bien différents. En effet, dans le premier cas, les auteurs ont montré que l'ajout de Zn (1%) au moment du gâchage bloquait l'hydratation du ciment Portland. Stephan *et al.* (1999b), quant à eux, ont mis en évidence que l'ajout de Zn dans le four cimentier (2.5%), retarde seulement l'hydratation et que le ciment fait tout de même prise après une dizaine d'heures. Une telle différence de comportement semble être due à la disponibilité du Zn qui n'est probablement pas la même selon la méthode d'immobilisation utilisée. Ce type de résultat est particulièrement important et laisse présager d'une alternative au procédé stabilisation/solidification.

## 6. Conclusions et perspectives en vue du travail de thèse

Cette revue bibliographique a mis en évidence plusieurs points majeurs :

➤ Le ciment Portland est un matériau complexe dont la fabrication n'est pas chose aisée, bien qu'elle soit connue depuis près de 2 siècles. La principale difficulté réside dans l'obtention d'un ciment ayant une composition régulière au cours du temps. La variabilité des matières premières et des combustibles, utilisés lors du processus de fabrication, est à l'origine de ce problème. En effet, depuis quelques décennies, des déchets sont valorisés avec succès dans les fours de cimenterie en tant que matières premières et combustibles de substitution.

➤ Au cours des dernières années, une augmentation sensible de la teneur en éléments trace a été observée dans les ciments industriels. L'origine de ce phénomène semble être liée à l'accroissement des pratiques de valorisation de déchets au sein de l'industrie cimentière. En effet, les matières premières et les combustibles de substitution contiennent d'importantes quantités en éléments trace. Toutefois, les teneurs actuellement rencontrées dans les ciments n'engendrent aucun effet négatif que ce soit sur la qualité du ciment ou sur son impact environnemental et sanitaire.

➤ En parallèle, le traitement des déchets et notamment les déchets métalliques est devenu un enjeu majeur. Un des moyens utilisés pour le traitement de ces déchets est l'inertage via le procédé de stabilisation/solidification. L'utilisation de liants hydrauliques tels que le ciment Portland est ainsi particulièrement efficace. En effet, le potentiel du ciment Portland pour le conditionnement des déchets est important et est lié aux caractéristiques intrinsèques des hydrates formés lors de l'hydratation (ettringite, monosulfate de calcium hydraté, portlandite et C-S-H). De plus, ce traitement permet de diminuer les échanges matière grâce à la formation de monolithes.

➤ L'utilisation du ciment Portland pour l'immobilisation des déchets via le procédé de stabilisation/solidification a cependant ses limites. Elles sont principalement dues à l'effet de certains éléments métalliques sur la réactivité du ciment, notamment sur le temps de prise et les résistances mécaniques qui peuvent être fortement affectés.

➤ Bien que les éléments trace soient capables de s'intégrer au sein même du réseau cristallin des différentes phases du clinker selon différents mécanismes de substitution, la

valorisation des déchets fortement contaminés en éléments métalliques dans les fours cimentiers n'a, quant à elle, jamais été vraiment envisagée.

➤ L'incorporation de ces éléments au sein de la structure même du clinker peut affecter d'une part la formation du clinker mais aussi la réactivité du ciment qui en est issu. La littérature montre cependant que leurs effets au moment de l'hydratation semblent être dans ces conditions moins importants que ceux observés lors du gâchage. Bien que l'effet des éléments trace sur la formation du clinker puis sur la réactivité du ciment soit largement documenté, des contradictions ainsi que des lacunes ont été mises en évidence.

Dans ce contexte, le Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai a mis en place un projet de recherche ambitieux sur le sujet, qui rentre dans l'axe 1 « *Nouveaux matériaux réduisant les émissions de CO<sub>2</sub>* » du département Génie Civil et Environnemental. Cette thèse se propose donc d'explorer de nouvelles voies de valorisation des déchets fortement contaminés en éléments métalliques et notamment celle de la stabilisation lors du processus de clinkérisation. Pour cela, les connaissances actuelles sur l'effet des éléments trace depuis le processus de clinkérisation devront être complétées. En effet, l'analyse des travaux de la littérature a mis en évidence un certain nombre d'interrogations, qui seront traitées au cours de ce travail :

1. Quelles sont les phases du clinker concernées par l'incorporation des éléments trace ?
2. Quelles sont les conséquences de telles incorporations sur la stabilité des phases ?
3. Quelles sont les quantités maximales (ou valeurs limites) en éléments trace qui peuvent être incorporées dans le clinker ?
4. Dans le cas de valeur limite importante, la valorisation dans le four cimentier peut-elle être une alternative durable au traitement des déchets via le procédé de stabilisation/solidification ?
5. Existe-t-il des effets de compétition entre éléments trace sur un même site du réseau cristallin compte tenu des différences existantes en termes de tailles et de charges ?

Pour répondre à ces interrogations, une démarche purement expérimentale dont le fil conducteur est la valorisation de déchets contaminés par de fortes teneurs en éléments métalliques a été mise en place. L'objectif de cette thèse est de montrer que la valorisation de ce type de déchets dans le four cimentier peut être une alternative viable au procédé de stabilisation/solidification pour certains éléments trace. Les déchets visés étant pour la plupart

contaminés par un élément métallique majoritaire, il a été choisi de travailler selon une approche basée sur des essais de dopage mono-élémentaire menés sur des clinkers synthétisés en laboratoire. Compte tenu que ce travail s'inscrit dans une logique de valorisation de déchets fortement contaminés en éléments métalliques, les concentrations testées au cours de ce travail ont été délibérément augmentées de manière très importante par rapport aux teneurs actuellement rencontrées dans les ciments industriels. Les éléments choisis ne peuvent donc plus vraiment être considérés comme des éléments trace mais comme des composés mineurs du ciment.

Dans un premier temps, il a fallu sélectionner les éléments métalliques qui allaient être étudiés au cours de ce travail. Les éléments finalement retenus sont le cuivre (Cu), le nickel (Ni), l'étain (Sn) et le zinc (Zn). Le choix de ces éléments a été motivé par plusieurs raisons :

- Tout d'abord, il faut noter que ces éléments sont présents à de fortes teneurs dans un certain nombre de déchets. Ainsi, Cu est présent en quantités importantes dans les résidus de minerai de fer, les huiles usagées ou encore les cendres volantes. Ni est présent dans de nombreux déchets tels que ceux issus des fonderies ou des pneumatiques par exemple. Sn est surtout utilisé dans les peintures en substitution du plomb et du cadmium mais aussi en tant qu'agent biocide dans les peintures « antifouling ». De même, les cendres volantes, les plastiques et les pesticides contiennent de Sn sous forme de trace. Enfin, Zn est présent en grandes quantités dans les pneumatiques ou encore le caoutchouc.
- La seconde raison qui a motivé ce choix réside dans le fait que ces éléments sont actuellement présents à de faibles teneurs dans les ciments industriels. Par conséquent, leur valeur limite sera probablement bien plus importante ce qui devrait nous laisser une marge d'utilisation. Ainsi, les quantités à ajouter au cru devraient être suffisantes pour que la valorisation soit contrôlable et régulière de façon industrielle.
- Enfin, la littérature montre que ces éléments posent souvent des problèmes lors des traitements de stabilisation/solidification. Ainsi des déchets contenant de fortes teneurs en Zn ou en Cu induisent de forts effets retardateurs de prise pour le ciment Portland. De plus, afin de s'affranchir des problèmes de contre ion évoqués précédemment, ces éléments ont été ajoutés sous la forme d'oxydes : CuO, NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50/50), SnO<sub>2</sub> et ZnO.

La seconde étape de ce travail de thèse a consisté à mettre en place une méthode de synthèse d'un ciment Portland en laboratoire. Pour cela, il a fallu optimiser les méthodes de préparation

du cru, de cuisson, de broyage et de gypsage. Cette méthode de synthèse a été, par la suite, appliquée à la synthèse des clinkers dopés. Le détail de la méthode finalement développée au laboratoire ainsi que les différentes techniques utilisées dans le but de contrôler et de valider la qualité du ciment sont présentés dans le chapitre 2.

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse sont, quant à eux, regroupés dans le troisième chapitre. Certains d'entre eux ayant fait l'objet de publication, ont été directement incorporés au manuscrit sous cette forme. Trois principaux axes de travail ont été traités:

- Le premier axe vise à compléter les connaissances actuelles sur l'effet des éléments métalliques incorporés dans le clinker et est développé au sein des parties 1 et 2. Ainsi, la première partie est consacrée à la détermination des valeurs limites d'incorporation des éléments métalliques dans le clinker. L'objectif est de déterminer la valeur limite d'incorporation du Cu, Ni, Sn ou Zn pour un clinker de ciment Portland de composition donnée. Le concept de valeur limite peut être défini comme étant la quantité maximale en élément qui peut être introduite dans le clinker sans que cela n'affecte d'une part la stabilité des phases du clinker et d'autre part la réactivité du ciment qui en est issu. Pour pouvoir déterminer cette valeur limite, il a fallu au préalable étudier l'effet de chacun des éléments choisis sur les différentes phases du clinker et notamment les conséquences de cette incorporation sur leur stabilité. Ces effets ont été étudiés à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX) et de la microscopie électronique à balayage (MEB) via des essais de dopage mono-élémentaire. Il faut, toutefois, noter que l'effet des éléments sur le clinker notamment du point de vue cristallographique n'a pas été abordé au cours de cette thèse.

L'évolution de ces valeurs limites avec la composition du clinker est, quant à elle, discutée dans la seconde partie de ce chapitre. L'objectif de cette étude est de savoir s'il est possible de généraliser les effets observés précédemment et d'établir des règles empiriques permettant à chacun de savoir comment se comporter selon la nature du déchet à disposition et du ciment qu'il envisage de produire. Pour cela, différentes compositions de ciment Portland ont été synthétisées et les effets des éléments métalliques à la valeur limite ont été déterminés.

- Le second axe de travail se focalise, quant à lui, plus sur l'aspect valorisation. En effet, une fois que les valeurs limites au niveau du clinker ont été déterminées, il nous a fallu évaluer si cette forme de valorisation pouvait être viable vis-à-vis de ce qui était actuellement fait via le processus de stabilisation/solidification. Une étude comparative entre ces deux méthodes d'immobilisation a donc réalisée et est présentée

dans le chapitre 3. Pour cela, la réactivité des ciments dopés lors de la clinkérisation a été comparée à celle obtenue lors du processus de stabilisation/solidification. Ces derniers essais ont été réalisés en introduisant les éléments sous la forme de sels solubles au moment du gâchage. L'objectif est d'évaluer si des plus values sont possibles grâce à la valorisation dans le four cimentier notamment du point de vue des propriétés techniques (temps de prise, résistances mécaniques à la compression) et environnementales du ciment (durabilité et impact environnemental).

- Enfin, le dernier axe développé au cours de cette thèse porte sur l'étude de systèmes plus complexes. En effet, la littérature montre que certains déchets sont parfois contaminés par plusieurs espèces métalliques majoritaires (cas de pollution multiples). Dans l'optique de pouvoir valoriser un jour efficacement ce type de déchets dans le four de cimenterie, il nous a semblé judicieux de tester un système représentatif de ce type de déchets en réalisant des essais de dopage multi-élémentaire sur des clinkers. Pour cela, l'effet d'un mélange binaire constitué de Cu et de Zn sur les propriétés du clinker a été étudié et les résultats obtenus sont présentés dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre. Le choix des concentrations étudiées a été réalisé en se basant sur les résultats obtenus précédemment lors des essais de dopage mono-élémentaire.

Une synthèse des principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives de travail qui en découlent sont présentées à la fin de ce mémoire.



---

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

---



## Matériels et méthodes

Bien que le procédé de fabrication du ciment soit connu depuis près de deux siècles, transposer une méthode utilisée au niveau industriel vers le laboratoire n'est pas chose aisée du fait notamment des effets d'échelle. De plus, le matériel ainsi que les conditions expérimentales dont nous disposons en laboratoire sont différents de ceux utilisés dans l'industrie. Par conséquent, il a été nécessaire d'optimiser une méthode de synthèse propre à nos conditions de travail. Cette partie décrit la méthode de synthèse d'un ciment Portland, qui a été mise en place au sein du laboratoire Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai.

### 1. Matériels et méthodologie

L'obtention d'un ciment Portland de qualité en laboratoire, a nécessité de travailler sur 4 points clés que sont :

- la préparation du cru,
- la méthode de cuisson du clinker,
- la méthode de broyage,
- et le taux de gypsage.

#### Préparation du cru :

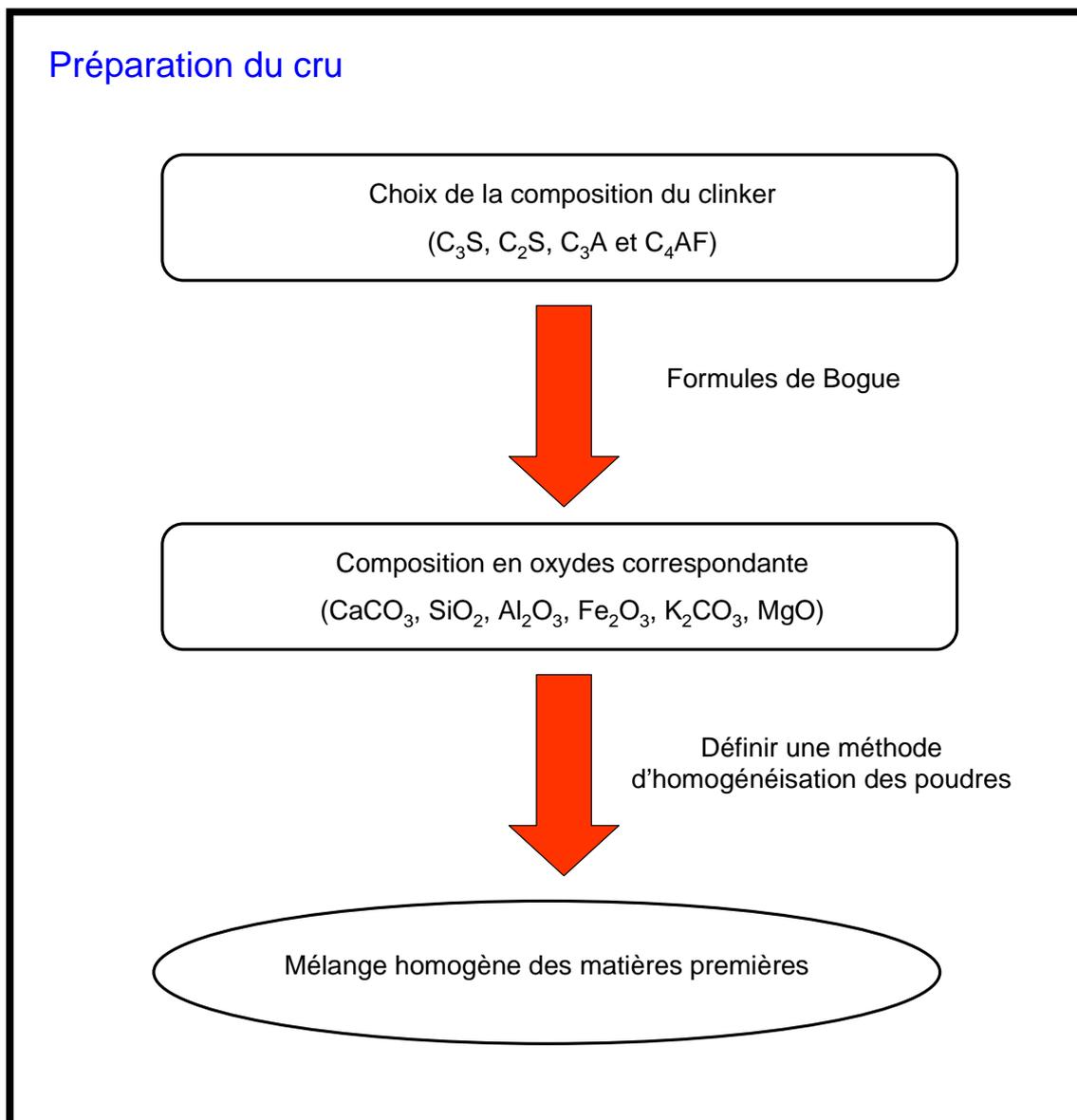
Le mélange de base de notre cru a été préparé à l'aide de produits purs présentés dans le [tableau 1](#). L'ensemble de ces produits a été fourni par Panréac.

Composés	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CuO	NiO/Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZnO
Pureté (%)	100	99	96	99	100	98.4	94	99.7	97	100

*Tableau 1:* Produits chimiques utilisés lors de la préparation du cru.

La [figure 1](#) récapitule les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'un cru de qualité. La première étape a consisté à fixer la composition chimique du ciment. Pour cela, la composition en oxydes correspondante a été déterminée à l'aide des formules de Bogue (1952). La seconde étape, quant à elle, a consisté à développer une méthode d'homogénéisation des matières premières. En effet, les composés utilisés étant sous la forme de poudre, il est difficile d'obtenir un mélange homogène à sec. Par conséquent, l'homogénéisation des différents constituants du cru a été réalisée en préparant une barbotine.

Cette technique, couramment employée dans le domaine de la céramique, consiste à ajouter de l'eau en quantité suffisante pour faciliter le mélange des composés solides. Le mélange a été agité mécaniquement pendant deux périodes de 15 minutes entrecoupées d'un passage aux ultra-sons. La barbotine a ensuite été placée à l'étuve à 100°C afin d'évaporer l'eau ajoutée. Une fois le cru sec, des pastilles (hauteur = 23 mm et diamètre 40 mm) ont été confectionnées à l'aide d'une presse manuelle. La pression appliquée lors de la confection des pastilles est égale à 5 kN. Cette dernière étape a pour objectif de favoriser les réactions entre composés et d'améliorer ainsi la cuisson.



*Figure 1:* Les étapes clés pour la bonne préparation d'un cru

**Méthode de cuisson du clinker :**

Compte tenu de la capacité du four à disposition, il n'est possible de cuire simultanément que deux pastilles de cru ce qui équivaut à produire environ 45 grammes de clinker à chaque cuisson. Les pastilles de cru sont placées dans un creuset en alumine fermé et introduite dans le four afin d'être cuite. La cuisson des clinkers en laboratoire a été effectuée dans un four électrique à sole amovible avec chargement par le dessous de type Carbolite pouvant atteindre une température maximale de 1700°C (figure 2A).

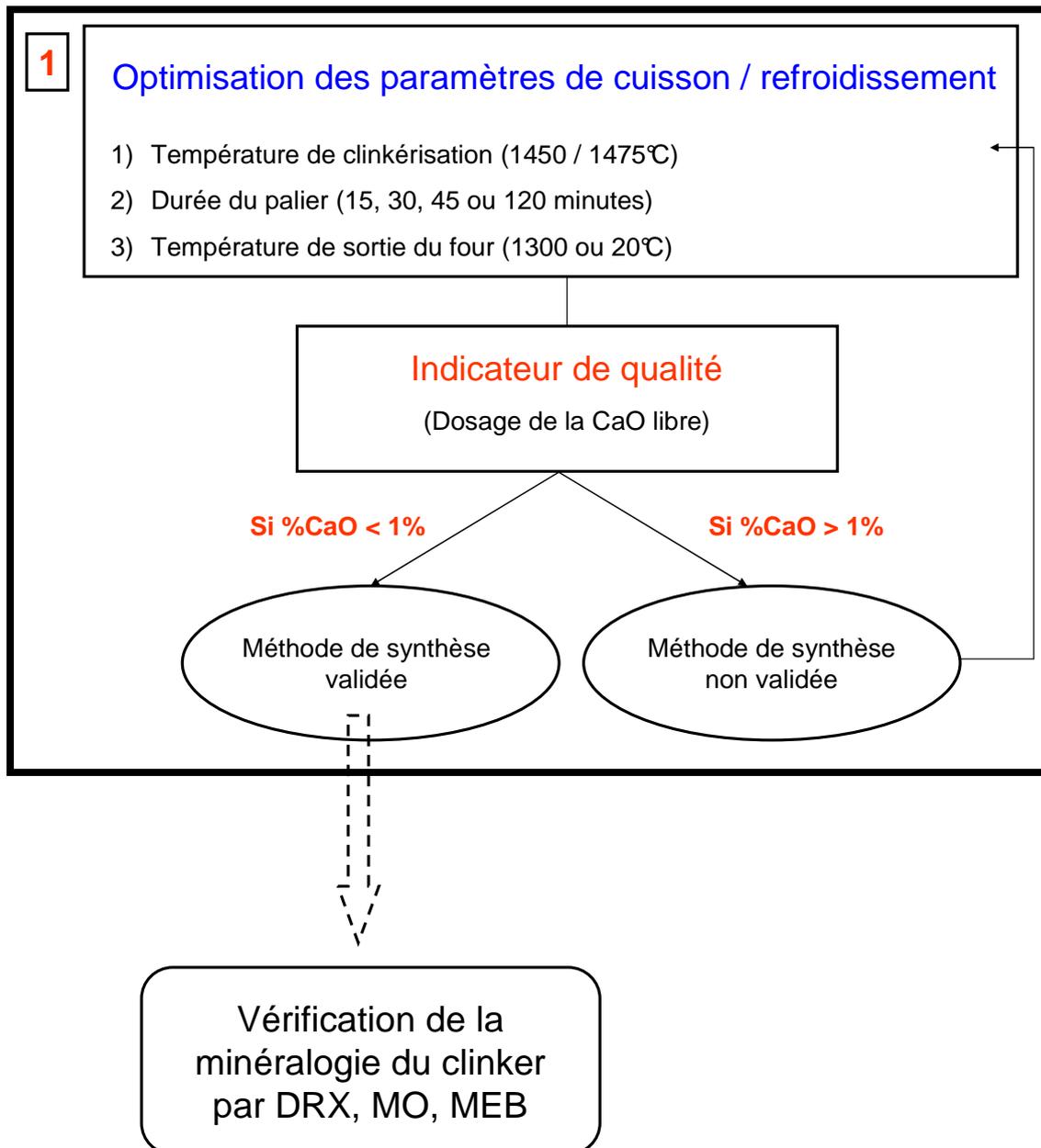


*Figure 2:* A) Four utilisé au laboratoire, B) Creuset en alumine après cuisson.

L'utilisation de creuset en alumine n'a pas posé de problèmes particuliers car aucune phase liquide ne s'est formée au fond des creusets (figure 2B). Par conséquent, les risques de pollution des creusets par Al sont négligeables. De plus, une série de creusets a été utilisée pour chacun des éléments métalliques testés.

La figure 3 récapitule les différents paramètres à maîtriser afin d'obtenir une bonne méthode de cuisson. Il faut, tout d'abord, déterminer la température et la durée optimale du palier de clinkérisation. En effet, ces deux paramètres vont influencer la manière dont les différents éléments du cru vont se combiner entre eux pour former les phases minéralogiques du clinker. Le dernier paramètre à maîtriser est la vitesse de refroidissement du clinker. Cette dernière va jouer sur les formes polymorphiques des phases et par conséquent sur leur réactivité. L'indicateur choisi pour juger de la qualité et du degré de cuisson du clinker est la teneur en chaux libre (CaO). Elle correspond à la chaux n'ayant pas réagi. Les cimentiers considèrent qu'un clinker, dont la composition est parfaitement dosée, présente un taux de CaO libre inférieur à 2%. En effet, si ce taux est trop important, cela indique que CaO n'a pas réagi avec le C<sub>2</sub>S. Par conséquent, la quantité de C<sub>3</sub>S formée est moindre d'où des propriétés techniques

qui seront moins bonnes. Compte tenu que nous ne travaillons pas dans les mêmes conditions que les industriels, le taux de chaux libre maximal a été fixé à 1%.



*Figure 3:* Paramètres à optimiser pour une bonne cuisson.

Le taux de chaux libre présent au sein du clinker a été dosé en suivant le protocole détaillé dans la norme PT 207 [CERILH, 1970]. Le principe de cet essai consiste en une dissolution sélective de la chaux. Pour cela environ 1 à 2 grammes de clinker sont placés dans l'éthylène glycol pendant 30 minutes à 110°C. Le tout est ensuite filtré sous vide. Le filtrat obtenu est alors récupéré. Environ 300 mL d'eau distillée puis 15 mL de triéthanolamine préalablement dilué au 1/3 sont ensuite ajoutés au filtrat. Le pH est ensuite ajusté entre 12,5 et 13 par ajout d'hydroxyde de sodium. Avant de procéder au dosage de la chaux, quelques mg d'indicateur

de Reeder sont ajoutés à la solution, qui prend alors une coloration violacée. Le dosage est réalisé à l'aide d'une solution titrante d'EDTA de concentration  $C$  égale à 0.01M. L'équivalence est atteinte lorsque la solution prend une teinte bleue persistante. Le taux de chaux libre est alors déterminé de la manière suivante :

$$\% \text{ de CaO libre} = \frac{MM_{(CaO)} \times C \times V_{\text{equivalent}}}{m(\text{échantillon})}$$

Avec :

$MM_{(CaO)}$  : la masse molaire de la chaux en g/mol.

$C$  : la concentration de la solution titrante en mol/litre.

$V_{\text{equivalent}}$  : le volume de solution titrante versé à l'équivalence en litre.

$m(\text{échantillon})$  : la masse de solide introduite lors de la dissolution sélective en gramme.

La bonne qualité du clinker peut être aussi évaluée par l'observation des phases minéralogiques formées au cours de la cuisson. Ainsi, la DRX permet de connaître la nature des phases et leur forme polymorphique, ce qui donne des indications sur la réactivité des phases formées. Ces tests ont été réalisés sur un appareil de type Bruker D8 muni d'une source au Co ( $K\alpha = 1,78\text{\AA}$ ). L'intensité de travail est de 40 mA et la tension égale à 40 kV. La quantification des phases majoritaires du ciment, et notamment celle des clinkers témoins, a été effectuée à l'aide de la méthode Rietveld. Ces essais ont été réalisés par le Service Chimie d'Analyses et Mesures de Lafarge LCR à Saint Quentin Fallavier.

Les analyses par MO et MEB permettent d'établir la carte d'identité du clinker depuis la préparation du cru jusqu'au refroidissement final. Il est, entre autre, possible d'évaluer si le clinker était homogène ou non (bonne répartition entre alite et bélite), de connaître la qualité de la cuisson (nature et taille des cristaux) et d'évaluer la vitesse de refroidissement (bélites fissurées ou monostriées).

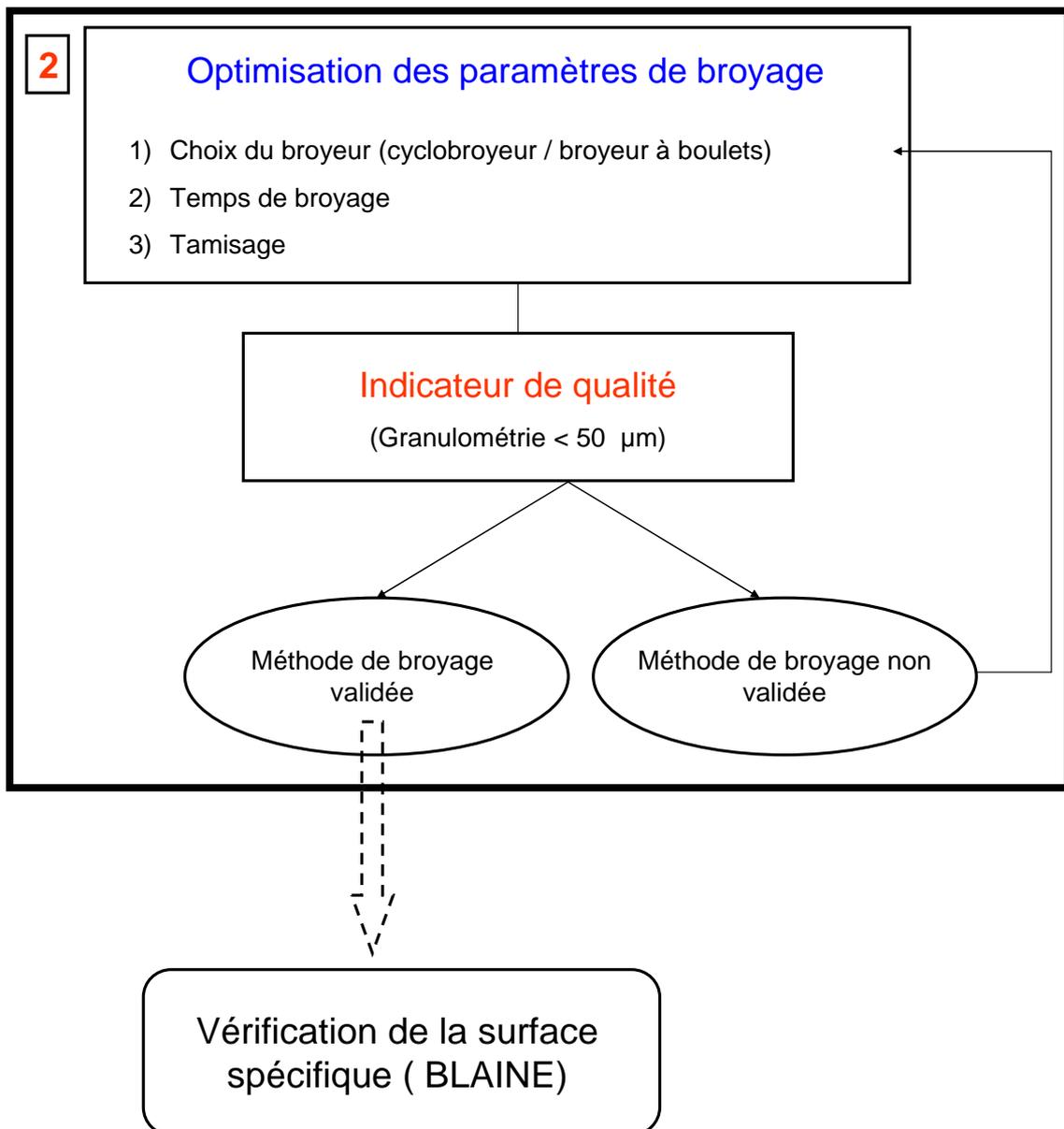
L'observation des grains de clinker au microscope optique est une technique analytique très utilisée par les cimentiers du fait de sa mise en œuvre simple et rapide. Ces observations ont été réalisées sur un appareil de type Leica DMRXP équipé d'une caméra numérique Sony DC300. Comme pour les analyses MEB, les échantillons doivent être au préalable coulés dans la résine puis polis. De plus, l'observation des différentes phases du clinker nécessite que la

surface polie soit traitée chimiquement (Campbell, 1999). Ainsi, pour l'observation de l'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ), la surface polie est immergée pendant 10 secondes dans de l'eau à 40°C. Le  $C_3A$  prend alors une coloration bleue ou brune. Enfin, une immersion de 5 secondes dans une solution alcoolique d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) à 0,5% permet de distinguer les différents silicates. La bélite ( $C_2S$ ) est alors reconnaissable du fait de sa coloration bleue. Une analyse complémentaire au microscope électronique à balayage a été réalisée pour déterminer la microstructure du clinker synthétisé. Les études au MEB ont été menées sur un appareil de type Hitachi S-4300SE/N fonctionnant en mode électrons rétrodiffusés. Les analyses chimiques semi quantitatives ont été réalisées en couplant le microscope à un détecteur de type Thermo Scientific UltraDry EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Enfin, l'analyse par fluorescence X a été utilisée afin de doser les éléments majeurs (Ca, Si, Al et Fe) et mineurs (Mg, Na, K...) présents au sein du clinker. L'échantillon à analyser est soumis à un rayonnement X dont l'énergie est suffisamment importante pour exciter les électrons des couches profondes des éléments qui le composent. Chaque élément présent dans l'échantillon émet alors un rayonnement électromagnétique secondaire de longueur d'onde spécifique qui sera détecté par un système optique dispersif. Les essais ont été effectués sur appareil de type Bruker S4 Pioneer.

### **Méthode de broyage :**

Le broyage est un paramètre essentiel pour la régularité du ciment (figure 4). Dans un premier temps, il a fallu tester quel était le matériel le plus adapté à nos conditions de travail. Une fois, le choix du broyeur validé, il a fallu optimiser les paramètres de broyage (durée, tamisage...).



*Figure 4:* Paramètres à optimiser pour un broyage optimal.

L'indicateur choisi pour juger de la qualité du broyage est la granulométrie. Ce paramètre a un impact considérable sur la réactivité du ciment ainsi que sur son ouvrabilité. Les particules de ciment devront avoir une taille maximale de 50  $\mu\text{m}$ , afin de s'assurer d'une réactivité optimale. La distribution granulaire du ciment devra, quant à elle, être suffisamment grande pour permettre une bonne mise en œuvre lors de l'hydratation. De plus, elle devra être la même pour tous les ciments produits. Les essais de granulométrie ont été réalisés sur un appareil de type Beckman Coulter-LS230. Le principe des analyses granulométriques repose sur la diffraction de la lumière émise par un laser. Le laser est dirigé vers une cellule contenant l'échantillon en suspension. La quantité de lumière déviée par les particules et l'importance de l'angle de déviation permet de déterminer la taille de celles-ci par assimilation à un modèle sphérique. Ainsi, plus la particule est petite et plus l'angle de diffraction est

grand. Compte tenu que le ciment est un liant hydraulique, l'échantillon a été mis en suspension dans l'éthanol.

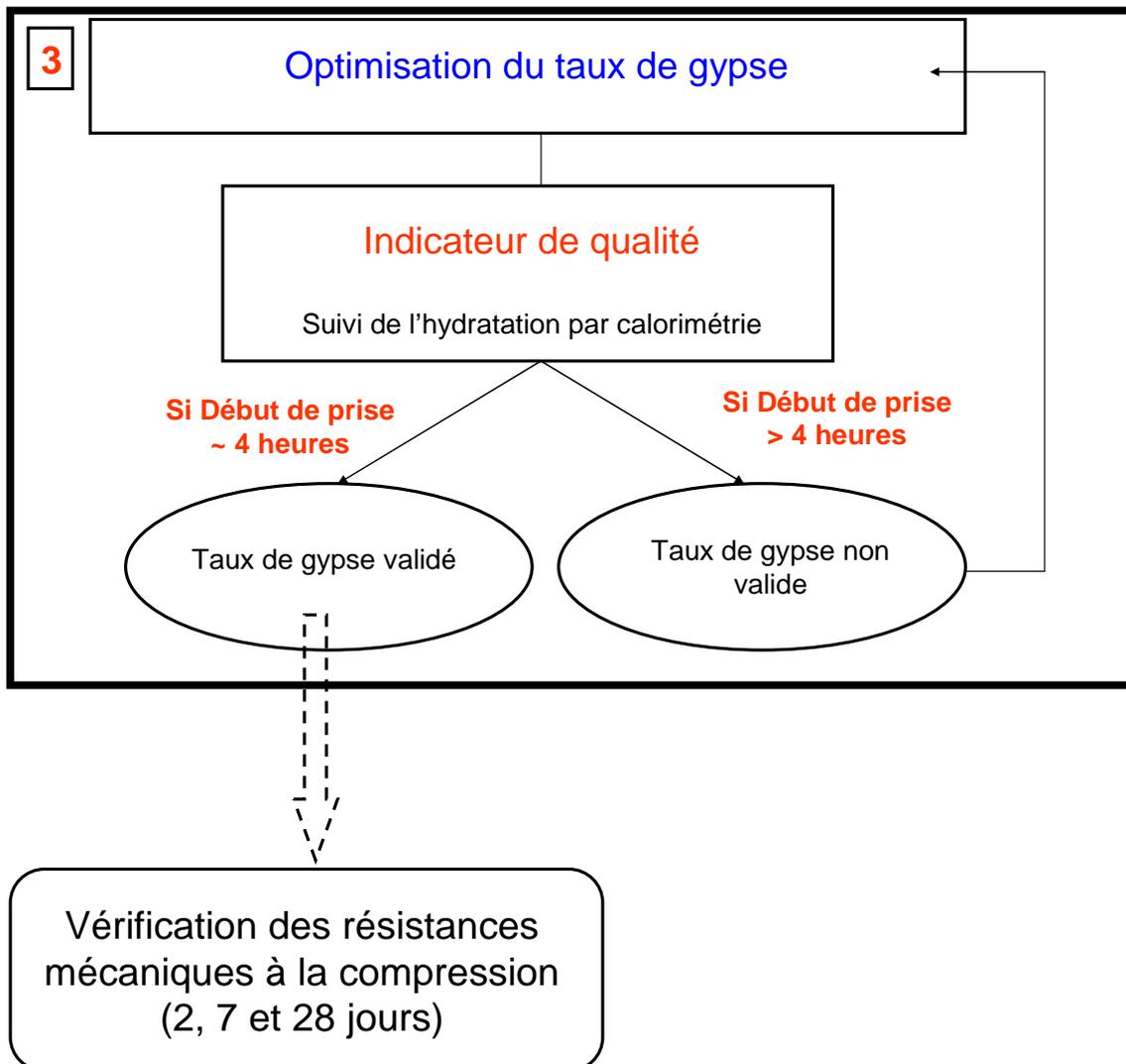
Une étape de vérification supplémentaire basée sur la détermination de la surface spécifique par la mesure de la Blaine a été réalisée une fois le clinker gypsé. Aux vues des données de la littérature sur le sujet [Lea, 1988 ; Taylor 1992], il a été choisi de travailler sur un ciment ayant une valeur de Blaine comprise entre 4000 et 5000 g/cm<sup>2</sup>. La mesure de la surface spécifique (BLAINE) a été effectuée selon la norme NF-EN-196-6 (1990). Cette technique est basée sur la mesure de la perméabilité à l'air au travers d'un échantillon de poudre compactée. La vitesse de passage de l'air dans des conditions de pression et de température données est mesurée puis directement reliée à la surface spécifique de l'échantillon. Dans un premier temps, il faut déterminer la masse volumique absolue du ciment. En effet, cette donnée permet de calculer la masse d'échantillon nécessaire pour effectuer le test de perméabilité à l'air. La masse volumique absolue a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330.

### **Optimisation du taux de gypsage :**

La dernière étape (figure 5) de notre processus de fabrication du ciment en laboratoire a consisté à déterminer quelle était la teneur optimale en gypse à ajouter au clinker afin de contrôler efficacement la réactivité du C<sub>3</sub>A et de favoriser ainsi l'hydratation du C<sub>3</sub>S.

L'indicateur, qui a été choisi ici, est le suivi de la réactivité du C<sub>3</sub>A et C<sub>3</sub>S au cours de l'hydratation. Comme cela a été montré dans la partie bibliographique, l'hydratation des phases génère une réaction exothermique. La chaleur dégagée par ce phénomène peut donc être suivie au cours du temps à l'aide de la calorimétrie isotherme. Le taux optimal de gypse sera atteint si le début de prise du ciment se produit dans les 4 premières heures d'hydratation. Pour cela, nous avons déterminé à quel moment le pic exothermique majeur lié à l'hydratation du C<sub>3</sub>S apparaît en calorimétrie. De plus, nous avons veillé à ce que l'hydratation du C<sub>3</sub>S et l'épuisement du gypse soit le plus synchronisé possible. Les essais ont été effectués sur un calorimètre isotherme confectionné par le laboratoire. La méthode consiste à mettre la pâte de ciment dans une cellule en plastique conduisant la chaleur et de placer l'ensemble dans une enceinte thermostatée à température ambiante, puis de relever la chaleur dégagée au cours de l'hydratation. Environ 5 grammes d'échantillon sont utilisés pour un rapport E/C égal à 0,5. Le taux de chaleur dégagé a été relevé à intervalles réguliers et cela pendant la totalité de l'essai. L'ensemble du matériel et des produits (ciment et eau distillée) ont été placés 24

heures avant dans la salle d'analyse afin qu'ils soient tous à la même température. Cette précaution particulière est nécessaire compte tenu de la sensibilité de la méthode.



*Figure 5:* Optimisation du taux de gypse.

La validation finale de la méthode de synthèse du ciment a été effectuée en testant les propriétés techniques du ciment et notamment sa résistance mécanique à la compression pour différentes échéances de temps. La valeur obtenue après 28 jours de maturation permet en outre de valider la classe du ciment produit. Ici, l'objectif est de fabriquer un ciment Portland de type CEM I. Cela implique qu'à 28 jours, la résistance mécanique à la compression du mortier réalisé avec le ciment doit être au minimum égale à 52.5 MPa (NF-EN-196-13 (2006)). Cependant la production d'un kg de ciment par batch de 45 grammes étant longue, la production d'importantes quantités de ciment en laboratoire n'a pas été envisagée pour la suite de ce travail. Aussi, une alternative à la méthode classique pour déterminer la résistance mécanique à la compression (NF-EN-196-13 (2006)), qui nécessite d'utiliser à chaque gâchée

450 grammes de ciment, a due être trouvée. Une méthode dérivée de celle de Perez (2002, 2003) a ainsi été développée au sein du laboratoire. Elle consiste à déterminer les résistances mécaniques à la compression à partir de micro-éprouvettes cylindriques (hauteur = 12 mm, diamètre = 6mm) de pâte pure de ciment. Environ 12 grammes de ciment ont été pesés puis mélangés à 5.4 grammes d'eau (soit un E/C de 0.45) manuellement pendant environ 3 minutes. La pâte est ensuite mise en place dans les moules en polytetrafluoroéthylène (PTFE) confectionnés à cet effet au sein du laboratoire. Le remplissage des moules a été effectué en 2 fois à l'aide d'une table vibrante. Une fois, le remplissage des moules terminés, ils ont été placés pendant 24 heures à 100% d'humidité et à la température de 20°C. Après 24 heures de maturation, les micro-éprouvettes ont été démoulées puis replacées à 100% d'humidité et à 20°C le temps de poursuivre la maturation. Les mesures des résistances à la compression ont été effectuées sur une série de 5 échantillons après 2, 7 et 28 jours de maturation à l'aide d'une presse uniaxiale fonctionnant à la vitesse de chargement de 0.3 MPa/sec.

## 2. Application : synthèse du ciment témoin.

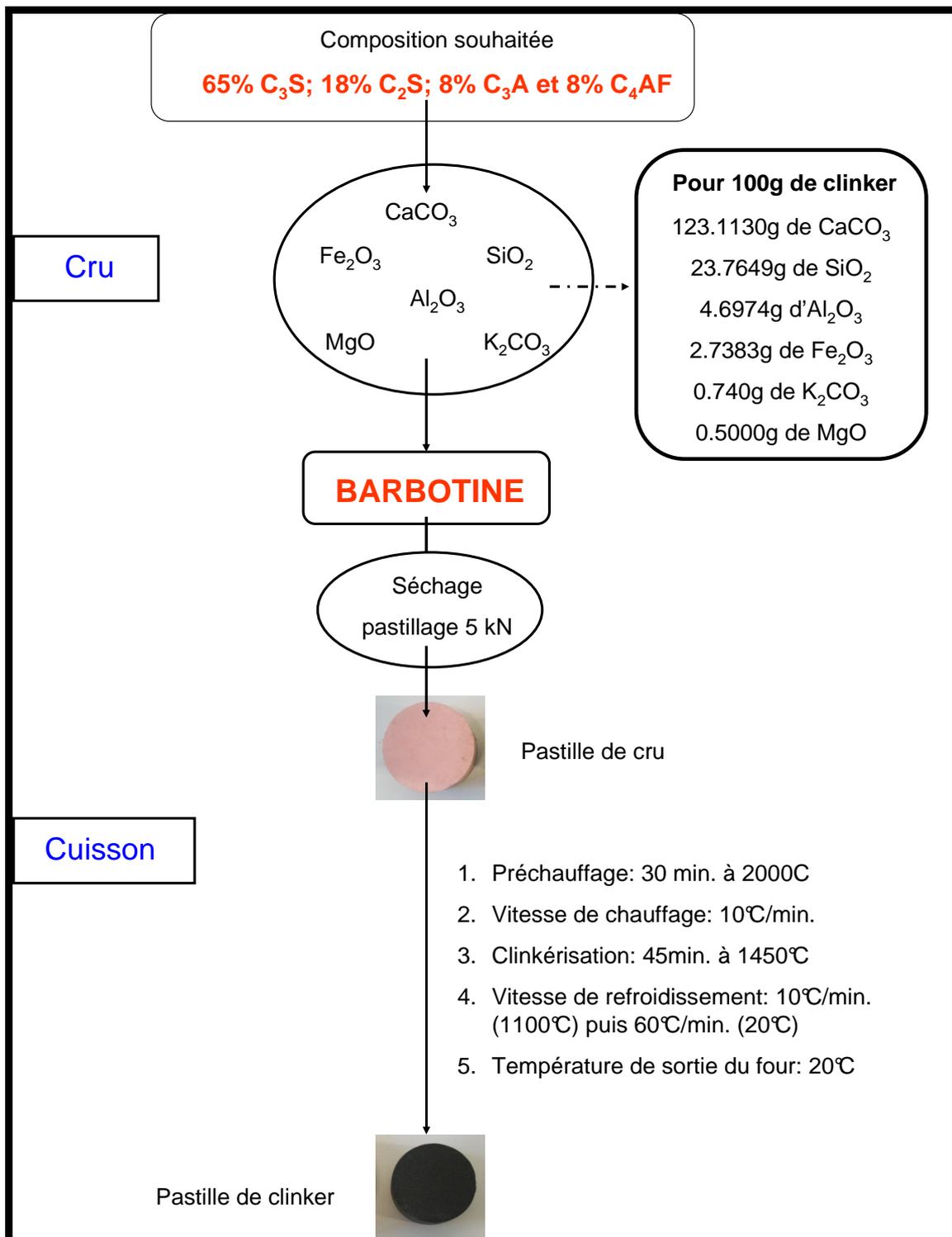
Cette partie récapitule la méthode de synthèse développée pour le clinker témoin au sein du laboratoire et se découpe en deux sections. La première section est consacrée aux résultats obtenus lors des étapes de préparation et de cuisson du cru (figures 6-9). La seconde, quant à elle, regroupe les résultats des tests de broyage/gypsage et de réactivité (figures 10-13).

### Préparation et cuisson du cru :

La méthode de cuisson finalement retenue est présentée sur la figure 6.

La première étape a consisté à fixer la composition du clinker étudiée au cours de cette étude. Nous avons choisi de travailler à partir d'un clinker dont la composition est proche de celle d'un clinker moyen de ciment Portland. Herfort *et al.* (2010) considèrent qu'un clinker industriel moyen contient entre 60 et 65% de  $C_3S$ , et environ 20% de phase interstitielle ( $C_3A + C_4AF$ ). Afin de rester dans cette logique, la composition de notre clinker a été fixée à 65%  $C_3S$ , 18%  $C_2S$ , 8%  $C_3A$  et 8%  $C_4AF$ . Les quantités d'oxydes nécessaires à la production de 100 grammes de clinker ont été déterminées à l'aide des formules de Bogue et sont présentées sur la figure 6.

