

# Les bétons décarbonés

Chaque année, environ dix milliards de tonnes de béton sont utilisés dans le monde [1] et ce marché croît d'environ 2 % par an. Sous le nom de béton, on désigne généralement un matériau obtenu à partir de sable, de cailloux et d'un adhésif : du ciment Portland [2]. Ce dernier est fabriqué en chauffant à 1 450 °C un mélange d'argile (silico-aluminate) et de calcaire (carbonate de calcium). La réaction  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  se produit, ce qui signifie un rejet dans l'atmosphère d'une molécule de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre, par molécule d'oxyde de calcium produite. Au contact de la silice a lieu la réaction que l'on peut représenter par l'équation  $3 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow (\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ .

La silice tricalcique ainsi formée compose environ 70 % du ciment Portland brut. La fabrication d'une tonne de ciment Portland, sans ajouts, s'accompagne ainsi de 600 à 900 kg de rejets de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère et serait la cause de 5 % des rejets globaux.

L'intérêt qui se manifeste pour les bétons décarbonés sodiques a plusieurs causes. D'abord des préoccupations économiques : l'Union européenne envisage en effet une « taxe  $\text{CO}_2$  » sur les rejets, ce qui conduirait à une augmentation du coût du ciment Portland et une baisse certaine de sa compétitivité. Ensuite, des préoccupations de développement durable et techniques : les utilisateurs de béton souhaiteraient disposer d'un matériau protégeant plus longtemps ses « armatures » en acier et présentant une meilleure tenue à la température.

Des silico-aluminates et des mélanges de silice et calcaire, lorsqu'ils sont activés par de l'hydroxyde de sodium et/ou un précurseur (silicate de sodium), semblent répondre à ces besoins, comme nous allons le voir.

L'hydroxyde de sodium est fabriqué par électrolyse de chlorure de sodium. Le courant électrique nécessaire varie, selon le procédé, de 2 350 à 3 100 kWh/t par tonne de NaOH à 100 %. Il peut être d'origine hydraulique, éolienne ou nucléaire, ce qui n'implique pas de rejet direct de  $\text{CO}_2$ .

Pour des raisons économiques et environnementales, on a utilisé particulièrement comme sources d'aluminosilicates des coproduits d'activités industrielles telles que la fabrication de l'acier, la production d'électricité au moyen de charbon, l'extraction minière [3]. Il s'agit des laitiers de haut fourneau, des cendres volantes et des mâchefers de charbon et des déchets miniers, dont les compositions moyennes et les productions annuelles sont données à titre indicatif dans le tableau ci-dessous.

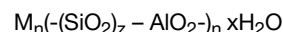
## Laitiers de haut fourneau

Depuis 1972 en URSS, des bétons ont été fabriqués en utilisant comme liant du laitier de haut fourneau. Ce silico-aluminate ne réagit pas sensiblement au contact de l'eau, mais si on l'additionne d'hydroxyde de sodium, de la silice et de l'alumine passent en solution sursaturée, puis a finalement lieu une polymérisation dont découle une solidification du mélange

initial (figure 1). Les composés ainsi obtenus – par exemple la néphaline  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$  que les géologues connaissent bien car on en trouve dans des roches volcaniques – sont différents de ceux que l'on obtient lors de l'hydratation du ciment Portland [1], tels les silicates de calcium hydratés (CSH)  $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  ou l'ettringite  $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$ . La résistance à la compression est comprise entre 40 et 120 MPa.

Sur le plan économique et environnemental, ces produits sont intéressants car le laitier n'est pas produit pour lui-même : c'est un coproduit de la fabrication de la fonte qu'il est souhaitable de valoriser.

L'étude des mécanismes réactionnels a été effectuée en particulier au moyen de la RMN [4]. La structure est tridimensionnelle, composée d'un réseau formé de tétraèdres de silicates  $(\text{SiO}_4^{4-})$  et d'aluminates  $(\text{AlO}_4^{5-})$  liés en leurs sommets par des atomes d'oxygène. Les « géopolymères », ainsi appelés par Joseph Davidovits, peuvent être représentés par la formule :



où M est en général du sodium et n, le degré de polycondensation.