Puis, il a fallu mettre au point la méthode de cuisson. Celle-ci comporte plusieurs étapes. En effet, avant d'être cuit pendant 45 minutes à la température de  $1450^{\circ}C$ , le cru a été préalablement préchauffé dans le four (30 minutes à  $200^{\circ}C$ ) afin d'éviter tout choc thermique. Compte tenu des caractéristiques du four, la vitesse de chauffage pour atteindre la température de clinkérisation a été fixée à  $10^{\circ}C$ /minute. La dernière étape a, quant à elle, consisté en un refroidissement lent du clinker dans le four.



*Figure 6:* Bilan des étapes de préparation et de cuisson du cru.

Ces choix sont justifiés par les indicateurs de qualité préalablement définis (§1). Tout d'abord, le taux de chaux libre mesuré dans le clinker est faible. En effet, le dosage effectué indique une teneur en chaux libre de l'ordre de 0.35%. Ce résultat implique que malgré un refroidissement lent, la stabilisation du C<sub>3</sub>S dans nos conditions expérimentales est possible.

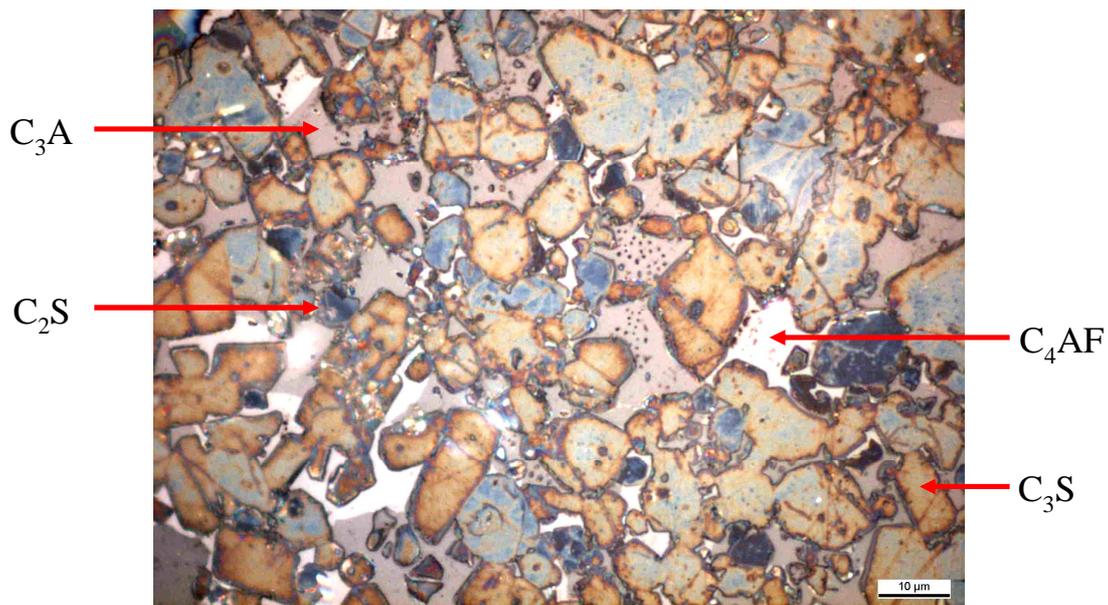
En effet, les grandes quantités d'aluminium et de fer permettent ici de stabiliser le  $C_3S$  (tableau 2).

Elément	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
$C_3S$	28.55	0.44	0.72	11.84	0.1	57.35	0.93
$C_2S$	30.70	0.20	0.64	15.06	0.48	51.94	0.82
$C_3A$	30.35	0.29	8.53	6.50	0.45	50.66	2.84
$C_4AF$	27.66	0.59	8.71	4.43	0.08	43.68	14.66

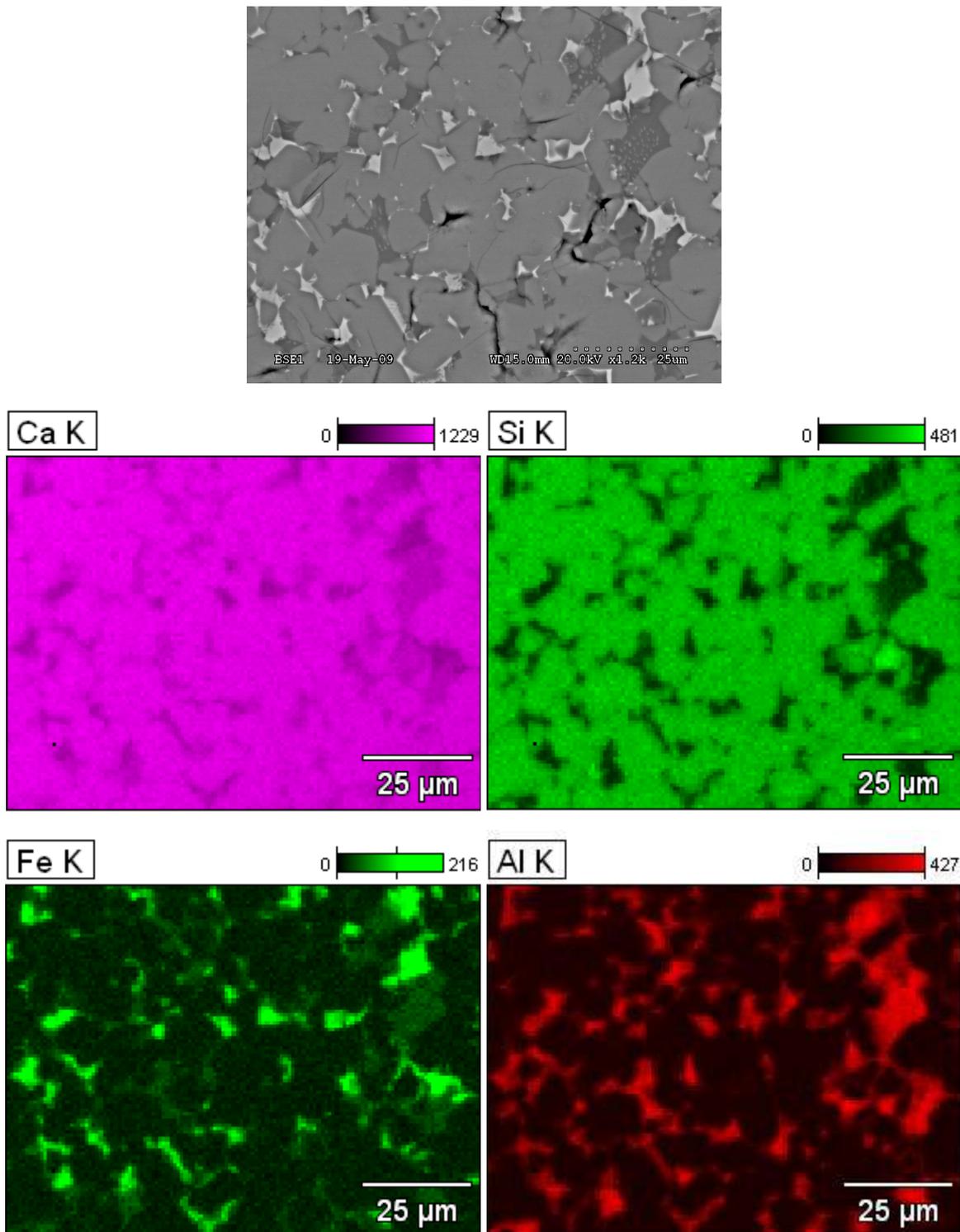
*Tableau 2:* Composition élémentaire (% massique) des phases du clinker témoin mesurée par EDS.

Le choix d'effectuer un refroidissement lent, plutôt qu'une trempe à l'air comme les cimentiers, a été privilégié car il permet d'obtenir une bonne séparation entre les deux phases constitutives de la phase liquide ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ). Cela était très important pour nous dans l'optique de pouvoir localiser de manière précise les éléments métalliques dans la phase liquide. De plus, il faut noter que le fait d'effectuer un refroidissement lent constitue un avantage considérable du point de vue de la sécurité.

La seconde étape a consisté à valider la qualité du clinker. Les analyses réalisées en MO et MEB (figures 7 et 8) montrent une bonne homogénéité du clinker et en conséquence du cru de départ.



*Figure 7:* Observation en MO du clinker témoin (traité à l' $HNO_3$ ).



*Figure 8:* Cartographie EDS des concentrations en Ca, Si, Fe et Al pour le clinker témoin.

En effet, une bonne répartition des silicates et de la phase interstitielle a été observée. De plus, la présence d'alites de forme polygonale bien définie ayant une taille comprise entre 10 et 20 μm et de bélites rondes et de taille plus petite semblent confirmer que la cuisson du clinker est suffisante. Enfin, la présence d'une bordure béliitique autour des grains d'alite, de bélites

monostriées et la bonne séparation entre  $C_3A$  et  $C_4AF$  confirme que le refroidissement du clinker s'est fait lentement.

La caractérisation du clinker par DRX (figure 9), confirme elle aussi, la présence des 4 phases majoritaires du ciment. De plus, l'étude des formes polymorphiques indique que le  $C_3S$  est essentiellement présent sous sa forme monoclinique. Le  $C_2S$  est, quant à lui, présent sous sa forme  $\beta$ . Pour ce qui est du  $C_3A$ , il est cristallisé sous forme cubique alors que le  $C_4AF$  est sous forme orthorhombique. Les formes polymorphiques observées sont en accord celles décrites précédemment dans le chapitre 1.

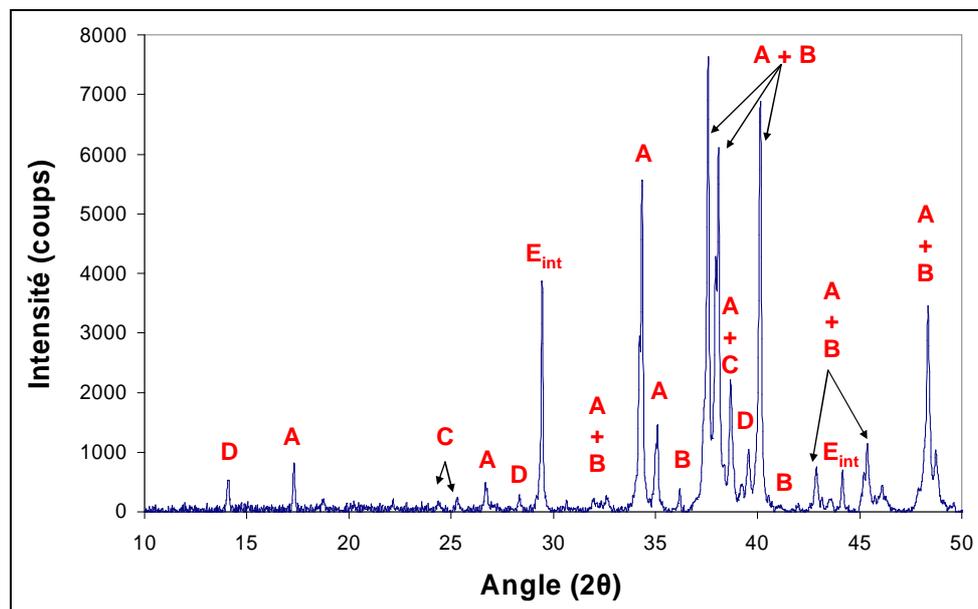


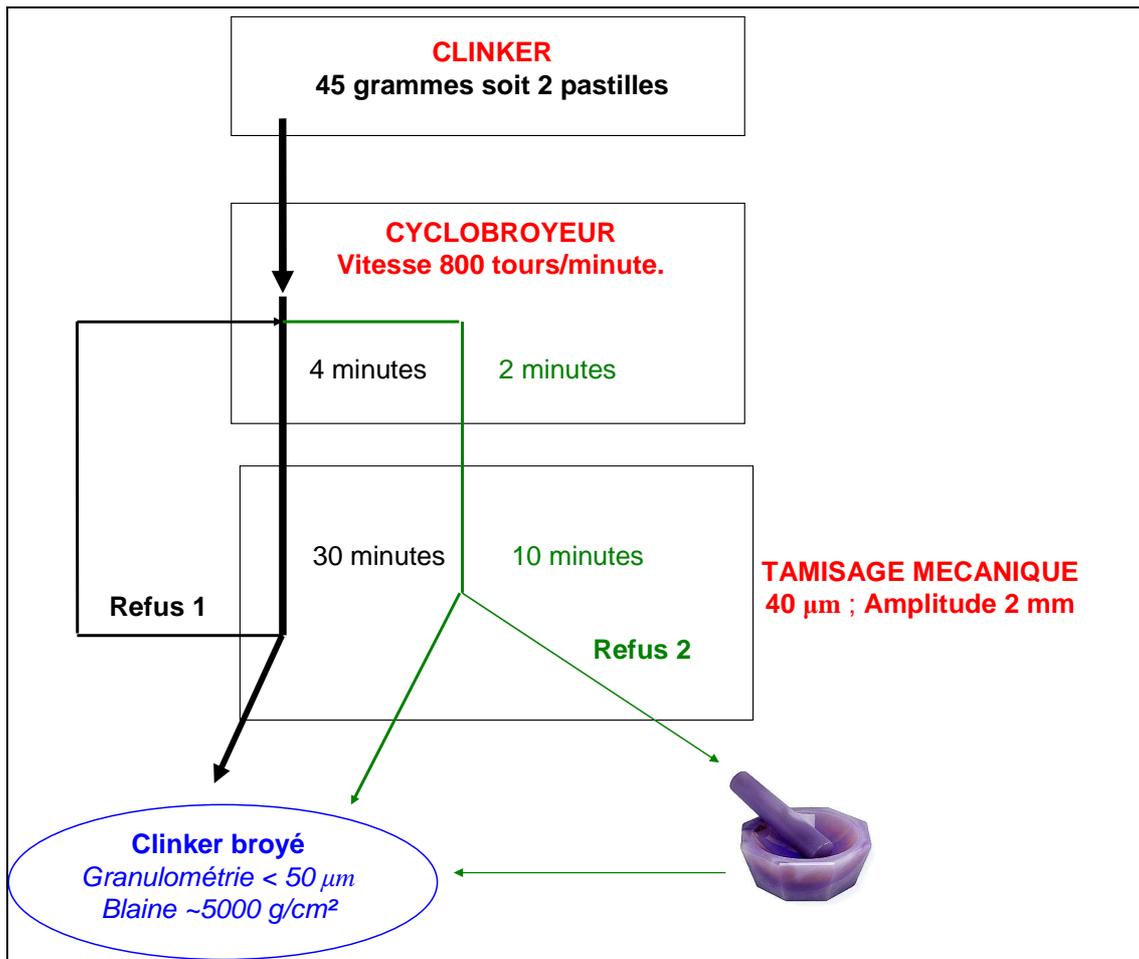
Figure 9: Diffractogramme du clinker témoin. (A=  $C_3S$ , B=  $C_2S$ , C=  $C_3A$ , D=  $C_4AF$ ,  $E_{int}$  =  $TiO_2$ ).

L'analyse quantitative menée par Rietveld indique que le clinker synthétisé à une composition finale égale à 67.1%  $C_3S$ , 17.9%  $C_2S$ , 8.2%  $C_3A$  et 6.2%  $C_4AF$ .

Les différences observées entre la composition finale obtenue d'après Rietveld et celle initialement fixée par Bogue sont négligeables. Par conséquent, la composition finale du clinker témoin correspond bien à celle attendue.

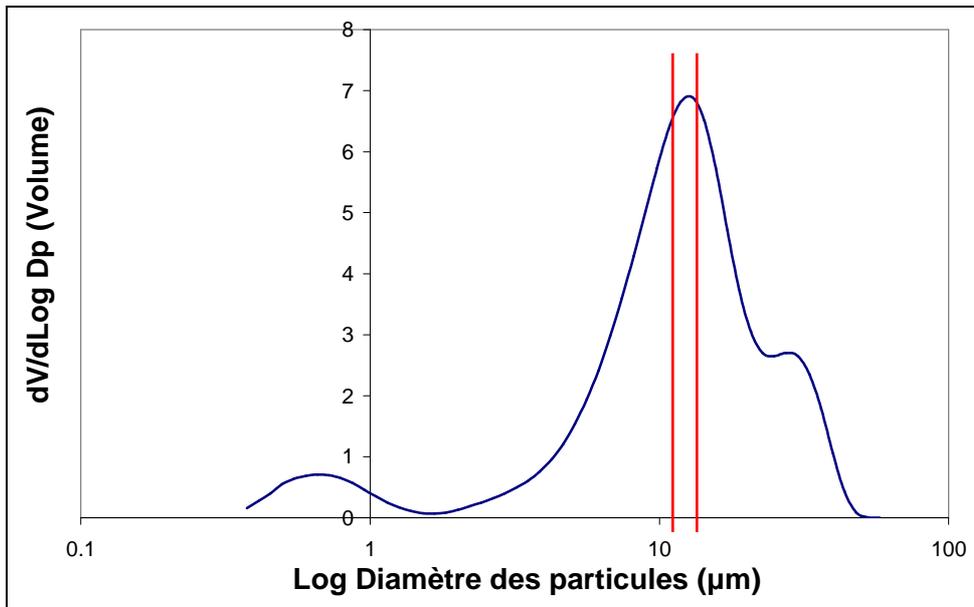
### **Broyage et gypsage :**

Une fois, la qualité du clinker validée, le broyage et le taux de gypse ont été optimisés. La méthode de broyage finale est présentée sur la figure 10.



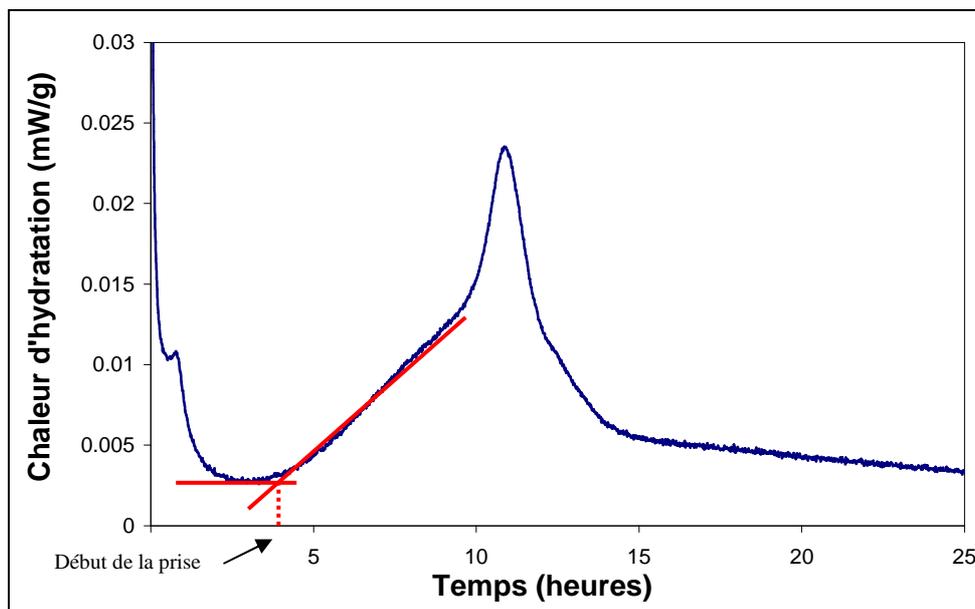
*Figure 10:* Récapitulatif de la méthode de broyage.

Elle permet de broyer simultanément 45 grammes de clinker et répond aux indicateurs de qualité précédemment définis (§1). La première étape a consisté à choisir le type de broyeur. Parmi tout le matériel à disposition au laboratoire, l'utilisation du cyclobroyeur Retsch RS 200 muni d'un bol tungstène s'est avérée être la plus adaptée. Le broyage du matériau a été réalisé en deux étapes car un colmatage des particules sur les parois du bol a été observé. Chacune de ces étapes a été suivie par une séquence de tamisage à 40 µm. Le dernier refus a été broyé manuellement pendant quelques minutes à l'aide d'un mortier en agate. Au final, cette méthode permet d'obtenir un ciment dont la granulométrie maximale est de l'ordre de 50 µm et une distribution granulaire correcte centrée vers 15-20 µm (figure 11). La Blaine a ensuite été mesurée. Elle est comprise entre 4000 et 5000 g/cm<sup>2</sup> i.e. 4800 +/- 300 g/cm<sup>2</sup>.



*Figure 11:* Distribution granulométrique du clinker témoin.

Le suivi de la réactivité via la calorimétrie isotherme (figure 12) a permis de déterminer le taux de gypse optimal à ajouter au clinker afin de contrôler efficacement la réactivité du  $C_3A$ .



*Figure 12:* Chaleur d'hydratation mesurée par calorimétrie pour le mélange clinker témoin + 3.3%  $SO_3$ .

Ce taux a été évalué comme étant égal à 3.3% en  $SO_3$ . Cette quantité de gypse n'est pas surprenante compte tenu que le clinker synthétisé contient une forte teneur en aluminates. Il est d'ailleurs, conforme aux teneurs usuellement rencontrées dans les ciments Portland industriels. Le mélange clinker/gypse a été réalisé au moyen d'un mélangeur à haute vitesse (10000 tours/minutes) pendant 3 minutes. Les résultats des essais calorimétriques indiquent

que le ciment synthétisé commence à faire prise après 4 heures d'hydratation. Ce phénomène est caractérisé par l'apparition du second pic exothermique.

Il faut noter que pour faciliter le mélange du gypse au clinker, le gypse a dû être, au préalable, broyé à l'aide du cyclobroyeur (1 minute à 800 tours/minute) afin que sa granulométrie soit inférieure à celle du clinker comme cela est le cas dans un ciment industriel (figure 13).

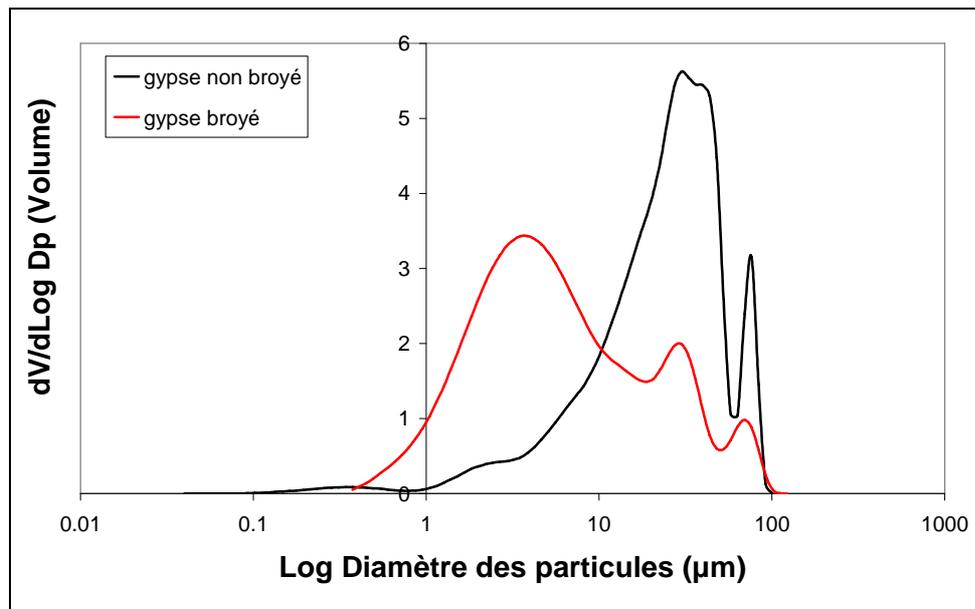


Figure 13: Distribution granulométrique du gypse avant et après broyage.

Une fois, les étapes de broyage et de gypsage optimisées, les résistances mécaniques à la compression du ciment ont été déterminées selon les deux méthodes présentées précédemment. Les résultats (tableau 3) indiquent qu'après 28 jours de maturation, les résistances mécaniques à la compression mesurées selon la norme NF-EN-196-13 (2006) sont supérieures à 52.5 MPa. Par conséquent, le ciment synthétisé en laboratoire peut être considéré comme étant un ciment Portland de type CEM I.

	Rc (MPa)		
	7 Jours	14 Jours	28 Jours
<b>ciment (labo)</b>	44.4	47.3	53.3

Tableau 3: Résistances mécaniques à la compression obtenues sur mortier selon la norme NF-EN-196-13 pour le ciment témoin après 7, 14 et 28 jours de maturation.

Les résistances à la compression mesurées selon la méthode des micro-éprouvettes de pâtes pures, sont présentées dans le [tableau 4](#). La méthode utilisée a été validée en testant un CEM I industriel.

	<b>Rc (MPa)</b>		
	<b>2 Jours</b>	<b>7 Jours</b>	<b>28 Jours</b>
<b>ciment (labo)</b>	33	54.4	66
<b>CEM I industriel</b>	34.8	56.7	74.2

*Tableau 4:* Résistances mécaniques à la compression obtenues selon la méthode des micro-éprouvettes sur pâte pure pour le ciment témoin et un CEM I industriel après 2, 7 et 28 jours de maturation.

Les résultats obtenus montrent que les résistances générées par le ciment synthétisé au laboratoire et le ciment industriel sont relativement proches notamment à 2 et 7 jours. Une différence plus importante (de l'ordre de 10%) est toutefois observée à 28 jours.

### 3. Conclusions

Dans cette partie, la méthode de synthèse du clinker et de production du ciment développée au sein du laboratoire a été décrite. Elle permet d'obtenir un ciment de bonne qualité qui peut être considéré comme un CEM I. Cette méthode servira de référence et sera utilisée dans la suite de ce travail pour synthétiser les clinkers dopés en éléments métalliques. Les éléments métalliques seront introduits sous la forme d'oxyde puis mélangés aux autres constituants dans la barbotine.

Il faut toutefois remarquer que la production d'un kg de ciment par batch de 45g est longue. Par conséquent, la production de grandes quantités de ciment en laboratoire n'a pas été envisagée pour la suite de ce travail. Aussi, une alternative à la méthode classique de détermination des résistances mécaniques à la compression (NF-EN-196-13 (2006)), qui nécessite d'importantes quantités de ciment (450 grammes par gâchée), a été développée. Cette méthode permet d'obtenir des résistances mécaniques à la compression à partir d'une dizaine de grammes de ciment et est utilisée systématiquement dans la suite de ce travail pour comparer l'effet des éléments métalliques sur les propriétés mécaniques du ciment



---

## Chapitre 3 : Résultats

---



## Résultats

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse et est divisé en 4 parties :

- La première partie est consacrée à la détermination des valeurs limites d'incorporation du Cu, Ni, Sn ou Zn dans le clinker. L'objectif de cette étude était de connaître la quantité maximale en élément métallique qui pouvait être introduite dans le clinker sans que cela n'affecte la stabilité des phases et la réactivité finale du ciment qui en est issu. Notre approche de travail a consisté en l'étude d'un système simplifié basé sur des tests de dopage mono-élémentaire à partir de clinkers synthétisés en laboratoire. Le concept de valeurs limites a été établi à partir des effets engendrés par les éléments métalliques sur les phases majoritaires du clinker puis validé par l'étude de la réactivité des ciments dopés. Une partie de ce chapitre a été publiée dans un acte de conférence avec comité de lecture avec la référence suivante : N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot. *Threshold limits for Trace Elements in Portland Cement Clinker. Proceedings of the 13<sup>ème</sup> International Congress on the Chemistry of Cement.* 3-8 Juillet 2011. Madrid, Espagne. L'intégralité de cette étude a, quant à elle, fait l'objet d'une publication sous la référence suivante : N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot. *Incorporation of Trace Elements in Portland Cement Clinker: Threshold limits for Cu, Ni, Sn or Zn*, Cement and Concrete Research, 2011, 41: 1176-1183.
- La seconde partie de ce travail a consisté à étudier l'effet de la composition du clinker sur les valeurs limites déterminées dans la partie précédente. L'objectif de cette étude était de vérifier la validité de nos valeurs limites. Pour cela, différentes compositions de clinkers ont été testées et l'effet des éléments métalliques introduits à la valeur limite a été vérifié. L'intégralité de cette étude a été soumise pour publication au journal Cement and Concrete Research sous la référence suivante : N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot. *Effect of the Clinker Composition on the Threshold Limits for Cu, Sn or Zn*.  
A compter de cette partie, il a été choisi de ne plus étudier le Ni car comme nous le verrons plus tard il s'avère que cet élément interfère peu avec les principales phases du clinker.
- La troisième partie est, quant à elle consacrée à l'étude comparative de 2 procédés d'immobilisation des éléments dans le ciment Portland que sont le procédé de

stabilisation/ solidification (S/S) et la valorisation dans le four cimentier. L'objectif de ce travail était de montrer que la valorisation dans le four cimentier de déchets fortement contaminés en éléments métalliques peut être une alternative au procédé de S/S qui a montré ses limites d'utilisation dans certains cas. Pour cela l'effet des éléments métalliques introduits au préalable dans le clinker sur la réactivité du ciment a été étudié puis comparé à celui observé lorsque ces derniers sont ajoutés au moment du gâchage. Cette étude a été menée dans le cas du Zn, du Cu et de Sn. L'étude réalisée sur le Zn a fait l'objet d'une publication sous la référence suivante : N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot. *Managing Trace Elements in Portland Cement – Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement. Cement and Concrete Composites*, 2011; 33: 629-636.

- La quatrième et dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude d'un système plus complexe basé sur des essais de dopage multi-élémentaire. Pour cela des clinkers dopés simultanément en Cu et en Zn ont été synthétisés en laboratoire et la réactivité des ciments correspondants a été évaluée. L'objectif de ce travail était de savoir si des effets de compétition sur un même site du réseau cristallin pouvaient exister entre éléments métalliques du fait de leur taille et de leur charge respective.



# Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn

N. Gineys<sup>a,b,\*</sup>, G. Aouad<sup>a,b</sup>, F. Sorrentino<sup>c</sup>, D. Damidot<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Univ. Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup> EMDouai, LGCgE-MPE-GCE, F-59508 Douai, France

<sup>c</sup> Mineral Research Processing Company, 69330 Meyzieu, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 22 December 2010

Accepted 20 July 2011

### Keywords:

Threshold limit

Heavy Metals (D)

Portland Cement (D)

Clinker (D)

## ABSTRACT

This paper aims at defining precisely, the threshold limits for several trace elements (Cu, Ni, Sn or Zn) which correspond to the maximum amount that could be incorporated into a standard clinker whilst reaching the limit of solid solution of its four major phases ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  and  $C_4AF$ ). These threshold limits were investigated through laboratory synthesised clinkers that were mainly studied by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The reference clinker was close to a typical Portland clinker (65%  $C_3S$ , 18%  $C_2S$ , 8%  $C_3A$  and 8%  $C_4AF$ ). The threshold limits for Cu, Ni, Zn and Sn are quite high with respect to the current contents in clinker and were respectively equal to 0.35, 0.5, 0.7 and 1 wt.%. It appeared that beyond the defined threshold limits, trace elements had different behaviours. Ni was associated with Mg as a magnesium nickel oxide ( $MgNiO_2$ ) and Sn reacted with lime to form a calcium stannate ( $Ca_2SnO_4$ ). Cu changed the crystallisation process and affected therefore the formation of  $C_3S$ . Indeed a high content of Cu in clinker led to the decomposition of  $C_3S$  into  $C_2S$  and of free lime. Zn, in turn, affected the formation of  $C_3A$ .  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was formed whilst a tremendous reduction of  $C_3A$  content was identified. The reactivity of cements made with the clinkers at the threshold limits was followed by calorimetry and compressive strength measurements on cement paste. The results revealed that the doped cements were at least as reactive as the reference cement.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent years, sustainable development and natural resources preservation have become global issues. The cement industry, which is known to consume a large quantity of raw material and energy, has integrated these issues to its development policy by promoting industrial wastes as raw materials and fuels in replacement for traditional materials used during the manufacturing process. The sources of alternative raw material are varied and provide the necessary ingredients for the raw mix (Ca, Si, Al and Fe). Blast furnace slag, fly ash, iron ores, mill scale, foundry sand, for example, can be used as alternative raw materials [1,2]. In addition, many plants use alternative fuels like scrap tyres, plastics, waste oils as substitutes for coal and petroleum coke [1,2]. However these wastes contain trace elements that could be incorporated into the cement phases during the clinkering process and could affect the technical and environmental properties of cement. Currently, the content of trace elements in Ordinary Portland Cement (OPC) is quite low (Table 1). Consequently, no effect on technical and environmental cement properties has been observed.

Although, the reuse of materials in cement manufacturing is currently considered as beneficial, cautions must be taken. Indeed, during the last decade, wastes valorisation has become a common practice in cement industry and the trace elements content in cement has increased [2].

Many studies have been conducted on the effect of trace elements in cement [3–12]. A literature review, detailed later in Section 2, shows that the data are still incomplete and often contradictory. A very important data, referred here as threshold limit, is still missing for numerous trace elements.

Before defining in more details the concept of threshold limit, it is necessary to recall some general notions of thermodynamics about the incorporation of trace elements into the clinker phases.

As described by Herfort et al. [13], the mechanism of action of the trace elements can be divided in two main steps depending on the amount of these elements.

- At low concentration, trace elements enter into the structure of the initial phases of the clinker ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  and  $C_4AF$ ) and form different phase assemblages of solid solutions ( $C_3S_{ss}$ ,  $C_2S_{ss}$ ,  $C_3A_{ss}$ ,  $C_4AF_{ss}$ ). At this step, no new phases are detected and the free energy ( $\Delta G_{mix}$ ) of these phase assemblages is lower than the combined free energy of the initial phases and the trace elements. The free energy of each phase could be defined as  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ .  $\Delta H_{mix}$  corresponds to the enthalpy of mixing and is due to

\* Corresponding author at: EMDouai, LGCgE-MPE-GCE, F-59508 Douai, France. Tel.: +33 327 712 414; fax: +33 327 712 916.

E-mail address: [nathalie.gineys@mines-douai.fr](mailto:nathalie.gineys@mines-douai.fr) (N. Gineys).

**Table 1**  
Average content in trace element in current Portland cement. [2].

Trace element	Average concentration in OPC, wt.%
As	0.0008
Cr	0.0068
Cu	0.0038
Ni	0.0045
Pb	0.0027
Sn	0.0003
V	0.0074
Zn	0.0164

the distortion of the crystal lattice.  $\Delta S_{\text{mix}}$ , in turn, corresponds to the entropy of mixing and is responsible to the decrease in free energy. It should be noted that the effect on  $\Delta H_{\text{mix}}$  and  $\Delta S_{\text{mix}}$  can't be separated.

- When the content in trace elements increases, the presence of new phases is detected (by XRD for example). New phase assemblages must be considered compared to the original one. For example:

$C_3S_{ss}$ ,  $C_2S_{ss}$ ,  $C_3A_{ss}$ ,  $C_4AF_{ss}$  and a X phase.

Consequently, the threshold limit can be defined as the point between these two mechanisms and corresponds to the limit of solid solution of the clinker phases.

The determination of the threshold limit can be investigated by two different ways:

- The first one is to wait for a cement manufacturer's problem induced by trace elements and then investigate the threshold limit. Indeed, the use of animal meal as alternative fuel in cement manufacture induced in the past a decomposition of  $C_3S$  into  $C_2S$  and free lime. Following this problem, Girod-Labianca et al. [14] studied the effect of phosphorous on the main clinker phase and defined a threshold limit for  $P_2O_5$  on clinker. It corresponds to the maximum amount of  $P_2O_5$  that could be incorporated into clinker before the detection of  $\alpha'$   $C_2S$ . It is equal to 0.5 wt.%.
  - The second way is to investigate the threshold limit for trace elements in order to prevent cement quality problems. The present work fits into this approach.

To prevent the same problems as those encountered for phosphorous, we choose to investigate the concept of threshold limits for four trace elements i.e. Cu, Ni, Sn or Zn that could possibly have deleterious effects if their content continues to increase in cement.

Firstly, we determined for a standard laboratory-made clinker the threshold limit of these four trace elements incorporated at different levels in the same specific clinker of a Portland cement and secondly the reactivity of cements made with the clinkers at the threshold limits. The effect of the trace elements on the clinker phases was investigated by X-ray Diffraction (XRD) and by Scanning Electron Microscopy (SEM). The reactivity of the doped cement paste was followed by isothermal calorimetry and also by the measurements of the compressive strength.

## 2. Literature review

The four trace elements studied in this paper, were chosen by virtue of their frequent presence in raw materials and fuels. As mentioned previously in the **Introduction**, a large number of studies have been conducted on the effect of trace elements in cement. Three main research topics were investigated:

- the effect on the stability and the reactivity of pure clinker phases [3–5],
- the effect on clinker particularly on the incorporation rate, the burnability and the sintering process and the mineralogy of the clinker phases [6–9],

- the immobilisation of trace elements in cementitious materials [10–12].

Here, a literature review focused on Cu, Ni, Zn and Sn is presented.

Cu can be found in large quantities in dust, galvanic sludge, iron industry wastes, iron ore and fly ash [2,15]. Although their melting points are respectively equal to 1326 and 1235 °C, CuO and  $Cu_2O$  are largely incorporated into the clinker phases [15]. In cement clinkering, CuO is known to act as mineraliser [16,17] because it decreases the melt temperature considerably (at least by 50 °C) and favours the combination of free lime. In clinker phases, Hornain [6] showed that Cu is mainly concentrated in the ferrite phase followed by alite, aluminat phase and belite. Moreover, for high intakes of Cu in clinker, several studies revealed the presence of a new phase rich in Cu and containing CaO [18,19]. The incorporation of Cu into the clinker seemed to have different effects on the grindability. For example, Tsivilis et al. [20] showed that an addition of 2 wt.% Cu had little effect on the grindability whereas Bhatti [9] showed that only 0.25 wt.% Cu decreased the grindability of the clinker. The effect of Cu on cement hydration was also studied [8,9,21]. The results indicated that Cu delayed the hydration particularly during the first days and affected in consequence the early compressive strength which decreased. After 28 days of hydration, the compressive strengths were slightly lower but the difference observed was less important than that observed for the early ages.

Finally, soluble salts of copper were known to delay cement hydration [22–25] and thus to decrease the early compressive strength. Kakali et al. [21] explained this delay in cement hydration by the formation of  $Cu(OH)_2$  which covers the calcium silicates during the early ages.

Ni, like Cu, comes from wastes generated by iron industry, iron ore and fly ash [2,16]. In the kiln, Ni is quite non-volatile [15]. Ni is preferentially concentrated in ferrite phase, followed by alite, aluminat phase and belite [6]. For clinkers containing Mg, Ni is mainly incorporated into periclase [10]. Reports on the effect of Ni on the grindability of the clinker are conflicting. Bhatti [9] showed that 0.5 wt.% Ni introduced into clinker decreased the grindability. In contrast, Tsivilis et al. [20] indicated that 2 wt.% Ni did not affect the grindability of clinker. During the hydration, Ni seemed to have little effect on cement hydration and did not modify the compressive strength [9,30]. Stephan et al. [30] showed that even 2.5 wt.% Ni did not affect the cement hydration and its mechanical properties.

Soluble salts of nickel had different effects on cement hydration. For example, Miller [22] showed that soluble salts of Ni could act as accelerators and give high early strengths. Recently Gineys et al. [25] showed that Ni added as nitrate salt had little effect on cement hydration.

Zn can be found in a variety of sources. Secondary fuels like tyres, rubber and metallurgical slags contain a large part of Zn [2]. ZnO is easily incorporated into clinker [26]. In cement clinkering, Zn improves the formation of clinker by decreasing the clinkering temperature and favours the combination of free lime between 1000 and 1100 °C. The distribution of zinc into clinker phases is very contradictory. Knöfel [26], for example, showed that zinc is half concentrated into silicates and the remaining half into ferrite phase. In contrast, Hornain [6] showed that Zn was preferentially present in ferrite followed by alite, aluminat phase and belite. This result was in accordance with the studies of Bolio Arcéo et al. [27] and Barbarulo et al. [28]. In addition, they showed that a new phase, identified as  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ , was present when high intakes of Zn (>1 wt.%) were incorporated into clinkers. Boikova [29] showed that increasing additions of Zn modify the symmetry of  $C_3S$  from triclinic to rhombohedral. The incorporation of Zn into the clinker seems to have different effect on the grindability. For example, Bhatti [9] showed that 0.5% Zn had little effect on the grindability of the clinker whereas Tsivilis et al. [20] reported that an addition of 2 wt.% Zn

induced a decrease on the grindability of the clinker. The effect of Zn during hydration was also studied. It induced a delay on cement hydration and reduced the early compressive strength for a Zn content higher than 1 wt.% in clinker [30].

Soluble salts of zinc are well-known to induce an important retarding effect on cement hydration and consequently affect the early compressive strength generated by OPC [10,25,30–32]. This phenomenon had been widely studied, and several hypotheses were made. The first hypothesis [33] dealt with the formation of a heavy metal hydroxide on the surface of the anhydrous cement grains. Recently, Week et al. [34] proposed another mechanism based on the conversion of a metal hydroxide to metal hydroxyl species. This reaction consumes calcium and hydroxide ions and reduces the supersaturation of the solution with respect to C–S–H and Ca(OH)<sub>2</sub> and, hence, delays this precipitation.

Sn is present in trace amount in fly ash, refuse derived fuels (RDF), plastics, and pesticides [35]. It is also found in paints, as a substitute for lead and cadmium compounds considered as dangerous to human health [36] and as a biocide (TBT: tributyltin) in antifouling paints [37]. Contrary to the other trace elements selected, just a few studies dealt with the effect of tin on the clinkerisation process and/or hydration. Recently Kolovos et al. [18] studied the effect of high intakes of Sn on clinker. The study showed that little Sn was incorporated into C<sub>3</sub>S and no Sn was detected in C<sub>2</sub>S. In contrast, the analyses revealed that Sn was mainly incorporated in the interstitial matrix. Moreover needle like crystals with a high content Ca had been observed by SEM.

Hill et al. [38] have studied the effect of tin chlorides introduced during mixing and showed that they induced a delay on cement hydration and lead to the formation of two additional hydration products i.e. a Friedel's salt and a calcium hydro-stannate (CaSn(OH)<sub>6</sub>).

Despite the numerous investigations undertaken on these four trace elements, some data are still missing. This is particularly true for the concept of threshold limits that is defined as the maximum amount of trace element that could be incorporated into clinker whilst reaching the limit solution of its four major phases.

### 3. Materials and methods

#### 3.1. Materials

Clinkers were prepared by mixing analytical grade reagents of CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and K<sub>2</sub>O. First, a reference clinker with a composition close to that of an average clinker of Ordinary Portland Cement (OPC) was synthesised in the laboratory. Table 2 shows the chemical and the mineralogical compositions (according to the Bogue formula) of the reference clinker after sintering. To prepare the doped clinkers, trace elements were introduced into the raw meal in the form of oxide (CuO, NiO, SnO<sub>2</sub> or ZnO). The raw mixes were homogenised and pressed at 5 kN into pellets (height = 23 mm,

diameter = 40 mm) to obtain a more regular clinkering process. Pellets were placed in alumina crucible and fired up to 1450 °C at a rate of 10 °C/min. After 45 min of burning to the clinkering temperature, the clinker was slowly cooled in the furnace to obtain larger calcium aluminates crystals, in order to facilitate their analysis with SEM equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The free lime content of the reference clinker was determined according to the standard ethylene glycol method [39] and was equal to 0.35 wt.%. The raw mix and burning conditions were unchanged for the reference and the doped clinkers. The clinker was ground to a Blaine specific surface between 4500 and 5000 cm<sup>2</sup>/g. Finally, cement was obtained by mixing the clinker with pure gypsum (<40 µm) in order to reach 3.3% SO<sub>3</sub>.

#### 3.2. Methods

The chemical composition of clinker was checked by X-ray fluorescence. For clarity, all the doping concentrations are expressed as trace element weight percentage present in clinker.

The mineralogy of the clinkers was studied by the means of XRD. A Bruker D8 with Co Kα radiation (1.78 Å) was used. The X-ray patterns were acquired in the 2θ (5–100°) with a step of 0.019° and 3 s per step.

The chemical composition of the clinker phases was investigated on polished sections with a Hitachi S-4300SE/N SEM operating in backscattered electron mode (20 keV) and equipped with a Thermo Scientific Ultradry EDS. To make the polished section, a piece of clinker was vacuum impregnated in epoxy resin and then polished with ethanol to avoid reaction with water. Finally the samples were carbon coated before observation.

The reactivity of the cements was determined by isothermal calorimetry measurements performed at 20 °C. 5 g of cement and 2.5 g of water previously stored at 20 °C were mixed manually for few seconds directly outside the calorimeter in cells that were then placed inside the calorimeter. The calorimeter used was a home-made calorimeter using fluxmeters that allowed the calorimeter to equilibrate in less than 2 min after the cells were placed in it. Thus, it was possible to record the heat flux released till the hydration beginning even if the mixing of the cement paste was performed outside the calorimeter.

Due to the limited quantities of the clinker produced in laboratory (about 100 g), the compressive strength was determined on small cylinders (height = 12 mm, diameter = 6 mm) made by cement paste with a water/cement ratio (w/c) of 0.45 according to a method derived from Perez [40–42]. Cement and water were manually mixed for 3 min. The paste was loaded into polytetrafluoroethylene (PTFE) moulds. The filling of the moulds was performed in two steps on a vibration table. The moulds were kept for 24 h at 100% relative humidity and 20 °C. The paste cylinders were demoulded after 24 h and curing was continued at 100% relative humidity and 20 °C. The compressive strength was measured on 5 samples after 2, 7 and 28 days. The tests were performed at a constant stress of 0.3 MPa/s using a uniaxial press.

### 4. Results and discussion

The first part of this section will be devoted to determining the respective threshold limits for Cu, Ni, Sn or Zn by XRD and MEB. Then, the reactivity of the doped cement paste was investigated by isothermal calorimetry and also by the measurements of the compressive strength.

#### 4.1. Threshold limit values

To determine the threshold limits, different concentrations of the selected trace elements were incorporated in the raw-mix. The resulting clinkers were analysed by XRD and compared to the reference.

**Table 2**  
Chemical and mineral composition (%w/w) of the reference cement.

<i>Chemical composition</i>	
CaO	68.07
SiO <sub>2</sub>	22.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.72
MgO	0.80
K <sub>2</sub> O	0.69
<i>Mineral composition (according to Bogue formula)</i>	
C <sub>3</sub> S	65
C <sub>2</sub> S	18
C <sub>3</sub> A	8
C <sub>4</sub> AF	8

The XRD analysis conducted on the reference showed that the major crystalline phases of OPC ( $C_3S$ ,  $C_2S$  ( $\beta$ ),  $C_3A$  and  $C_4AF$ ) were present in clinker whereas no  $CaO$  was identified. The comparison with the XRD patterns of doped clinkers (Figs. 1A, 2A, 3A, 4A) revealed that the addition of the trace elements in clinker led to different effects on the clinker phases. Indeed, two different behaviours were observed. For Ni and Sn, the chemical composition of the phase assemblages ( $C_3S_{ss}$ ,  $C_2S_{ss}$ ,  $C_3A_{ss}$ ,  $C_4AF_{ss}$ ) remained similar and their quantity was not significantly different from that present in the standard clinker. Cu and Zn, in contrast, strongly modified the phase assemblages of clinker.

Here, the threshold limit is defined as the maximum amount in trace elements that could be incorporated into a standard clinker whilst reaching the limit of solution of its four major phases. The threshold limit is reached when a new phase and/or a decrease in the initial clinker phases is detected by XRD.

4.1.1. Trace elements preserving the phase assemblages

The XRD patterns of clinkers respectively doped with Ni and Sn (Figs. 1A and 2A) revealed that the incorporation of high contents in these two trace elements led to the formation of  $MgNiO_2$  and  $Ca_2SnO_4$ . To validate these results, clinkers respectively doped with a high Ni (3.6 wt.%) and Sn (4.8 wt.%) content were analysed by the means of SEM-EDS. Figs. 1B and 2B showed that Ni and Sn were primarily concentrated in the interstitial phase respectively as  $MgNiO_2$  and  $Ca_2SnO_4$ . These results are in accordance with previous work as mentioned in Section 2. Indeed, Stephan et al. [7] and Kolovos et al. [20] had previously described the same effects of Ni and Sn on the clinker phases.

Here, the threshold limits for Ni and Sn will be respectively reached when  $MgNiO_2$  and  $Ca_2SnO_4$  appeared in clinker. The observations of XRD patterns (Figs. 1A and 2A) indicated that  $MgNiO_2$  appeared when 0.5 wt.% Ni was incorporated into the raw materials of the clinker. On the other hand,  $Ca_2SnO_4$  was observed when the Sn content exceeded 1 wt.%. In addition, the formation of  $Ca_2SnO_4$  reduces the amount of Ca available to form calcium silicates and particularly  $C_3S$  which seemed to decrease beyond the threshold limit.

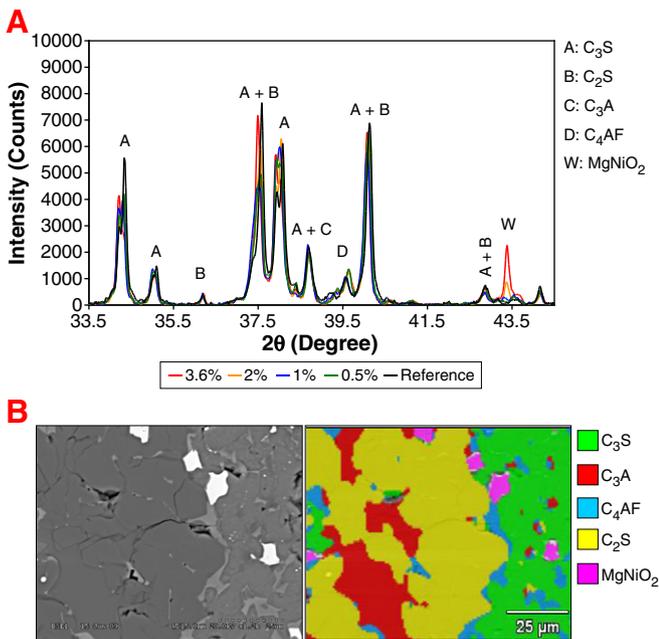


Fig. 1. A) XRD patterns of clinkers doped with different Ni concentrations; B) SEM Micrograph (left) and elemental X-ray images (right) of clinkers doped with 3.6 wt.% Ni.

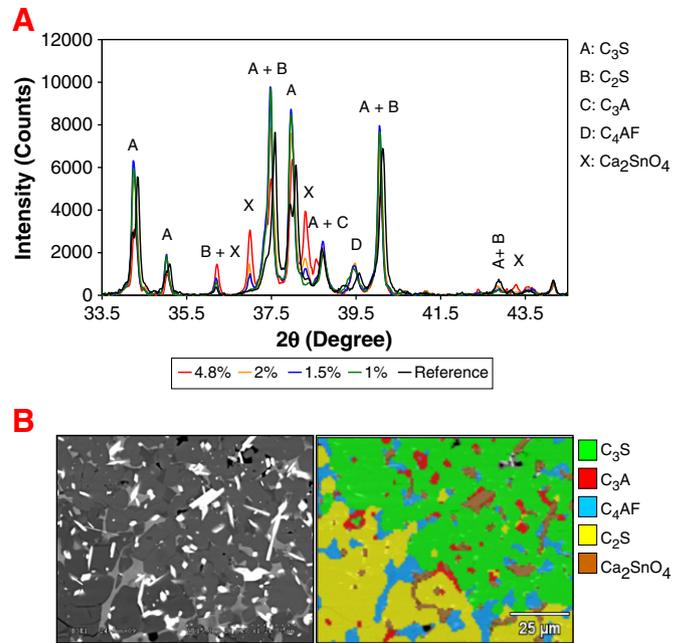


Fig. 2. A) XRD patterns of clinkers doped with different Sn concentrations; B) SEM Micrograph (left) and elemental X-ray images (right) of clinkers doped with 4.8 wt.% Sn.

4.1.2. Trace elements modifying the phase assemblages

The XRD patterns of clinkers respectively doped with Cu and Zn (Figs. 3A and 4A) revealed that the incorporation of high contents of one of these two trace elements led to a modification on the stability of clinkers phases. However, these trace elements did not affect the same phases of clinker.

First, Cu seemed to change the crystallisation process and affected the formation of calcium silicates and particularly that of  $C_3S$ . A

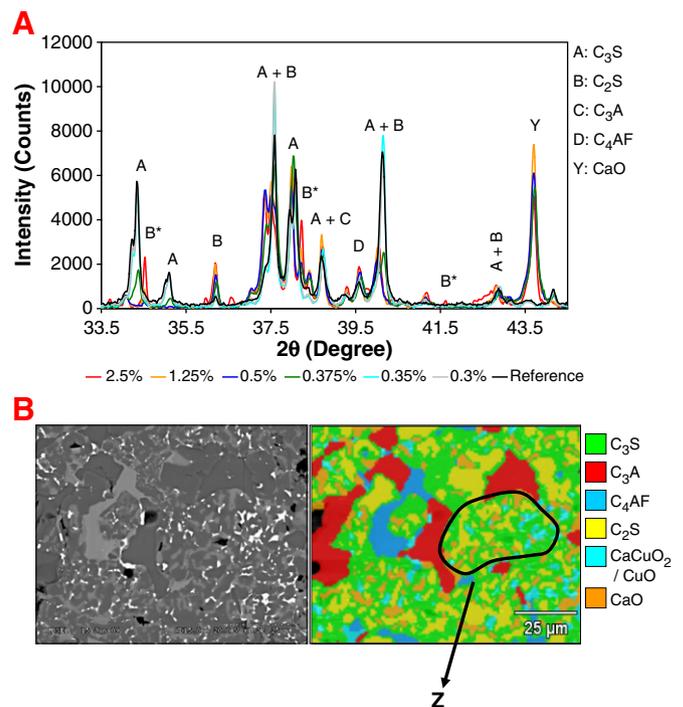


Fig. 3. A) XRD patterns of clinkers doped with different Cu concentrations; B) SEM Micrograph (left) and elemental X-ray images (right) of clinkers doped with 2.5 wt.% Cu.

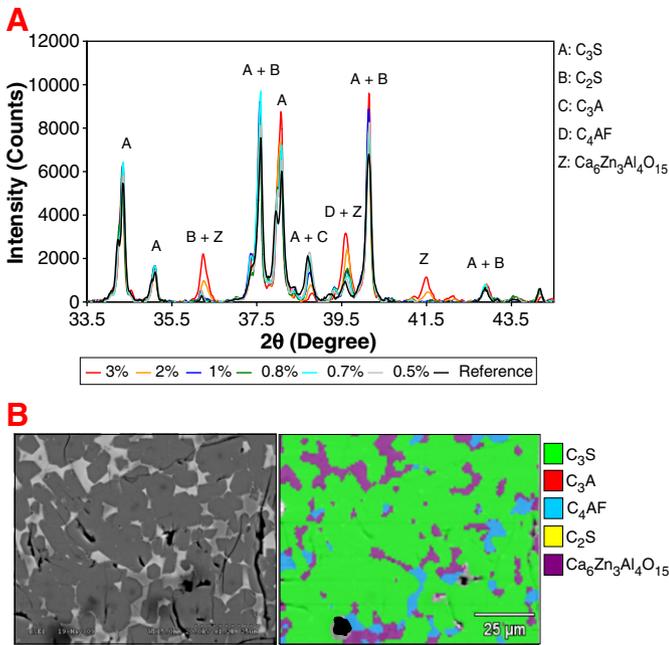


Fig. 4. A) XRD patterns of clinkers doped with different Zn concentrations; B) SEM Micrograph (left) and elemental X-ray images (right) of clinkers doped with 3.5 wt.% Zn.

decomposition of  $C_3S$  to  $C_2S$  and free lime were observed in the presence of high contents of Cu in clinker (Fig. 3A). In contrast, Zn seemed to react preferentially with alumina and consequently modified the stability of  $C_3A$ . A high content of Zn incorporated in clinker induced a decrease in  $C_3A$  content. Moreover, a new compound, identified as  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  [27,28], was observed (Fig. 4A). SEM analyses were conducted on clinkers respectively doped with a high content of Cu (2.5 wt.%) and Zn (3.5 wt.%) in order to validate the XRD observations. The results obtained were totally in accordance with those of XRD. For Cu, the analyses revealed the presence of areas (identified, for example, as Z in the Fig. 3B) that contained a grain of  $C_3S$  doped with Cu that was formed at high temperature which was then decomposed during the cooling process into  $C_2S$  and free lime. For Zn (Fig. 4B),  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was identified and replaced  $C_3A$  in the interstitial phase. The same effect of high intakes of Zn on clinker phases was previously described by Bolio-Arcéo et al. [27,43].

Given these results, the threshold limit for Cu will be associated to a decrease in  $C_3S$  content and/or an increase of  $C_2S$  and free lime. For Zn, the threshold limit will be reached when a decrease in  $C_3A$  content and/or the formation of  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was observed.

The observations of XRD pattern (Fig. 3A) indicated that a decrease in  $C_3S$  and/or an increase in  $C_2S$  and free lime contents appeared when the Cu content incorporated into clinker was greater than 0.35 wt.%. In addition,  $C_2S$   $\gamma$  (identified on Fig. 3A as B\*) was detected when Cu concentration exceeded this threshold limit.

For Zn (Fig. 4A), a decrease in  $C_3A$  content and/or the formation of  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was observed when the Zn content was higher than 0.7 wt.%. This concentration corresponds to its threshold limit. Moreover, for clinkers doped with more than 2 wt.% Zn,  $C_3A$  had totally disappeared and was replaced by the new phase previously presented as  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ .

4.1.3. Complementary tests

Results, presented into Section 4.1.2, revealed the presence of  $\gamma$ - $C_2S$  in addition to  $\beta$ - $C_2S$  in clinker doped with a Cu content exceeding its threshold limit. The presence of  $\gamma$ - $C_2S$  in clinker is well-known to be deleterious for cement properties because it is an

expansive phase which has an extremely low hydraulic reactivity at ambient temperature. As it is less reactive than  $\beta$ - $C_2S$ , it affects the compressive strength [44]. For this reason, a rapid cooling is usually applied in cement industry at the end of the clinking process. This process helps to stabilise the clinker phases in their high temperature form and thus avoids, for example, the formation of  $\gamma$ - $C_2S$ . Consequently, it could be expected that the rate of cooling of clinker affects the threshold limit and specially that for Cu.

To verify if the rate of cooling could affect on the threshold limits, clinkers doped with Cu, Ni, Sn or Zn were synthesised and quenched to ambient temperature. The resulting doped clinkers were then analysed.

Tests conducted for Cu indicated that the threshold limit of Cu was, indeed, affected by the rate of cooling. Indeed, a decrease in  $C_3S$  and/or an increase in  $C_2S$  and free lime content was observed for Cu contents greater than 0.5 wt.% (Fig. 5). In addition, for a Cu content exceeding this new threshold limit, no  $\gamma$ - $C_2S$  was identified. Results, obtained for Ni, Sn and Zn, revealed in contrast that their threshold limits were not affected by a rapid cooling. These results are in accordance with that we expected. Indeed, Cu was the only trace element that affects the  $C_3S$  stability when its content exceeds the threshold limit.

The behaviour of Cu recalls that previously observed by Mohan and Glasser [45] for sulphates which significantly accelerate the decomposition of alite on cooling. They suggested that it accelerates the decomposition of alite on cooling by modifying its driving force for decomposition. One might think that it is the same phenomenon encountered for Cu. Consequently, the decomposition on cooling of  $C_3S$  containing Cu is easier than that of the initial  $C_3S$ .

In this first part, we highlighted that the threshold limits determined for Cu, Ni, Sn or Zn are significantly higher than the concentrations currently presents in OPC. They are respectively 50 times higher for Zn, 100 times for Cu and Ni and 600 times for Sn [2]. Consequently, these threshold limits are not yet reached. Moreover, this study revealed that small amounts of Cu in clinker could affect the  $C_3S$  stability. This result is important to note given the steady increase on the Cu content in industrial cement.

However, this study raises some questions that deserve to be discussed in more detail.

- First, the determination of the threshold limits depends on the detection method used. Indeed, the absence of a phase does not mean that it is not present but only that its content is below the limit of detection. In this study, the presence and/or the absence of a phase were determined by XRD and no Rietveld quantification method was used. Customary method to determine the detection sensitivity of the dilute phase is to prepare the supernumerary phase and make weighted additions to the standard clinker. To evaluate the detection sensitivity of the new phases formed after the threshold limits, different contents (0.5 and 1 wt.%) in the

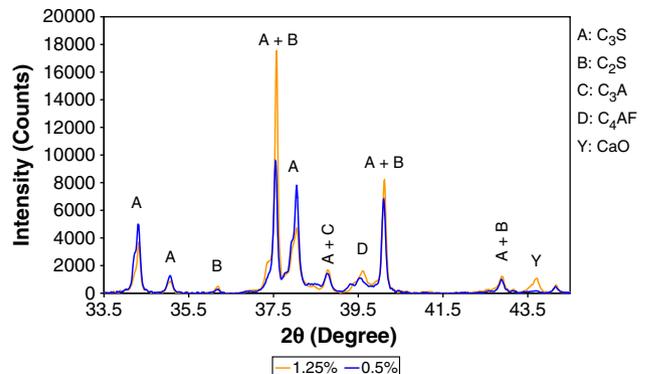


Fig. 5. XRD patterns of clinkers doped with different Cu concentrations – clinkers obtained after a quick cooling at the air.

respective pure phases were added to the reference clinker. Clinkers were analysed by XRD. Results showed that  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  was not detected by XRD even for a content of 1 wt.%.  $\text{CaO}$ , in turn, had a limit of detection between 0.5 and 1 wt.%. Finally, the limit of detection of  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  was less than 0.5 wt.%. The sensitivity of  $\text{MgNiO}_2$  could not be performed. Indeed, we were not able to synthesis it as a pure phase in laboratory. However, these limits of detection can be only considered as approximate. Indeed, it is not proved that the XRD behaviour of pure phase added to the reference is the same as when the same phase is produced in situ during the clinkering process.

- Then, the threshold limits defined in this study were expressed for a given clinker of Portland cement. It should be interesting to investigate the validity of these threshold limits for several clinker compositions. The results presented in this paper could give trends concerning the evolution of the threshold limits with the clinker composition. Indeed, it seemed the threshold limit for Cu is affected by the  $\text{C}_3\text{S}$  content of the clinker whilst the threshold limits for Zn and Sn are affected by the interstitial phase content. Concerning Ni, its threshold limit could be linked to the Mg content. A study dealing with the robustness of the threshold limit for Cu, Sn or Zn versus the composition of Portland cement clinker is in progress and will be soon published in a separate paper.
- In addition, it must be taken into account that thresholds limits could be less, if several trace elements are incorporated simultaneously into clinker due to their possible competitive effects.
- The last point deals with the interest to determine mono-elemental threshold limits. Indeed, this approach could be transposed for several applications as the use of by-products in cement production which often contain one trace element at high concentration as the case of phosphorus from animal meal. Moreover, this approach could supply, in the future, a more general investigation of threshold limit in a multi-elemental system.

#### 4.2. Reactivity of doped cements at the threshold limit

For each threshold limit determined previously in Section 4.1, the reactivity of the corresponding cement was studied and compared to the reference cement. Given that cement hydration is an exothermic process, the observation of heat released can be correlated with the kinetic of hydration of each cement. The reactivity of cement was thus followed by calorimetry. Finally, the compressive strength was measured also on cement paste.

##### 4.2.1. Reactivity of the reference cement

In Section 4.1.3, we highlighted that the threshold limit of Cu was affected by the rate of cooling of the clinker and two threshold limits were therefore determined. To compare the reactivity of these two cements with that of the reference, we needed to verify if the rate of cooling could affect the reactivity of the cement. In consequence, two references produced with a different rate of cooling were prepared and their reactivity was tested. The reference S was obtained after a slow cooling in the furnace whilst the reference Q corresponded to a clinker quenched to ambient temperature. The results of calorimetry and compressive strength are summarised in Fig. 6A, B and C.

Heat flow curves (Fig. 6A) obtained for the two references indicated that the beginning of the major hydration step both occurred after 4 h and was characterised by a main exothermic peak due to the hydration of the anhydrous calcium silicates grains of cement particularly that of  $\text{C}_3\text{S}$ . Then, an additional thermal effect on the descending part of the main peak was observed. It corresponded to the hydration of the remaining part of  $\text{C}_3\text{A}$  and gypsum that had not reacted yet. For the reference S, the second peak occurred at about 10 h whereas it is a little delayed for the reference Q. The  $\text{C}_3\text{A}$  hydration occurred here at about 15 h. The cumulated heat curves

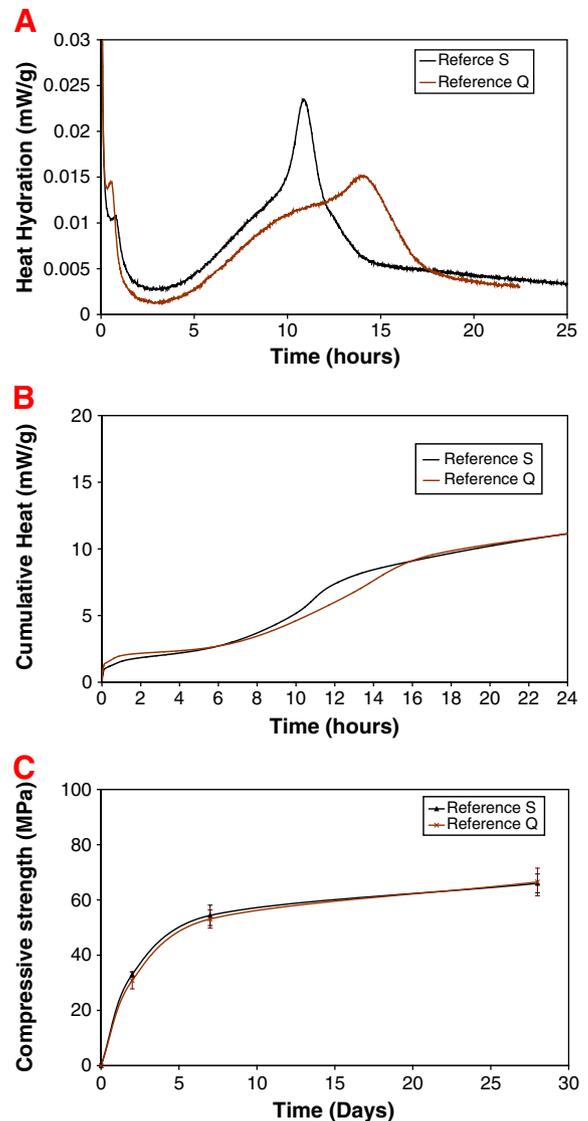


Fig. 6. A) Heat hydration versus time of the S and Q reference cement pastes; B) Cumulated heat at 24 h for the S and Q reference cement pastes; C) Compressive strength obtained after 2, 7 and 28 days of cement paste curing.

(Fig. 6B) indicated, in turn, that the reactivity at early ages (24 h) of the two references was similar.

Finally, the compressive strength for the S and Q references was assessed. These tests were conducted on cement pastes at 2, 7 and 28 days. Fig. 6C showed that the two references produced compressive strengths which were equivalent.

In conclusion, we chose to keep as a unique reference the clinker obtained after a slow cooling to compare the reactivity of the doped cements. Although, a little difference on the  $\text{C}_3\text{A}$  hydration was observed between the two references, we considered that the results of cumulated heat and compressive strength allowed us to consider that they had the same reactivity.

##### 4.2.2. Reactivity of the doped cement

The calorimetry measurements at the threshold limits (Fig. 7A) revealed that the presence of Cu, Ni, Zn and Sn had no effect on cement hydration. Indeed, the major peak of cement hydration appeared at the same time as the reference cement i.e. 4 h. As previously observed in Section 4.2.1, there was a difference in the  $\text{C}_3\text{A}$  behaviour during hydration. Indeed, the presence of Cu, Sn seemed to delay the  $\text{C}_3\text{A}$  hydration. In this paper, we do not discuss this

phenomenon. Recall that the aim of this study is to assess the threshold limits for trace elements in a given clinker of Portland cement. In addition, the cumulated heat curves (Fig. 7B), which informed about the reactivity at early ages, seemed to indicate that the amount of heat of hydration released at 24 h by the doped cements was close to the reference.

The tests of compressive strength conducted on cement pastes at 2, 7 and 28 days revealed different behaviours (Fig. 7C). Cement respectively doped with Ni and Zn produced compressive strengths which were close to that of the reference. However, we noted that the values obtained for Ni were more dispersed. This phenomenon could be explained by a less homogeneous cement paste. For cement doped with Sn, the early compressive strengths (2 and 7 days of hydration) were equal to that of the reference whilst it was higher than the reference after 28 days of hydration.

In contrast, the cements doped with Cu (0.35 wt.% and 0.5 wt.%) seemed to develop lower compressive strength at early ages compared to the reference. After 28 days of hydration, the compressive

strength measured for cement doped with 0.35 wt.% Cu was close to the reference whereas it was higher than the reference for the cement doped with 0.5 wt.% Cu. Kolovos et al. [8] observed the same phenomenon on early hydration when they have introduced 1 wt.% Cu into clinker. The addition of Cu modified the setting time and particularly the final setting time. They observed a decrease in early compressive strength whereas after 7 days Cu affected it in a positive way. The authors referred to Kakali et al. [21] and explained that the delay observed in early ages is due to the formation of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  which cover the silicates.

In conclusion, the doped cements seemed to be at least as reactive as the reference. This result is particularly interesting for Zn which is well-known to induce an important delay on cement hydration when they are added during mixing [25]. The incorporation of Zn into clinkers could be a good alternative to the solidification/stabilisation process that is usually used to valorise wastes with a high content in Zn. Recently, we demonstrated that the presence of Zn in the clinker phases did not have an effect on cement hydration even at high levels of Zn (3 wt.%), the cement hydration was not delayed by much as it occurred within the twenty four hours [46].

Moreover, these results highlighted that the criteria used to define the threshold limit as being the maximum amount of trace element that could be incorporated into clinker whilst reaching the limit of solid solution of its four major phases, were correct. The same methodology could thus be applied to any type of Portland cement clinker.

### 5. Conclusions

The purpose of this work was to define for a given clinker (65%  $\text{C}_3\text{S}$ , 18%  $\text{C}_2\text{S}$ , 8%  $\text{C}_3\text{A}$  and 8%  $\text{C}_4\text{AF}$ ) the maximum content for trace elements (Cu, Ni, Sn or Zn) that could be incorporated whilst reaching the limit of solid solution its four major phases referred here as threshold limit. The main conclusions can be summarised as follows:

1. The respective threshold limits for Cu, Ni, Zn and Sn were equal to 0.35, 0.5, 0.7 and 1 wt.%. Except for Cu, these threshold limits are quite high with respect to the current concentrations found in OPC clinker.
2. Threshold limit of Cu is affected by the rate of cooling of the clinker. Indeed, its threshold limit increased from 0.35 to 0.5 wt.% Cu when the clinker is quenched to ambient temperature. This phenomenon could be explained by the fact that Cu accelerates the decomposition of  $\text{C}_3\text{S}$  on cooling by modifying its driving force for decomposition. This phenomenon was only observed in the case of Cu.
3. For a content exceeding their threshold limit, trace elements induced different effects on clinker. Thus, Ni and Sn did not modify the phase assemblages ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ). Their chemical composition and their quantity were not significantly different from that present in the reference clinker. Their threshold limit was reached when the formation of new compounds respectively  $\text{MgNiO}_2$  and  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  were identified in clinker. In contrast, Cu and Zn strongly modified the phase assemblages of clinker. Indeed, Cu affected the  $\text{C}_3\text{S}$  formation whilst Zn affected  $\text{C}_3\text{A}$ . Their threshold limits were respectively associated with a decrease in  $\text{C}_3\text{S}$  and  $\text{C}_3\text{A}$  contents.
4. Finally, the reactivity of doped cements at the threshold limit was studied by calorimetry and compressive strength measurements. No effect on cement hydration was observed. Only a decrease in early compressive strength (30%) was observed for cement doped with Cu and Sn. However, up to 7 days of hydration, their compressive strength is equal or higher to that of the reference. Consequently, the doped cements seemed to be at least as reactive as the reference.

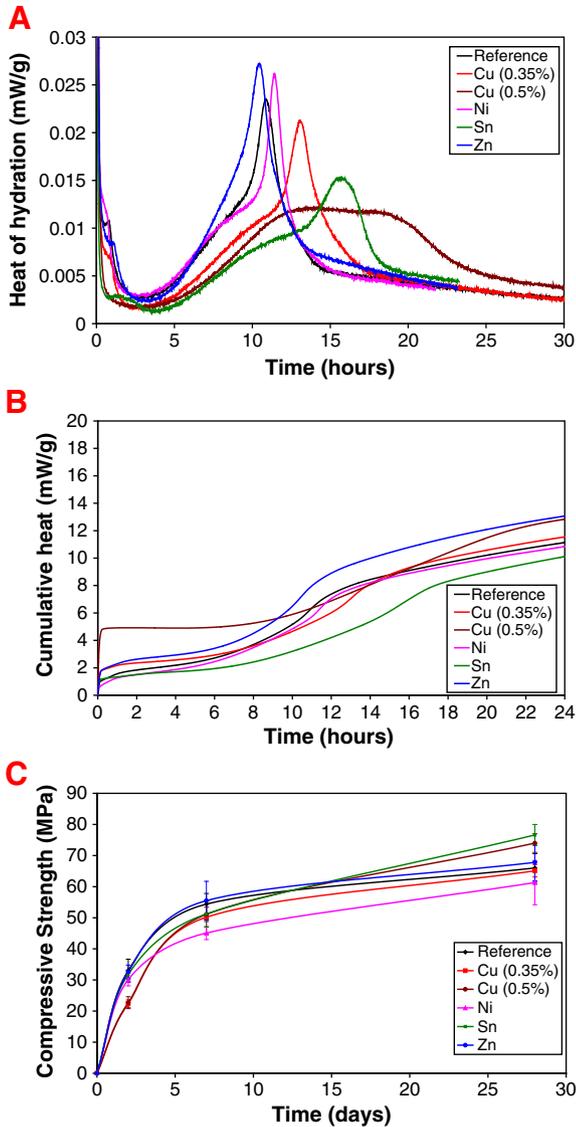


Fig. 7. A) Heat hydration versus time of cement pastes doped with Cu (0.35 wt.% and 0.5 wt.%), Ni (0.5 wt.%), Zn (0.7 wt.%) and Sn (1 wt.%); B) Cumulated heat at 24 h for cement pastes doped with Cu (0.35 wt.% and 0.5 wt.%), Ni (0.5 wt.%), Zn (0.7 wt.%) and Sn (1 wt.%); C) Compressive strength obtained after 2, 7 and 28 days of cement paste curing.

## Acknowledgements

Many thanks to Ghislain Louis for his advice and his help with the SEM and XRD analyses. The authors thank also Damien Betrancourt, Christophe Cappelaere and Guillaume Potier for their technical assistance. Finally, we thank anonymous reviewers for their valuable comments on this paper.

## References

- [1] Schreiber, Yonley, et al., Beneficial Reuse of Materials in the Cement Manufacturing Process, SN2868, Portland Cement Association, Shokie, Illinois, USA, 2007.
- [2] M. Achternbosch, K.R. Bräutigam, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, P. Stemmermann, Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete, *Waste Manage. Res.* 23 (2005) 328–337.
- [3] D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, R. Härdtl, Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases part I: C3S, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 545–552.
- [4] D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, R. Härdtl, Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases part II: C3A and C4AF, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 651–657.
- [5] Y.L. Chen, P.H. Shih, L.C. Chiang, Y.K. Chang, H.C. Lu, J.E. Chang, The influence of heavy metals on the polymorphs of dicalcium silicate in the belite-rich clinkers produced from electroplating sludge, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 443–448.
- [6] H. Hornain, Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker, *Rev. Matériaux Constr.* 671/672 (1971) 203–218.
- [7] D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, R. Härdtl, High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker part I: influence on burning process and formation phases, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1959–1967.
- [8] K. Kolovos, S. Barafaka, G. Kakali, S. Tsvivilis, CuO and ZnO addition in the cement raw mix: effet on clinking process and cement hydration and properties, *Ceramics* 49 (2005) 205–212.
- [9] J.I. Bhatti, Effect of Minor Elements on Clinker and Cement Performance: A Laboratory Analysis, RD130, Portland Cement Association, Shokie, Illinois, USA, 2006.
- [10] G. Arliguie, J. Grandet, Etude par Calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de Zinc, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 825–832.
- [11] F.P. Glasser, Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation, *J. Hazard. Mater.* 52 (1997) 151–170.
- [12] C. Tashiro, H. Takahashi, M. Kanaya, I. Hirakida, R. Yoshida, Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar, *Cem. Concr. Res.* 7 (1997) 283–290.
- [13] D. Herfort, G.K. Moir, V. Johansen, F. Sorrentino, H. Bolio Arceo, The chemistry of Portland cement clinker, *Adv. Cem. Res.* 22 (2010) 187–194.
- [14] C. Girod-Labianca, M.-N. De Noirfontaine, S. Tusseau-nenez, M. Signes-Frehel, G. Gasecki, Combustibles de substitution dans les fours de cimenterie: effet du phosphore sur la phase majoritaire du ciment Portland, *Materiaux & Tech.* 95 (2007) 99–100.
- [15] P.G. Ract, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenorio, Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker, *Waste manage.* 23 (2003) 281–285.
- [16] G. Kakali, G. Parissakis, D. Bouras, A study of the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1473–1478.
- [17] K. Kolovos, S. Tsvivilis, G. Kakali, The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 463–469.
- [18] K. Kolovos, S. Tsvivilis, G. Kakali, SEM examination of clinkers containing foreign elements, *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 163–170.
- [19] X.W. Ma, H.X. Chen, P.M. Wang, Effet of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1681–1687.
- [20] S. Tsvivilis, G. Kakali, A study of the grindability of Portland cement clinker containing transition metal oxides, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 673–678.
- [21] G. Kakali, S. Tsvivilis, A. Tsialtas, Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition element oxides, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 335–340.
- [22] F.M. Miller, Minor Elements in Cement Clinker. PCA Cement Chemist's Seminar, Paper No. 16, Portland Cement Association, Shokie, Illinois, USA, 1976.
- [23] H. Takahashi, M. Skinkado, H. Hirakida, M. Shibasaki, M. Tanaka, Fundamental study on solidification of hazardous Industrial wastes containing heavy metals with Portland cement, *J. Res. Onada Cement Compagny* 25 (1973) 1–10.
- [24] C. Tashiro, H. Takahashi, M. Kanaya, I. Hirakida, R. Yoshida, Hardening properties of cement mortar, adding heavy metal compound and solubility of heavy metals from hardening mortar, *Cem. Concr. Res.* 7 (1977) 2383–2390.
- [25] N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement – part I: interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 563–570.
- [26] D. Knöfel, Modifying some properties of Portland cement clinker and cement by means of ZnO and ZnS, *ZKG Int.* 31 (1978) 157–161.
- [27] H. Bolio-Arcero, F.P. Glasser, Zinc oxide in cement clinking: part 2 hydration, strength gain and hydrate mineralogy, *Adv. Cem. Res.* 12 (2000) 173–179.
- [28] R. Barbarulo, F. Sorrentino, C. Sing, Impact of ZnO on Clinker Composition and Reactivity – Coupling with MgO, 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada, 2007.
- [29] I.A. Boikova, Chemical Composition of Raw Materials as the Main Factor Responsible for the Composition, Structure and Properties of Clinkers Phases, 8th International Congress on the Chemistry of Cement Rio de Janeiro, Brazil, , 1986.
- [30] D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, R. Härdtl, High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker part II: influence on the hydration properties, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1959–1967.
- [31] G. Arliguie, J. Grandet, Etude de l'hydratation du ciment en présence de zinc. Influence de la teneur en gypse, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 346–354.
- [32] G. Arliguie, J. Grandet, Influence de la composition d'un ciment Portland sur son hydratation en présence de Zinc, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 517–524.
- [33] C. Weeks, R.J. Hand, J.H. Sharp, Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate, *Cem. Concr. Compos.* 30 (2008) 970–978.
- [34] N. Labhasetwar, O.P. Shrivastava, Ca<sup>2+</sup>/Pb<sup>2+</sup> exchange reaction of calcium silicate hydrate, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 4359–4362.
- [35] J.I. Bhatti, Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use. RD109T, Portland Cement Association, Shokie, Illinois, USA, 1995.
- [36] E. Bekaert, Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrificateur silicaté, PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004.
- [37] N. Singh, A. Turner, Trace metals in antifouling paint particules and their heterogeneous contamination of coastal sediments, *Mar. Pollut. Bull.* 58 (2009) 559–564.
- [38] J. Hill, J.H. Sharp, The hydration products of Portland cement in the presence of tin (II) chloride, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 121–124.
- [39] P.T. Norme, 207, Dosage de la chaux libre, CERILH, 1970.
- [40] J.P. Perez, Etude des mécanismes d'action d'additifs organiques lors de l'hydratation des ciments Portland, PhD thesis. Dijon: Université de Bourgogne, 2002.
- [41] J.P. Perez, A. Nonat, S. Garrault, S. Pourchet, M. Mosquet, Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 (2003) S35–S42.
- [42] M. Zajac, Etude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciments Portland, PhD thesis. Dijon: Université de Bourgogne, 2007.
- [43] H. Bolio-Arcero, F.P. Glasser, Zinc oxide in cement clinking: part 1 systems CaO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO–ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Adv. Cem. Res.* 10 (1998) 25–32.
- [44] F.M. Lea, in: P.C. Hewlett (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, fourth ed., Arnold, London, 1998.
- [45] K. Mohan, F.P. Glasser, The thermal decomposition of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> at temperature below 1250 °C: part 3. The influence of water and sulphate on the decomposition, *Cem. Concr. Res.* 7 (1977) 379–383.
- [46] N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing trace elements in Portland cement – part II: comparison of two methods to incorporate Zn in a cement paste, *Cem. Concr. Compos.* 33 (2011) 629–636.

## **Partie II**

### **Effect of the clinker composition on the threshold limits for Cu, Sn or Zn.**

N. Gineys<sup>1,2\*</sup>, G. Aouad<sup>1,2</sup>, F. Sorrentino<sup>3</sup>, D. Damidot<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France

<sup>2</sup>EMDouai, LGCgE-MPE-GCE, F-59508 Douai, France

<sup>3</sup>Mineral Research Processing Company, 69330 Meyzieu, France

*Submitted for publication to Cement and Concrete Research*

#### **Abstract**

The threshold limit corresponds to the maximum amount of trace element that could be incorporated into clinker whilst reaching the limit of solid solution of its four major phases (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF). For Cu, Zn or Sn, these threshold limits in a standard clinker (65% C<sub>3</sub>S, 18% C<sub>2</sub>S, 8% C<sub>3</sub>A and 8% C<sub>4</sub>AF) were equal to 0.35, 0.7 and 1wt.% respectively (Gineys *et al.*, in press). This paper presents the effect of the clinker composition on these threshold limits. Laboratory made clinkers having different mineralogical compositions was characterised by XRD and SEM. Results showed that the threshold limits for Cu, Zn or Sn were consistent. The threshold limit for Sn was affected by the Bogue content in interstitial phases. On the other hand, the threshold limit for Zn was affected by the Bogue content in C<sub>3</sub>S of clinker while that of Cu was unaffected by any modifications of clinker composition.

Keywords: Threshold limit, Heavy metals (D), Portland Cement (D), Clinker (D), Stability (C)

\* Corresponding author. Tel.: +33 (0)327 712 414; fax: +33 (0) 327 712 916

E-mail address: [nathalie.gineys@mines-douai.fr](mailto:nathalie.gineys@mines-douai.fr)

## 1. Introduction

In a previous study [1], the authors defined for a given clinker (65%  $C_3S$ , 18%  $C_2S$ , 8%  $C_3A$  and 8%  $C_4AF$ ) the maximum content of trace elements (Cu, Sn or Zn) that could be incorporated into clinker while reaching the limit of solid solution of its main phases. For each trace element, the threshold limit is reached when the formation of a new compound and/or the decrease in content of one of the clinker phases is observed by X-ray Diffraction (XRD).

These results revealed that the threshold limit for Sn was associated with the formation of a new compound identified as  $Ca_2SnO_4$ . The threshold limit for Cu and Zn were associated with a decrease in  $C_3S$  and  $C_3A$  contents, respectively. Indeed, Cu changed the crystallization process and affected the formation of  $C_3S$ . Thus, a high content of Cu in clinker induced the decomposition of  $C_3S$  into  $C_2S$  and free lime. Zn, affected the formation of  $C_3A$ . A tremendous reduction of  $C_3A$  content due to the formation of  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was observed in clinker. The threshold limit for Cu, Zn and Sn in clinker were equal to 0.35, 0.7 and 1 wt.%, respectively. Finally, the results indicated that  $C_2S$  is less affected by the presence of these trace elements.

The reported threshold limits could be used by the cement industry to calculate the maximum amount of waste that could be valorised into the clinkering process as raw materials and/or alternative fuels. However, these values were obtained for a standard clinker composition and a generalisation of these results for different clinker compositions is required.

The subject of this paper was to investigate the effect of the clinker composition on these mono-elemental threshold limits. Thanks to previous results [1], it was possible to predict trends about the evolution of the threshold limits versus the clinker compositions. Thus, the threshold limit for Cu seems to be affected by the  $C_3S$  content of the clinker while the threshold limits for Zn and Sn could be affected by the interstitial phase content. Consequently, the study concerning the effect of the clinker composition on the threshold limits was conducted by testing two different parameters:

- the first one is the content in the interstitial phases ( $C_3A$  and  $C_4AF$ ),
- and the second is the content of silicates and more particularly that of  $C_3S$ .

Here, we are presenting the results about the effect of the clinker composition on the threshold limits for Cu, Sn or Zn. Clinkers with different mineralogical compositions were synthesised in the laboratory and the influence of the threshold limits of each trace element was investigated by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The threshold limit was defined in the same way of Gineys *et al.* [1].

## 2. Materials and methods

The effects of the Bogue content in  $C_3S$  and interstitial phases on the threshold limits were studied individually. It means that, during the determination of the effect of the Bogue  $C_3S$  content on the threshold limit, the Bogue content in the interstitial phase is still constant (i.e. 8%  $C_3A$  and 8%  $C_4AF$ ). Similarly, when studying the effect of the Bogue interstitial phase content on the threshold limits, the Bogue content in  $C_3S$  is kept constant (i.e. 65%).

The effect of four different clinkers compositions on the threshold limits for Cu, Zn and Sn was investigated. [Table 1](#) summarizes the mineralogical composition (according to Bogue formula and Rietveld analysis) of the four clinker compositions obtained after sintering.

	R <sup>[1]</sup>		T1		T2		T3	
	Bogue	Rietveld	Bogue	Rietveld	Bogue	Rietveld	Bogue	Rietveld
$C_3S$	65	67.1	57.8	60	49.7	52.8	65	65.8
$C_2S$	18	17.9	25.2	24	33.4	31.4	26.6	27.0
$C_3A$	8	8.2	8	9.8	8	9.6	4	4.9
$C_4AF$	8	6.2	8	5.8	8	5.7	4	2

*Table 1:* Mineral composition (% w/w) of the different compositions of clinker tested (R = reference clinker, T1, T2 and T3 = new clinker compositions) determined according to Bogue formula and Rietveld analysis.

The first clinker composition, noted as R, is the reference clinker (65%  $C_3S$ , 18%  $C_2S$ , 8%  $C_3A$  and 8%  $C_4AF$ ) which served to determine the initial threshold limits [1]. The compositions T1 and T2 were established to test the effect of a decrease in the Bogue  $C_3S$  content on the threshold limits. They contain respectively 57.8 and 49.7%  $C_3S$  i.e. a decrease in the Bogue  $C_3S$  content of 7 and 15% points. The Bogue contents of interstitial phases were both fixed at 8%  $C_3A$  and 8%  $C_4AF$ . Finally, the clinker composition, noted as T3, was chosen in order to test the effect of a decrease in the Bogue content of interstitial phases on the threshold limits. It contains 65.2%  $C_3S$ , 26.6%  $C_2S$ , 4%  $C_3A$  and 4%  $C_4AF$  i.e. a decrease in the Bogue interstitial phases by 50%.

The concentration range chosen is however still representative of the average mineralogical composition of a Portland cement clinker ([table 2](#)).

Clinker Phase	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
Wt.%	50-70	15-35	5-12	5-12

*Table 2:* Average mineral composition (% w/w) for a clinker of Portland cement [2-4]

## 2.1 Materials

Clinkers were prepared by mixing analytical grade reagents of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ . To prepare the doped clinkers, trace elements were introduced into the raw meal in the form of oxide ( $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$  or  $\text{ZnO}$ ). The raw mixes were homogenised and pressed at 5 kN into pellets (height = 23 mm, diameter = 40 mm) to obtain a more regular clinkering process. Pellets were placed in alumina crucible and fired up to 1450 °C a rate of 10 °C/min. After 45 minutes of burning to the clinkering temperature, the clinker was slowly cooled in the furnace. The clinker was ground until to a Blaine specific surface area between 4500 and 5000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . In our experimental conditions, the atmosphere inside the furnace was oxidant.

A standard without trace elements was synthesised for each new clinker composition (T1, T2 and T3) in order to observe the effects of trace elements on the clinker phases and compare them with those previously observed for the reference clinker composition (R). Although, the clinker was slowly cooled in the furnace, no transformation of  $\text{C}_3\text{S}$  into  $\text{C}_2\text{S}$  and free lime was observed. Indeed small amounts of neighbour elements (Al, Fe and K) are incorporated into  $\text{C}_3\text{S}$  stabilised it at lower temperature (table 3).

	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>
<b><math>\text{C}_3\text{S}</math></b>	28.55	0.44	0.72	11.84	0.1	57.35	0.93
<b><math>\text{C}_2\text{S}</math></b>	30.70	0.20	0.64	15.06	0.48	51.94	0.82
<b><math>\text{C}_3\text{A}</math></b>	30.55	0.29	8.53	6.50	0.45	50.66	2.84
<b><math>\text{C}_4\text{AF}</math></b>	27.66	0.59	8.71	4.43	0.08	43.68	14.66

*Table 3:* Mineral composition (%w/w) of the phases of the reference clinker (R) measured by EDS.

## 2.2 Methods

The chemical composition of each doped clinkers after sintering was checked by X-ray fluorescence (table 4) and corresponds to the bulk content of the doped clinkers. For clarity, all the doping concentrations were expressed as trace element weight percentage present in clinker.

The mineralogy of the clinkers was studied by the means of XRD. A Bruker D8 with  $\text{Co K}\alpha$  radiation (1.78 Å) was used. The X-ray patterns were acquired in the  $2\theta$  (5-100°) with a step of 0.019° and 3 seconds per step. The effects of trace elements on clinker phases were determined by using the height of the XRD peaks. The Rietveld quantification method was used to verify the mineralogical clinker compositions of the different standards. The analyses were conducted at the Research Center of Lafarge in Saint Quentin Fallavier.

The chemical composition of the clinker phases was investigated on polished sections with a Hitachi S-4300SE/N SEM operating in backscattered electron mode (20 KeV) and equipped with a Thermo Scientific Ultradry EDS. To make the polished section, a piece of clinker was vacuum impregnated in epoxy resin and then polished with ethanol to avoid reaction with water. Finally the samples were carbon coated before observation.

	Cu				Zn				Sn			
	R	T1	T2	T3	R	T1	T2	T3	R	T1	T2	T3
<b>O</b>	39.3	38.3	38.2	38.0	40.9	38.1	38.9	38.6	40.7	38.1	38.0	37.7
<b>Mg</b>	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
<b>Al</b>	2.3	2.4	2.4	1.3	2.3	2.5	2.4	1.4	2.3	2.4	2.5	1.3
<b>Si</b>	9.9	10.3	10.5	11.0	9.6	10.3	10.4	10.9	9.6	10.0	10.3	11.0
<b>K</b>	0.2	0.1	0.1	-	0.2	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	-
<b>Ca</b>	45.4	46.3	46.1	47.8	44.1	45.8	44.9	46.7	43.7	45.8	45.6	47.3
<b>Fe</b>	1.9	1.9	1.9	1.1	1.8	1.9	1.9	1.1	1.8	1.9	1.9	1.1
<b>T.E.</b>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.8	0.8	0.8	1.1	1.2	1.2	1.2

*Table 4:* Chemical composition (wt.%) of the clinkers doped with Cu, Zn or Sn measured by X-Ray fluorescence for each Portland cement clinker composition (R, T1, T2, T3).

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Effect of the clinker compositions on the threshold limits

##### 3.1.1 Effect of the decrease in the $C_3S$ content

In this part, all the results deal with the T1 and T2 clinker compositions. All the XRD patterns obtained for each doped clinker are summarised in figures 1, 2 and 3 (A, B and C).

The results, obtained for the clinkers doped with 0.35 wt.% Cu, (figures 1A, B, C) revealed that there is no decrease in its actual  $C_3S$  content and no formation of free lime. The threshold limit for Cu is therefore not affected by a decrease in the Bogue content of  $C_3S$  in clinker.

The XRD patterns, obtained for the clinkers doped with 0.7 wt.% Zn, (figures 2A, B, C) showed a decrease in its actual  $C_3A$  content. In addition,  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was identified in T2 doped clinker. It must be noted that  $\gamma$ - $C_2S$  was also detected in both XRD patterns. A decrease in the Bogue  $C_3S$  content in clinker affected therefore the threshold limit for Zn and induced a decrease in its value. The

presence of  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S in cement could have negative consequences particularly in lowering long-term strength as the  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S is relatively inert.

Finally the results, obtained for the clinkers doped with 1 wt.% Sn, (figures 3A, B, C) showed that there is no formation of Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> in the clinker. Consequently, the lower Bogue C<sub>3</sub>S content in clinker did not affect the threshold limit for Sn.