On connaît le sialate  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$  ( $z = 1$ ), le sialate-silaxo  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  ( $z = 2$ ) et le sialate-disilaxo  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  ( $z = 3$ ).

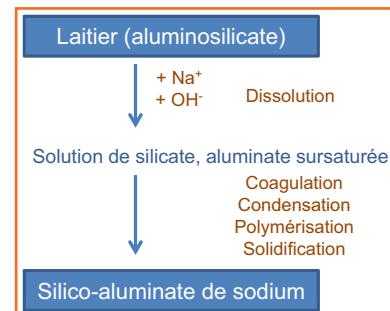
## Cendres volantes silico-alumineuses de charbon

Le charbon est couramment broyé avant d'être brûlé. La fraction minérale non combustible ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) se retrouve alors sous forme de particules très fines que l'on récupère de façon à éviter qu'elles soient rejetées dans notre environnement et polluent l'air. Dans certains cas, compte tenu qu'elles ne sont qu'un coproduit de la production de thermies, leur coût peut être nul, voire négatif. Leur production annuelle à l'échelle mondiale est estimée à 500 millions de tonnes et ne devrait pas décroître du fait des importantes réserves de charbon.

Il a été montré que des cendres volantes silico-alumineuses activées par de l'hydroxyde de sodium permettent d'obtenir un matériau dont la résistance à la compression atteint 40 MPa.

## Mâchefer de charbon

Une partie non négligeable du charbon est utilisée non broyée, en l'état. Dans ces conditions, la fraction minérale du charbon se retrouve sous la forme d'un magma appelé mâchefer qui contient une forte proportion d'alumine et de silice. Il n'est



Composition et production annuelle d'aluminosilicates.

Composition	Laitier de haut fourneau	Cendres volantes, silico-alumineuses de charbon	Mâchefer de charbon	Déchets miniers, silico-alumineux
$\text{SiO}_2$	33	51	50	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13	29	21	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2	10	9	-
$\text{CaO}$	42	4	6	-
<b>Production annuelle</b>	240 millions de tonnes	> 0,4 milliard de tonnes	> 0,5 milliard de tonnes	> 1,5 milliards de tonnes

donc pas étonnant que les mâchefers de charbon puissent eux aussi servir de matière première à des « bétons ». La matière étant dans le cas des mâchefers sous un état moins divisé que dans le cas des cendres volantes, les temps de réaction sont relativement longs (168 heures) et les températures nécessaires relativement élevées (65 °C).

### Déchets miniers silico-alumineux

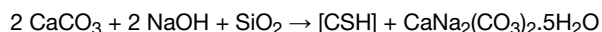
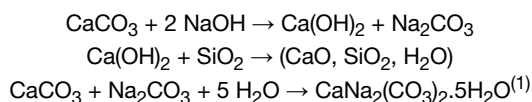
Des quantités considérables supérieures à 15 milliards de tonnes par an de ces déchets sont produites et peu valorisées [5] ; elles pourraient servir de matière première sur place pour construire des routes, des pistes, des digues...

Le groupe australien Zeobond a commencé à commercialiser un béton Geopolymer® nommé E-Crete™ [6].

### Les silico-calcaires activés par de l'hydroxyde de sodium

Il existe des régions de notre planète où ne sont pas disponibles à proximité des laitiers de haut fourneau, des cendres volantes, des mâchefers de charbon et autres silico-aluminates tels que les déchets miniers. Il y a par contre deux familles de minéraux particulièrement abondants : les minéraux siliceux et les calcaires.

Nous avons été amenés à développer le procédé PHILMAT® qui consiste à mélanger un granulats siliceux, un granulats calcaire et une solution d'hydroxyde de sodium NaOH. Les réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



À notre connaissance, cette réaction n'avait pas été encore observée [4].

### Exemple

On mélange 900 g de sable siliceux normalisé conforme ISO 679 avec 225 g de poudre de carbonate de calcium, 105 g de poudre de silice sous forme de cristobalite ainsi que 175 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de NaOH 10 mol.L<sup>-1</sup>.

La solubilité est inférieure à 10 g/L selon le test de lixiviation  $\times 30417^{(2)}$ .

À 28 jours, la résistance à la compression atteint 19,8 MPa.