### 3.1.2 Effect of the decrease in the interstitial phase content

Here, the results deal with the T3 clinker composition. Figures 1, 2 and 3 (A and D) summarised the XRD patterns obtained for each doped clinker.

The results, obtained for the clinker doped with 0.35 wt.% Cu, (figures 1A and D) showed that there is no decrease in its actual C<sub>3</sub>S content and no formation of free lime. As previously, these results indicate that the Cu threshold limit is not affected.

The XRD patterns, obtained for the clinker doped with 0.7 wt.% Zn, (figures 2A and D) revealed that there is no significant decrease in its actual C<sub>3</sub>A content and no formation of Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Consequently, the threshold limit for Zn is not affected by a lower Bogue C<sub>3</sub>A content in clinker.

Finally, the results, obtained for the clinker doped with 1 wt.% Sn, (figures 3A and D) showed a presence of Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> in clinker. Lower Bogue interstitial phase contents therefore affected the Sn threshold limit and induced a decrease in its value.

Here, we highlight that the threshold limits for Cu, Zn and Sn in Portland clinker are consistent. The preliminary results, obtained by Gineys *et al.* [1], suggested that the amount of the phase affected, when the trace element concentration exceeded its threshold limit, could control its value. However, the behaviour of Cu and Zn during these tests, showed a different behaviour than the one expected. Thus, for Cu, we expected that a decrease in the Bogue C<sub>3</sub>S content induces a decrease in its threshold limit. Indeed, for a content of Cu exceeding its threshold limit, a decrease in the actual C<sub>3</sub>S content and/or an increase in C<sub>2</sub>S and free lime was observed. However, this study showed that the Cu threshold limit is not affected by the Bogue C<sub>3</sub>S content of the clinker. The threshold limit for Zn seems to be, in turn, controlled by the Bogue C<sub>3</sub>S content. This result is in contrast with the first hypothesis. Indeed, the threshold limit of Zn is not affected by the Bogue content of C<sub>3</sub>A which is still destabilised when the Zn content exceeds the threshold limit. Sn is the only trace element which behaved consistently with the initial prediction. Indeed, its threshold limit is significantly affected by the Bogue content of the interstitial phases.

Figure captions

**Figure 1:** XRD patterns of clinkers doped with Cu. (A = C<sub>3</sub>S, B = C<sub>2</sub>S β, B\* = C<sub>2</sub>S γ, C = C<sub>3</sub>A, D = C<sub>4</sub>AF and Y = CaO.)

- A) Assays on Reference clinker composition (R = standard, 0.35%CuR = clinker doped with 0.35% Cu)
- B) Assays on T1 clinker composition (T1 = standard, 0.35%CuT1 = clinker doped with 0.35% Cu)
- C) Assays on T2 clinker composition (T2 = standard, 0.35%CuT2 = clinker doped with 0.35% Cu)
- D) Assays on T3 clinker composition (T3 = standard, 0.35%CuT3 = clinker doped with 0.35% Cu)

**Figure 2:** XRD patterns of clinkers doped with Zn. (A = C<sub>3</sub>S, B = C<sub>2</sub>S β, B\* = C<sub>2</sub>S γ, C = C<sub>3</sub>A, D = C<sub>4</sub>AF and Z = Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>)

- A) Assays on Reference clinker composition (R = standard, 0.7%ZnR = clinker doped with 0.7% Zn)
- B) Assays on T1 clinker composition (T1 = standard, 0.7%ZnT1 = clinker doped with 0.7% Zn)
- C) Assays on T2 clinker composition (T2 = standard, 0.7%ZnT2 = clinker doped with 0.7% Zn)
- D) Assays on T3 clinker composition (T3 = standard, 0.7%ZnT3 = clinker doped with 0.7% Zn)

**Figure 3:** XRD patterns of clinkers doped with Zn. (A = C<sub>3</sub>S, B = C<sub>2</sub>S β, B\* = C<sub>2</sub>S γ, C = C<sub>3</sub>A, D = C<sub>4</sub>AF and X = Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>)

- A) Assays on Reference clinker composition (R = standard, 1%SnR = clinker doped with 1% Sn)
- B) Assays on T1 clinker composition (T1 = standard, 1%SnT1 = clinker doped with 1% Sn)
- C) Assays on T2 clinker composition (T2 = standard, 1%SnT2 = clinker doped with 1% Sn)
- D) Assays on T3 clinker composition (T3 = standard, 1%SnT3 = clinker doped with 1% Sn)

Figure 1

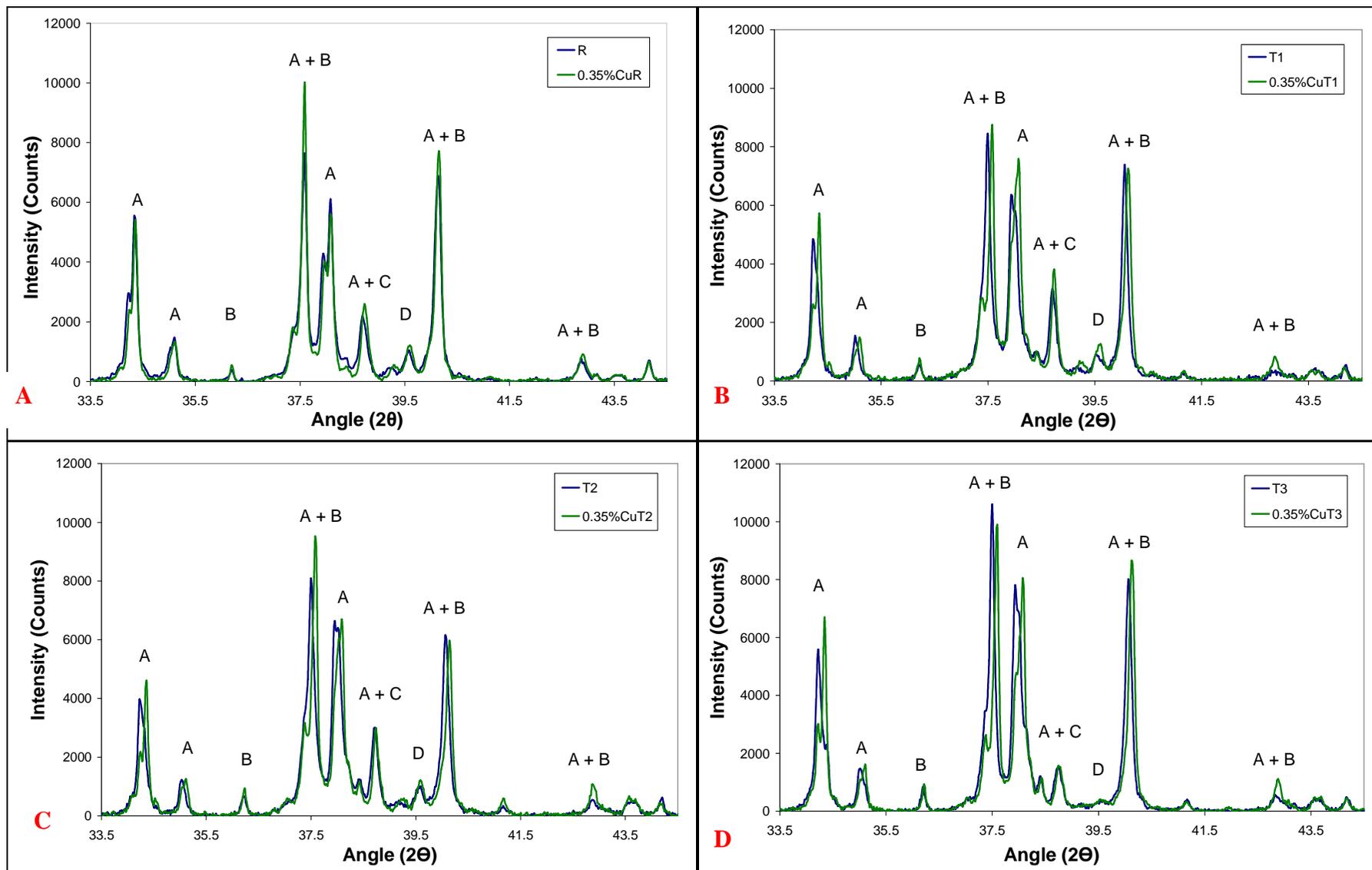


Figure 2

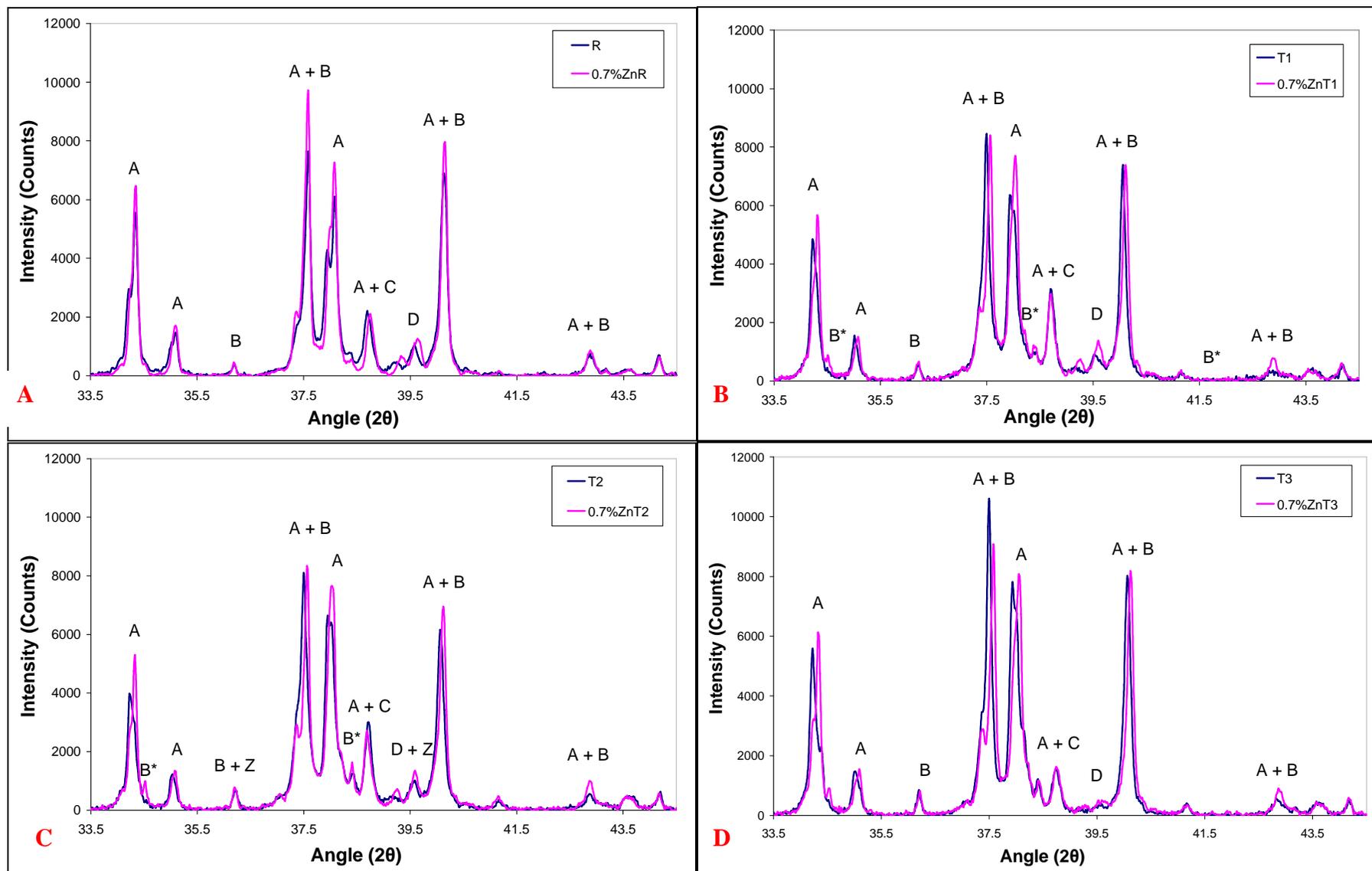
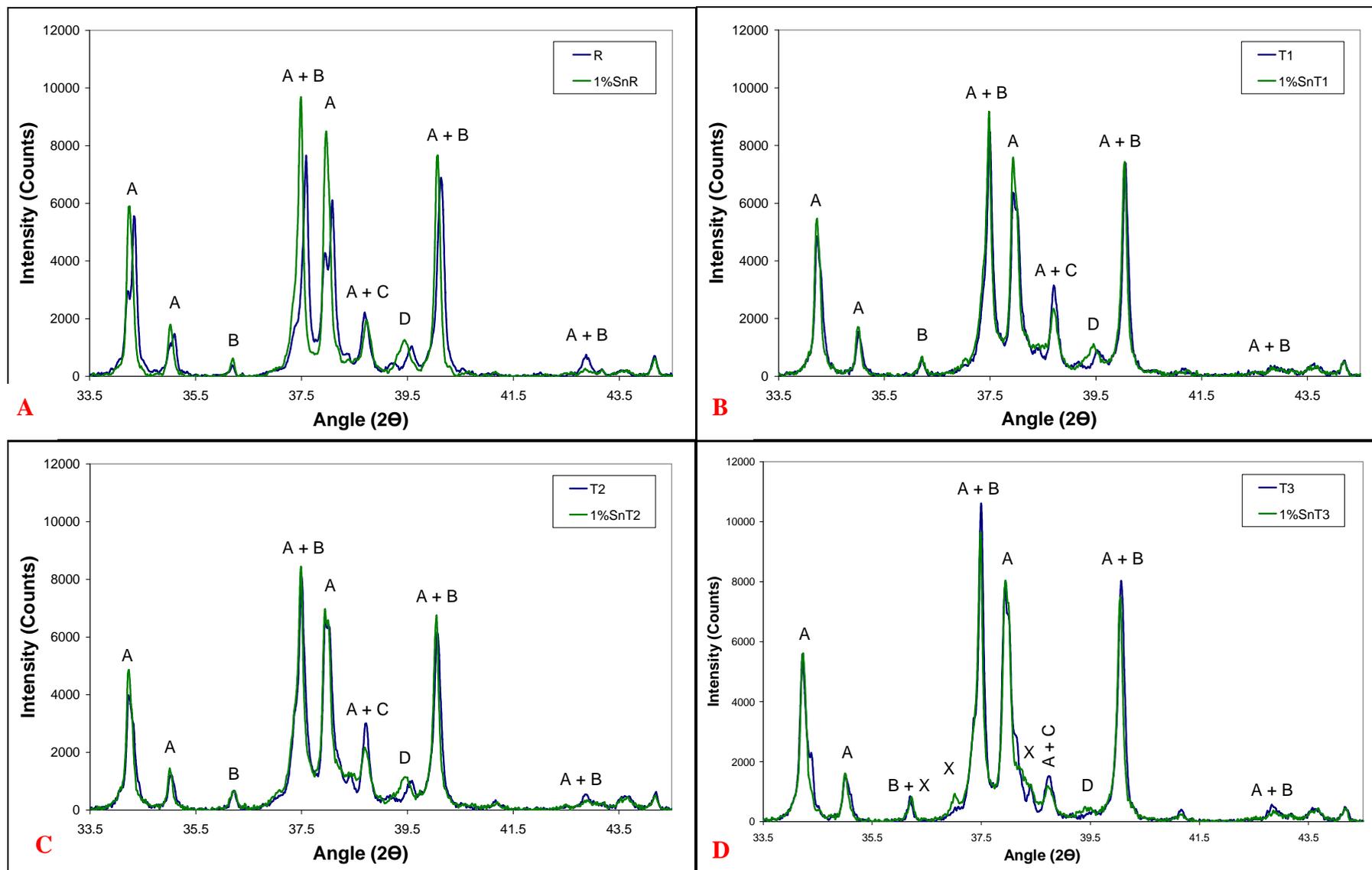


Figure 3



### 3.2 Partition of Cu, Zn and Sn into the different clinker phases

To explain these results, the partition of the three trace elements into the clinker phases was studied. The first step was to determine the content in Cu, Zn or Sn present in the different clinker phases by using SEM coupled with EDS. Several points and shuts were done on each clinker phases. The different clinker compositions were analysed and the average composition was determined. The results were summarised on [table 5](#) and showed that the trace elements were mainly concentrated into the interstitial phase. However, a large part of Cu and Zn were also present into the C<sub>3</sub>S.

Trace element	Clinker	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
<b>Cu</b>	0.35	0.77	0.17	0.18	0.74
<b>Zn</b>	0.7	1.40	0.11	0.43	1.94
<b>Sn</b>	1	1.83	1.72	2.95	7.92

*Table 5:* Average chemical composition (wt.%) of the phases of clinker doped with trace elements as measured by EDS.

Then, a coefficient of relative distribution and a partition coefficient were determined for each trace element. To calculate these coefficients, it was necessary to determine by SEM the amount of trace element ( $m_i$ ) incorporated into the different clinker phases. The coefficient of relative distribution (D) gives the relative amounts of trace element that have been incorporated into the different clinker phases. It is calculated as follows:

$$D = m_i / \Sigma$$

The partition coefficient ( $K_f$ ) measures, in turn, the partition of each trace element present in a specific phase and the remaining phases. It is calculated as follows:

$$K_f = m_i * (1 - \varphi_i) / \varphi_i * (\Sigma - m_i)$$

Where:  $m_i$  is the amount of the trace element in the phase i.

$\varphi_i$  is the weight proportion of the phases i (for example the reference clinker (R): C<sub>3</sub>S= 0.671, C<sub>2</sub>S= 0.179, C<sub>3</sub>A= 0.082 and C<sub>4</sub>AF= 0.062).

$\Sigma$  is the sum of the different  $m_i$

[Tables 6A, 6B and 6C](#) summarised the amount of Cu, Zn or Sn present in the different clinker phases ( $m_i$ ) and their respective coefficient of relative distribution (D) and partition coefficient ( $K_f$ ).

	<b>m<sub>i</sub> (wt.%)</b>	<b>D</b>	<b>K<sub>f</sub></b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	0.47	0.84	3.4
<b>C<sub>2</sub>S</b>	0.04	0.07	0.3
<b>C<sub>3</sub>A</b>	0.01	0.02	0.3
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	0.03	0.06	1.3
<b>Σ</b>	0.56		

*Table 6A:* Total amount (wt.%) in Cu of the clinkers doped with 0.35%Cu measured by EDS, and its respective coefficient of relative distribution and partition coefficient (Average on the different compositions).

	<b>m<sub>i</sub> (wt.%)</b>	<b>D</b>	<b>K<sub>f</sub></b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	0.93	0.88	4.0
<b>C<sub>2</sub>S</b>	0.02	0.02	0.1
<b>C<sub>3</sub>A</b>	0.02	0.02	0.4
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	0.07	0.07	1.9
<b>Σ</b>	1.05		

*Table 6B:* Total amount (wt.%) in Zn of the clinkers doped with 0.7%Zn measured by EDS, and its respective coefficient of relative distribution and partition coefficient (Average on the different compositions).

	<b>m<sub>i</sub> (wt.%)</b>	<b>D</b>	<b>K<sub>f</sub></b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	1.11	0.48	0.6
<b>C<sub>2</sub>S</b>	0.42	0.19	0.7
<b>C<sub>3</sub>A</b>	0.27	0.12	1.5
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	0.48	0.21	4.1
<b>Σ</b>	2.28		

*Table 6C:* Total amount (wt.%) in Sn of the clinkers doped with 1%Sn measured by EDS, and their respective coefficient of relative distribution and partition coefficient (Average on the different compositions).

The total amount of trace element measured by SEM was somewhat different of the real amounts incorporated into clinker (Table 4). However, in the cases of Cu and Zn, these values were quite satisfactory especially if we take into account the precision of the SEM analyses. A greater difference is observed for Sn. Indeed, the value obtained by SEM is about 2 wt.% whereas 1wt.% of Sn was really incorporated into the clinker. This difference could be explained by the fact that there is interference between Sn and Ca during the SEM analyses. Indeed, the lines of analyses used for Sn

(L $\beta$ ) and Ca (K $\alpha$ ) are very close and are respectively equal to 3.66 and 3.69 eV. However, we believe that the calculation of the different coefficients remains essentially valid.

The coefficients of relative distribution indicated that nearly 90% of Cu and Zn added to clinker were incorporated into the C<sub>3</sub>S. The distribution of Sn in clinker phases is more homogeneous. Although, the C<sub>3</sub>S contained nearly 50% of Sn, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF and C<sub>3</sub>A also incorporated significant amounts of 20, 20 and 10%, respectively.

The results of partition coefficients showed different behaviours. Firstly, Cu and Zn seemed to be incorporated with difficulties in C<sub>2</sub>S and C<sub>3</sub>A while they were mainly taken up by C<sub>4</sub>AF and C<sub>3</sub>S. This last phase could contain a significant portion of Cu or Zn. These results are in accordance with the literature [5-11]. Sn, on the other hand, was mainly incorporated into the interstitial phases and particularly into C<sub>4</sub>AF. However, Sn could not enter easily into the C<sub>3</sub>S and C<sub>2</sub>S structure. This same result was previously observed in literature [12]. According to the study of Hornain [6], the incorporation of trace element in a crystalline structure depends of their ionic radius (table 7). Thus, Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> could replace Ca<sup>2+</sup> in the C<sub>3</sub>S structure because their ionic radii are too large to take the place of Si<sup>4+</sup> in tetrahedral sites. Moreover, Sn<sup>4+</sup> could replace Fe<sup>3+</sup> in the C<sub>4</sub>AF structure. Indeed, its ionic radius is close to that of Fe<sup>3+</sup>.

Element	Si <sup>4+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup>
Radius (Å)	0.39	1.06	0.57	0.64	0.76	0.72	0.69	0.74

*Table 7:* Ionic radius (Å) [6]

The easiest result to explain is that obtained in the case of Sn. Indeed, the fact that a significant amount of Sn is mainly incorporated into the interstitial phases could explain why a decrease in the interstitial phase content induced a decrease in the Sn threshold limit. If the content in the interstitial phases is low, the amount of Sn incorporated in it is less important and more Sn is available to form Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

Results showed that the Zn threshold limit is only affected by the C<sub>3</sub>S content. It could be explained by the fact that nearly 90% of Zn is incorporated into this phase. Thus, if the content in C<sub>3</sub>S is lower, the amount of Zn incorporated in it is less important and the excess of Zn can enter into the interstitial phase which is destabilised more easily. Finally, it enhances the formation of Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

## 4. Conclusions

The purpose of this work was to study the effect of the clinker composition on the threshold limits for Cu, Sn or Zn. For each trace element, the effect of two parameters on the threshold limit was tested. The first parameter was the Bogue  $C_3S$  content while the second was the Bogue interstitial phase content. The concentration range chosen is still representative of the average mineralogical composition of a Portland cement clinker. However it must be noted that a decrease in the Bogue  $C_3S$  content of 7 and 15% points or a decrease the Bogue interstitial phases content of 50% points correspond to extreme industrial conditions. The main conclusions can be summarised as follows:

1. Overall, this study showed that the threshold limits for Cu, Zn or Sn are consistent. Indeed, they are relatively unaffected by a lowering the Bogue interstitial phase content (50%) or by lowering the Bogue  $C_3S$  content (15% and 5%) of the clinker. This is particularly true for Cu. Indeed, no changes in its threshold limit were observed regardless of the parameter tested. However, some modifications have been identified for Sn and Zn.
2. Indeed, the results revealed that the threshold limits for Sn was affected by the Bogue content of the interstitial phase while the threshold limit for Zn was affected by the Bogue  $C_3S$  content. Thus, a cement with a low content in  $C_3S$  will be more sensitive to Zn addition. In contrast, a cement containing a low content in interstitial phase will be more sensitive to Sn addition.
3. Results obtained for Cu and Zn are somewhat different from those expected. Indeed, we showed previously [1] that for contents of Cu and Zn exceeding their threshold limits, the actual content  $C_3S$  and  $C_3A$  present in the clinker were affected. Consequently, we could think, that the Bogue content of  $C_3S$  controls the threshold limit for Cu whereas the Bogue  $C_3A$  content controls the threshold limit for Zn. The tests conducted in this study revealed that the content of these phases have no effect on their threshold limit. These phenomena, involved here, are more complex than we originally thought. The results could be explained by the fact that trace elements are incorporated into different phase assemblages of solid solutions and so behave differently when the content of trace elements in the clinker exceeds their threshold limit.
4. In this study, we focused on the final state of trace elements using the same sintering process in an oxidising atmosphere at laboratory scale. However, it would be interesting to study the effect of the oxidation state of elements at high temperature and their impact on the fractionation of trace elements.

5. Finally, it must be taken into account that these threshold limits could be less, if several trace elements are incorporated simultaneously into clinker. Indeed, the different trace elements could compete for site occupancy. Consequently, a more general investigation of the threshold limits in a multi-elemental system is necessary. A study dealing with the effect of the simultaneous incorporation of Cu and Zn in clinker on the threshold limits is in progress and will be soon published in a separate paper.

### Acknowledgements

The authors thank Ghislain Louis, Damien Betrancourt for their help with the SEM and XRD analyses. Finally, we thank anonymous reviewers for their valuable comments on this paper.

### References

1. N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn, *Cem. Concr. Res* (2011), 10.1016/j.cemconres.2011.07.006.
2. S.N. Gosh, *Advances in Cement Technology*. Pergamon Press, Oxford, 1983.
3. H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*. Academic Press, London, 1992.
4. M. Regourd, A. Guinier, The crystal chemistry of the constituents of Portland cement clinker, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry, Moscow, URSS, vol. 1, 1974*, 63.
5. N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, Managing Trace Elements in Portland Cement – Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement, *Cem. Concr. Compos.* 33(6) (2011), 629-636.
6. H. Hornain, Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker, *Revue des matériaux de construction*, 671/672 (1971) 203-218.
7. D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, R. Härdtl, High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker Part I: Influence on burning process and formation of phases. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1949-1957.
8. H. Bolio-Arceo, F.P. Glasser, Zinc oxide in cement clinkering: Part 1 Systems CaO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Adv. Cem. Res.* 10 (1998) 25-32.
9. R. Barbarulo, F. Sorrentino, C. Sing, Impact of ZnO on clinker composition and reactivity – Coupling with MgO, 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada, 2007.
10. H. Bolio-Arceo, F.P. Glasser, Zinc oxide in cement clinkering: Part 2 Hydration, strength gain and hydrate mineralogy. *Adv. Cem. Res.* 10 (1998) 25-32.

11. F.R.D. Andrade, V. Maringolo, Y. Kihara, Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. *Cem Concr. Res.* 33 (2003) 63-71.
12. K. Kolovos, S. Tsvilis, G. Kakali, SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cem. Concr. Compos.* 27 (2005) 163-170.

## **Partie III**

### **Etude comparative de deux méthodes d'immobilisation des éléments trace dans le ciment.**

Les matrices cimentaires à base de ciment Portland sont connues pour être inefficaces dans le traitement par stabilisation/solidification de certains déchets fortement contaminés en éléments trace. Aussi, depuis quelques années les scientifiques sont à la recherche de nouveaux liants hydrauliques pour remplacer le ciment Portland. Ainsi, de nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation de liants à base de ciment sulfo-alumineux pour stabiliser, par exemple, les déchets contenant de fortes teneurs en Zn.

L'objectif de cette partie est de montrer que l'utilisation du ciment Portland pour l'immobilisation de déchets contenant d'importantes quantités en éléments métalliques est possible. Une méthode alternative au traitement usuel par stabilisation/solidification est envisagée. Elle consiste à incorporer les éléments directement au sein de la structure cristalline des différentes phases qui composent le clinker.

Cette partie est divisée en 3 sous parties, qui sont respectivement consacrées à l'étude de Zn, Cu et Sn.

#### **A) Cas du Zinc (Zn):**

Dans un premier temps, une présentation des résultats obtenus au cours de l'étude comparative entre les 2 méthodes d'immobilisation du Zn dans le ciment Portland a été réalisée. Comme mentionné précédemment, ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal Cement and Concrete Composites.





## Managing trace elements in Portland cement – Part II: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement

N. Gineys\*, G. Aouad, D. Damidot

Univ Lille Nord de France, F-59000 Lille, France  
EMDouai, MPE-GCE, F-59508 Douai, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 September 2010  
Received in revised form 10 March 2011  
Accepted 14 March 2011  
Available online 13 April 2011

#### Keywords:

Portland cement  
Zinc  
Clinkerisation  
Solidification/stabilisation

### ABSTRACT

This study compares two methods to immobilise the same amount of Zn in cement paste. In the first method, Zn is introduced into the raw material before clinkerisation, whereas in the second process, Zn is introduced in the liquid phase used to make the cement paste, which is often referred to as solidification/stabilisation. In laboratory-made clinker, Zn was mainly fixed within a new compound ( $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ). Also, Zn was observed in tricalcium silicate ( $\text{C}_3\text{S}$ ) and in the interstitial phase ( $\text{C}_3\text{A}$  and  $\text{C}_4\text{AF}$ ) with the exception of dicalcium silicate ( $\text{C}_2\text{S}$ ). In the present study, the threshold limit value corresponds to the maximum amount of Zn that could be incorporated without the stability of the clinker phases being modified. This threshold was reached when a decrease in  $\text{C}_3\text{A}$  content and/or the presence of  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  were observed by X-ray diffraction. The threshold limit of Zn in the studied clinker was established at 0.7% by weight. The reactivity of synthesised cement doped with Zn was studied by isothermal calorimetry measurements. These tests revealed that the incorporation of Zn had no effect on calcium silicate hydration ( $\text{C}_3\text{S}$  and  $\text{C}_2\text{S}$ ), even if the Zn content exceeded the threshold limit value, i.e., 1%. These results were compared with those obtained through the solidification/stabilisation treatment of Zn in a cement paste. In these experiments, a Zn content of 0.7% induced a significant delay in the cement hydration. This difference in behaviour is due to the slower flow of zinc ions released in solution when it is incorporated in the clinker phases. Thus, the immobilisation during clinkerisation is a good alternative to treat waste with a high Zn content in Ordinary Portland Cement (OPC) without causing the well-known, deleterious effect on cement setting time.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Each year, industrial activities produce large quantities of waste. Most of the waste contains heavy metals that could be dangerous to human health and cause environmental problems [1]. The growing interest in sustainable development makes the treatment of heavy metals a priority.

The use of Ordinary Portland Cement (OPC) as a binder for heavy metal immobilisation is a common practice and is referred to as solidification/stabilisation [2]. Indeed, this binder has good characteristics, such as a low permeability, high technical properties (strength) and good durability. The immobilisation of heavy metal waste is well documented [3,4]. For the last 50 years [5], the solidification/stabilisation process has been the most widely used process in the final treatment of hazardous waste. It fixes heavy metals by sorption, lattice incorporation and precipitation during the cement hydration [6].

However, this method has its limitations. For many types of waste, such as waste with a high Zn content, the use of OPC as a binder for the solidification/stabilisation process is problematic. Several studies have shown that Zn strongly delays Portland cement hydration and can even stop it entirely [7–9]. Consequently, Zn can affect the early-age compressive strength generated by OPC [10]. This phenomenon has been widely studied, and several hypotheses have been made. The first hypothesis [11] deals with the formation of a heavy metal hydroxide on the surface of the anhydrous cement grains. Recently, Week et al. [12] proposed another mechanism based on the conversion of a metal hydroxide to metal hydroxyl species. This reaction consumes calcium and hydroxide ions and reduces the supersaturation of the solution with respect to  $\text{C-S-H}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and, hence, delays this precipitation.

To solve this problem, some studies have been conducted on new binders, particularly on calcium sulfoaluminate cement (CSA) [13]. This study has shown that adding a high concentration of  $\text{ZnCl}_2$  (~1% of Zn) in the liquid used to prepare CSA mortars did not induce a strong retardation compared with OPC; the major part of CSA hydration occurred between 4 and 15 h, whereas it

\* Corresponding author at: EMDouai, MPE-GCE, F-59508 Douai, France. Tel.: +33 (0)327 712 414; fax: +33 (0)327 712 916.

E-mail address: [nathalie.gineys@mines-douai.fr](mailto:nathalie.gineys@mines-douai.fr) (N. Gineys).

appeared after several days when using OPC. Although CSA cement seems to be a good alternative to Zn solidification/stabilisation despite some possible deleterious volume changes, Zn could be effectively immobilised in OPC by incorporating it during the clinkering process. This alternative method would only be valid if a high Zn content does not alter the stability and reactivity of the clinker phases, namely  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  and  $C_4AF$ .

Our study is aimed at assessing the validity of this alternative method.

- (1) Investigating the localisation of Zn in a laboratory-made clinker using a scanning electron microscope (SEM) and the threshold limit of Zn in the clinker by X-ray diffraction (XRD). The threshold limit corresponds to the maximum amount of Zn that could be incorporated without modifying the stability of the clinker phases.
- (2) Comparing the reactivity of the Zn-doped cement paste to a similar Zn concentration directly supplied in the solution during the solidification process. The kinetics of hydration were investigated using isothermal calorimetry and by the measuring the compressive strength of the cement pastes.

One might ask about the originality of this work because the effect of ZnO as a clinker dopant or as a cement additive is well-known. Indeed, many studies deal with this subject. The originality of this work is based on three main points. First, this study showed that the use of Portland cement to immobilise Zn is realistic and thus the use of new binders is not necessary. Secondly, the definition of a Zn threshold limit in clinker is a concept that has never been previously described in the literature. Finally, the comparison, for a same cement composition, between a Zn doped clinker and a cement containing Zn is presented.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Clinkers were prepared by mixing analytical grade reagents of  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  and  $K_2O$ . First, a reference clinker with a composition close to that of an average OPC clinker was synthesised in the laboratory. Table 1 shows the chemical and the mineralogical composition (according to Bogue) of the reference clinker after sintering. To prepare the doped clinkers, Zn was introduced into the raw meal in the form of zinc oxide (ZnO). The raw mixes were homogenised and pressed at 5 kN into pellets (height = 23 mm, diameter = 40 mm) to obtain a more regular clinkering process. Pellets were fired up to 1450 °C at a rate of 10 °C/min. After 45 min of burning to the clinkering temperature, the clinker was slowly cooled in the furnace to obtain larger calcium aluminate crystals, which are more easily analysed with SEM. In our experimental conditions, the atmo-

sphere inside the furnace was oxidant whereas it is reductive in the cement industry. The free lime content of the reference clinker was determined according to the standard ethylene glycol method [14] and was equal to 0.35%. The raw mix and burning conditions were unchanged for the reference and the doped clinkers. Cement was produced by mixing pure gypsum with clinkers that were previously ground (<40 µm) in order to reach 3.3%  $SO_3$ . The quantities of cement produced in the laboratory are limited. Thus, given the small size of the furnace available in the laboratory, it was only possible to produce about 100 g of the clinker.

For assays of solidification/stabilisation, Zn was added to the reference cement during mixing in the form of a nitrate salt ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Indeed, results presented previously in Part I [10], showed that nitrates, at the tested concentration, did not affect the reactivity and the compressive strength of cement during mixing. For clarity, all the concentrations are expressed as element weight percentages.

### 2.2. Methods

The chemical composition of each doped clinker after sintering was verified by X-ray fluorescence. For clarity, all the doping concentrations are expressed as Zn weight percentage present in clinker.

The mineralogy of the clinkers was studied using XRD. A Bruker D8 with  $Co K\alpha$  radiation (1.78 Å) was used. The X-ray patterns were acquired in the  $2\theta$  (5–100°) with a step of 0.019 and 3 s per step.

The chemical composition of the clinker phases was investigated on polished sections with a Hitachi S-4300SE/N SEM operating in the backscattered electron mode (20 keV) and equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). To make the polished section, a piece of clinker was vacuum impregnated in an epoxy resin and then polished with ethanol to avoid reacting with water. Finally, the samples were coated with carbon before observation.

The reactivity of the cements was determined through isothermal calorimetry measurements performed at 20 °C. Five grams of cement and 2.5 g of water previously stored at 20 °C were mixed manually for a few seconds directly outside the calorimeter in measurements cells that were then placed inside the calorimeter. The calorimeter used was a home-made calorimeter using fluxmeters that allowed the calorimeter to equilibrate in less than 5 min. Thus, it was possible to record the heat flux released at the beginning of hydration, even if the mixing of the cement paste was executed outside the calorimeter. The effect of Zn on hydration was studied by determining at what time the heat released due to  $C_3S$  hydration begins. An example of the method used to determine the beginning of hydration is described in more detail in Fig. 4.

The microstructures of the cement pastes were also observed through SEM analyses on polished sections after 2 days of curing. The hydration was stopped by immersing the cement pastes into isopropanol and drying them for 24 h at 60 °C.

Due to the limited quantities of the clinker produced in laboratory, the compressive strength was determined on small cylinders (height = 12 mm, diameter = 6 mm) made of cement paste with a water/cement ratio ( $w/c$ ) of 0.45 according to a slightly modified method developed by Perez [15–17]. Cement and water were manually mixed for 3 min. The paste was loaded into polytetrafluoroethylene (PTFE) moulds. The filling of the moulds was performed in two steps on a vibration table. The moulds were kept for 24 h at 100% relative humidity and 20 °C. The paste cylinders were demoulded after 24 h and curing was continued at 100% relative humidity and 20 °C. The compressive strength was measured on 5 samples after 2, 7 and 28 days. The tests were performed at a constant stress of 0.3 MPa/s. using an uniaxial press.

**Table 1**  
Chemical and mineral composition (%w/w) of the reference cement.

<i>Chemical composition</i>	
CaO	64.22
SiO <sub>2</sub>	21.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.57
MgO	0.76
K <sub>2</sub> O	0.65
<i>Mineral composition (according to Bogue)</i>	
C <sub>3</sub> S	65
C <sub>2</sub> S	18
C <sub>3</sub> A	8
C <sub>4</sub> AF	8

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Incorporation of Zn during the clinkering process

##### 3.1.1. Localisation of Zn in the clinker phases

The SEM analyses (Fig. 1) conducted for clinker doped with 1% Zn, revealed the presence of white areas at the interface of the  $C_3S$  and/or  $C_2S$  and the interstitial phase. The exact chemical composition of these areas could not be determined accurately by EDS measurements because of their small size. However, these areas had a higher Zn content than the other clinker phases and consequently appeared brighter on the SEM micrograph. Indeed, Zn has a high atomic number and can backscatter electrons more strongly than the other elements present in the clinker phases. In addition, it was noticed that Zn was present in the clinker phases except in  $C_2S$  (Table 2).

This result is in accordance with those previously observed. For example, Barbarulo et al. [20] previously observed the formation of white areas in clinker doped with Zn. Bolio-Arceo and Glasser [18,21] have recently identified the exact composition of this phase as  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ . Moreover, several studies [18–20] have reported that Zn is mainly present in the interstitial phase of the clinker ( $C_3A$  and  $C_4AF$ ), and Hornain [22] also showed that it is difficult for Zn to enter into  $C_2S$ . Finally, a modification in the stability of the clinker phases ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  and  $C_4AF$ ), where a decrease in  $C_3A$  content occurs, has been previously observed [21].

##### 3.1.2. Threshold limit of Zn in the clinker

The threshold limit corresponds to the maximum Zn content that could be incorporated in a clinker without modifying the stability of the clinker phases. For Zn, the threshold limit is reached when a decrease in  $C_3A$  content and/or the presence of  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  are observed. To determine this maximum, different concentrations of Zn were incorporated into the raw-mix. The resulting clinkers were analysed by XRD (Fig. 2) and compared to the reference.

The XRD analysis conducted on the reference indicated that the major crystalline phases of OPC ( $C_3S$ ,  $C_2S$  ( $\beta$ ),  $C_3A$  and  $C_4AF$ ) were present. The comparison with the doped clinkers revealed that the  $C_3A$  content decreased when the concentration of Zn incorporated into the clinker was greater than 0.7% by weight. Consequently, this concentration corresponds to the threshold limit of Zn. In addition,  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  (PDF2 reference code 00-52-1560) was detected by XRD when the concentration was higher than 1% Zn. For clinkers doped with more than 2% Zn, it was observed that  $C_3A$  had completely disappeared. The SEM images of a clinker doped with 3% Zn (Fig. 3) confirmed the XRD observations. Indeed,

**Table 2**

Zinc localisation in clinker phases measured by EDS. (Assay on clinker doped with 1% Zn).

Clinker phase	Content in Zn (wt.%)
$C_3S$	0.96
$C_2S$	0.05
$C_3A$	0.51
$C_4AF$	0.68

the interstitial phase, surrounding the silicates (C1), was only composed of  $C_4AF$  (C2) and  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  (C3). No  $C_3A$  was observed in the SEM image.

It is important to note that the current average Zn concentration in OPC is equal to 0.0164% [23]. Thus, the threshold limits are not reached yet.

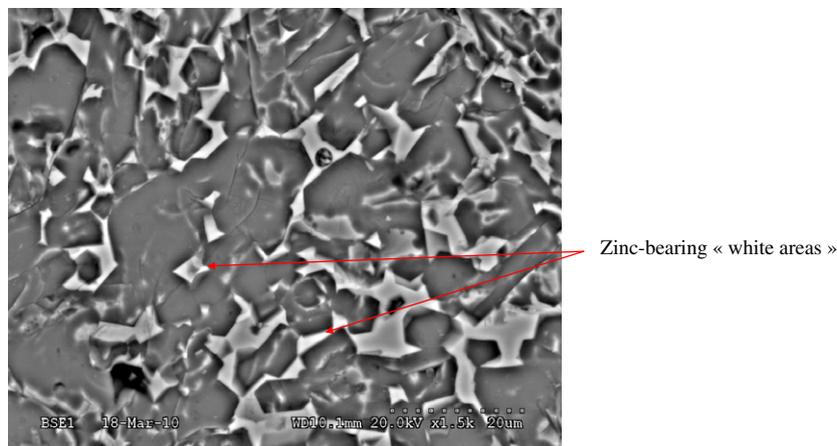
#### 3.2. Comparison of the two methods of Zn immobilisation in a cement paste

##### 3.2.1. Reactivity of cements

Because cement hydration is an exothermic process, the heat released from the process gives information about the kinetics of hydration of the cement constituents. We focused on  $C_3S$  hydration because this constituent is primarily responsible for the early compressive strength.

**3.2.1.1. Cements pastes doped during the clinkering process.** First, the reactivity of the synthesised cement doped with Zn during the clinkering process had to be determined. The first experiment performed was on cement made with a clinker containing 0.7% Zn which corresponds to the threshold limit for this specific cement. Then, the reactivities of cements whose Zn contents exceeded the threshold limits were studied. Cements doped with 1% and 3% Zn were chosen because at 1% a decrease in the  $C_3A$  content was observed, and  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  was present. For cement doped with 3% Zn,  $C_3A$  had completely disappeared and was replaced by  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ .

Heat flow curves, presented in Fig. 4, indicate that the presence of Zn in the clinker did not seem to significantly affect hydration. Indeed, for the cements doped with 0.7% or 1% Zn, the major peak of hydration appeared at the same time as the reference cement, i.e., at about 4 h. In contrast, the hydration of the cement doped with 3% Zn was delayed occurring after 20 h. This result is in accordance with Stephan et al. [24], who showed that the hydration of



**Fig. 1.** SEM micrograph of the clinker doped with 1% Zn.

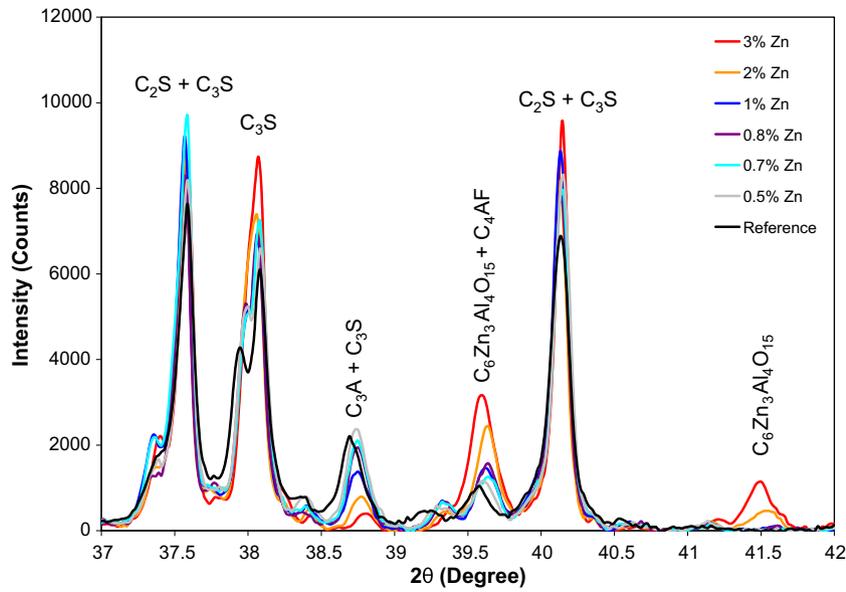


Fig. 2. XRD patterns of clinkers doped with Zn.

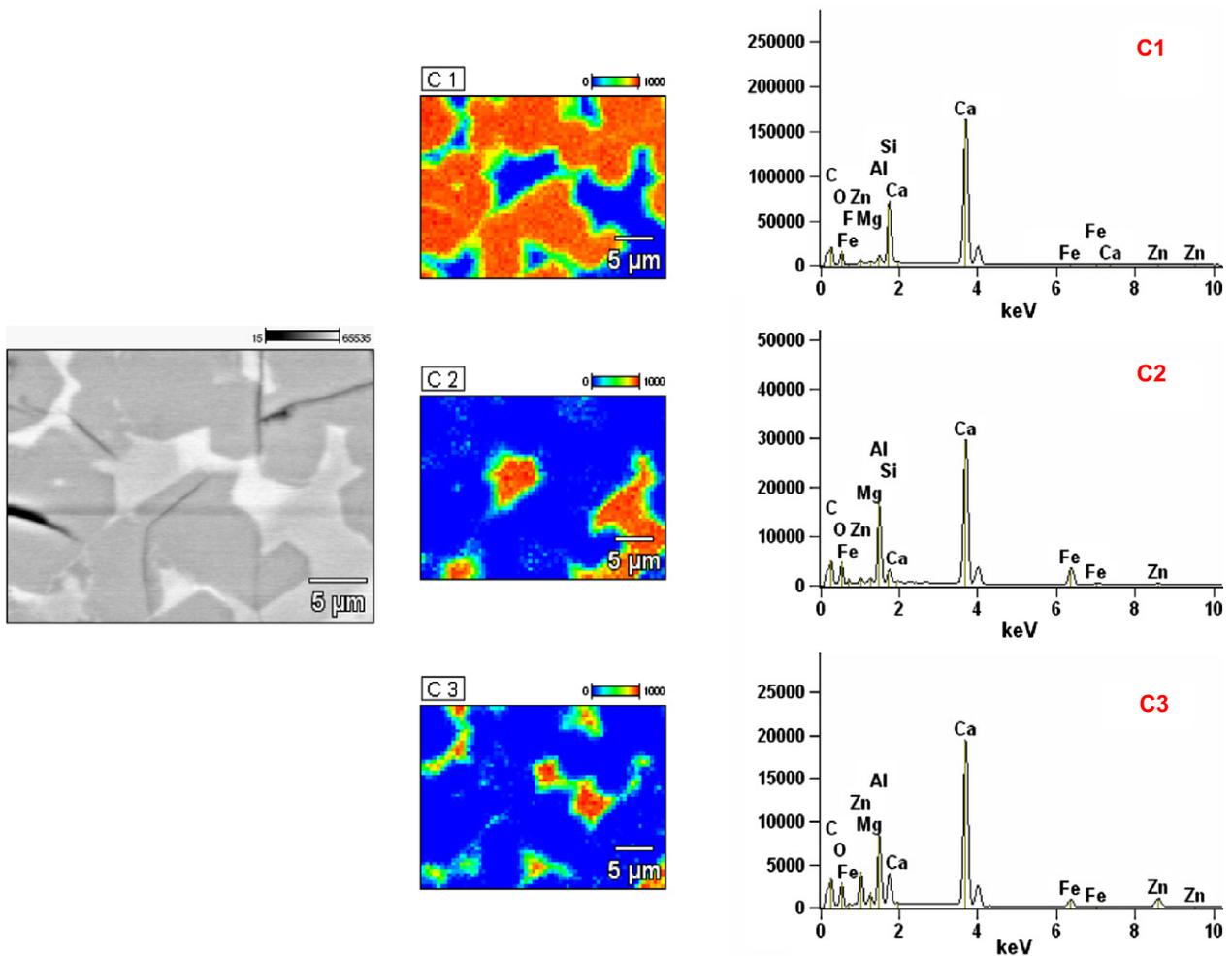


Fig. 3. SEM micrograph (left) and elemental X-ray images (right) of the clinker doped with 3% Zn; C1 = C<sub>3</sub>S, C2 = C<sub>4</sub>AF and C3 = C<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>.

Portland cement doped with 2.5% Zn was delayed, occurring after 15 h.

To explain the difference observed in the cement hydration between the cements doped with 1% and 3% Zn, the concentration of

Zn present, in the solution during hydration was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Suspensions of cement were prepared by mixing 2 g of cement with deionised water with a water/cement ratio (w/c) of

10. The mixes were homogenised mechanically at 20 °C. Leachates were collected and filtered at different times of hydration. The aqueous Zn concentration was measured using a Varian 720-ES ICP-AES. Cement hydration stopping times of 1, 4 and 15 h were chosen following the results of the calorimetry tests presented previously in Fig. 4. The concentrations of Zn in the solution after 1, 4 and 15 h of hydration was less than 0.4 ppm in both cases. This result is in accordance with previous studies. Bolio-Arceo and Glasser [21] showed that Zn incorporated in the clinker phase was very insoluble as the Zn content in the aqueous phase was less than 2 ppm. Consequently, the delay in cement hydration observed between the cement doped during clinkerisation with respectively 1% and 3% Zn, cannot be explained by a high Zn content in solution but by a high Zn flow. In our opinion, Zn precipitates gradually as it dissolves in solution, in a phase that can be designated as X, which acts as a diffusive barrier for anhydrous dissolution. In the case of cement doped with 1% Zn, the content in the X phase was not sufficient to induce a delay in cement hydration.

Another hypothesis can also explain this result. Indeed, in clinker doped with 3% Zn, all C<sub>3</sub>A was replaced by Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. The content of gypsum used in this study to control the reactivity of

C<sub>3</sub>A was perhaps not optimised in these new conditions and could affect the cement hydration. Although, Bolio-Arceo and Glasser [21], showed that Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub> is a cementitious compound, particularly in combination with gypsum, no studies have shown that C<sub>3</sub>A and Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub> have the same reactivity in the presence of gypsum. In addition, it's well known [25] that an overdose in gypsum could induce a delay in cement hydration.

3.2.1.2. Cements pastes doped with Zn during mixing. Second, the reactivity of cement paste doped with Zn directly supplied to the solution during the solidification process was studied. Similar Zn concentrations to those previously tested in Section 3.2.1.1. were studied.

Heat flow curves (Fig. 5) showed that cement hydration was delayed when 0.7% Zn, which was in the form of a nitrate salt, was introduced during mixing. The main hydration peak occurred after 24 h. The delay was even greater if 1% Zn was added during mixing. In this case, the kinetics of hydration was expected to be very slow because no exothermic peak was observed after 170 h. Given this result, it did not seem necessary to test the highest concentration in Zn, i.e., 3%. This result is in accordance with Nocun-Wczelik

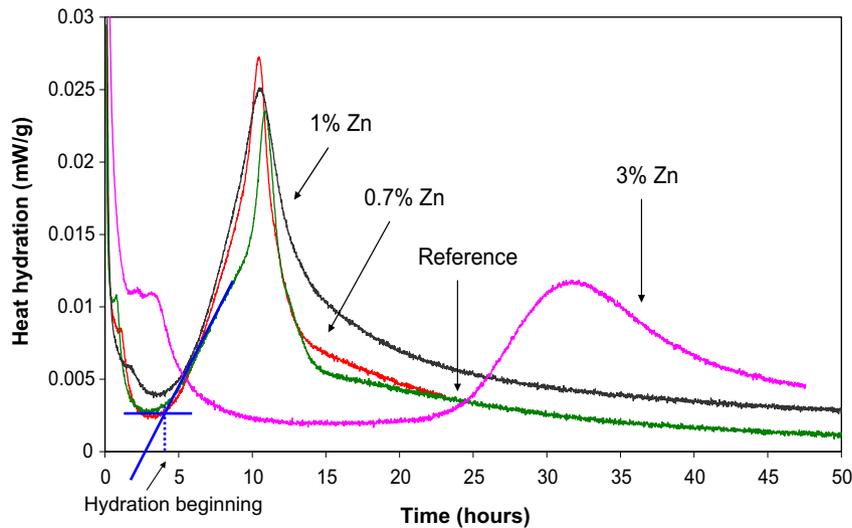


Fig. 4. Heat of hydration versus time of cement pastes doped with Zn during clinkerisation.

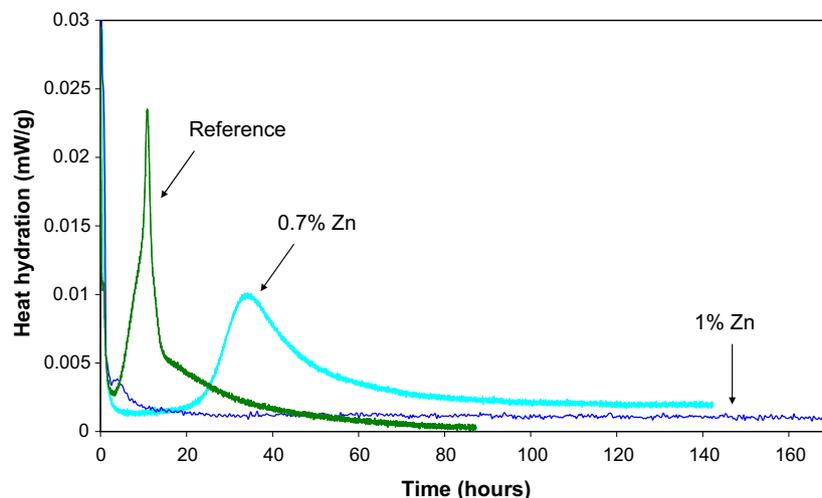


Fig. 5. Heat of hydration versus time of cement pastes doped with Zn during mixing.

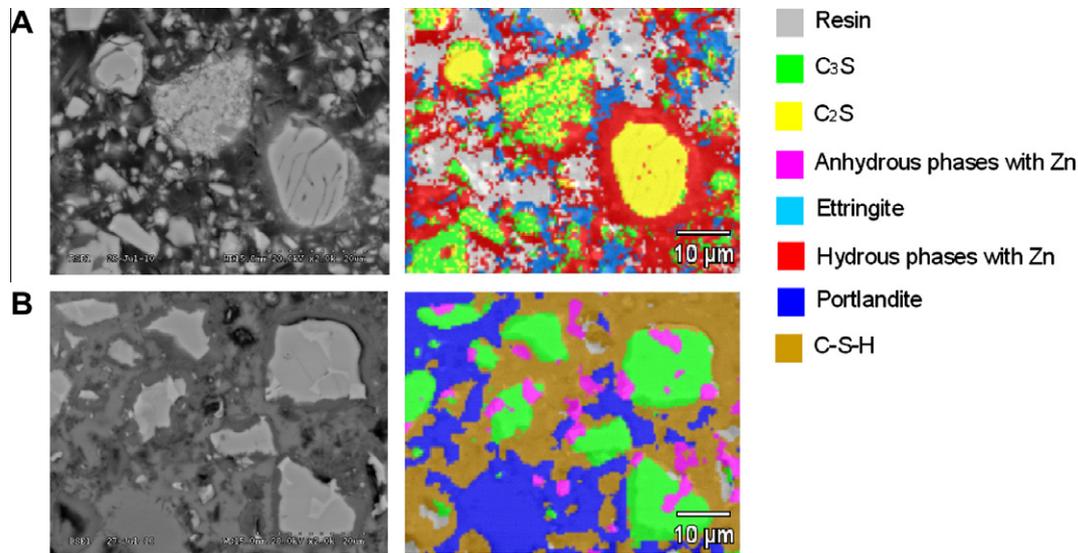


Fig. 6. SEM micrograph (left) and elemental X-ray images (right) of cement pastes doped with 1% Zn introduced during mixing (A) and during the clinkering process (B).

and Malolepszy [26] who had previously studied the effect of 1% Zn introduced as nitrate salt on cement hydration.

As mentioned in Section 3.2.1.1., the addition of 0.7% and 1% Zn during clinkerisation did not delay cement hydration. A delay in cement hydration was observed only for a Zn content of 3%, occurring after 20 h.

Consequently, the incorporation of Zn during the clinkering process is a good alternative to the solidification/stabilisation process that is usually used.

### 3.2.2. Microstructure

To explain the differences of reactivity between the two methods of Zn immobilisation, the microstructures of the cement paste doped with 1% Zn during either clinkerisation or mixing were studied by SEM coupled with EDS after 2 days of hydration. The objective was to locate Zn in the cement paste and to study the nature of the hydrates.

The analyses revealed that in cement paste doped during mixing (Fig. 6A), Zn was present in hydrates all around the anhydrous grains. In contrast, when Zn was introduced during clinkerisation, Zn was mainly observed in anhydrous grains, particularly in the interstitial phase (Fig. 6B).

Moreover, no  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and C-S-H were formed in the cement paste doped during mixing (Fig. 6A) whereas they were identified in cement paste doped during clinkerisation (Fig. 6B). The EDS analyses conducted on these two types of hydrates (Table 3) revealed that Zn was primarily fixed in C-S-H.

One might ask about the phenomena responsible for the differences in early hydration microstructure and several explanations can be envisaged. Firstly, such differences could be induced by the flow of  $\text{Zn}^{2+}$  in solution. During mixing,  $\text{Zn}^{2+}$  ions are immediately available and can react with the cement phases. Hydrates bearing Zn are formed and grow around the anhydrous grains.

Table 3

Composition of hydrates measured by EDS (Assays on cement pastes doped during the clinkering process with 1% Zn).

Compound	Element (wt.%)								
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	32.37	–	0.16	0.46	0.26	–	66.75	–	–
C-S-H	42.76	0.42	1.26	12.32	0.94	0.14	39.75	1.08	1.34

These hydrates seem to be responsible for the retardation effect on cement hydration by blocking, either temporarily or permanently, the hydration of anhydrous grains. In contrast, when Zn is incorporated in the clinker phases, the release of  $\text{Zn}^{2+}$  depends on the rate of dissolution of the Zn-bearing phases. SEM analyses conducted on cement paste obtained with clinker doped by 1% Zn (Fig. 6B) showed that after 2 days of hydration, a part of the interstitial phase containing  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  was still encapsulated in the silicate grains that had not yet reacted. Consequently, some zinc incorporated in the clinker was not accessible to the mixing water and this could explain why there was no delay in setting time. It is well-known that during hydration of cement, the pH of the solution is very important. Consequently, Zn should precipitate as hydroxides and no important Zn content should be detectable in solution. Tests to measure the aqueous Zn concentration in solution during hydration were conducted for cement doped with 1% Zn during mixing and clinkering process. The same method, as that previously described in Section 3.2.1.1., was used for these tests. Results showed no differences in aqueous Zn content (<0.4 ppm) between the two samples. Therefore, it seems that it is not the instantaneous concentration of Zn in solution but its flow that is responsible for the differences of microstructure observed between the cement pastes doped during mixing and during the clinkering process.

Finally, it is well-known [27,28], that the rate of hydration in the induction and acceleratory periods is controlled by the nucleation and the growth of hydrates and particularly C-S-H. In our case, the presence and the amount of Zn hydroxides could affect the hydrates growth and consequently delay the early hydration of cement.

### 3.2.3. Compressive strength

The compressive strengths for the reference and the cement doped with 1% Zn during the clinkering process were determined. These tests were conducted on cement pastes after 2, 7 and 28 days of curing. The results (Fig. 7) indicate that the presence of Zn in the clinker phases does not affect the mechanical compressive strength after either the short (2 days) or the long curing time (28 days). The fact that Zn incorporated during clinkerisation did not affect the early compressive strength is very important to highlight. In a previous study [10], we have shown that Zn added during mixing had, on the contrary, a deleterious effect on mortar compressive strength, particularly after 2 days of curing. This difference in

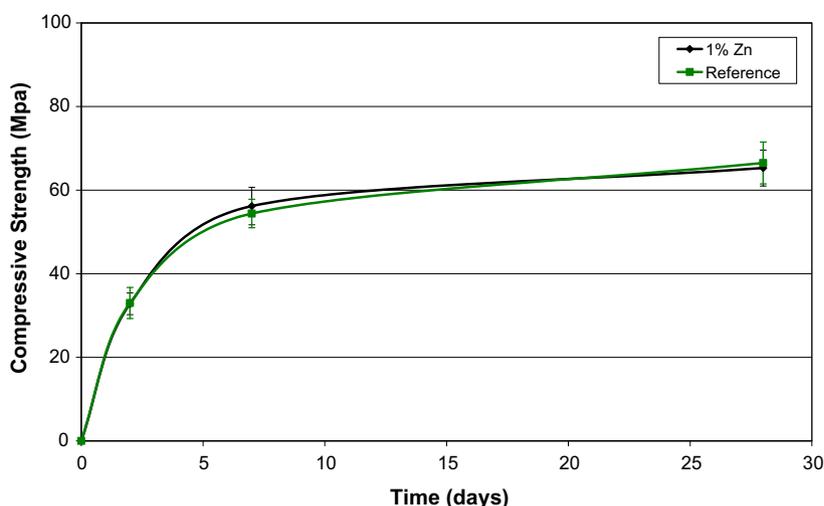


Fig. 7. Compressive strength obtained after 2, 7 and 28 days of cement paste curing.

compressive strength behaviour at the early age is due to the delay in hydration observed when Zn is added during mixing.

#### 4. Conclusions

The purpose of this work was to compare two methods of Zn immobilisation in Portland cement. The main conclusions can be summarised as follows:

- (1) In this study, we were able to incorporate 1% Zn in Portland cement without affecting its reactivity and compressive strength.
- (2) SEM and XRD analyses revealed that Zn could be incorporated into the clinker ( $C_3S$ ,  $C_3A$  and  $C_4AF$ ) except in  $C_2S$ . If the Zn content in the clinker exceeded 0.7%, the stability of the clinker phases, particularly that of  $C_3A$ , was modified. A decrease in  $C_3A$  content and the formation of  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  were observed. Finally, beyond 2% Zn,  $C_3A$  disappeared completely and was replaced by  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ .
- (3) Calorimetry tests conducted on cement paste doped during clinkerisation revealed that the presence of Zn in the clinker phases did not have an effect on cement hydration. This observation remained true if the Zn content exceeded the threshold limit. Even at high levels of Zn (3%), the cement hydration was not delayed by much as it occurred within the first 24 h.
- (4) The delay in hydration observed between cement doped during clinkerisation with respectively 1% and 3% Zn was not due to a higher Zn content in solution during hydration. Analysis of the mixing solution, by ICP-AES, proved that in both case, little Zn was present in the solution.
- (5) The reactivity of cement doped during mixing with the same amount of Zn in the form of nitrate salt was studied. A significant delay in cement hydration was observed particularly when 1% Zn was added during mixing. The cement hydration peak was not observed after 170 h.
- (6) The difference observed between the two methods of Zn immobilisation could be explained by the flow of  $Zn^{2+}$  in solution. During mixing,  $Zn^{2+}$  ions are immediately available and can react with the cement. When Zn is incorporated in the clinker phases, the release of  $Zn^{2+}$  depends on the rate of dissolution of the Zn-bearing phases. Indeed, some interstitial phase containing  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  is still encapsulated in the silicate grains that have not yet reacted. In this condition, Zn is not accessible to the mixing water.

- (7) Finally, given that Zn is mainly trapped in C–S–H when it is introduced in the cement during clinkerisation, it would be expected to be more slowly released during leaching. In support of this hypothesis, Moudilou [29] showed that Zn is released according to a slow and linear kinetics over time.

#### References

- [1] Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long term processes in waste deposits. *Sci Total Environ* 2000;250:101–21.
- [2] Conner JR. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Nostrand Reinhold, New York; 1990.
- [3] Glasser FP. The role of ceramics, cement and glass in the immobilization of radioactive wastes. *J Am Ceram Soc* 1985;84:1–8.
- [4] Glasser FP. Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement. *Cem Concr Res* 1992;22:201–16.
- [5] Conner JR, Hoener SL. The history of stabilisation/solidification technology. *Crit Rev Environ Sci Technol* 1998;28:325–96.
- [6] Glasser FP. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *J Hazard Mater* 1997;52:151–70.
- [7] Arliguie G, Grandet J. Etude par Calorimétrie de L'Hydratation du Ciment Portland en présence de Zinc. *Cem Concr Res* 1985;15:825–32.
- [8] Arliguie G, Grandet J. Etude de l'hydratation du ciment en présence de zinc. Influence de la teneur en gypse. *Cem Concr Res* 1990;20:346–54.
- [9] Arliguie G, Grandet J. Influence de la composition d'un ciment Portland sur son hydratation en présence de Zinc. *Cem Concr Res* 1990;20:517–24.
- [10] Gineys N, Aouad G, Damidot D. Managing trace elements in Portland cement—Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cem Concr Compos* 2010;32:563–70.
- [11] Thomas NL, Jameson DA, Double DD. The effect of lead nitrate on the early hydration of Portland cement. *Cem Concr Res* 1981;11:143–53.
- [12] Weeks C, Hand RJ, Sharp JH. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. *Cem Concr Compos* 2008;30:970–8.
- [13] Berger S, Cau Dit Coumes C, Le Bescop P, Damidot D. Hydration of calcium sulfoaluminate cement by a  $ZnCl_2$  solution: investigation at early age. *Cem Concr Res* 2009;39:1180–7.
- [14] Norme PT 207, Dosage de la chaux libre, CERILH, 1970.
- [15] Perez J-P. Etude des mécanismes d'action d'additifs organiques lors de l'hydratation des ciments Portland. PhD thesis. Dijon: Université de Bourgogne; 2002.
- [16] Perez J-P, Nonat A, Garrault S, Pourchet S, Mosquet M. Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars. *Ann Chim Sci Mater* 2003;28:S35–42.
- [17] Zajac M. Etude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciments Portland. PhD thesis. Dijon: Université de Bourgogne; 2007.
- [18] Bolio-Arcero H, Glasser FP. Zinc oxide in cement clinker: part 2 hydration, strength gain and hydrate mineralogy. *Adv Cem Res* 2000;12:173–9.
- [19] Kolovos K, Tsvivilis S, Kakali G. SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cem Concr Compos* 2005;27:163–70.
- [20] Barbarulo R, Sorrentino F, Sing C. Impact of ZnO on clinker composition and reactivity – coupling with MgO. In: Proceedings of 12th ICCM Montréal 2007.
- [21] Bolio-Arcero H, Glasser FP. Zinc oxide in cement clinker: part 1 systems  $CaO-ZnO-Al_2O_3$  and  $CaO-ZnO-Fe_2O_3$ . *Adv Cem Res* 1998;10:25–32.

- [22] Hornain H. Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker. *Revue des matériaux de construction* 1971;671(672):203–18.
- [23] Achternbosch M, Bräutigam KR, Hartlieb N, Kupsch C, Richers U, Stemmermann P. Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete. *Waste Manage Res* 2005;23:328–37.
- [24] Stephan D, Mallmann R, Knöfel D, Härdtl R. High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker part II: influence on the hydration properties. *Cem Concr Res* 1999;29:1959–67.
- [25] Frigione G. Gypsum in cement. In: Ghosh SN, editor. *Cement technology*. New York: Pergamon Press; 1983. p. 485–535.
- [26] Nocun-Wczelik W, Malolepszy J. Application of calorimetry in studies of the immobilization of heavy metals in cementitious materials. *Thermochim Acta* 1995;269(270):613–9.
- [27] Fierens P, Verhaegen JP. Hydration of tricalcium silicate in paste—Kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase. *Cem Concr Res* 1976;6:337–42.
- [28] Older I, Dörr H. Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period hydration of tricalcium silicate II. *Cem Concr Res* 1979;9:277–84.
- [29] Moudilou E. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en trace dans les matrices cimentaires. PhD thesis. Orléans: Université d'Orléans; 2000.

# Complément à l'étude du Zinc :

## 1. Rappels

Il vient d'être montré que l'incorporation de 1% de Zn dans le clinker n'a pas d'effet néfaste sur la réactivité du ciment qui en est issu et cela bien que l'on ait une diminution de la teneur en  $C_3A$  du clinker ainsi que la formation d'une nouvelle phase ( $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ ). De plus, l'étude de la réactivité au jeune âge d'un ciment contenant 3% de Zn a montré, quant à elle, un léger retard d'hydratation de l'ordre de 24 heures. Ce ciment est particulier du fait qu'il est issu d'un clinker où la totalité du  $C_3A$  a été remplacée par  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ . Ce chapitre vise donc à compléter l'étude de réactivité au jeune âge (1 et 2 jours) du ciment dopé avec 3% de Zn. L'effet du gypse sur la réactivité et les résistances à la compression a, de plus, été testé. A la fin de cette partie,  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  a été synthétisé et sa réactivité testée.

## 2. Réactivité d'un ciment dopé avec 3% de Zn

### 2.1 Etude de la microstructure

Afin d'expliquer ce retard d'hydratation, la microstructure d'une pâte de ciment dopée avec 3% en Zn lors de la clinkérisation (1 et 2 jours) a été étudiée (figures 1 et 2).

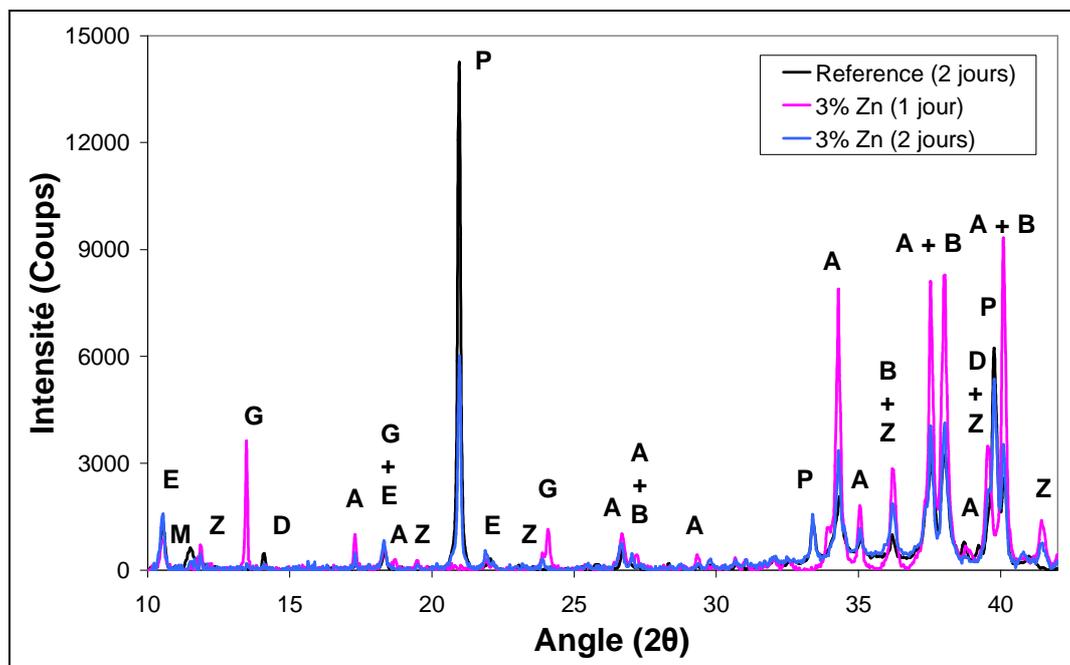
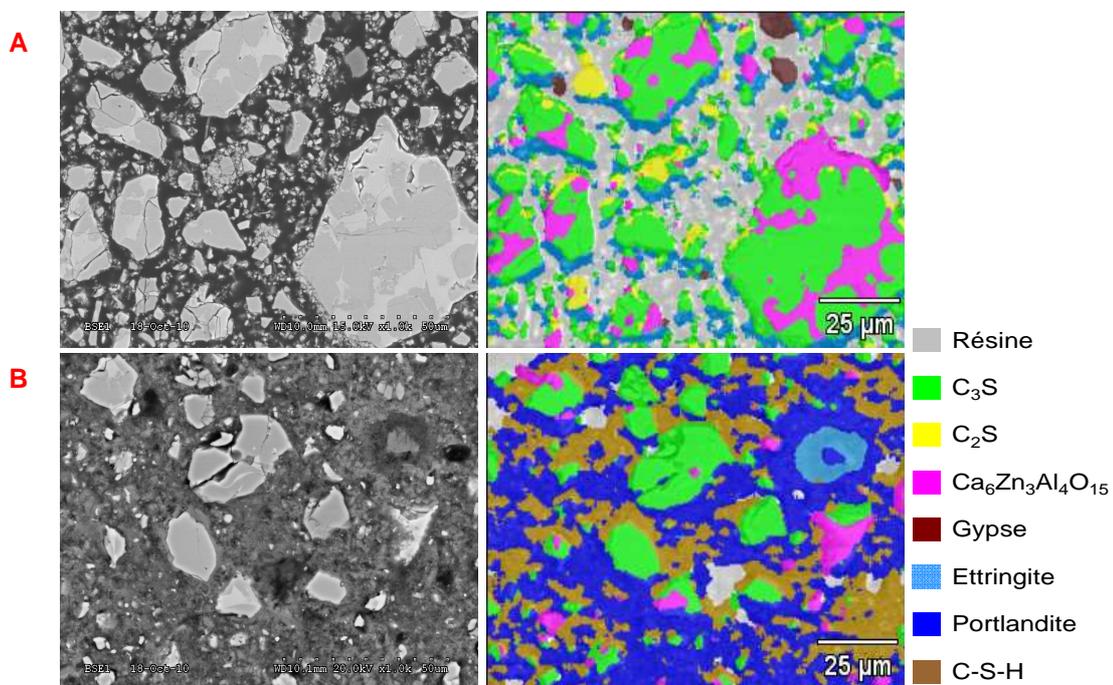


Figure 1: Diffractogrammes d'une pâte de ciment dopée avec 3% de Zn lors de la clinkérisation après 1 et 2 jours d'hydratation. (A=  $C_3S$ , B=  $C_2S$ , D=  $C_4AF$ , E=  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ , G=  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , M=  $C_4A\bar{S}H_{12}$ , P=  $Ca(OH)_2$ , Z=  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ )

Le diffractogramme obtenu à 1 jour (figure 1) révèle la présence de gypse qui n'a pas réagi. De plus, l'hydratation de la pâte de ciment semble peu avancée. En effet, le seul hydrate détecté à cette échéance est l'ettringite. L'analyse effectuée à 2 jours (figure 1) montre que l'hydratation de la pâte de ciment se poursuit. Ainsi la formation de portlandite et de C-S-H ont été détectées. Il faut, cependant, noter que le taux d'hydratation de la pâte de ciment contenant 3% de Zn est moins important que celui du témoin non dopé. En effet, l'intensité des pics caractéristiques du  $C_3S$  est plus importante dans la pâte de ciment dopée en Zn que dans le témoin.

Les analyses MEB menées après 1 jour d'hydratation donnent plusieurs types d'informations (figure 2A). Tout d'abord, le Zn est majoritairement observé au sein de la phase interstitielle à savoir  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ . Pour ce qui est des hydrates formés, seule la présence d'ettringite a été observée. Aucune portlandite, ni aucun C-S-H n'a été identifié. Par contre, la présence de gypse n'ayant pas encore réagi a, quant à elle, été observée. Après 2 jours d'hydratation (figure 2B), la pâte de ciment est sensiblement différente. En effet, le gypse a, cette fois, totalement réagi et la présence de portlandite et de C-S-H est maintenant observée. Ces résultats sont concordants avec ceux obtenus précédemment par DRX (figure 1).



**Figure 2 :** Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'une pâte de ciment dopée avec 3% de Zn au cours du processus de clinkérisation après 1 jour (A) et 2 jours (B) d'hydratation.

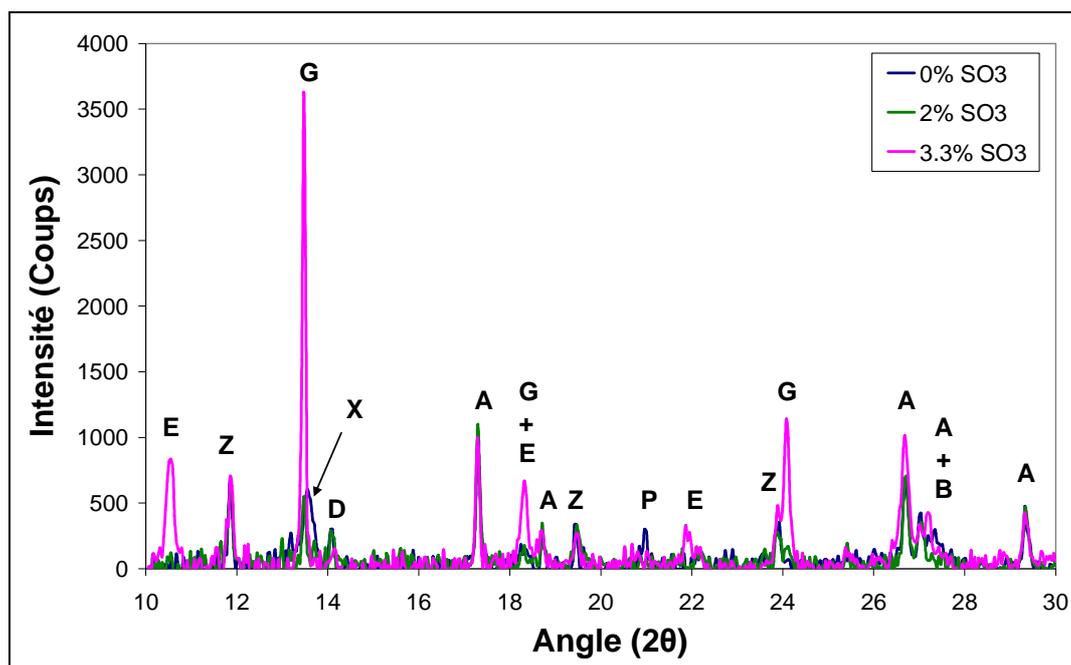
De plus, la majorité du zinc est piégée dans la phase interstitielle qui n'a pas encore réagi. Ce résultat concorde avec ceux obtenus par Gineys *et al.* (2011a). Les analyses EDS ([tableau 1](#)) menées sur les hydrates indiquent que Zn est piégé dans des proportions plus importantes dans le C-S-H.

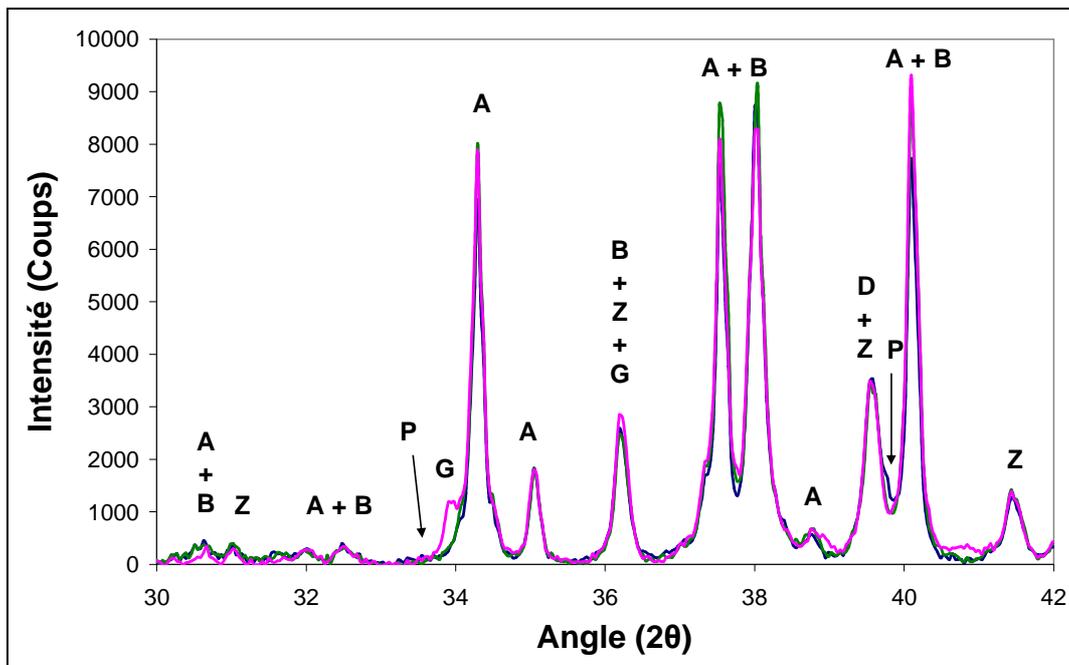
	Compound	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn
3% Zn	Ca(OH) <sub>2</sub>	31.25	0.02	0.23	0.43	-	-	66.60	0.05	1.37
	C-S-H	39.66	0.39	1.36	11.10	2.1	0.12	41.12	0.78	3.38

*Tableau 1:* Compositions des hydrates mesurées par EDS (pâte de ciment dopée avec 3% Zn lors de la clinkérisation après 2 jours d'hydratation)

Ces analyses semblent montrer que le retard d'hydratation observé dans ce cas, est induit par un processus totalement différent de celui rencontré au moment du gâchage. En effet, aucune phase hydratée fortement enrichie en Zn n'a été observée autour des grains de C<sub>3</sub>S (Gineys *et al.* 2011a). Par contre, la présence de gypse n'ayant pas encore réagi pourrait être à l'origine de ce retard. En effet, il semblerait que la quantité de gypse ajoutée (3.3% SO<sub>3</sub>) soit trop importante compte tenu de l'absence de C<sub>3</sub>A dans le clinker dopé avec 3% de Zn.

Des essais complémentaires ont été réalisés afin de vérifier cette hypothèse. Différents taux de gypse ont ainsi été testés : 0 et 2% de SO<sub>3</sub>. Les pâtes de ciment obtenues après 1 jour d'hydratation ont été analysées par DRX ([figure 3](#)).



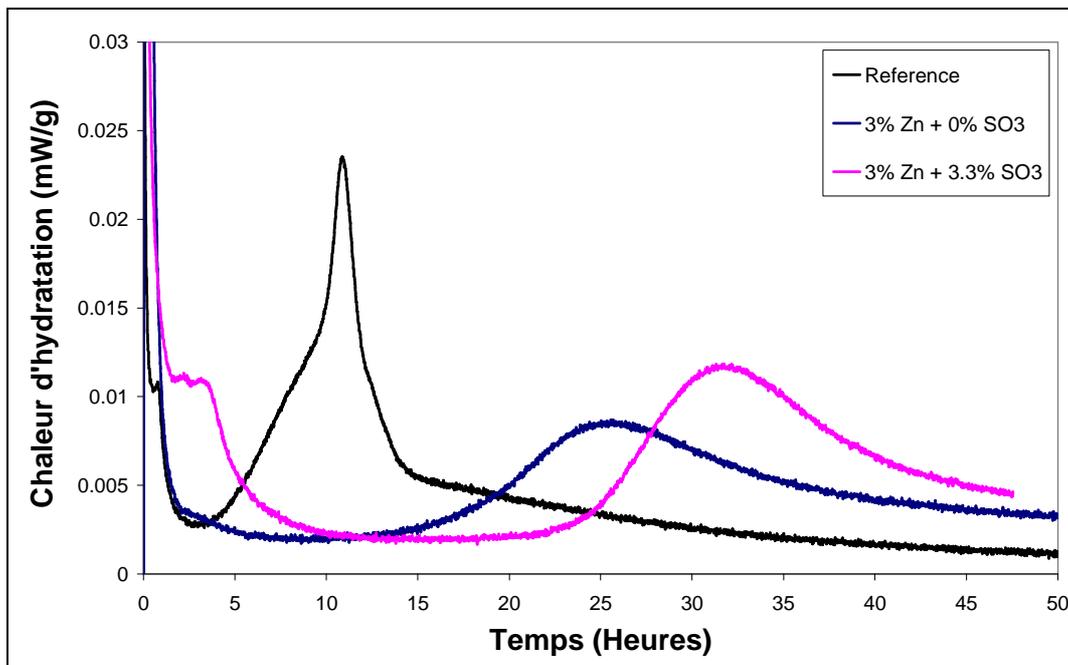


*Figure 3:* Diffractogrammes d'une pâte de ciment issue d'un clinker dopé avec 3% de Zn et contenant respectivement 0, 2 et 3.3% de  $\text{SO}_3$  après 24 heures d'hydratation (A =  $\text{C}_3\text{S}$ , B =  $\text{C}_2\text{S}$ , C =  $\text{C}_4\text{AF}$ , G =  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , P =  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Z =  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ).

Les résultats révèlent la présence de portlandite mais uniquement dans le cas de l'échantillon non gypsé. De plus dans ces conditions, la présence d'un nouvel hydrate a été observée. Il n'a, cependant, pas pu être identifié. Il a donc été noté X sur le diffractogramme correspondant.

Afin de confirmer ce résultat, un essai par calorimétrie a été réalisé. L'objectif est de valider que l'absence de gypse dans le ciment dopé avec 3% de Zn permet de diminuer le retard d'hydratation observé précédemment lorsque ce dernier contenait 3.3% de  $\text{SO}_3$ .

Les résultats obtenus sont présentés sur la [figure 4](#). L'analyse calorimétrique indique que l'absence de gypse permet effectivement de diminuer le retard d'hydratation d'environ 10 heures par rapport à l'échantillon contenant 3.3% de  $\text{SO}_3$ . Cependant, un retard d'hydratation de l'ordre de 15 heures par rapport au témoin non dopé subsiste toujours.



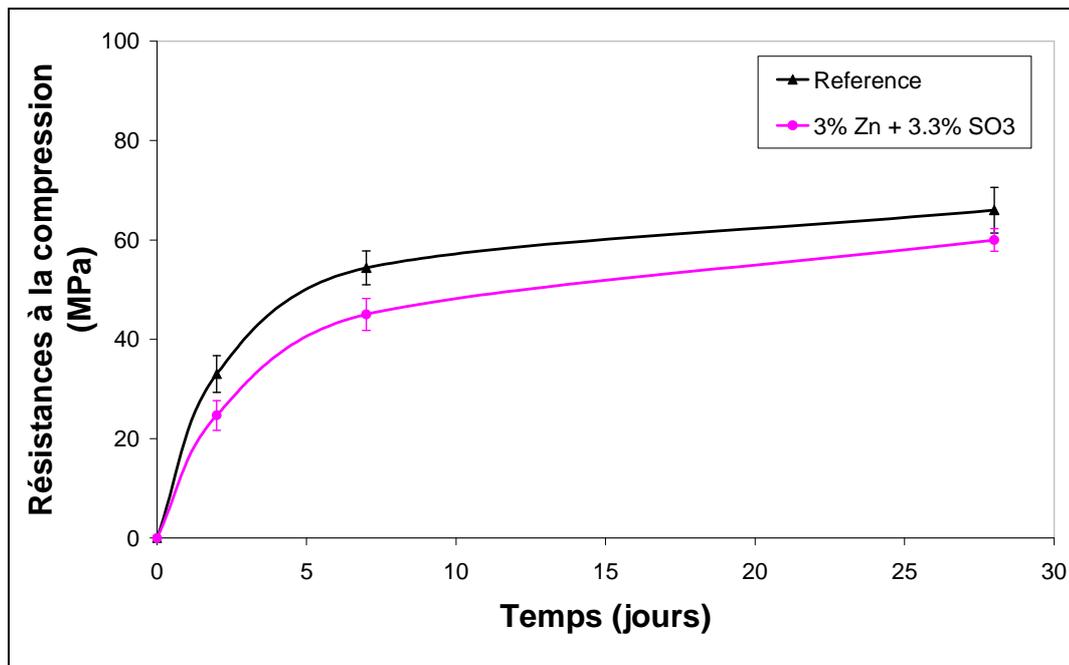
*Figure 4:* Chaleur d'hydratation mesurée par calorimétrie isotherme pour les ciments dopés avec 3% Zn et contenant respectivement 0 et 3.3 % de SO<sub>3</sub>.

## 2.2 Etude des résistances mécaniques à la compression

Les résistances mécaniques à la compression ont été mesurées pour le ciment dopé avec 3% de Zn. Les essais ont été réalisés respectivement avec 0 et 3.3% de SO<sub>3</sub> ajouté au clinker.

Des problèmes ont été rencontrés lors de la réalisation des micro-éprouvettes non gypsées. En effet, la rhéologie de la pâte de ciment n'étant pas de bonne qualité, cela a généré la formation de bulles d'air au sein des micro-éprouvettes. Par conséquent, les résultats obtenus n'ont pas pu être exploités du fait de leur grande dispersion.

La [figure 5](#) présente donc les résistances mécaniques à la compression obtenues pour la référence non dopée et le ciment dopé avec 3% de Zn auxquels 3.3% de SO<sub>3</sub> ont été ajoutés. Les résultats indiquent que les résistances mécaniques ne sont pas très différentes de celles obtenues pour la référence non dopée. La plus grande différence (environ 10 MPa soit un écart de 30%) est observée à 2 et 7 jours d'hydratation. Après 28 jours d'hydratation, l'écart en termes de résistances entre les deux ciments diminue de moitié (environ 5 MPa soit un écart de l'ordre de 10%).



*Figure 5:* Résistances mécaniques à la compression obtenues pour le ciment dopé avec 3% Zn et contenant 3.3% SO<sub>3</sub> à 2, 7 et 28 jours d'hydratation.

Hormis le dopage en zinc, la principale différence existante entre le ciment témoin non dopé et celui contenant 3% de Zn réside dans le fait que le C<sub>3</sub>A a été remplacé par Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Ce phénomène pourrait donc expliquer les différences de réactivité observées notamment au jeune âge entre ces deux ciments. Afin de valider cette hypothèse, la réactivité de Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub> a été étudiée plus en détails.

### 3. Etude de Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub>

Les connaissances actuelles sur Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub> proviennent des travaux menés par Bolio-Arcéo et Glasser (2000). Les deux auteurs ont ainsi dans un premier temps étudié la concentration en zinc présente en phase aqueuse après 24 heures de mise en suspension de Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub> dans différentes solutions aqueuses. Leurs résultats montrent que peu de zinc est soluble en solution. Ainsi, les mesures effectuées dans l'eau pure indiquent que la teneur en zinc de la solution n'est que de 0.46 ppm au lieu des 5000 ppm attendus si sa solubilité était totale. De même, la solubilité du zinc reste très faible en présence de gypse ou de portlandite. Les concentrations mesurées dans ces conditions sont respectivement de 0.37 et 0.40 ppm. La présence combinée de gypse et de portlandite induit, quant à elle, une augmentation de la solubilité du zinc en solution à savoir 1.27 ppm. La seconde étape de leur travail a consisté à étudier la nature des hydrates formés. La présence d'ettringite dans les

premiers stades de l'hydratation a été observée. Cependant, elle ne persiste à plus long terme qu'en présence de fortes teneurs en sulfates. De plus, des hydrates du type  $CAH_x$  ont été observés et semblent être stables dans les conditions expérimentales testées. Enfin, deux hydrates fortement enrichis en zinc ont aussi été observés à savoir  $CZ_2H_5$  (hydrozincate de calcium) et  $Z_4AH_{10}$  (hydrotalcite de zinc). Cependant, la présence de  $CZ_2H_5$  n'a été observée que dans les premiers stades de l'hydratation. Pour ce qui est de  $Z_4AH_{10}$ , il apparaît, quant à lui, après de plus longues échéances. La dernière étape de leur travail, a porté sur la détermination des résistances mécaniques à la compression à 1, 3, 7 et 28 jours d'hydratation. Les résultats obtenus sont respectivement égaux à 36.3, 44.4, 65.8 et 50.2 MPa. Les mêmes essais menés sur du  $C_3A$  pur à 3 et 7 jours d'hydratation donnent des valeurs de résistances égales à 39.7 et 38.2 MPa. Ces résultats confirment que  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  est un liant qui tend à générer au moins autant de résistances que le  $C_3A$ . Comme on a pu le voir, les travaux effectués par Bolio-Arcéo et Glasser (2000) sur  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  étaient particulièrement complets. Notre étude a donc consisté à compléter ces résultats notamment en étudiant l'hydratation de cette phase au jeune âge à l'aide de la calorimétrie.

Afin d'étudier la réactivité de  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ , nous avons été amenés à synthétiser cette phase au laboratoire. Pour cela, le cru de départ a été réalisé en préparant une barbotine constituée de  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$  et de  $ZnO$  (tableau 2). La même méthodologie de préparation du cru de départ, que celle décrite pour la synthèse du clinker (cf. Chapitre 2), a été utilisée.

Composés	$CaCO_3$	$Al_2O_3$	$ZnO$
Quantités (g)	57.83	19.13	23.04

*Tableau 2:* Composition en oxydes nécessaire à la préparation de 100 grammes de cru en vue d'obtenir  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$

Pour ce qui est de la cuisson, différents programmes inspirés de la littérature (Bolio-Arcéo, 2000 ; Barbanyagre, 1997) ont été testés. La synthèse de  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  s'est avérée être compliquée car la phase est très sensible à la température d'où un risque d'obtenir de la phase liquide au fond du creuset. Le programme finalement choisi consiste en un palier de 45 minutes à  $1250^\circ C$  suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de  $10^\circ C/minute$ . Le produit obtenu en fin de cuisson a été analysé par DRX (figure 6) afin de vérifier la qualité de la synthèse.