Figure 2 - Élément (4 x 16 x 16 cm) de béton décarboné.

### Propriétés spécifiques (aspect, protection des armatures métalliques, protection contre le feu)

Les propriétés esthétiques des granulats ne sont pas détériorées puisque l'hydroxyde de sodium est incolore (figure 2).

L'une des principales causes de la détérioration du béton est la corrosion des armatures. Rappelons que celles-ci augmentent de volume en rouillant et créent une pression considérable dans le béton qui se fissure puis se désagrège [1].

Sur la partie inférieure de la figure 3, on observe la passivation du fer dans la zone proche du béton (PHILMAT®).

Les bétons de ciment Portland et ceux de ciments alumineux bénéficient d'une cohésion provenant de liants hydrauliques, à savoir des silicates et des aluminates hydratés tels que (CaO, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

Sous l'effet d'une température élevée, ces liants peuvent se désagréger, en rejetant des molécules d'eau. Les silico-aluminates activés par de la soude conduisent à la formation, rappelez-le, de minéraux tels que la néphalite (Na<sub>2</sub>O. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2SiO<sub>2</sub>) non hydratée, moins sensibles à l'effet du feu.



Figure 3 - Comportement aux intempéries.

### Mise en œuvre

Ce dernier procédé ne requiert pas de chauffage du mélange réactionnel. Les équipements actuels employés pour fabriquer du béton de ciment Portland sont utilisables en s'équipant d'un réservoir pour stocker une solution d'hydroxyde de sodium et d'une pompe doseuse pour alimenter le mélangeur (calcaire + minéral siliceux).

### Conclusion

L'utilisation d'hydroxyde de sodium conduit à la fabrication de nouveaux types de béton qui devraient pouvoir répondre aux besoins émergents de la société civile, par exemple de moindres rejets de gaz à effet de serre, béton dans lequel les propriétés esthétiques des granulats sont bien mises en valeur, béton davantage pérenne qui permettra de minimiser les frais d'entretien et de prolonger la vie des ouvrages, béton ayant une meilleure résistance au feu [7]. Le sujet a donné lieu au dépôt de dizaines de demandes de brevets consultables sur Internet.

### Notes et références

- (1) Formule de la gaylussite, que l'on trouve à l'état naturel.
- (2) Ce test consiste à placer un cylindre de 100 g dans un litre d'eau déminéralisée agitée pendant 24 h.
- [1] Pichat P., Dix milliards de tonnes par an de béton : de la chimie à l'ouvrage, *L'Act. Chim.*, **2008**, 315, p. 12 ; Phair J.W., Green chemistry for sustainable cement production and use, *Green Chem.*, **2006**, 8, p. 763.
- [2] Pichat P., Le béton, un produit chimique composite (Un point sur n° 8), *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 127.
- [3] Pichat P., *La gestion des déchets*, Flammarion, **1995** ; Glukhovskiy V.D., Rostovskaja G.S., Rumyna G.V., High strength slag-alkaline cements, 7<sup>th</sup> Int. Cong. Chem. Cem., Paris, **1980**, Theme 5, p. 164.
- [4] Davidovits J., *Proceedings of Geopolymer'88, First European conference on soft mineralogy*, J. Davidovits, J. Orlinski (eds), Université de Technologie de Compiègne, France, **1988**, p. 149-166 ; Duxson P., Geopolymer technology: The current state of the art, *J. Mat. Sci.*, **2007**, 42, p. 2917.
- [5] Lottemoser B., *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, Springer, **2007**.
- [6] [www.zeobond.com/products-e-crete.html](http://www.zeobond.com/products-e-crete.html)
- [7] Pichat P., Bétons décarbonés au moyen d'hydroxyde et/ou de silicate alcalin, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, réf. IN144.

Cette fiche a été préparée par **Philippe Pichat**, ingénieur, docteur ès sciences et directeur technique de l'ADT®, qui participe à la mise en place de procédés industriels de fabrication de bétons, y compris au moyen de résidus ([philippe.pichat@gmail.com](mailto:philippe.pichat@gmail.com)). Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : [bleneau@lactualitechimique.org](mailto:bleneau@lactualitechimique.org)).