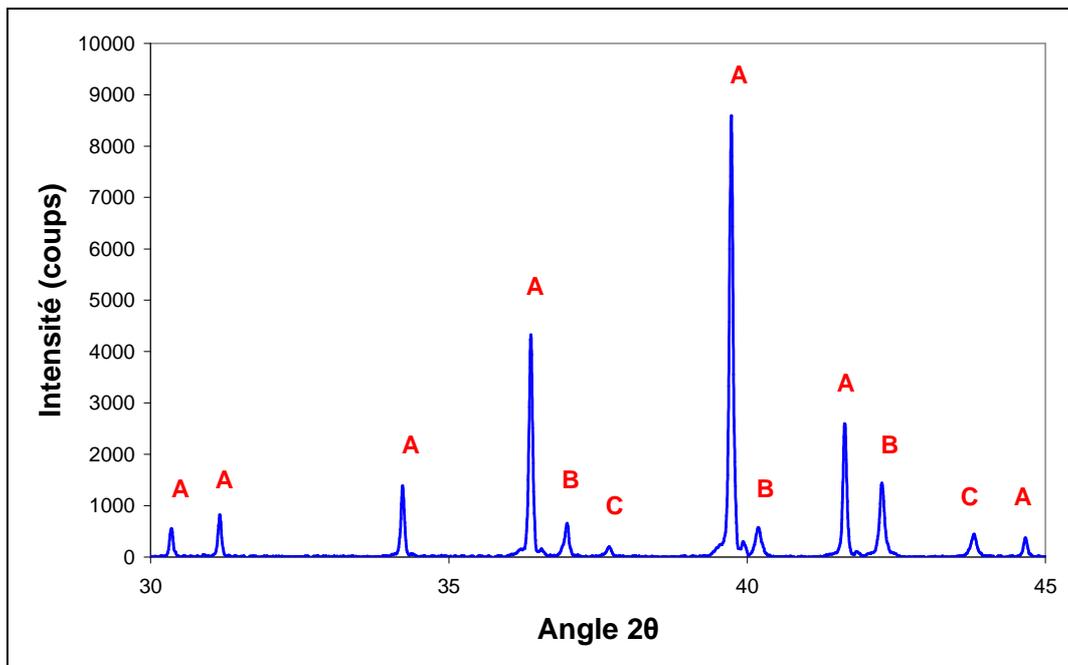


Figure 6: Diffractogramme obtenu après la synthèse de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  (A=  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ ; B=  $\text{ZnO}$ ; C=  $\text{CaO}$ ).

Les résultats montrent bien la présence de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ . Cependant, la synthèse n'est pas totale. La présence de  $\text{ZnO}$  ainsi que de  $\text{CaO}$  a été identifiée. Le taux de  $\text{CaO}$  mesuré expérimentalement est égal à 4%. Nous avons, cependant, estimé que le taux de synthèse était suffisant pour tester la réactivité au jeune âge de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  par calorimétrie isotherme. L'effet du gypse sur l'hydratation de cette phase a ainsi été testé (figure 7).

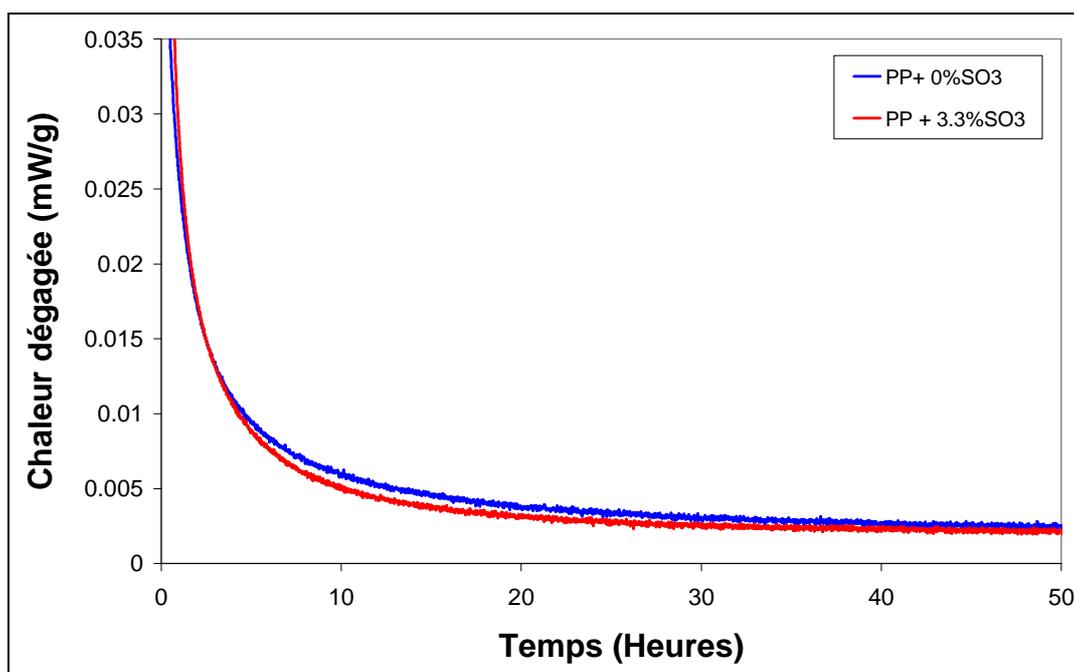


Figure 7: Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  contenant respectivement 0 et 3.3% de  $\text{SO}_3$  par calorimétrie.

Les essais calorimétriques donnent des résultats relativement similaires et cela que l'on soit en présence ou pas de gypse.

Pour pouvoir expliquer ce phénomène, il semble nécessaire de rappeler les mécanismes rencontrés lors de l'hydratation du  $C_3A$  et qui sont, pour leur part, parfaitement connus.

Tout d'abord, en l'absence de gypse l'hydratation du  $C_3A$  se produit de manière très intense d'où un fort dégagement de chaleur initial lié à la dissolution du  $C_3A$  et à la précipitation de  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$ . L'hydratation du  $C_3A$  en présence de gypse génère, quant à elle, la formation de deux pics exothermiques en calorimétrie. Le premier pic est lié à la dissolution du  $C_3A$  ainsi qu'à la formation quasi immédiate d'ettringite. Une fois, le gypse épuisé, la teneur en sulfates en solution diminue entraînant ainsi la transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate de calcium. Ce phénomène engendre l'apparition du second pic exothermique, qui sera observé d'autant plus tardivement que la teneur en gypse est importante (figure 8).

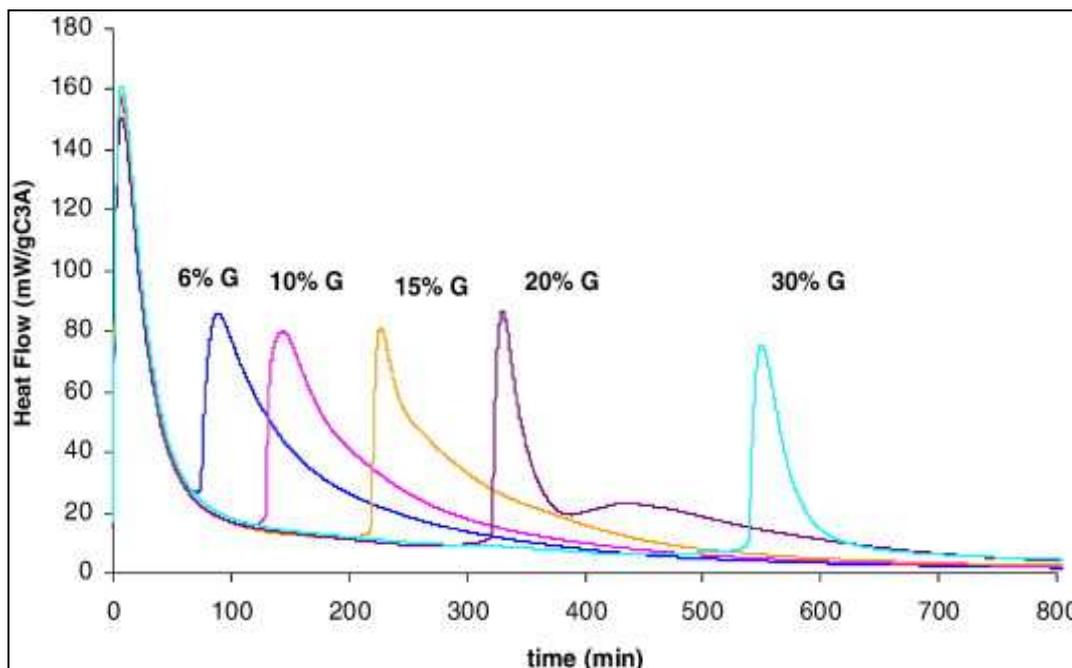


Figure 8: Chaleur dégagée lors de l'hydratation de mélanges  $C_3A$ /gypse [Pourchet *et al.*, 2009].

En se basant, sur ces mécanismes et les travaux de Bolio-Arcéo et Glasser (2000), il semble possible d'extrapoler ce qui se produit lors de l'hydratation de  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$ .

Tout d'abord, en l'absence de gypse, le pic exothermique observé semble être lié à la dissolution de  $Ca_6Zn_3Al_4O_{15}$  et à la précipitation des hydrates de type  $CAH_x$ .

En présence de gypse, il semble, qu'en plus des phénomènes observés précédemment, que l'on forme de l'ettringite. Les résultats DRX présentés sur la figure 1 confirment d'ailleurs la

formation de ce composé. Par contre, aucun second pic exothermique n'a été observé au cours des premières 48 heures d'analyses. Cela semble indiquer qu'aucun monosulfoaluminate de calcium ne s'est formé et que par conséquent la quantité de gypse ajoutée était trop importante. Ces résultats suggèrent que les quantités de gypse à ajouter pour contrôler la réactivité de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  doivent être inférieures à celles utilisées en présence du  $\text{C}_3\text{A}$ . Il en découle donc que la réactivité de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  et celle de  $\text{C}_3\text{A}$  sont différentes.

## 4. Conclusions

L'étude menée ici a permis de mettre en évidence qu'il est possible d'incorporer de très importantes quantités de Zn (3% Zn) dans le clinker sans que cela n'affecte les propriétés techniques du ciment de manière trop importante. L'effet le plus important a été observé au jeune âge. En effet, l'hydratation est retardée dans ce cas de l'ordre de 24 heures d'où une diminution de l'ordre de 30% des résistances mécaniques à la compression à 2 et 7 jours par rapport au témoin non dopé. Cet écart tend à s'estomper à 28 jours puisque la différence observée en termes de résistances n'est plus que 10%. Cependant, il faut noter que les propriétés mécaniques d'un tel ciment restent tout à fait acceptables. En effet, la même teneur en Zn ajoutée au moment du gâchage bloque totalement la prise du ciment.

L'analyse de la microstructure au jeune âge a mis en évidence que le phénomène de retard n'est pas du même type que celui décrit lors du gâchage. En effet, aucune phase hydratée fortement enrichie en Zn n'a été observée à la périphérie des grains anhydres. Les tests de gypsage menés ont révélé qu'il est possible de diminuer le retard d'hydratation de près de 10 heures en n'ajoutant pas de gypse au clinker dopé avec 3% de Zn. Cependant, une dégradation de qualité en termes de rhéologie de la pâte de ciment a été observée.

Il semble que  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  n'ait pas exactement la même réactivité que le  $\text{C}_3\text{A}$ , notamment vis-à-vis du gypse. En effet, il semble que l'ajout de gypse ne soit pas aussi primordial que dans le cas d'un ciment contenant du  $\text{C}_3\text{A}$ . Cette différence de comportement pourrait expliquer pourquoi le ciment dopé avec 3% de Zn et contenant 3.3% de  $\text{SO}_3$  n'est pas aussi réactif au jeune âge que le témoin non dopé. Ces premiers résultats sont prometteurs. Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude de la réactivité de  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ .

Enfin, des expériences complémentaires visant à déterminer la durabilité d'un tel ciment sont au préalable nécessaires avant d'envisager une production à l'échelle industrielle. Ainsi, des essais de lixiviation devront être réalisés pour évaluer l'impact environnemental de ce ciment.



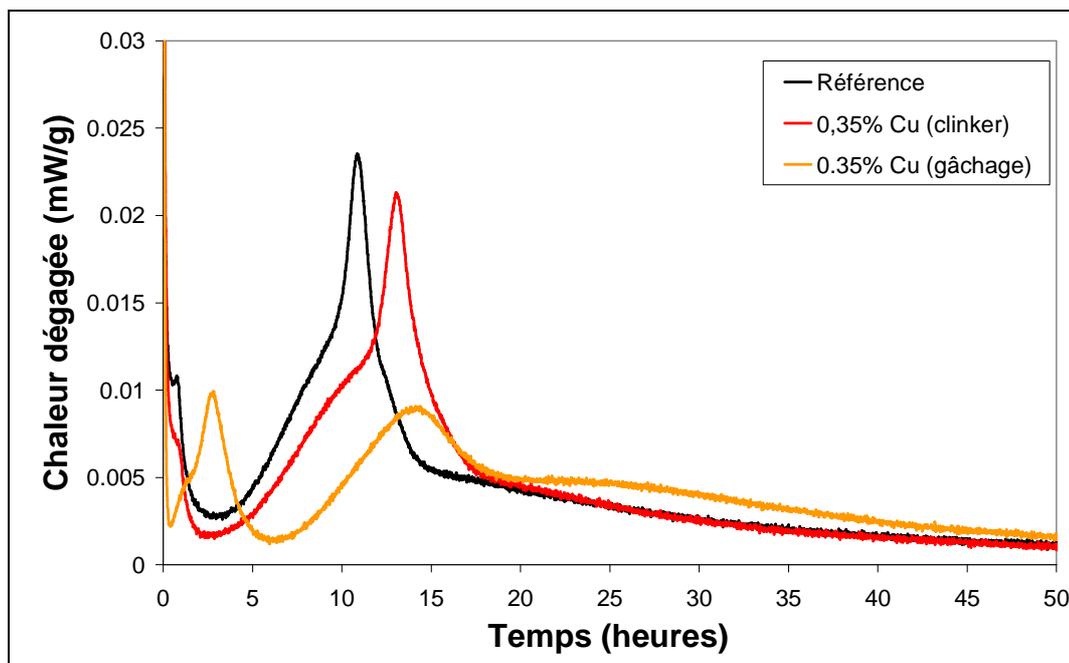
## **B) Cas du cuivre (Cu) :**

### **1. Rappels**

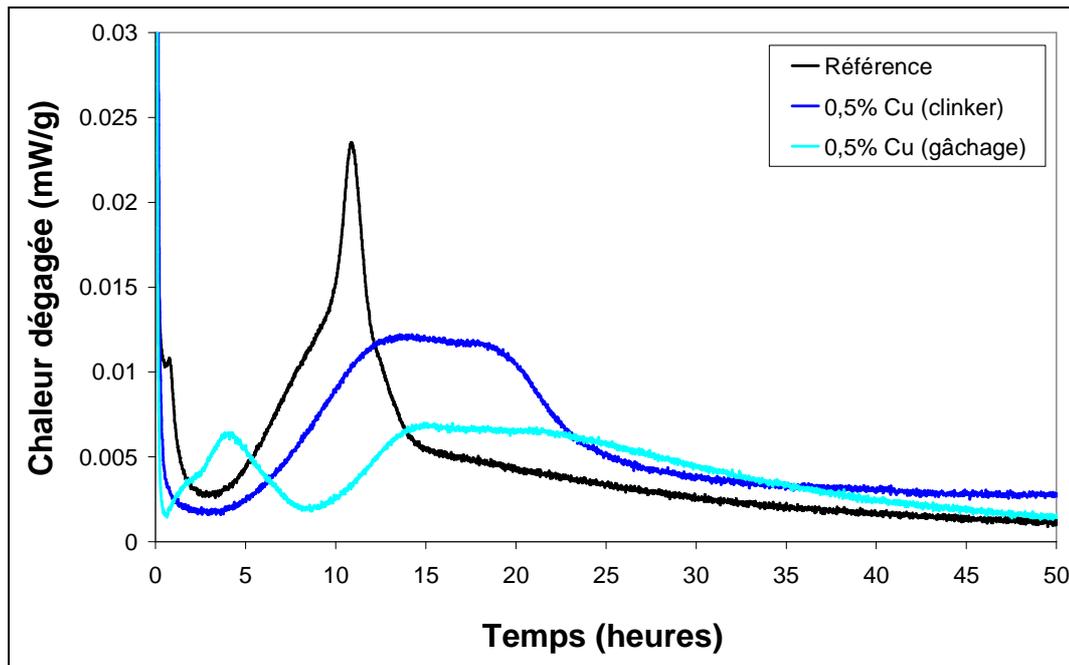
La valeur limite du Cu est atteinte quand la diminution de  $C_3S$  et/ou la formation de CaO sont observées en DRX. Cette valeur limite est égale à 0,35%. Cependant, elle peut atteindre 0,5% lorsque le clinker est refroidi rapidement à l'air. Les ciments, ainsi obtenus, semblent être au moins aussi réactifs que le témoin non dopé. Bien que les résistances mécaniques à 2 jours soient inférieures à celle du témoin non dopé, celles mesurées à 7 et 28 jours sont, pour leur part, similaires voire même supérieures à celles du témoin non dopé (cf. [Partie I](#)). Ici, une comparaison entre deux méthodes d'immobilisation de Cu dans le ciment a été réalisée.

### **2. Etude comparative de l'immobilisation de Cu lors du procédé cimentier et lors du gâchage**

Les essais de stabilisation/solidification ont été réalisés en ajoutant Cu au ciment témoin dans l'eau de gâchage sous la forme d'un sel de nitrate  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . La réactivité au jeune âge des ciments ainsi dopés a été étudiée par calorimétrie isotherme ([figures 1 et 2](#)) et comparée à celle des ciments dopés au cours du procédé de clinkérisation.



*Figure 1:* Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de ciment dopée respectivement avec 0,35% de Cu lors de la clinkérisation et du gâchage par calorimétrie

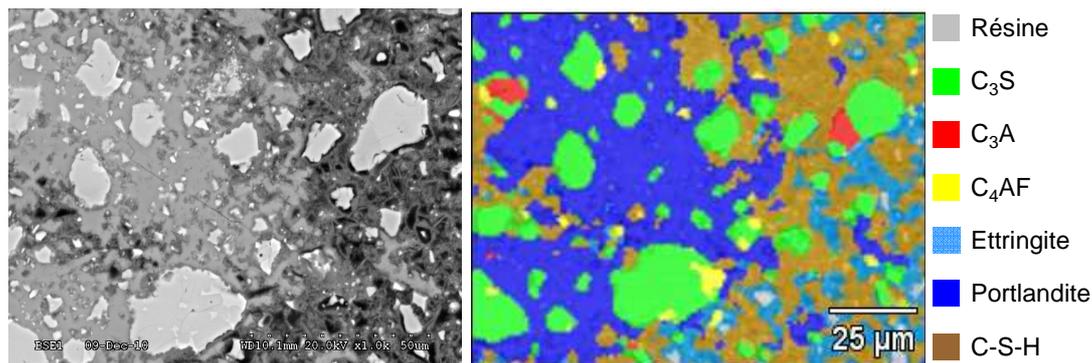


*Figure 2:* Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de ciment dopée respectivement avec 0,5% de Cu lors de la clinkérisation et du gâchage par calorimétrie

Les résultats obtenus mettent en évidence plusieurs points de discussion. Tout d'abord, un retard d'hydratation est observable lorsque Cu est ajouté au moment du gâchage. En effet, le pic, lié à l'hydratation des silicates, apparaît respectivement après 7 et 9 heures pour les pâtes de ciment dopées avec 0.35 et 0.5% de Cu au moment du gâchage alors que cela ne produit au bout de 4 heures pour le témoin non dopé et les ciments dopés au cours de la clinkérisation. De même, la réaction exothermique liée à l'hydratation des silicates se fait plus lentement et de manière moins importante lorsque le dopage se fait au moment du gâchage. Cela semble suggérer que l'hydratation des silicates de calcium est plus lente dans ces conditions. Enfin, un pic exothermique supplémentaire est observable entre la phase d'induction et d'accélération pour les pâtes de ciment dopées au moment du gâchage. Le même type de phénomène avait déjà été observé par Arliguie (1985) dans le cas du Zn. L'explication avancée par l'auteur consiste à lier l'accroissement de chaleur à la formation de  $Zn(OH)_2$  car la formation de ce composé est exothermique ( $-600\text{kJ/mol}$  [Pascal, 1956]). Dans le cas du cuivre, ce phénomène d'accroissement de chaleur pourrait donc être lié à la formation de  $Cu(OH)_2$ , qui induit lui aussi une réaction exothermique ( $-450.37\text{ kJ/mol}$  [Chase, 1998]).

### 3. Etude de la microstructure

Afin d'expliquer pourquoi Cu n'induit pas de retard d'hydratation au jeune âge lorsqu'il est introduit dans le clinker, la microstructure d'une pâte de ciment dopée respectivement avec 0,35% et 0,5% en Cu lors de la clinkérisation (2 jours) a été étudiée par MEB. Les résultats obtenus étant les mêmes pour les deux concentrations, seuls ceux obtenus dans le cas du dopage à 0.35% en Cu sont présentés sur la [figure 3](#).



**Figure 3:** Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'une pâte de ciment dopée avec 0.35% Cu au cours du procédé de clinkérisation après 2 jours d'hydratation.

Les analyses menées après 2 jours d'hydratation montrent la présence d'hydrates. Ainsi l'ettringite, la portlandite, et le C-S-H ont été identifiés. Les analyses EDS ([tableau 1](#)) menées sur les hydrates indiquent que Cu est piégé majoritairement dans le C-S-H.

	Compound	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Cu
0,35% Cu	Ca(OH) <sub>2</sub>	31.44	0.09	0.47	1.56	0.85	0.02	65.23	0.27	0.04
	C-S-H	27.32	0.45	1.54	9.20	1.69	0.15	53.67	4.73	1.01
0.5% Cu	Ca(OH) <sub>2</sub>	28.75	0.10	0.42	1.90	0.92	0.07	67.16	0.43	0.10
	C-S-H	28.55	0.28	1.03	9.34	1.82	0.34	55.86	1.59	0.74

**Tableau 1 :** Compositions des hydrates mesurées par EDS (Essais sur des pâtes de ciment dopées respectivement avec 0,35 et 0.5% de Cu lors du procédé de clinkérisation)

De plus, aucun nouvel hydrate fortement enrichi en Cu n'a été détecté. Cette observation pourrait expliquer pourquoi aucun retard d'hydratation n'a été constaté lorsque Cu est introduit dans le clinker. En effet, selon Orthego *et al.* (1989), l'effet retardateur de Cu

observé lors du gâchage serait induit par la formation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  qui formerait une couche peu perméable autour des grains de silicates.

## 4. Conclusions

L'objectif de ce travail consistait à comparer deux méthodes d'immobilisation du Cu dans le ciment Portland. Pour cela, la réactivité des ciments dopés avec la même quantité de Cu lors du procédé de clinkérisation et lors du gâchage a été étudiée.

Dans ces conditions, un retard d'hydratation pouvant atteindre près de 5 heures a ainsi été observé lorsque Cu est introduit au moment du gâchage. Les différences de réactivité semblent induites par le fait que Cu soit disponible immédiatement lorsqu'il est ajouté dans l'eau de gâchage alors que sa disponibilité dépend de la dissolution des phases dans lesquelles il a été piégé lors de la clinkérisation. Il semble donc que le Cu introduit lors du gâchage précipite autour des grains anhydres de silicates sous la forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  induisant ainsi un retard d'hydratation.

Enfin, le Cu immobilisé lors de la clinkérisation est essentiellement piégé lors de l'hydratation au sein du C-S-H. Ce résultat suggère que la vitesse de lixiviation du Cu sera probablement plus lente au cours du temps. Des essais de lixiviation devront être réalisés afin de vérifier que l'impact environnemental de ce ciment est faible.

Il faut, toutefois, noter que les différences de comportement observées entre les deux méthodes d'immobilisation du Cu sont bien moins significatives que celles précédemment observées dans le cas du Zn.

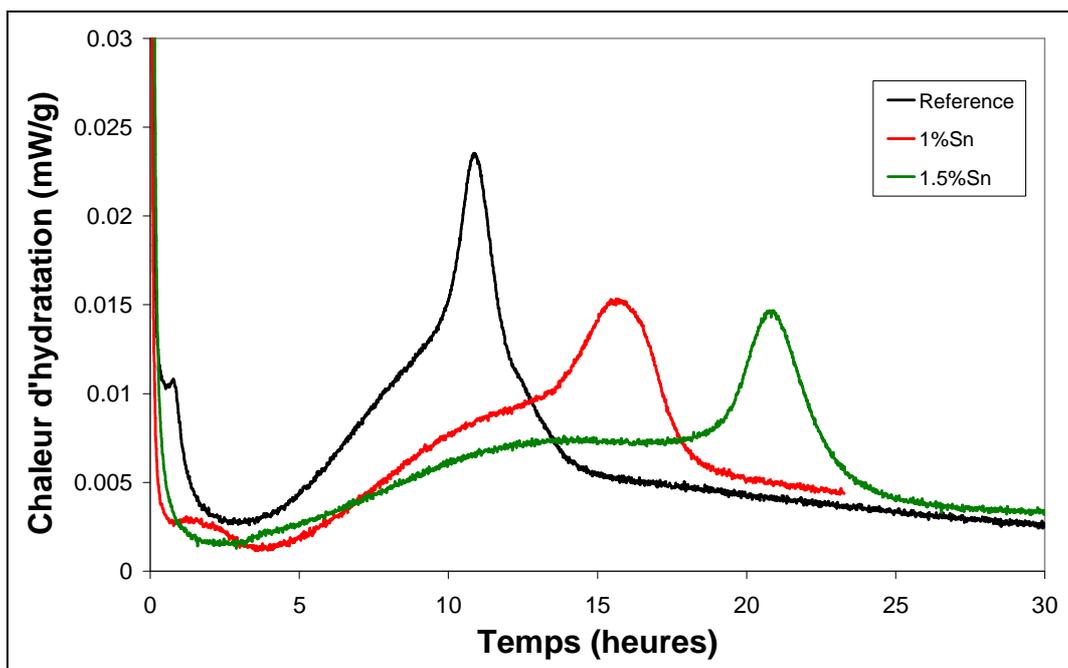
## C) Cas du l'étain (Sn) :

### 1. Rappels

La valeur limite de Sn est atteinte quand la formation de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  est observée en DRX. Cette valeur limite est égale à 1%. L'étude de la réactivité au jeune âge pour un ciment issu d'un clinker contenant 1% Sn a mis en évidence que ce dernier est au moins aussi réactif que le témoin non dopé. De plus, les résistances à la compression mesurées à 2 et 7 jours sont du même ordre de grandeur que celles du témoin non dopé. Elles s'avèrent même être supérieures à ces dernières après 28 jours d'hydratation (cf. [Partie I](#)). Tout d'abord, un complément portant sur le dopage lors de la clinkérisation a été réalisé. Ainsi, l'effet de fortes teneurs en Sn sur la réactivité au jeune âge et les résistances mécaniques à la compression a été déterminé. Ensuite  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  a été synthétisé et sa réactivité étudiée. Enfin, deux méthodes d'immobilisation de Sn dans le ciment Portland ont été comparées.

### 2. Compléments sur le dopage lors de la clinkérisation

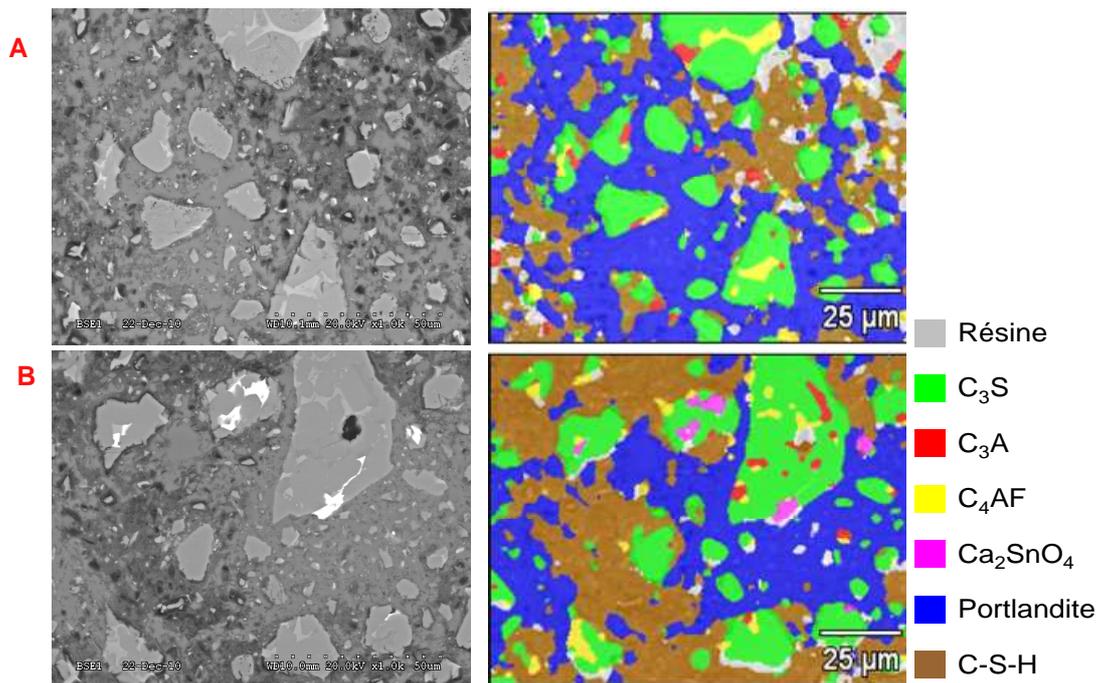
La réactivité au jeune âge d'un ciment dopé par des teneurs en Sn supérieures à la valeur limite a été étudiée à l'aide de la calorimétrie ([figure 1](#)). Le ciment testé est issu d'un clinker dopé avec 1.5% Sn.



*Figure 1:* Chaleur d'hydratation mesurée par calorimétrie pour les ciments dopés avec 1 et 1.5% de Sn.

Les résultats indiquent que la présence de Sn n'affecte pas de manière significative l'hydratation du ciment y compris quand sa concentration est supérieure à la valeur limite. En effet, le pic majeur d'hydratation apparaît comme dans le cas du témoin non dopé au bout de 4 heures. La seule différence entre les deux ciments concerne le second pic exothermique, dû à l'hydratation du  $C_3A$ , qui est retardé de près de 12 heures.

La microstructure après 2 jours d'hydratation des pâtes de ciment dopées respectivement avec 1 et 1.5% de Sn a été étudiée à l'aide du MEB. Les résultats sont présentés en [figure 2](#).



**Figure 2:** Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'une pâte de ciment dopée respectivement avec 1 (A) et 1.5% Sn (B) au cours du processus de clinkérisation.

Les analyses MEB ne révèlent aucune différence en termes de microstructure entre les deux pâtes de ciment dopées en Sn ([figure 2A, et 2B](#)). En effet, dans les deux cas, la présence des hydrates ( $Ca(OH)_2$  et C-S-H) a été observée. De plus, aucune nouvelle phase hydratée n'a été identifiée. Enfin, la présence de  $Ca_2SnO_4$ , n'ayant pas encore réagi, a aussi été identifiée dans la pâte de ciment contenant 1.5% Sn.

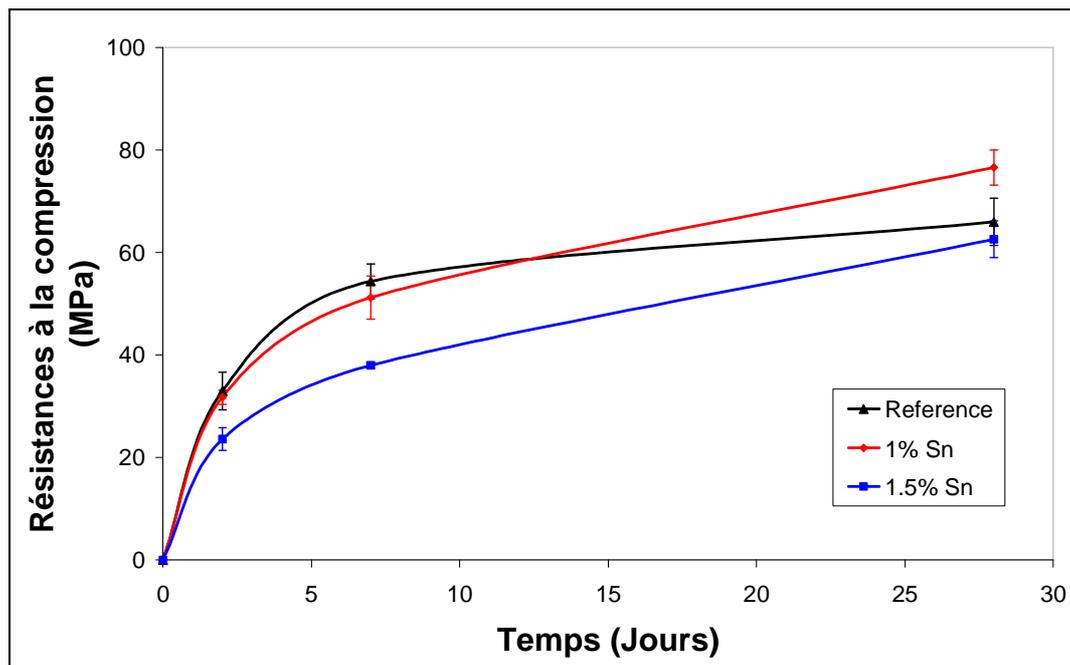
Les analyses EDS ont, quant à elles, permis de localiser Sn au sein des différents hydrates formés au cours de l'hydratation. Elles mettent en évidence que Sn est essentiellement présent au sein du C-S-H ([tableau 1](#)). Cependant, une concentration importante en Sn a été détectée

dans la portlandite dans le cas du dopage à 1.5%. Cette différence pourrait être due à l'hydratation de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ .

	Compound	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sn
1% Sn	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	30.3	-	0.41	1.23	0.80	-	66.7	0.19	0.34
	C-S-H	32.8	0.37	2.94	8.99	2.33	0.32	48.4	1.29	2.18
1.5% Sn	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	28.6	0.13	0.69	2.37	1.34	0.19	63.7	0.46	2.43
	C-S-H	24.2	0.41	1.51	8.18	2.37	0.41	56.2	1.75	4.47

*Tableau 1 :* Compositions des hydrates mesurées par EDS (Essais sur des pâtes de ciment dopées respectivement avec 1 et 1.5% de Sn lors du procédé de clinkérisation)

Les résistances mécaniques à la compression à 2, 7 et 28 jours des ciments dopés ont ensuite été déterminées et comparées à celles du témoin non dopé (figure 3).



*Figure 3 :* Résistances à la compression obtenues pour le ciment dopé respectivement avec 1 et 1.5% Sn à 2, 7 et 28 jours d'hydratation.

Les résultats montrent que les résistances à la compression sont affectées lorsque la teneur en Sn est supérieure à la valeur limite. En effet, les résistances à la compression mesurées à 2 et 7 jours d'hydratation, pour le ciment dopé avec 1.5% Sn sont inférieures de près de 30% à celles du témoin non dopé. Par contre, elles sont du même ordre de grandeur que celles du témoin non dopé après 28 jours d'hydratation.

Ces résultats ont été, par la suite, comparés à ceux obtenus lors du dopage par Sn au moment du gâchage. Compte tenu que l'étain n'existe pas sous la forme de sels de nitrates, ce dernier a été ajouté au ciment témoin sous la forme de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Le fait d'utiliser cette phase représente un avantage supplémentaire car cela devrait permettre de pouvoir juger de l'effet de Sn incorporé au sein des solutions solides sur la réactivité du ciment. Avant d'évaluer la réactivité du ciment dopé lors du gâchage par  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ , nous avons été amenés à synthétiser, au préalable, cette phase en laboratoire et à étudier sa réactivité.

### 3. Caractérisation de $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

Le cru de départ a été réalisé en préparant une barbotine contenant un mélange de  $\text{CaCO}_3$  et de  $\text{SnO}_2$  (tableau 2). La même méthodologie de préparation du cru de départ et de cuisson, que celle décrite pour la synthèse du clinker (cf. Chapitre 2) a été utilisée. Ainsi, le cru préalablement préchauffé dans le four (30 minutes à  $200^\circ\text{C}$ ) a été cuit pendant 45 minutes à la température de  $1450^\circ\text{C}$ . La dernière étape a consisté en un refroidissement lent du clinker. Le produit obtenu en fin de cuisson a été analysé par DRX (figure 4).

Composés	$\text{CaCO}_3$	$\text{SnO}_2$
Quantités (g)	62.03	37.97

Tableau 2: Composition en oxydes nécessaire à la préparation de 100 grammes de cru en vue d'obtenir  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$

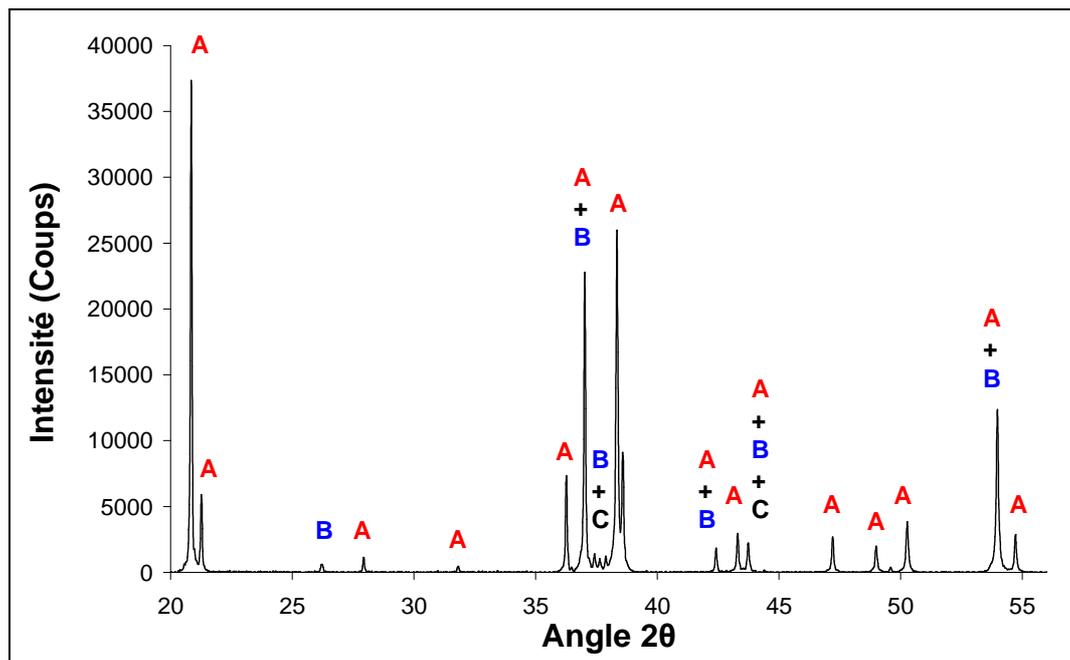
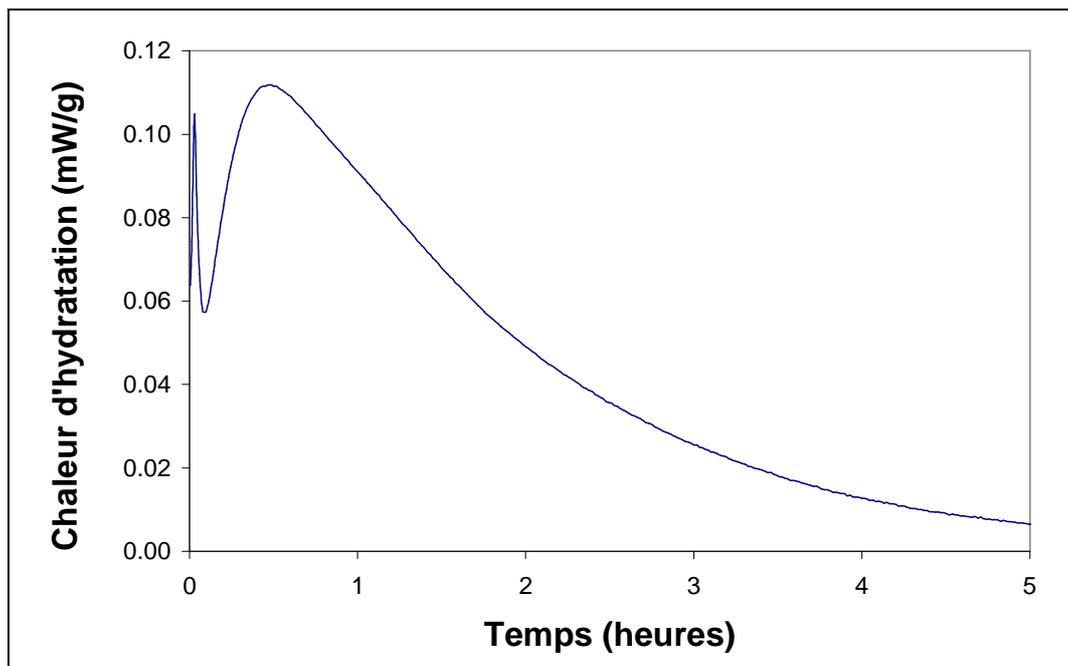


Figure 4: Diffractogramme obtenu après la synthèse de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  (A=  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  ; B=  $\text{CaSnO}_3$ ; C=  $\text{CaO}$ ).

Les résultats (figure 4) indiquent bien la présence de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Cependant, la synthèse n'est pas totale. En effet, la présence de  $\text{CaSnO}_3$  ainsi que de  $\text{CaO}$  a été identifiée. Le taux de  $\text{CaO}$  mesuré expérimentalement est égal à 3%. Nous avons, cependant, estimé que le taux de synthèse était suffisant pour pouvoir effectuer la suite des tests.

La réactivité de cette phase au jeune âge a été étudiée par calorimétrie. Le résultat (figure 5) montre la présence de 2 pics exothermiques. En effet, un premier pic exothermique est observé dès les premières minutes de mise en contact du composé avec l'eau. Ce pic est probablement dû à la chaleur dégagée par la  $\text{CaO}$  lorsque cette dernière s'hydrate. Ce composé est en effet bien connu pour être particulièrement réactif et dégager d'importantes quantités de chaleur lorsqu'il s'hydrate ( $-63.7 \text{ kJ/mol}$  [Taylor, 1992]). Un autre pic apparaît après environ 5 minutes d'hydratation. Ce pic est vraisemblablement dû à la chaleur dégagée par  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  lors de son hydratation.



*Figure 5:* Chaleur d'hydratation de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  mesurée par calorimétrie

Une analyse par DRX a été réalisée en sortie d'analyse calorimétrique après 24 heures d'hydratation afin d'identifier la présence de produits d'hydratation.

La figure 6 regroupe les diffractogrammes obtenus à  $t=0$  (non hydraté) et à  $t=24$  heures d'hydratation.

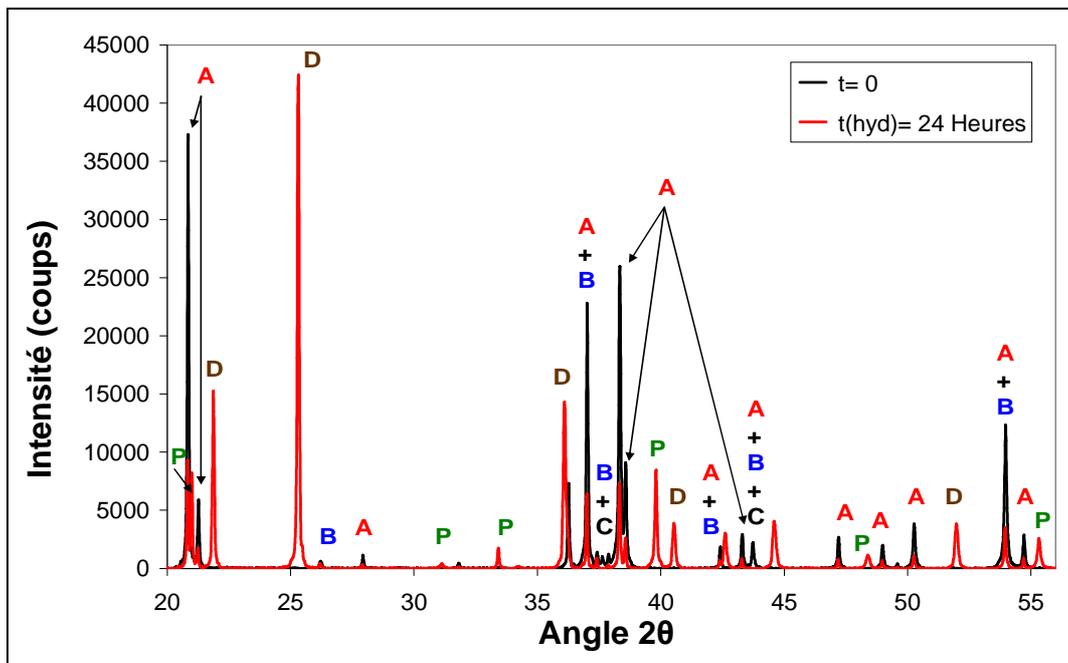


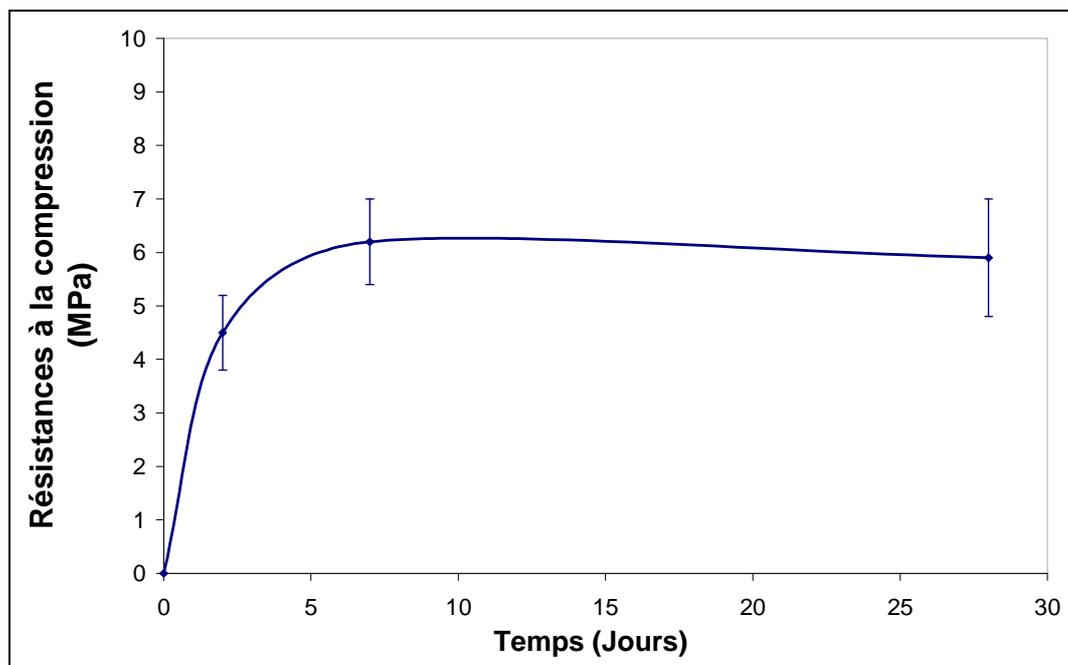
Figure 6 : Diffractogrammes de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  obtenus à  $t=0$  et après 24 heures d'hydratation (A=  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  ; B=  $\text{CaSnO}_3$ ; C=  $\text{CaO}$ , D=  $\text{CaSn(OH)}_6$  ; P=  $\text{Ca(OH)}_2$ ).

Les résultats confirment que  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  est une phase réactive. En effet, une diminution significative des pics caractéristiques de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  est observée. De plus, deux produits d'hydratation ont été identifiés à savoir la portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) et l'hydroxystannate de calcium ( $\text{CaSn(OH)}_6$ ). Bien que  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  ne soit pas totalement pur, la portlandite formée ne peut pas être due uniquement à la  $\text{CaO}$  présente dans l'échantillon. De plus, il semble que  $\text{CaSnO}_3$  ne soit pas réactif. Par conséquent la réaction d'hydratation de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  peut s'écrire :



Des tests de résistances à la compression à 2, 7 et 28 jours ont été effectués en réalisant des micro-éprouvettes de pâtes pures selon le même protocole que celui décrit en [chapitre 2](#). La [figure 7](#) récapitule les résultats obtenus lors des essais mécaniques.

Les résultats montrent que l'hydratation de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  génère des résistances mécaniques à la compression qui sont de l'ordre de 5 MPa après 2 jours d'hydratation. Au-delà de 2 jours d'hydratation, les résistances à la compression mesurées restent constantes. Ces valeurs de résistances sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Wang *et al.* (2004) pour le  $\text{C}_2\text{S } \beta$  pur. En effet, les résistances à 3, 7 et 28 jours sont respectivement de 1, 3 et 9 MPa.



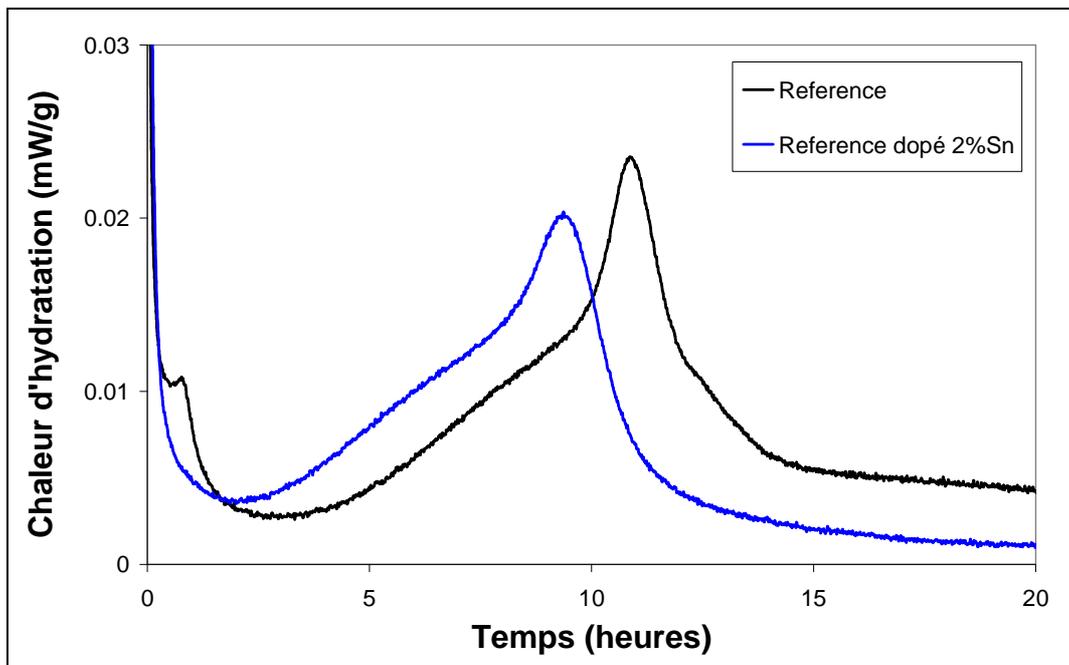
*Figure 7:* Résistances à la compression mesurées sur des micro-échantillons de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  à 2, 7 et 28 jours d'hydratation.

#### 4. Etude comparative de l'immobilisation de Sn lors du procédé cimentier et lors du gâchage

Les essais de dopage lors du gâchage ont été réalisés en mélangeant  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  au mélange constitué du clinker témoin et de gypse. Pour cela,  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  a été broyé de telle sorte que sa granulométrie soit la plus proche possible de celle du clinker témoin. Ainsi, la même méthode de broyage et de tamisage que celle décrite dans le [chapitre 2](#) a été utilisée. Ces essais ont été réalisés en ajoutant une quantité suffisante de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  de telle sorte à ce que la teneur totale en Sn dans le ciment soit égale à 1.5%.

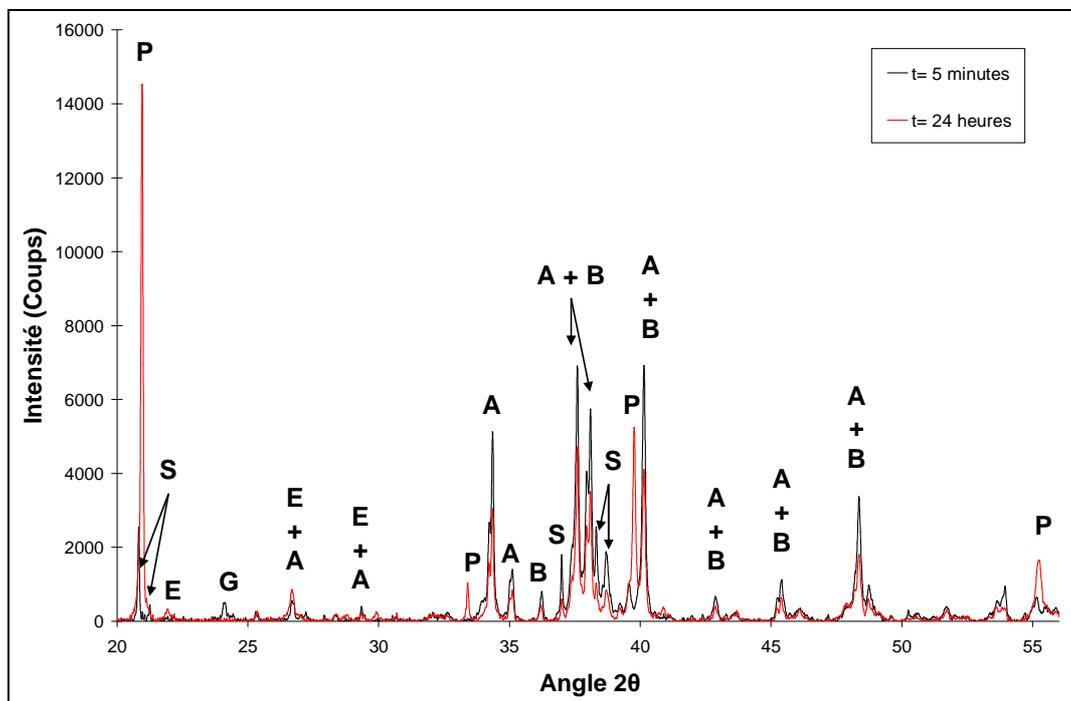
Dans un premier temps, la réactivité au jeune âge du ciment dopé par Sn lors du gâchage a été étudiée à l'aide de la calorimétrie isotherme ([figure 8](#)).

Les résultats indiquent que Sn n'a pas d'effet négatif sur l'hydratation du ciment témoin. Il semble même que l'hydratation du ciment soit légèrement accélérée. Ce phénomène est probablement dû au fait qu'en plus de l'ajout Sn,  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  constitue une source supplémentaire de calcium.



*Figure 8:* Chaleur d'hydratation mesurée pour une pâte de ciment dopée avec 2% Sn lors du gâchage par calorimétrie.

Les produits formés après 24 heures d'hydratation ont été identifiés par DRX (figure 9).



*Figure 9:* Diffractogrammes du ciment témoin dopé lors du gâchage par  $\text{CaSnO}_4$  obtenus respectivement après 5 minutes et 24 heures d'hydratation (A=  $\text{C}_3\text{S}$ ; B=  $\text{C}_2\text{S}$ , E=  $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ , G=  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; P=  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; S=  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ ).

Les résultats confirment que le ciment ainsi que  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  sont réactifs. Par contre, seule la présence de portlandite a pu être identifiée. En effet, contrairement aux résultats observés lors de l'hydratation de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  « pure », la présence de  $\text{CaSn(OH)}_6$  n'a pas été détectée (absence du pic principal à 25°).

Peu de travaux portant sur l'effet de Sn sur l'hydratation du ciment sont répertoriés dans la littérature. En effet, à notre connaissance, seuls Hill et Sharp (2003a, 2003b) ont étudié l'effet de Sn. Leurs travaux montrent que l'ajout de 5% de chlorures d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) lors du gâchage induit un retard d'hydratation. Ce phénomène peut être facilement expliqué par l'effet des chlorures qui sont connus pour leur effet retardateur de prise [Stadelmann, 2005]. De plus, la formation de nouveaux hydrates à savoir  $\text{CaSn(OH)}_6$  et un sel de Friedel du type  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  a été observée. Ce résultat suggère que dans notre cas, la quantité de Sn disponible lors de l'hydratation n'est probablement pas suffisante pour induire la formation de  $\text{CaSn(OH)}_6$ .

## 5. Conclusions

L'objectif de ce travail consistait à comparer deux méthodes d'immobilisation du Sn dans le ciment Portland. Pour cela, la réactivité des ciments dopés avec la même quantité de Sn lors du procédé de clinkérisation et lors du gâchage a été étudiée. L'étude au moment du gâchage a été effectuée en introduisant Sn sous la forme de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Nous avons donc été amenés à synthétiser cette phase au laboratoire et à étudier sa réactivité. En plus, de cette étude comparative entre les méthodes d'immobilisation, ce travail a aussi permis d'évaluer l'effet de Sn incorporé au sein des solutions solides sur la réactivité du ciment.

Dans un premier temps, il a été mis en évidence qu'il était possible d'incorporer d'importantes quantités de Sn (1.5%) sans que cela n'affecte la réactivité du ciment de manière trop importante. L'effet le plus remarquable concerne les résistances mécaniques à la compression à 2 et 7 jours qui sont inférieures à celle du témoin non dopé de l'ordre de 30%. Il faut, cependant, noter qu'après 28 jours d'hydratation, les résistances à la compression sont du même ordre de grandeur. L'analyse de la microstructure au jeune âge (2 jours) n'a pas montré la formation de nouveaux hydrates mais a confirmé que le Sn est majoritairement piégé au sein du C-S-H. Cette information est importante du point de vue de la durabilité du ciment car elle suggère que Sn sera difficilement lixiviable. Des essais complémentaires de lixiviation devront être réalisés afin de le vérifier.

La seconde partie de ce travail a consisté à synthétiser  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  au laboratoire et à étudier sa réactivité. Les résultats obtenus montrent que cette phase est réactive et induit la formation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ . De plus, cette phase génère des résistances mécaniques à la compression de l'ordre 5 MPa après 2 jours d'hydratation. Ces valeurs sont notamment comparables à celles générées par du  $\text{C}_2\text{S}$   $\beta$ .

L'étude comparative des deux méthodes d'immobilisation de Sn a montré que dans ces conditions, l'ajout de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  n'avait pas d'effet néfaste sur la réactivité au jeune âge.

Cependant, le résultat le plus important du point de vue d'une éventuelle valorisation de déchets à base d'étain dans le four cimentier réside dans le fait que l'incorporation de grandes quantités de Sn au sein des solutions solides ne semble pas gêner la réactivité du ciment produit que ce soit au niveau de la réactivité au jeune âge ou des propriétés mécaniques.

### **Bilan de la partie III.**

L'utilisation du procédé de clinkérisation comme méthode alternative au procédé de stabilisation/ solidification dans le traitement de déchets fortement contaminés en éléments métalliques semblent pouvoir être envisageable. Les principales raisons à cela sont décrites ci-après :

1. Il est possible d'incorporer de très grandes quantités d'éléments métalliques dans le clinker sans que cela n'affecte fortement la réactivité et les propriétés techniques du ciment.
2. Les même quantités ajoutées au moment du gâchage sont la plupart du temps problématiques et génèrent de forts retards d'hydratation.
3. Ces différences de comportement semblent être liées aux quantités en éléments métalliques disponibles en solution. En effet, lors de l'ajout au moment du gâchage, les éléments métalliques sont disponibles immédiatement et en très grandes quantités. Par opposition, les éléments introduits dans la structure même des phases du clinker, sont libérés selon la même cinétique de dissolution de leurs phases hôtes.
4. Les analyses ont mis en évidence que les éléments métalliques immobilisés au cours du procédé de clinkérisation sont principalement piégés au sein du C-S-H. Au contraire, lors du procédé de stabilisation/solidification, ces mêmes éléments métalliques sont souvent présents sous la forme d'hydroxydes. Ces différences suggèrent que le relargage des éléments métalliques sera plus lent s'ils sont apportés par le clinker au lieu de la solution de gâchage. Une étude complète basée sur la mise en place d'essais de lixiviation permettrait de déterminer de manière précise l'impact environnemental de tels ciments.



## **Partie IV**

### **Etude d'un système complexe : le mélange binaire Cu/Zn.**

Jusqu'à présent, l'effet des éléments métalliques sur les propriétés du ciment a été déterminé à partir d'un système simple basé sur des essais de dopage mono-élémentaire. La dernière partie de cette thèse se propose donc d'étudier un système plus complexe à partir d'essais de dopage multi-élémentaire. Le choix a été ainsi fait de travailler sur des mélanges bi-élémentaire constitués de Cu et Zn. Les raisons de ce choix sont de deux ordres :

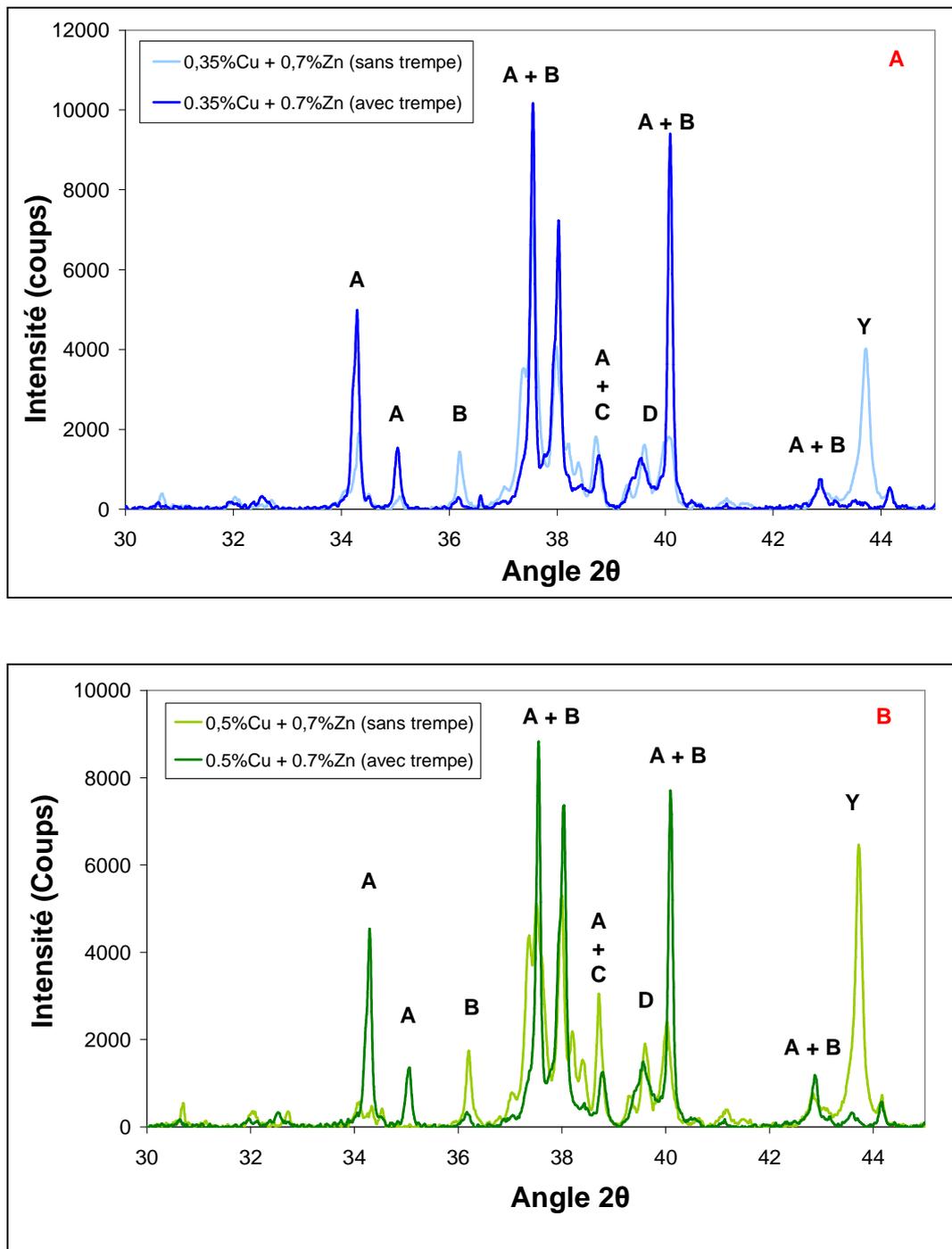
- Tout d'abord, Cu et Zn sont les éléments métalliques pour lesquels l'effet le plus important a été observé lors des essais de dopage mono-élémentaire.
- Ensuite, ces deux éléments sont susceptibles de se retrouver en de grandes proportions dans certains types de déchets. C'est notamment le cas de nombreux déchets issus de l'industrie métallurgique [Achterbosch, 2005].

Dans un premier temps, l'effet de Cu et Zn incorporés simultanément dans le clinker a été déterminé. Ensuite, la réactivité des ciments ainsi dopés a été évaluée et comparée et à celle observée lors des essais de dopage mono-élémentaire.

#### **1. Effets de l'incorporation simultanée de Cu et Zn sur la stabilité des phases du clinker**

Afin d'évaluer l'effet de Cu et Zn sur la stabilité des phases, nous avons travaillé à partir des valeurs limites définies précédemment lors des essais de dopage mono-élémentaire à savoir 0,35 (sans trempe) et 0,5% (avec trempe) dans le cas du Cu et 0,7% pour Zn.

Deux crus ont ainsi été préparés afin d'obtenir des clinkers contenant respectivement 0,35%Cu + 0,7%Zn et 0,5%Cu + 0,7%Zn. Pour chaque composition, deux cuissons différentes ont été réalisées. Ainsi pour la première cuisson, un refroidissement lent a été effectué. Au cours de la seconde cuisson, par contre, le clinker a été refroidi rapidement (trempe). Une fois les clinkers broyés, ils ont été analysés en DRX. Les résultats obtenus pour chaque composition et chaque méthode de cuisson sont récapitulés sur les [figures 1A et 1B](#).



*Figure 1:* Diffractogrammes des clinkers dopés respectivement 0.35% Cu + 0.7% Zn (figure A) et 0.5% Cu + 0.7% Zn (figure B) (A= C<sub>3</sub>S, B= C<sub>2</sub>S, C= C<sub>3</sub>A, D= C<sub>4</sub>AF, Y= CaO).

Les analyses DRX montrent que dans ces conditions, la stabilisation du C<sub>3</sub>S sans trempe n'est pas possible. En effet, celui-ci se transforme en C<sub>2</sub>S et CaO. Par contre, lorsque le clinker est refroidi rapidement, il est possible d'y incorporer simultanément les concentrations limites en Cu et en Zn sans que cela n'affecte la stabilité des phases du clinker. De plus, aucune nouvelle phase enrichie en Cu et/ou en Zn n'a été détectée dans ces conditions. Compte tenu

de ces résultats, tous les clinkers étudiés par la suite ont été synthétisés en effectuant un refroidissement rapide.

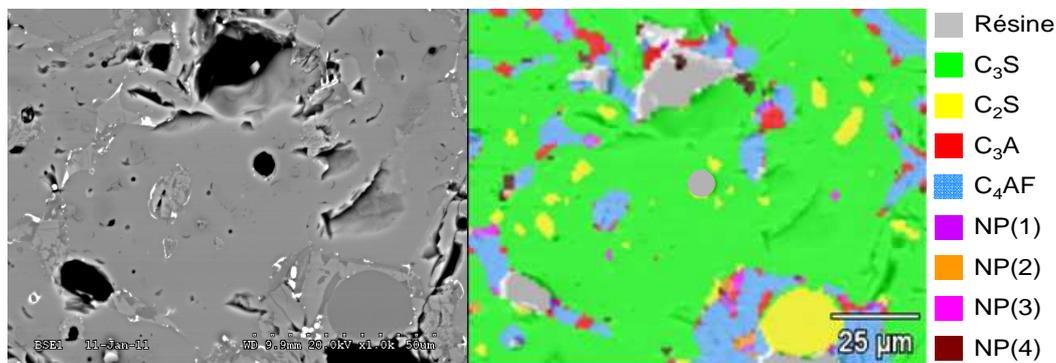
## 2. Localisation de Cu et Zn au sein des phases du clinker

Afin de localiser Cu et Zn au sein des différentes phases du clinker, le clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn a été analysé par MEB à l'aide de la sonde EDS. Les résultats ([tableau 1](#)) indiquent que Cu et Zn sont majoritairement concentrés dans la phase interstitielle et plus particulièrement dans le C<sub>4</sub>AF. De plus, la teneur en Zn mesurée dans cette phase est environ deux fois plus importante que celle du Cu. Le même constat peut être fait pour ce qui est des teneurs en Cu et Zn dans le C<sub>3</sub>S. Les teneurs en Cu et Zn mesurées respectivement dans le C<sub>2</sub>S et le C<sub>3</sub>A sont, pour leur part, relativement proches. Il faut, de plus, noter que le C<sub>2</sub>S est la phase qui accepte le moins d'élément trace dans sa structure. Ces résultats sont, par ailleurs, concordants avec ceux observés précédemment lors des essais de dopage mono-élémentaire ([cf. partie II](#)).

%(massique)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
<b>Cu</b>	0.28	0.19	0.59	1.03
<b>Zn</b>	0.49	0.13	0.57	1.96

*Tableau 1:* Compositions moyennes en Cu et Zn mesurées par EDS des phases anhydres du clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn.

Les analyses MEB ont aussi mis en évidence la présence de nouvelles phases, qui n'avaient pas pu être détectées par DRX ([figure 2](#)) du fait de leur faible quantité. En effet, des zones blanches sous MEB ont été observées à l'interface entre les silicates et la phase interstitielle.



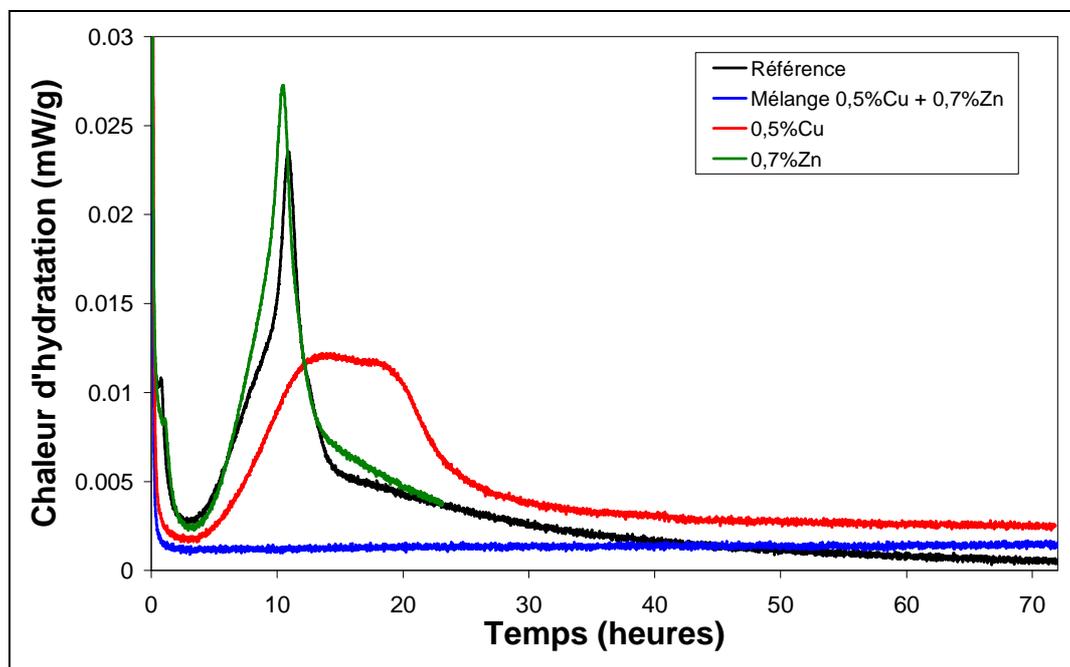
*Figure 2:* Micrographie MEB (gauche) et image élémentaire (droite) d'un clinker dopé simultanément avec 0.5%Cu + 0.7%Zn au cours du processus de clinkérisation.

Cette différence de contraste laisse supposer que ces zones contiennent des éléments lourds. En effet, Cu et Zn ont un numéro atomique élevé, ce qui leur permet de diffracter de manière plus importante les électrons. La taille de ces zones étant extrêmement petite, il n'a pas été possible d'effectuer des pointés à l'aide de la sonde EDS. Cependant, une composition moyenne a pu être estimée à partir des cartographies effectuées. Bien que ces mesures soient moins précises que celles obtenues par EDS, elles renseignent sur les constituants majeurs de ces phases. Ainsi, les résultats ont mis en évidence que ces phases notées NP(1) à NP(4) contiennent d'importantes quantités de Ca et sont enrichies en Zn et Cu. Les teneurs en Zn et Cu mesurées varient selon les phases entre 2 et 15%.

### 3. Etude de la réactivité

#### 3.1 Etude du mélange 0.5%Cu + 0.7%Zn

Afin d'évaluer la réactivité au jeune âge du ciment ainsi obtenu, des analyses par calorimétrie ont été effectuées et comparées à celle du témoin non dopé. Le ciment a été préparé en ajoutant 3.3% SO<sub>3</sub> au clinker broyé.



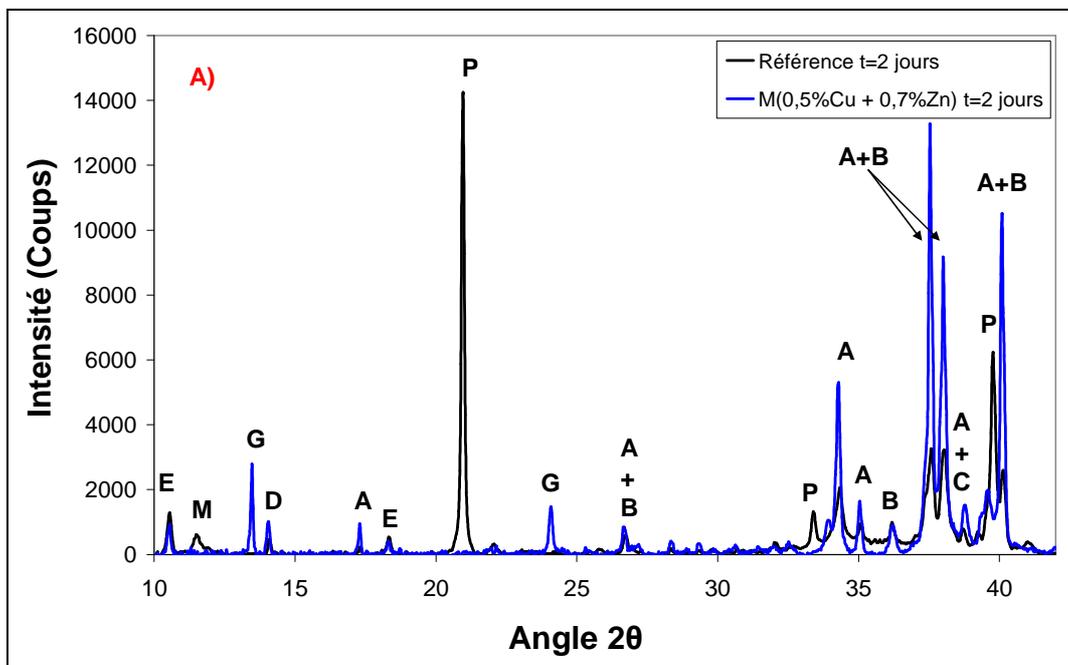
*Figure 3:* Chaleur dégagée pour une pâte de ciment issue d'un clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn par calorimétrie.

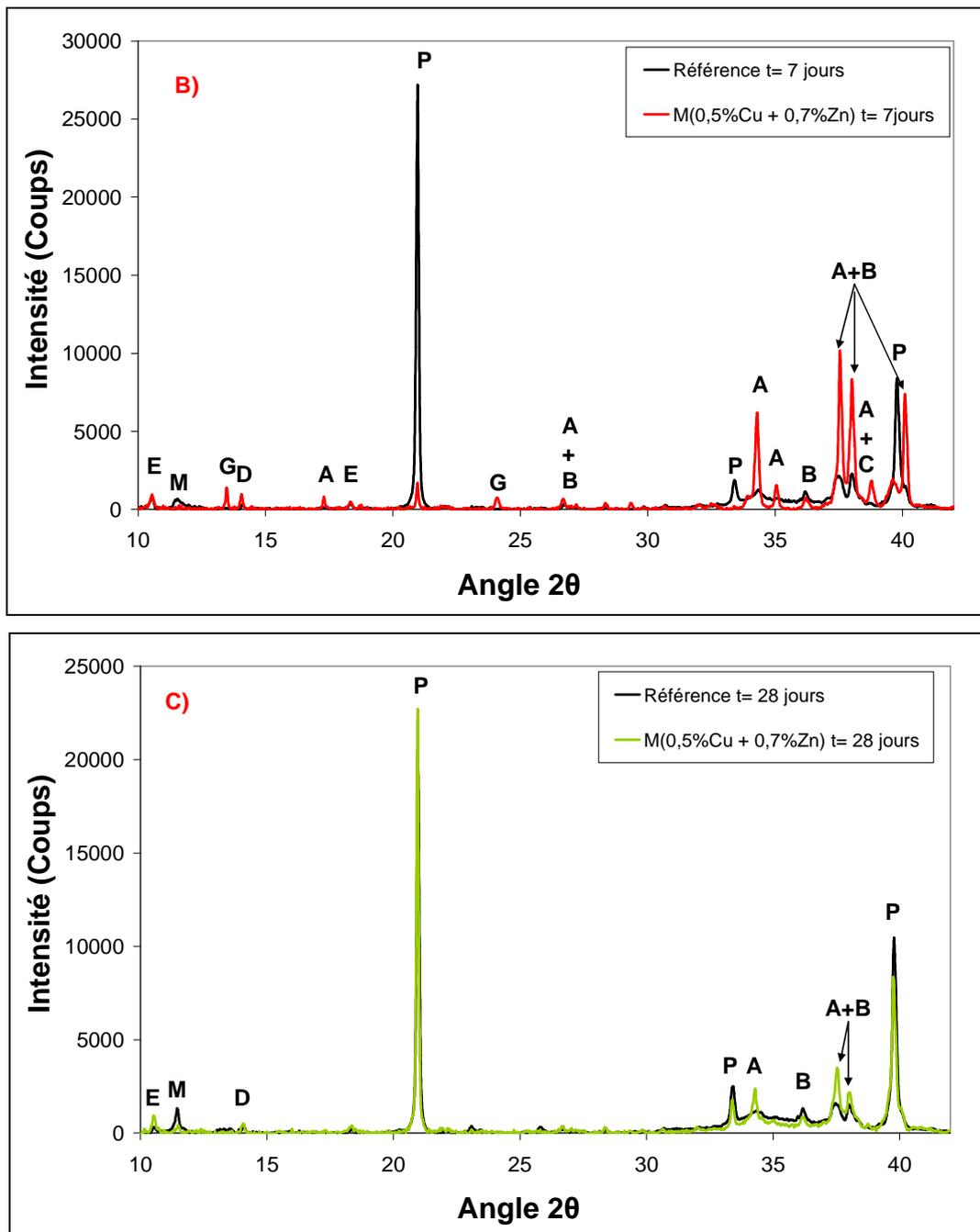
Les résultats (figure 3) montrent que l'ajout simultané de Cu et de Zn à leur valeur limite respective semble annihiler totalement l'hydratation au jeune âge du ciment. En effet, après

trois jours d'analyse aucun pic lié à l'hydratation des silicates n'est observé. Ce comportement est très différent de celui que nous avons observé précédemment lors des essais de dopage mono-élémentaire. Il semble donc que l'ajout simultané de Zn et de Cu dans le clinker modifie la stabilité des phases anhydres du clinker par rapport à celle des essais de dopage mono-élémentaire d'où une différence en terme de réactivité au moment de l'hydratation.

Afin de vérifier ce résultat, une analyse par DRX a été effectuée sur des pâtes de ciment âgées respectivement de 2, 7 et 28 jours (figures 4A, 4B et 4C) et les résultats ont été comparés à ceux obtenus dans le cas du témoin non dopé.

Les analyses DRX révèlent qu'après 2 jours d'hydratation (figure 4A), le seul hydrate formé est l'ettringite. En effet, la portlandite et le C-S-H n'ont pas été identifiés. De plus, la présence de gypse n'ayant pas encore réagi a été observée. Après 7 jours d'hydratation, la présence de portlandite est observée (figure 4B). Cependant sa quantité est bien moindre que celle du témoin à la même échéance. De plus, la présence de gypse n'ayant pas encore réagi est, cette fois encore, observée. Enfin, les dernières analyses effectuées à 28 jours (figure 4C) montrent que l'hydratation de la pâte de ciment se poursuit normalement. Le halo de C-S-H est visible et plus aucun gypse n'est observé. Il faut, cependant, noter que le retard d'hydratation observé par rapport à la référence non dopé subsiste.





*Figure 4:* Diffractogrammes des pâtes de ciment issues d'un clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn après (A) 2, (B) 7 et (C) 28 jours d'hydratation (A=  $C_3S$ , B=  $C_2S$ , C=  $C_3A$ , D=  $C_4AF$ , E=  $C_6\bar{A}S_3H_{32}$ , G=  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , M=  $C_4\bar{A}S_3H_{12}$ , P=  $Ca(OH)_2$ ).

La microstructure des pâtes de ciment à 2 et 7 jours ont été observées au MEB et les résultats obtenus sont présentés sur les figures 5A et 5B. Les analyses MEB confirment les résultats DRX. En effet à 2 jours (figure 5A), aucune portlandite, ni aucun C-S-H ne sont observés et la présence de gypse n'ayant pas encore réagi est détectée. Pour ce qui est de la pâte de ciment âgée 7 jours (figure 5B), la présence de portlandite ainsi qu'une fine couche de C-S-H autour des grains anhydres de  $C_3S$  sont, cette fois, clairement observable.

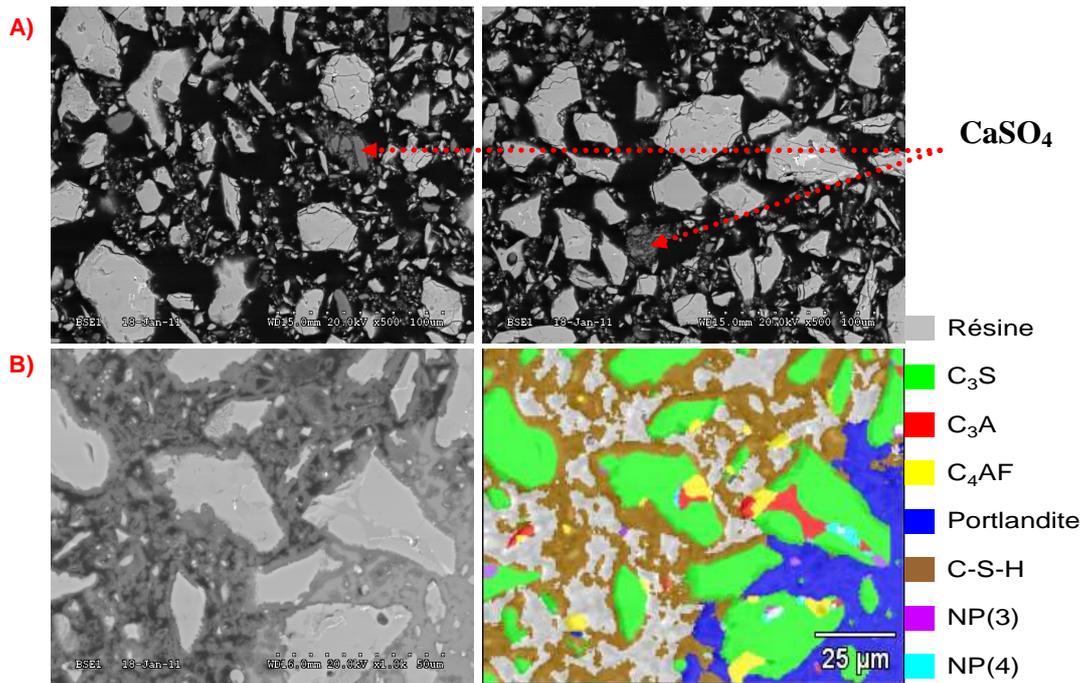


Figure 5: A) Micrographies de la pâte de ciment à 2 jours, B) Micrographie (gauche) et image élémentaire (droite) de la pâte de ciment à 7 jours (dopage 0.5%Cu + 0.7%Zn).

Ce phénomène n'est pas sans rappeler celui que nous avons déjà observé dans le cas d'un ciment contenant 3% de Zn (cf. Partie III B). Il semblerait, toutefois, que ce ne soit pas le même phénomène qui soit à l'origine du retard d'hydratation, car le ciment contient bien du C<sub>3</sub>A. Il semblerait, donc, que ce cas le retard d'hydratation soit plutôt dû à une inhibition des silicates.

La composition des hydrates a été déterminée à l'aide de la sonde EDS et les résultats obtenus sont regroupés dans le [tableau 2](#).

Compound	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn
Ca(OH) <sub>2</sub>	27.94	0.07	0.28	1.20	0.77	-	-	69.58	0.04	0.07	0.04
C-S-H	27.19	0.38	0.55	11.30	2.41	0.53	5.07	55.47	0.88	0.57	0.56

Tableau 2: Compositions des hydrates mesurées par EDS après 7 jours d'hydratation pour une pâte de ciment dopée avec 0.5%Cu + 0.7%Zn.

Les résultats indiquent que la part la plus importante de Cu et de Zn est piégée au sein du C-S-H. De plus, les teneurs en Cu et Zn incorporées dans cette phase sont relativement proches (environ 0.6%).

### 3.2 Evolution de la réactivité avec la concentration en Cu et Zn

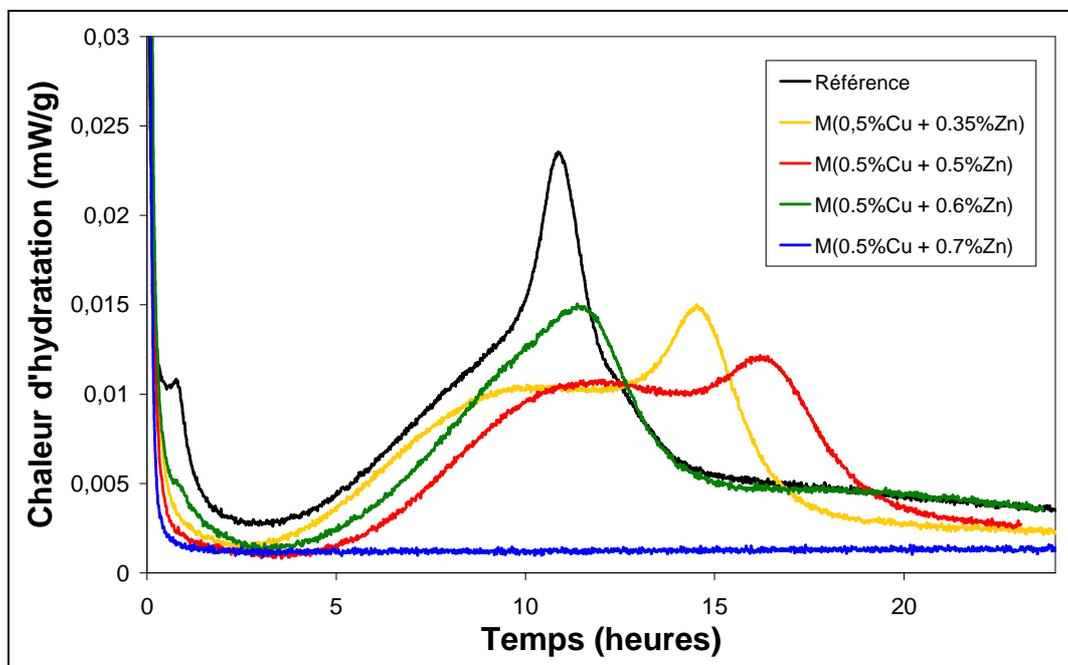
Dans la partie précédente, il a été mis en évidence que l'ajout simultané de Cu et de Zn à leurs valeurs limites modifie fortement la réactivité au jeune âge du ciment. L'évolution de la réactivité au jeune âge pour différents mélanges Cu/Zn a donc été suivie par calorimétrie. Pour cela deux méthodes de travail ont été utilisées :

- La première a consisté à se placer à la valeur limite du Cu (0.5%) et à ajouter des quantités croissantes de Zn jusqu'à atteindre sa valeur limite (0.7%).
- Les autres tests ont, quant à eux, été effectués en se plaçant, cette fois, à la valeur limite du Zn et en ajoutant des quantités croissantes de Cu jusqu'à atteindre 0.5%.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence si l'un des deux éléments trace a un effet prépondérant sur la réactivité au jeune âge du ciment.

#### 3.2.1 Evolution de la réactivité avec la teneur en Zn

Différents clinkers dopés simultanément en Cu et en Zn ont été synthétisés. Leur concentration en Cu a été maintenue égale à 0.5%. Pour ce qui est de la teneur en Zn, différentes concentrations ont été testées : 0.35, 0.5, 0.6 et 0.7%. Les clinkers ont été ensuite broyés et gypsés (3.3% SO<sub>3</sub>) afin d'obtenir du ciment. Les résultats des essais calorimétriques ont été récapitulés sur la [figure 6](#).

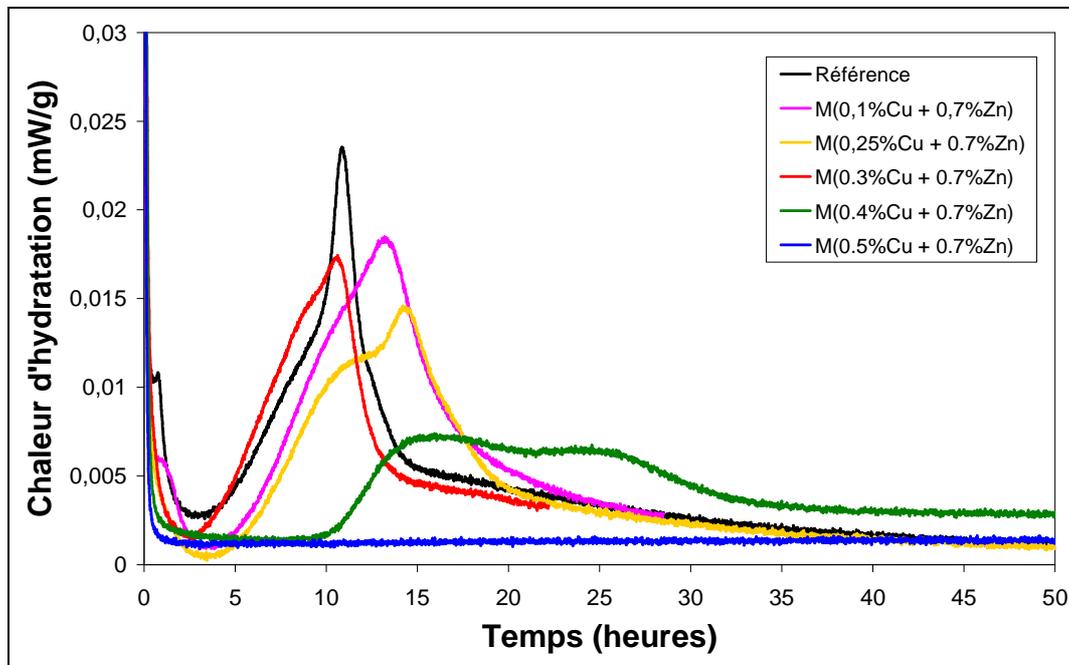


*Figure 6:* Chaleur dégagée pour différentes pâtes de ciment dopées simultanément avec Cu et Zn par calorimétrie (effet de la teneur en Zn).

Les résultats indiquent qu'outre le mélange contenant 0.5%Cu + 0.7%Zn, l'ensemble des autres mélanges sont réactifs. En effet, leur pic majeur lié à l'hydratation du  $C_3S$  apparaît en même temps que celui de la référence non dopée. La seule différence entre ces mélanges concerne l'hydratation du  $C_3A$  qui est plus ou moins retardée. Cependant, une corrélation entre la teneur en Zn et ce retard d'hydratation n'est pas évidente. En effet, le mélange contenant 0.5%Cu + 0.6%Zn n'est pas le ciment pour lequel l'hydratation du  $C_3A$  est la plus fortement retardée.

### 3.2.2 Evolution de la réactivité avec la teneur en Cu

Cette fois, la concentration en Zn reste constante dans l'ensemble des clinkers (0.7%). Pour ce qui est de la teneur en Cu, différentes concentrations ont été testées: 0.1, 0.25, 0.3, 0.4 et 0.5%. Les résultats des essais calorimétriques ont été récapitulés sur la [figure 7](#).



*Figure 7:* Chaleur dégagée pour différentes pâtes de ciment dopées simultanément avec Cu et Zn par calorimétrie (effet de la teneur en Cu).

Les résultats indiquent qu'outre les mélanges dopés respectivement avec 0.4%Cu + 0.7%Zn et 0.5%Cu + 0.7%Zn, l'ensemble des autres mélanges se comporte de la même manière que la référence non dopée. En effet, le pic dû à l'hydratation du  $C_3S$  apparaît en même que celui de la référence non dopée. La seule différence entre ces mélanges et la référence non dopée concerne l'hydratation du  $C_3A$  qui est plus ou moins retardée.

Pour le mélange contenant 0.4%Cu + 0.7%Zn, ce dernier est réactif mais un retard d'hydratation du C<sub>3</sub>S est observé. En effet, le pic majeur d'hydratation apparaît après 10 heures d'hydratation au lieu de 4 pour la référence. De plus, la réaction exothermique est moins importante et se fait plus lentement. Cela suggère que l'hydratation du C<sub>3</sub>S est, dans ce cas, plus lente.

Aux vues de ces résultats il semble que le système binaire étudié soit affecté de manière différente par le Zn et le Cu. Ainsi l'ajout d'une quantité trop importante de Zn dans un système saturé en Cu vient à bloquer brutalement la réactivité du ciment. Par contre, lorsque le système est saturé en Zn, l'ajout de Cu semble diminuer de manière plus progressive la réactivité du ciment jusqu'à la bloquer totalement. En effet, hormis le mélange dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn qui n'était pas réactif, un seul des mélanges testés, à savoir 0.4%Cu + 0.7%Zn, a généré un retard d'hydratation.

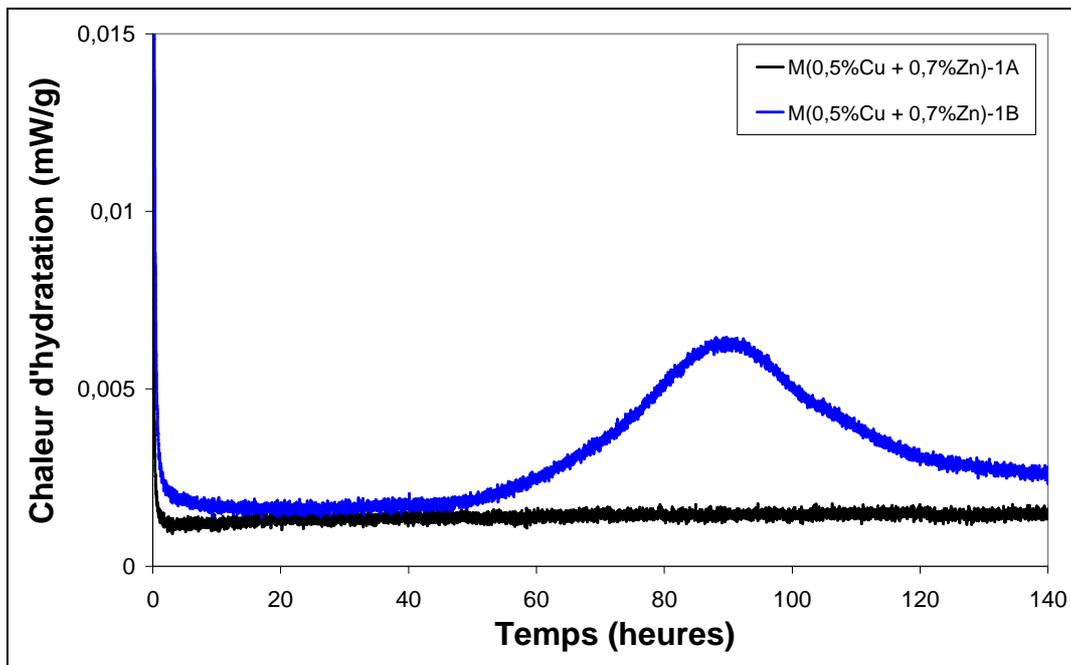
### 3.3 Limites du système

Au cours de cette étude, nous avons été amenés à effectuer à plusieurs reprises de nouvelles cuissons car nous ne disposions pas de quantités suffisantes de ciment pour effectuer l'ensemble de nos tests.

Cela a aussi été le cas lors des essais menés sur le mélange 0.5%Cu + 0.7%Zn. Comme à chaque fois qu'une nouvelle cuisson a été effectuée, la réactivité du nouveau ciment produit a été vérifiée par calorimétrie. Les résultats des essais calorimétriques sont présentés sur la [figure 8](#).

Contrairement à d'habitude, des différences de réactivité au jeune âge ont été observées entre la cuisson initiale (1A) et la seconde cuisson (1B). En effet, le ciment issu de la seconde cuisson réagit, cette fois, dans les 50 premières heures alors que celui issu de la première cuisson n'avait toujours pas réagi après 3 jours d'analyses.

Ce phénomène n'avait jamais été observé au cours des essais de dopage mono-élémentaire et laisse suggérer que les limites du système ont été atteintes.



*Figure 8:* Chaleur dégagée pour une pâte de ciment dopée simultanément avec 0.5%Cu + 0.7%Zn par calorimétrie (essai mené sur deux cuissons différentes).

## 4. Conclusions

L'objectif de ce travail consistait à étudier l'effet de l'incorporation simultanée de 2 éléments métalliques que sont le Cu et Zn d'une part sur la stabilité du clinker et d'autre part sur la réactivité du ciment.

Dans un premier temps, il a été mis en évidence qu'il était possible d'incorporer simultanément dans le clinker les concentrations limites en Cu (0.5%) et en Zn (0.7%), définies précédemment lors des essais de dopage mono-élémentaire, sans que cela n'affecte la stabilité des phases du clinker. Cependant, cette incorporation ne peut se faire que si le refroidissement du clinker est rapide (trempe). Les analyses MEB effectuées sur les phases du clinker ont, quant à elles, mis en évidence que Cu et Zn étaient principalement incorporés au sein de la phase interstitielle et plus particulièrement au sein du  $C_4AF$ . Par contre, une quantité très faible en Cu et en Zn est présente au sein du  $C_2S$ . De plus, la présence de nouvelles phases fortement enrichies en Cu et/ou Zn à l'interface entre les silicates et la phase interstitielle a été mise en évidence dans le clinker dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn.

L'étude de la réactivité au jeune âge pour du ciment dopé avec 0.5%Cu + 0.7%Zn a mis en évidence que l'ajout simultané de Cu et de Zn à leurs valeurs limites induisait un fort retard

d'hydratation. En effet, la formation de portlandite n'est observée après 7 jours d'hydratation. Ce résultat est donc très différent de ceux obtenus lors des essais de dopage mono-élémentaires.

L'analyse de la microstructure des pâtes de ciment montre que Cu et Zn sont majoritairement piégés au sein du C-S-H. Cette information est importante du point de vue de l'impact environnemental de la pâte de ciment car elle suggère que ces éléments seront difficilement lixiviables.

L'évolution de la réactivité au jeune âge pour différents mélanges Cu/Zn a été suivie par calorimétrie. Il a été ainsi mis en évidence que Cu et Zn n'influençaient pas de la même manière la réactivité du ciment. L'arrêt brutal de réactivité observé lorsque l'on ajoute progressivement Zn semble suggérer que le système est plus affecté par cet élément que par Cu. En effet, pour ce dernier, on observe une diminution plus progressive de la réactivité.

Enfin, cette étude a aussi mis en évidence combien le système binaire 0.5%Cu + 0.7%Zn est sensible. En effet des différences de réactivité au jeune âge ont été observées entre plusieurs synthèses ayant la même composition. Il semble que nous ayons atteints les limites de ce système. Cependant, des études complémentaires seraient nécessaires pour comprendre les raisons de cette sensibilité.

---

# Conclusions générales

---

L'objectif de cette thèse était de montrer que la valorisation de déchets fortement contaminés en éléments métalliques dans le four cimentier peut être une alternative viable au procédé de traitement par stabilisation/solidification. Dans le cadre de cette étude, trois principaux axes de travail ont été abordés :

- les valeurs limites d'incorporation des éléments métalliques dans le clinker,
- la réactivité du ciment Portland selon que les éléments métalliques soient incorporés au moment du gâchage (procédé de stabilisation/solidification) ou dans le clinker,
- les effets de l'incorporation simultanée de plusieurs éléments métalliques sur les propriétés du ciment (simulation d'un cas de pollution multiple).

Pour cette étude, nous avons choisi de synthétiser au laboratoire les différents clinkers dont nous avons besoin. Pour cela, il a fallu optimiser les méthodes de préparation du cru, de cuisson, de broyage et de gypsage. Afin que cette étude soit la plus représentative possible, nous avons choisi de produire un clinker se situant dans la moyenne des clinkers industriels. Sa composition minéralogique a été fixée à 65%  $C_3S$ , 18%  $C_2S$ , 8%  $C_3A$  et 8%  $C_4AF$ . Cette méthode de synthèse a été, par la suite, appliquée à la synthèse des clinkers dopés. L'étude de la littérature a permis de sélectionner quatre éléments métalliques principaux que sont Cu, Ni, Sn et Zn. Ces éléments ont été choisis car ils sont présents à de fortes teneurs dans un grand nombre de déchets. De plus, leur teneur dans les ciments industriels est relativement faible ce qui nous laisse une marge d'utilisation. Enfin, ces éléments génèrent souvent des problèmes lors des traitements par stabilisation/solidification.

## ***Les valeurs limites d'incorporation des éléments métalliques dans le clinker***

Le concept de valeur limite a été défini comme la quantité maximale en élément trace qui pouvait être incorporée dans le clinker jusqu'à atteindre la limite de solution solide de cet élément dans les 4 phases majoritaires du clinker sans que cela ne conduise à une modification de la réactivité du ciment. Les essais réalisés ont mis en évidence que les valeurs limites d'incorporation de Cu, Ni, Zn et Sn sont respectivement de 0.35, 0.5, 0.7 et 1%. Ces valeurs limites sont, par conséquent, bien supérieures aux teneurs rencontrées actuellement dans les ciments Portland industriels ce qui donne un bon potentiel de valorisation des déchets fortement contaminés en éléments métalliques.

La détermination de ces valeurs limites a été effectuée en observant les effets des éléments métalliques sur le clinker. Les essais ont montré que, pour des teneurs supérieures à leur valeur limite, ces éléments se comportent de deux manières bien distinctes. Ainsi, Ni et Sn modifient peu les assemblages de phases et leurs valeurs limites sont liées à la formation de nouveaux composés qui ont été respectivement identifiés comme étant  $\text{MgNiO}_2$  et  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Pour ce qui est de Cu et Zn, ils induisent d'importantes modifications dans l'assemblage des phases du clinker. Ainsi, Cu affecte la formation du  $\text{C}_3\text{S}$  alors que Zn affecte la formation du  $\text{C}_3\text{A}$ . Par conséquent, leurs valeurs limites sont respectivement associées à une diminution de la teneur en  $\text{C}_3\text{S}$  et en  $\text{C}_3\text{A}$  du clinker.

L'étude de la réactivité menée sur les ciments issus des clinkers dopés à la valeur limite a montré que ces ciments étaient au moins aussi réactifs que la référence non dopée et valide ainsi le concept de valeur limite que nous avons défini.

L'intérêt de telles valeurs limites est incontestable notamment du point de vue industriel car elles peuvent être utilisées afin de calculer la quantité maximale en déchets contaminés qui peut être valorisée soit en tant que matières premières et/ou combustibles de substitution dans le four de cimenterie. Cependant, les valeurs limites, que nous avons déterminées, l'ont été à partir d'un clinker standard de ciment Portland. Une étape supplémentaire de généralisation a donc été réalisée. Pour cela, différentes compositions de ciment Portland ont été synthétisées et les effets des éléments métalliques à la valeur limite ont été déterminés.

Compte tenu des premiers résultats, il nous a semblé judicieux de tester l'effet de deux paramètres que sont d'une part la teneur en  $\text{C}_3\text{S}$  et d'autre part celle en phase interstitielle. Il découle de cette étude que les valeurs limites sont relativement peu affectées par la composition du clinker. Ainsi, la valeur limite de Cu n'est affectée ni par la diminution de la teneur en  $\text{C}_3\text{S}$  ni par celle de la phase interstitielle. Les valeurs limites de Sn et Zn sont, quant à elles, un peu plus sensibles à la composition du clinker. Sn est affecté par la teneur en phase interstitielle alors que Zn est plutôt affecté par la teneur en  $\text{C}_3\text{S}$ . Les différences de comportement observées entre les éléments métalliques semblent s'expliquer par leur répartition au sein des phases du clinker.

De manière générale, un ciment Portland avec une faible teneur en  $\text{C}_3\text{S}$  sera plus sensible à la présence de Zn. De même, un ciment Portland sera d'autant plus sensible à Sn que sa teneur en phase interstitielle est faible.

### *Comparaison des deux méthodes d'immobilisation*

Afin de s'assurer que la valorisation lors du processus de clinkérisation est viable par rapport au traitement par stabilisation/solidification, une étude comparative des effets des éléments métalliques lors de l'hydratation a été réalisée. Pour cela, les mêmes quantités en éléments métalliques ont été incorporées dans le ciment Portland lors du gâchage et de la clinkérisation. Les concentrations testées étaient respectivement égales voire même quelque fois supérieures aux valeurs limites. La réactivité ainsi que les résistances mécaniques des ciments ainsi dopés ont été mesurées et comparées.

Les résultats montrent qu'il est possible d'incorporer de grandes quantités en éléments métalliques dans le clinker sans que cela n'affecte la réactivité du ciment qui en est issu. Le même constat a pu être fait pour des teneurs supérieures à la valeur limite. Par contre, les mêmes quantités ajoutées lors du gâchage induisent souvent de forts retards d'hydratation notamment au jeune âge d'où des conséquences au niveau des résistances mécaniques. Un des exemples les plus remarquables parmi ceux obtenus concerne le Zn. En effet, alors que forts retards d'hydratation ont été observés lors du dopage avec 1% de Zn lors du gâchage, il est possible d'incorporer jusqu'à 3% de Zn dans le clinker sans que cela n'affecte de manière significative la réactivité du ciment.

Ces différences de comportement semblent être liées à la disponibilité de l'élément métallique. En effet, lors de son ajout au moment du gâchage, l'élément est disponible immédiatement et en très grandes quantités alors que les éléments piégés au sein du clinker sont libérés selon la même cinétique de dissolution que leur phase hôte. Cela nous a donc conduit à étudier la réactivité des phases formées en présence des éléments métalliques telles que  $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$  ou  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ . Les premiers résultats obtenus indiquent que bien qu'elles soient réactives, la présence de ces phases au sein du clinker affecte peu la réactivité du ciment.

Du point de vue environnemental, il semble que l'immobilisation au sein du clinker assure un meilleur impact environnemental de la matrice cimentaire vis-à-vis de la résistance à la lixiviation. Les éléments métalliques sont préférentiellement piégés au sein du C-S-H, alors que bien souvent ils sont présents sous la forme d'hydroxydes quand ils sont immobilisés via le procédé de stabilisation/solidification.

#### ***Etude d'un système complexe : le mélange binaire.***

Dans la perspective de pouvoir un jour valoriser dans le four des déchets contaminés par plusieurs éléments métalliques, des tests de dopage bi-élémentaire à partir de Cu et de Zn ont

été réalisés. Dans un premier temps, les quantités ajoutées en chacun des éléments étaient égales aux valeurs limites déterminées lors des essais de dopage mono-élémentaire.

Les résultats ont mis en évidence qu'il était possible d'incorporer ces deux éléments à ces teneurs dans le clinker sans que cela n'affecte l'assemblage des phases du clinker à la seule et unique condition qu'un refroidissement rapide soit effectué en fin de cuisson.

Pour ce qui est de la réactivité au jeune âge, différents mélanges Cu/Zn ont été étudiés par calorimétrie. Les résultats ont mis en évidence que Cu et Zn n'influençaient pas de la même manière la réactivité du ciment. Alors qu'un arrêt brutal de réactivité a été observé lorsque la quantité de Zn incorporée au sein du clinker a atteint 0.7%, une diminution plus progressive de la réactivité a été observée jusqu'à son arrêt complet au moment où la valeur limite du Cu (0.5%) a été atteinte.

Etudier la réactivité du mélange 0.5% Cu + 0.7%Zn s'est avérée plus problématique, car les résultats obtenus étaient peu reproductibles. Ces difficultés semblent être liées au fait que ce système est particulièrement sensible.

Du point de vue de la microstructure, Cu et Zn sont essentiellement piégés au sein du C-S-H. Comme précédemment, ce résultat suggère une durabilité importante de la matrice cimentaire.

Ce travail a permis en grande partie de répondre aux diverses questions que nous nous posions au début de cette thèse. Dans un premier temps, les effets des éléments métalliques incorporés dans le clinker ont été précisés. Les quantités maximales en ces éléments pouvant être incorporées dans le clinker sans que cela n'affecte la qualité du ciment ont été déterminées. De plus, une généralisation portant sur les effets des éléments métalliques avec la composition du clinker a été effectuée. Les résultats obtenus pourraient donc servir à l'élaboration d'une sorte de guide permettant à chacun de savoir comment se comporter selon la nature du déchet à disposition et du ciment qu'il envisage de produire. Il semble que la valorisation dans le four cimentier de déchets fortement contaminés par des éléments métalliques représente clairement une alternative viable au traitement par stabilisation/solidification. L'exemple le plus probant de cette étude est sans nul doute celui du Zn. Enfin, l'étude menée sur un système binaire s'est révélée plus complexe. Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu s'avère nécessaire avant de pouvoir envisager la valorisation de déchets contaminés par plusieurs espèces métalliques majoritaires.

---

# Perspectives

---

A l'issu de ce travail, plusieurs points restent à investiguer afin de compléter les résultats obtenus au cours de cette thèse :

- Tout d'abord, en vue de compléter les résultats obtenus sur l'effet des éléments métalliques sur le clinker, il serait intéressant d'étudier les phénomènes mis en jeu mais, cette fois, d'un point de vue cristallographique. En effet, comme cela a été montré au cours du chapitre bibliographique, l'intégration des éléments métalliques dans le réseau cristallin peut se faire selon différents mécanismes comme la substitution ou l'addition.

- De plus, il serait intéressant de pouvoir quantifier de manière plus précise la teneur en chacune des phases. En outre, la quantification des éléments métalliques au sein des différentes phases du clinker serait un point à améliorer lui aussi. En effet des difficultés de bouclage lors des analyses EDS ont été observées d'où des divergences entre les quantités mesurées et celles réellement incorporées dans le clinker.

- Cette étude laisse envisager la possibilité d'établir plusieurs valeurs limites selon l'échelle de travail où l'on se situe. Ainsi, il pourrait être intéressant de définir des valeurs limites selon que l'on souhaite considérer les propriétés d'usage ou encore les propriétés toxicologiques.

- De même, il serait intéressant de tester l'effet de telles teneurs en éléments métalliques pour des températures de clinkérisation plus faibles. En effet, certains éléments tels que Cu ou Zn sont connus pour améliorer la cuisson du clinker. Une diminution significative de la température de clinkérisation permettrait de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> d'où un intérêt supplémentaire pour les cimentiers.

- Du point de vue de la réactivité, l'étude des phénomènes mis en jeu lors de l'hydratation des ciments dopés au cours de la clinkérisation serait intéressante à approfondir. Ainsi, l'étude de la réactivité des phases formées en présence d'éléments métalliques (MgNiO<sub>2</sub>, Ca<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ou Ca<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) serait à poursuivre. Des informations complémentaires concernant la solubilité de ces phases seraient très utiles.

- De même, la validation des résultats de résistances mécaniques à la compression obtenus suite aux essais menés sur les pâtes pures de ciment par des essais normalisés sur des mortiers, par exemple, devrait être envisagée. La mise en œuvre de tels essais nécessiterait alors de produire des quantités plus importantes de ciment.

- Pour ce qui est de la microstructure, les résultats obtenus suggèrent que la valorisation de déchets dans le four permettrait de réduire leur impact environnemental. En effet lors de l'hydratation, les éléments métalliques semblent être préférentiellement piégés au sein du C-S-H. Toutefois, ce résultat doit être confirmé expérimentalement par une étude approfondie de la durabilité et de l'impact environnemental via notamment des essais de lixiviation.

Au-delà des perspectives directement liée à cette thèse, la valorisation locale de déchets fortement contaminés par un élément métallique dans les fours de cimenteries en tant que matières premières et/ou de combustibles de substitution pourrait être une alternative viable au traitement usuel par stabilisation/solidification. Des études en cours au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai sur la valorisation de mâchefers et de sédiments, fortement contaminés par un ou deux éléments métalliques majoritaires, en tant que matières premières de substitution donnent des résultats prometteurs. Une validation à l'échelle pilote est d'ailleurs envisagée afin de confirmer ces résultats. Pour ce qui est de la valorisation de déchets plus complexes, il paraît nécessaire de poursuivre les études au laboratoire afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

---

# Bibliographie

---

- Achternbosch M. Braütigam K.R., Hartlieb N., Kupsch C., Richers U., Stermermann P. *Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete*, Waste Management and Research, Vol. 25, 2005, p. 328-337.
- ADEME, *Les déchets en chiffres en France*, Données et Références, Vol. 6625, 2009, 24p.
- Ahmed S.J., Dent Glasser L.S., Taylor H.F.W. *Crystal structure and reactions of  $C_4AH_{12}$  and derived basic salts*, 5<sup>th</sup> International Symposium on the chemistry of cement Proceedings, Vol. 2, 1968, p. 118.
- Ahmed S.J., Taylor H.F.W. *Crystal structure of the lamellar calcium aluminate hydrates*, Nature, Vol. 215, 1967, p. 622-623.
- Akatsu K. Monna I. *Effect of Mn on the Portland cement clinker and cement*, Review of the 20<sup>th</sup> General Meeting of the Cement Association of Japan, Tokyo, Japan, 1966, p. 41-45.
- Akhter H., Butler L.G., Branz S., Cartledge F.I.C, Tittlebaum M.E *Immobilisation of As, Cd, Cr and Pb containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents*, Journal of hazardous Materials, Vol. 24, 1990, p. 145-155.
- Andersen M.D., Jakobsen H.J., Skibsted J. *Incorporation of alumina in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cement: a high field  $^{27}Al$  and  $^{29}Si$  MAS NMR investigation*, Inorganic Chemistry, Vol. 42, 2003, p. 2280-2287.
- Arliguie G., Grandet J. *Etude par calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc*, Cement and Concrete Research, Vol. 15, 1985, p.825-832.
- Auers S., Kuzel H.J., Pöllmann H., Sorrentino F. *Investigation of MSW fly ash treatment by reactive calcium aluminates and phases formed*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, p. 1347-1359.
- Barbanyagre V.D. *Monomineral binders in  $CaO-Al_2O_3-ZnO$  system*, 10<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Göteborg, Sweden, 1997, 8 p.
- Barnes P., Ghose A., Mackay A.L. *Cement tubules: another look*, Cement and Concrete Research, Vol. 10, 1980, p. 639-645.
- Benard A. *Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation*. Thèse de Doctorat de l'Université de droit, d'économie et de des sciences de Marseille, 2003, 296 p.
- Bensted J., Prakash Varma S. *Studies of ettringite and its derivative*, World Cement Technology, Vol. 2, 1971, p. 73-76.

- Bensted J., Prakash Varma S. *Studies of ettringite and its derivative, Part 3: investigations on strontium and barium substitutions in ettringite*, World Cement Technology, Vol. 3, 1972, p. 185-187.
- Berner U.R. *Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment*, Waste Management, Vol. 12, 1992, 201-219.
- Bhatty J.I., West P.B. *Interaction of heavy metals in Portland cement stabilised waste systems: effect on paste hydration*, Emerging technologies Symposium on cement and concrete in the global environment, Chicago, USA, 1993, 13p.
- Bhatty J.I. *Effect of minor elements on clinker and cement performance. A laboratory analysis*, Research and Development Bulletin, Portland Cement Association, Shokie, USA, 2006, 99 p.
- Blaine R.L., Bean L., Hubbard E.K. *Occurrence of minor and trace elements in Portland cement*, Building Science, Vol. 2, 1965, p. 33.-36.
- Bogue R.H. *La chimie du ciment*, Eyrolles, Paris, 1952, 586p.
- Boikova A.I. *Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the composition, structure and properties of the clinker phases*, 8<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, p. 19-33.
- Boivin G. *Retrait au jeune âge du béton: Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène*, Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- Bolio-Arcéo H., Glasser F.P. *Zinc oxide in cement clinkering : Part 2 : Hydration, strength gain and hydrate mineralogy*, Advances in Cement Research, Vol. 12, 2000, p. 173-179.
- Boulot K. *Les éléments mineurs dans le procédé cimentier*, Thèse de doctorat de l'université de Nancy, 1993, 187 p.
- Bricka R.M., Cullinane M.J. *Solidification/stabilisation as a best demonstrated available technology for resource conservation and recovery act wastes*, in Remedial action, treatment, and disposal of hazardous waste, 15<sup>th</sup> Annual Research Symposium Proceedings, Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA, 1990, p. 437-447.
- Bucchi R. *Influence de la nature et de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus*, Actes du 7ème Congrès International de la chimie des ciments, Septima, Paris, 1980, p. 3-44.
- Buhlert R., Kuzel H.J. *Über den Einbau von  $Cr^{3+}$  und  $Fe^{3+}$  in ettringit*, Zement-Kalk-Gips, Vol. 24, 1971, p. 83-85.

- Butt Y.M., Timashev V.V. *The mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure*, 6<sup>th</sup> International Symposium on the chemistry of cement Proceedings, Moscow, URSS, 1974.
- Campbell, D.H. *Microscopical examination and interpretation of cement and clinker*, Portland Cement Association R&D Serial, N° 1754, 1999.
- Chase M.W. Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4<sup>th</sup> Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9, 1998, p. 1-1951.
- Chatterjee A.K. *High belite cements present status and future technological options: Part I.*, Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996, p. 1213-1225.
- Dmitriev A.M. *Chimie physique du processus d'hydratation – Influence des éléments mineurs et des matières d'addition*, 8<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, p. 73-81.
- Duffus J.H, *Heavy metals \_ A meaningless term?*, Pure Applied Chemistry, Vol. 74, 2002, p. 793-807.
- Faucon P., Charpentier T., Bertrandie D., Nonat A., Virlet J., Petit J.C. *Characterisation of calcium aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR*, Inorganic Chemistry, Vol. 37, 1998, p. 3726-3733.
- Fiernes P., Thauvoye M., Verhaegen J.P. *Influenza del ferro (III) e del titanio (IV) sulla struttura e la reattività del silicato tricalcico*, Il Cemento, Vol. 4, 1972, p. 211-222.
- Fiernes P., Verhaegen J.P. *Propriétés nucléophiles de surface du silicate tricalcique*, Cement and Concrete Research, Vol. 6, 1976, p. 103-112.
- Fukuda K., Iwata T., Yoshida H. *Melt differentiation induced by crystallisation of cement clinker minerals in a CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudoquaternary systems*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, 2008, p. 4093-4100.
- Gartner E.M. *The effects of minor and trace elements on the manufacture and the use of Portland cement*, International report of Portland Cement Association, Shokie, USA, 1980.
- Gies A., Knöfel D. *Influence of alkalis on the composition of belite rich cement and the technological properties of the resulting cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1986, p. 411-422.
- Gineys N., Aouad G., Damidot D. *Managing trace elements in Portland cement \_ Part I: interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts*, Cement and Concrete Composites, Vol. 32, 2010, p. 563-570.

- Gineys N., Aouad G., Damidot D. *Managing trace elements in Portland cement \_ Part 2: Comparison of two methods to incorporate Zn in a cement*, Cement and Concrete Composites, Vol. 33, 2011, p. 629-636.
- Gineys N., Aouad G., Sorrentino F., Damidot D. *Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Threshold limits for Cu, Ni, Sn or Zn*, Cement and Concrete Research, Vol. 41, 2011, p. 1177-1184.
- Glasser F.P. *Chemistry of cement solidified waste forms*, in Chemistry and Microstructure of solidified waste forms, Roger D., Spence, 1993.
- Golovastikov N.I., Matveeva R.G., Belov N.V. *Crystal structure of the tricalcium silicate  $3CaO.SiO_2 = C_3S$* , Soviet Physics Crystallography, Vol. 20, 1975, p. 441.
- Gosh S.N. *Advances in Cement Technology*, Pergamon Press, (ED) GB, 1983, 804p.
- Gougar M.L.D., Scheetz B.E., Roy D.M. *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilisation, A review*, Waste management, Vol. 16, 1996, p. 295-303.
- Guinier A., Regourd M. *Structure of Portland cement minerals*, 5<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Tokyo, Japan, 1969, p. 1-41.
- Gutt W.G., Nurse R.W. *The phase composition of Portland cement clinker*, 6<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Moscow, URSS, Vol. 1, 1974, p. 3-33.
- Herfort D, Moir G.K., Johansen V., Sorrentino F., Bolio Arceo H. *The chemistry of Portland cement clinker*, Advances in Cement Research, Vol. 22, 2010, p. 187-194.
- Hill J., Sharp J.H *The hydration products of Portland cement in the presence of tin(II) chloride*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, p.121-124.
- Hill J., Sharp J.H. *Heat evolution in composite cements with additions of Sn(II) and Sn(IV) chlorides*, Advances in Cement Research, Vol. 15, 2003, p. 57-66.
- Hills L. *The effect of clinker microstructure on grindability : Literature review database*, Portland Cement Association, Shokie, USA, 1995.
- Hornain H. *Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker et du ciment*, Revue des Matériaux de Construction, Vol. 671/672, 1971, p. 203-218.
- Humblodt K.D.H, Wedag A.G. *L'évolution technologique du four rotatif avec préchauffeur à cyclones vers le four court*, Pyrorapid, 1986.
- Ishikawa M., Komukai Y. *Effect of burning conditions and minor components on the colour of Portland cement clinker*, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1993, p. 933-938.
- Jawed I., Skalny J. *Alkalis in cement: a review: II Effect of alkalis on hydration and performance of Portland cement*, Cement and Concrete Research, Vol.8, 1978, p. 37-52.

- Jeffery J.W. *The crystal structure of tricalcium silicate*, Acta Crystallographica, Vol. 5, 1952, p. 25-35
- Johansen V. *Absorption spectra of  $CrO_4^{4-}$  in  $Ca_3SiO_5$  and  $Ca_3Al_2O_6$* , Cement and Concrete Research, Vol. 8, 1978, p. 245-250.
- Jones L.W., Bricka R.M., Cullinane M.J. *Effects of selected wastes constituents on solidified/stabilised waste leachability*, in Stabilisation and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, ed. T.M. Gillian and C.C. Wiles, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 2, 1992, p. 193-203.
- Knöfel D. *Modifying some properties of Portland cement clinker and Portland cement by means of  $TiO_2$* , Zement-Kalk-Gips, Vol. 4, 1977, p. 191-196.
- Kolovos K., Tsvivilis S., Kakali G. *SEM examination of clinkers containing foreign elements*, Cement and Concrete Composites, Vol. 27, 2005, p. 163-170.
- Komarneni S., Roy R., Roy D., Fyfe C., Kennedy G., Bothner-By A., Dadok J., Chesnick A.  *$^{27}Al$  and  $^{29}Si$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites*, Journal of Materials Science, Vol. 20, 1985, p. 4209-4214.
- Kondo R. *Effects of special components on the mineral compositions of Portland cement clinker*, Semento Gijutsu Nenpo, Vol. 17, 1963, p. 42-49.
- Kondo R., Yoshida K. *Miscibilities of special elements in tricalcium silicate and alite and the hydration properties of  $C_3S$  solid solutions*, 5<sup>th</sup> International Symposium on Cement Chemistry Proceedings, Tokyo, Japan, 1968, p. 262-274.
- Kumarathasan P., Mc Carthy G.J., Hassett D.J., Pelughoft-Hasset D.F. *Oxyanion substituted ettringites : Synthesis and characterisation; and their potential role in immobilisation of As, B, Cr, Se and V*, Material research society Symposium Proceedings, USA, Vol.178, 1990, p. 83-104.
- Kurdowski W., Szummer A. *L'influence des composants mineurs sur les propriétés hydrauliques du clinker Portland*, Silicates Industriels, Vol. 33, 1968, p. 183-191.
- Kurdowski W., Wollast R. *Solutions solides de BaO dans le silicate tricalcique*, Silicates industriels, Vol. 35, 1970, p. 153-159.
- Lai G.C., Nojiri T., Nakano K.I. *Studies of the stability of  $\beta$ - $Ca_2SiO_4$  doped by minors ions*, Cement and Concrete Research, Vol. 22, 1992, p. 743-754.
- Le Châtelier H. *Recherches expérimentales sur la construction des mortiers hydrauliques*, 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 1904.
- Lea F.M. *Chemistry of cement and concrete*, 4<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons Inc., New York, Toronto, 1988, 1092 p.

- Lodeiro I.G., Macphee D.E, Palomo A., Fernandez-Jimenez A. *Effect of alkalis on fresh C-S-H gels: FTIR analysis*, Cement and concrete Research, Vol. 39, 2009, p. 147-153.
- Maki I. *Relationship of processing parameters to clinker properties ; influence of minor component*, 8<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, p. 4-47.
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. *Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-Ray techniques. In applications of synchrotron radiations in low temperature geochemistry and environmental science*, Reviews in mineralogy and geochemistry, Mineralogical Society of America, Vol. 49, 2002, p. 341-428.
- McCarthy G.J., Hassett D.J., Bender J.A. *Synthesis, crystal chemistry and stability of ettringite, a material potential application in heavy metal immobilisation*, Material research society Symposium Proceedings, USA, Vol. 245, 1992, 12 p.
- Mehta P.K. *Concrete Structure, Properties, and Materials*, Prentice-Hall, 1986.
- Miller F.M. *Minor elements in cement clinker*, Portland Cement Association Seminar, Shokie, USA, 1976.
- Moore A., Taylor H.F.W *Crystal structure of ettringite*, Nature, Vol. 218, 1968, p. 1048-1049.
- Moudilou E. *Cinétiques et mécaniques de relargage des métaux lourds présents en trace dans les matrices cimentaires*, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2000, 229 p.
- Mtschedlow-Petrossian O.P., Sawenkow W.W., Tschernjowski W.L. *Zur Frage der Löslichkeit von Kalziumhydrosilikaten*, Silikattechnik, Vol. 24, 1973, p. 348-350.
- Murat M., Sorrentino F. *Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and properties of the clinker and the cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996, p. 377-385.
- Nonat A. *L'hydratation des ciments*, in La durabilité des bétons, J.-P. Ollivier et A. Vichot, Presse de l'Ecole Nationale des Pont et Chaussées, 2008.
- Norme NF EN 196-13, *Méthodes d'essai des ciments – Part1 : Détermination des résistances mécaniques*, 2006.
- Norme NF EN 196-6, *Méthodes d'essai des ciments – Part6 : Détermination de la finesse*, 1990.
- Norme NF P 15-301, *Liants hydrauliques - Ciments courants - Composition, spécifications et critères de conformité*, 1994.
- Norme PT 207, *Dosage de la chaux libre*, CERILH, 1970
- Odler I. *Strength of cements*, RILEM Technical Committee, TC 68-MMH, 1987.

- Odler I., Abdul-Maula S. *Effect of mineralizers on the burning process of Portland cement clinker, Part 1: kinetic of the process*, Zement-Kalk-gips, Vol. 3, 1980, p. 132-136.
- Odler I., Abdul-Maula S. *Effect of mineralizers on the burning process of Portland cement clinker, Part 2: mode of action of the mineralizers*, Zement-Kalk-Gips, Vol. 6, 1980, p. 278-282.
- Odler I., Schmidt O. *Structure and properties of Portland cement clinker doped with zinc oxide*, Journal of the American Ceramic Society, 1980, p. 13-16.
- Odler I., Abdul-Maula S. *Polymorphism and hydration of tricalcium silicate doped with ZnO*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 67, 1983, p. 1-4.
- Olmo I.F., Chacon E., Irabien A. *Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, 2001, p.1213-1219.
- Ortego J.D. *Spectroscopic and leaching studies of solidified toxic metals*, journal of Hazardous Materials, Vol. 24, 1990, p. 137-144.
- Orthego J.D, Jackson S., Yu G.S, McWhinneyH., Cocke D.L *Solidification of hazardous substances. A TGA and FTIR study of Portland cement containing metals nitrates*, Journal of Environmental Sciences health Part A, Vol. 24, 1989, p. 589-602.
- Osbaeck B. *On the influence of alkalis on strength development of blended cements, the chemistry and chemically related properties of cement*, British Ceramic Proceedings, Vol. 35, 1984, p. 375-383.
- Ottoboni A.P., De Souza I., Menon G.J., Da Silva R.J. *Efficiency of destruction of waste used in the co-incineration in the rotary kilns*, Energy Conversion and Management, Vol. 39, N° 16-18, 1998, p. 1899-1909.
- Pade C., Guimaraes M. *The CO<sub>2</sub> uptake of concrete in a 100 years perspectives*, Cement and Concrete Research, Vol. 37, 2007, p. 1348-1356.
- Pascal P. *Nouveau traité de la chimie minérale, tome 5 : zinc, cadmium et plomb*, Masson, Paris, 1956.
- Perez JP. *Etude des mécanismes d'action d'additifs organiques lors de l'hydratation des ciments Portland*, Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2002.
- Perez JP., Nonat A., Garrault S., Pourchet S., Mosquet M. *Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars*, Annales de Chimie-Science des Matériaux, Vol. 28, 2003, p. S35-S42.
- Pöllmann H., Kuzeil H.J., Wenda R. *Compounds with ettringite structure*, Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, Vol. 2, 1989, p. 133-158.

- Poon C.S., Clark A.I., Perry R. *Permeability study on the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes*, Cement and concrete Composites, Vol. 16, 1986, p. 161-172.
- Pourchet S., Regnaud L., Perez J.P., Nonat A. *Early C<sub>3</sub>A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate*, Cement and Concrete Research, Vol. 39, 2009, p. 989-996.
- Puertas F., Blanco Varela M.T., Martinez S., Dominguez R. *Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>: studies about its characterisation and hydration*, 9th International Congress of Cement Chemistry Proceedings, New Dehli, India, 1992, p. 239-244.
- Puertas F., Glasser F.P., Blanco Varela M.T., Vaquez T. *Influence of the kiln atmosphere on manganese solid solution in Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>*, Cement and Concrete research, Vol. 18, 1988, p. 783-788.
- Regourd M. *Polymorphisme du silicate tricalcique. Nouvelles données de la diffraction des rayons X*, Compte rendu de l'Académie des Sciences, Paris, 1979, Vol. 289, p. 17-20.
- Regourd M., Chromy S., Hjorth L., Hornain H., Mortureux B. *Solution solide de l'aluminate tricalcique*, Revue des Matériaux de Construction, Vol. 683, 1973, p. 7-14.
- Regourd M., Guinier A. *The crystal chemistry of the constituents of Portland cement clinker*, 6<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Moscow, URSS, 1974, p. 1-63.
- Rossetti V.A., Medici F. *Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, p. 1147-1152.
- Rumyanstev P.F., Kozlov G.V. *Effect of CdO and CuO additives on the kinetics of cement clinker formation and its properties*, Epitoanyag, Vol. 10, 1968, p. 387-390.
- Sakurai T., Sato T., Yoshinaga A. *The effect of minor components on the early hydraulic activity of the major phases of Portland cement clinker*, 5<sup>th</sup> International Symposium on Cement Chemistry Proceedings, Tokyo, Japan, Vol. 1, 1968, p. 300-321.
- Schreiber, Yonley & Associates, *Beneficial reuse of materials in the cement manufacturing process*, Portland Cement Association, Skokie, USA, 2007, 11 p.
- Seidel G., Huckauf H., Stark J. *Technologies des ciments, plâtres et chaux*, Septima, Paris, 1980, 230 p.
- Serclérat I. *Les métaux trace dans le clinker de ciment Portland : Rétention dans les mortiers et intégration dans les hydrates des ciments*, Thèse de doctorat INSA de Lyon, 1996, 225 p.
- Skalny J., Young J.F. *Mécanismes d'hydratation du ciment Portland*, 7<sup>ème</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, France, 1980, p.3-52.

- Shin H.S., Kim J.O., Koo J.K, Shin E.B., *Mixture design optimisation considering three disposal options for solidified heavy metals sludges*, in *Stabilisation and solidification of hazardous , radioactive and mixed wastes*, ed. T.M. Gillian and C.C. Wiles, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 2, 1992, p. 283-296.
- Sinclair W., Groves G.W. *Transmission electron microscopy and X-Ray diffraction of doped tricalcium silicate*, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 67, 1984, p. 325-330.
- Sprung S. *Trace elements concentration build-up and measures for reduction*, *Zement-Kalk-Gips*, Vol. 5, 1988, p. 251-257.
- Stadelmann C., Wiecker W. *On the influence of inorganics salts on the hydration of tricalcium silicate*, *Il Cemento*, Vol. 4, 1985, p. 203-210.
- Stephan D., Mallmann R., Knöfel D., Härdtl R. *High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. PartI: Influence on burning process and formation of phases*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, p. 1947-1957.
- Stephan D., Mallmann R., Knöfel D., Härdtl R. *High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. PartII: Influence on the hydration properties*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, p. 1959-1967.
- Struble L.J. *Synthesis and characterisation of ettringite and related phases*, 8<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, Rio de Janeiro, 1986, p. 582-588.
- Sun G.K., Young J.F., Kirkpatrick R.J. *The role of Al in C-S-H: NMR, XRD and compositional results for precipitated simples*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, 2006, p. 18-29.
- Suzuki K. Ito S.; Nishikawa Y., Shinno I. *Effect of Na, K and Fe on the formation of  $\alpha$  and  $\beta$  C<sub>2</sub>S*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, 1986, p. 885-892.
- Takahashi H., Skinkado M., Hirakida H., Shibazaki M., Tanaka M. *Fundamental study on solidification of hazardous industrial wastes containing heavy metals with Portland cement*, *Journal of Research of the Onoda Cement Compagny, Tokyo, Japan*, Vol. 25, 1973, p. 1-10.
- Takeushi Y., Nishi F., Maki I. *Crystal chemical characterization of the 3CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>O solid solution series*, *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 152, 1980, p. 259-307.
- Tamas F.D, Abonyi J., Borszeki J., Halmos P. *Qualitative identification by fluzzy clustering*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, p. 1325-1330.
- Tarte P. *Recherches structurales sur les constituants des ciments- II: Les phénomènes de remplacement isomorphe dans l'aluminate tricalcique*, *Silicates Industriels*, Vol. 11, 1968, p. 333-338.

- Tashiro C., Takahashi H., Kanaya M., Hirakida I., Yoshida R. *Hardening properties of cement mortar adding heavy metal compounds and solubility of heavy metal from hardened mortar*, Cement and Concrete Research, Vol. 7, 1977, p. 283-290.
- Taylor H.F.W. *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69, 1986, p. 464-467.
- Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1992, 475p.
- Teoreanu I, Enculescu M., Gheorghe I. *Influence des oxydes de cobalt et de manganèse sur la formation et la coloration du silicate bicalcique*, Revue des Matériaux de Construction, Vol. 655, 1969, p. 103-108.
- Tsivilis S., Kakali G. *A study on the grindability of Portland cement clinker containing transition metal oxides*, Cement and Concrete Research, Vol. 27, 1997, p. 673-678.
- Tsuji M., Komarneni S., Malla P. *Substituted tobermorites:  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, cation exchange, and water sorption studies*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, 1991, p. 274-279.
- Ushikawa H., Hanehara S., Shirasaka T. *Relationship between zonal structure in alite, lamellar structure in belite and their production process, composition and crystal structure*, 9<sup>th</sup> International Congress on Cement Chemistry Proceedings, New Delhi, India, Vol. 2, 1992, p. 3-9.
- Wang K.S, Lin K.L., Lee T.Y., Tzeng B.Y. *The hydration characteristics when  $\text{C}_2\text{S}$  is present in MSWI fly ash slag*, Cement and Concrete Composites, Vol. 26, 2004, p. 323-330.
- Wczelik W., Malolepszy J. *Application of calorimetry in studies of the immobilisation of heavy metals in cementitious materials*, Thermochemica Acta, Vol. 269/270, 1995, p. 613-619.
- Weiske C. *Book review Römpps Chemie Lexikon, Angewandte Chemie International Edition in english*, Vol.13, 1974, 487 p.
- Woermann E. *Decomposition of alite in technical Portland cement clinker*, 4<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, Washington D.C., 1960, p. 119-219.
- Woermann E., Eysel W., Hahn T. *Etudes chimiques et structurales sur la formation de cristaux mixtes de silicate tricalcique- Partie 3: incorporation combinée de  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$* , Zement-Kalk-Gips, Vol. 21, 1968, p. 241-251.
- Woermann E., Hahn T., Eysel W. *The substitution of alkalies in tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research, Vol. 9, 1979, p. 701-711.
- Xiuji F., Shizong L. *Investigation of the effect of minor ions on the stability of  $\beta$   $\text{C}_2\text{S}$  and the mechanism of stabilisation*, Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1986, p. 587-601.

## RESUME -ABSTRACT

L'utilisation du ciment Portland pour l'inertage des déchets via le processus de stabilisation/solidification est particulièrement efficace. Cependant, le traitement de certains déchets fortement contaminés en éléments métalliques reste problématique. En effet, certains éléments peuvent perturber la réactivité du ciment Portland. Ainsi, des déchets, issus du nucléaire et contenant de grandes quantités en chlorures de zinc, sont connus pour inhiber totalement la réactivité du ciment Portland. Une solution à ce problème serait d'utiliser une méthode alternative pour valoriser ces déchets sans que cela n'affecte les propriétés techniques et environnementales du ciment.

Le potentiel de valorisation des déchets fortement contaminés en éléments métalliques dans les fours de cimenteries lors du processus de clinkérisation a été évalué. Trois axes principaux de travail ont été abordés. Tout d'abord, les quantités maximales (valeurs limites) en éléments métalliques qui peuvent être incorporées dans le clinker ont été déterminées. La seconde étape a consisté à évaluer si cette voie de valorisation pouvait être viable vis-à-vis du traitement par stabilisation/solidification. Enfin un système complexe simulant un cas de pollution multiple a été étudié afin d'évaluer si ce type de déchets peut être aussi valorisé dans les fours.

Il en résulte que de grandes quantités en éléments métalliques peuvent être valorisées lors du processus de clinkérisation sans que cela n'affecte la réactivité ainsi que les propriétés techniques du ciment produit. De plus, la durabilité de la matrice cimentaire pourrait être améliorée car les éléments métalliques sont essentiellement piégés au sein du C-S-H.

**Mots clés :** *valeurs limites, éléments métalliques, ciment Portland, clinker, valorisation.*

The use of Portland cement to immobilise waste through the process of stabilization/solidification is particularly effective. However, the treatment of numerous wastes containing a high content in metallic elements is still problematic. Indeed, some elements may modify the reactivity of Portland cement. For example, waste from nuclear activities which contain large amounts of zinc chloride, are known to completely inhibit the reactivity of Portland cement. One solution to solve this problem would be to use an alternative method to valorise these wastes without affecting the technical and environmental properties of cement.

The work investigates the potential of immobilisation in cement kilns during the process of clinker sintering wastes highly contaminated in metallic elements. Three main aspects were considered. The first one dealt with the maximum amounts (threshold limits) of trace elements that could be incorporated into the clinker. The second step consisted to compare the potential of waste immobilisation through the stabilization/solidification process and during the sintering process. Finally, a more complex system simulating wastes containing several main metallic elements was investigated. The objective was to assess whether this type of waste can be immobilise into clinker.

It appeared that large amounts of metallic elements can be incorporated during the sintering process without affecting the reactivity and technical properties of the Portland cement. In addition, preliminary results suggest that the durability of the cement matrix could be improved because the metallic elements are largely incorporated into C-S-H.

**Key words:** *Threshold limits, trace element, Portland cement, clinker, valorisation.*