

C04B 14/26 (2023.01);
C04B 20/02 (2023.01);
C04B 28/00 (2023.01);
C04B 28/02 (2023.01);
C04B 28/04 (2023.01);
C04B 28/06 (2023.01)

N° 21776

FASCICULE DE BREVET D'INVENTION

21

Numéro de dépôt : 1202400270
PCT/FR2023/050207

22

Date de dépôt : 16/02/2023

30

Priorité(s) :

FR n° FR22/01385 du 17/02/2022

24

Délivré le : 28/01/2025

45

Publié le : 07.03.2025

73

Titulaire(s) :

VICAT,
4 rue Aristide Bèrgès,
Les Trois Vallons,
38080 L'ISLE-D'ABEAU (FR)

72

Inventeur(s) :

BARNES-DAVIN, Laury (FR);
NOWALSKI, Virginie (FR)

74

Mandataire : Cabinet NICO HALLE & CO. LAW
FIRM, 1st Floor SHALOM Building, Ancienne
Route, Opposite Pharmacie du Pont/Express
Union, B.P. 4876, DOUALA (CM).

54

Titre : Liant comprenant des cendres de biomasse carbonatées.

57

Abrégé :

Liant comprenant au moins 1% de cendres de
biomasse carbonatées et matériau de construction
comprenant ladite composition cimentaire.

LIANT COMPRENANT DES CENDRES DE BIOMASSE CARBONATÉES

La présente invention a pour objet de nouveaux liants à faible bilan carbone comprenant des cendres de biomasse carbonatées ainsi que les matériaux de construction préparés à partir desdits
 5 liants.

La fabrication des liants, en particulier les liants hydrauliques, et notamment celle des ciments, consiste essentiellement en une calcination d'un mélange de matières premières judicieusement choisies et dosées, aussi désigné par le terme de « cru ». La cuisson de ce cru donne un produit
 10 intermédiaire, le clinker, qui, broyé avec du sulfate de calcium et d'éventuels ajouts minéraux, donnera du ciment. Le type de ciment fabriqué dépend de la nature et des proportions des matières premières ainsi que du procédé de cuisson. On distingue plusieurs types de ciments : les ciments Portland (qui représentent la très grande majorité des ciments produits dans le monde), les ciments alumineux (ou d'aluminate de calcium), les ciments prompts naturels, les ciments sulfo-
 15 alumineux, les ciments sulfo-bélitiques et d'autres variétés intermédiaires.

Les ciments les plus répandus sont les ciments de type Portland. Les ciments Portland sont obtenus à partir de clinker Portland, obtenus après clinkérisation à une température de l'ordre de 1450°C d'un cru riche en carbonate de calcium dans un four. La production d'une tonne de clinker Portland
 20 s'accompagne de l'émission d'importantes quantités de CO₂ (environ 0,8 à 0,9 tonnes de CO₂ par tonne de ciment dans le cas d'un clinker).

Or, en 2014, la quantité de ciment vendu dans le monde avoisinait les 4.2 milliards de tonnes (source : Syndicat Français de l'Industrie Cimentière - SFIC). Ce chiffre, en constante
 25 augmentation, a plus que doublé en 15 ans. L'industrie du ciment est donc aujourd'hui à la recherche d'une alternative valable au ciment Portland, c'est-à-dire de ciments présentant au moins les mêmes caractéristiques de résistance et de qualité que les ciments Portland, mais qui, lors de leur production, dégagent moins de CO₂.

30 Lors de la production du clinker, principal constituant du ciment Portland, le dégagement de CO₂ est lié :

- à hauteur de 40% au chauffage du four de cimenterie, au broyage et au transport ;
- à hauteur de 60% au CO₂ dit chimique, ou de décarbonatation.

La décarbonatation est une réaction chimique qui a lieu lorsque l'on chauffe du calcaire, principale matière première pour la fabrication du ciment Portland, à haute température. Le calcaire se transforme alors en chaux vive et en CO_2 selon la réaction chimique suivante :



5

La carbonatation naturelle des matériaux à base de ciment, en particulier les bétons, est un moyen potentiel de réduire l'empreinte carbone liée au processus de fabrication et à l'utilisation du ciment. Cependant, bien que les bétons préparés à partir de ces ciments se recarbonatent naturellement pendant la durée de vie des ouvrages à hauteur de 15% à 20% du CO_2 de décarbonatation émis pendant la fabrication, le bilan carbone associé à la production de ciment Portland demeure positif. Il demeure donc nécessaire de réduire les émissions de CO_2 lors de la production du ciment Portland et/ou d'améliorer les procédés de revalorisation de bétons en fin de vie.

Pour réduire les émissions de CO_2 liées à la production du ciment Portland, plusieurs approches ont été envisagées jusqu'à présent :

- l'adaptation ou la modernisation des procédés cimentiers afin de maximiser le rendement des échanges thermiques ;
- le développement de nouveaux liants « bas carbone » tels que les ciments sulfo-alumineux préparés à partir de matières premières moins riches en calcaire et à une température de cuisson moins élevée, ce qui permet une diminution des émissions CO_2 de 35% environ ;
- ou encore la substitution (partielle) du clinker dans les ciments par des matériaux permettant de limiter les émissions de CO_2 .

Parmi les approches ci-dessus, celle de la substitution (partielle) du clinker dans les ciments a fait l'objet de nombreux développements.

Parmi les matériaux de substitution utilisés, on peut notamment citer les laitiers de hauts fourneaux et les cendres volantes de centrales thermiques au charbon. Cependant, la fermeture des centrales au charbon, provoque une pénurie de cendres volantes de bonne qualité. En outre, la substitution du clinker par du filler (c'est-à-dire un matériau inactif) calcaire a essentiellement un effet de dilution et s'accompagne d'une baisse importante des résistances, ce qui est problématique.

Des technologies de captage et de stockage du carbone ont par ailleurs été développées pour limiter les émissions de CO_2 des cimenteries ou des centrales électriques au charbon. La demande de

brevet internationale WO-A-2019/115722 décrit un procédé permettant à la fois le nettoyage de gaz d'échappement contenant du CO₂ et la fabrication d'un matériau cimentaire supplémentaire. Le procédé décrit consiste à utiliser des fines de béton recyclées comprenant la fourniture de fines de béton recyclées avec $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ dans des stocks ou un silo en tant que produit de départ, le

5 rinçage du produit de départ pour fournir un matériau carboné, le retrait du matériau carboné et du gaz d'échappement nettoyé, et la désagglomération du matériau carboné pour former le matériau cimentaire supplémentaire, ainsi que l'utilisation de stocks ou d'un silo contenant un produit de départ de fines de béton recyclées avec $d_{90} \leq 1000 \mu\text{m}$ pour le nettoyage de gaz d'échappement contenant du CO₂ et la fabrication simultanée d'un matériau cimentaire supplémentaire.

10 Cependant, ce procédé nécessite de sécher le produit carbonaté avant que celui-ci ne soit utilisable.

A la date de la présente invention, il demeure donc nécessaire d'identifier de nouveaux matériaux de substitution permettant d'abaisser significativement les émissions de CO₂ lors de la production de ciment tout en maintenant les propriétés mécaniques des matériaux de construction préparés à

15 partir de ces ciments, notamment les résistances à la compression à moyen et long terme, à des niveaux permettant leur utilisation.

Les cendres de biomasses, c'est-à-dire les cendres obtenues à partir de la combustion de biomasses telle que le bois, les plantes dites annuelles, les résidus agricoles, le papier et boues de stations

20 d'épuration (ou boues de STEP) sont valorisées à travers leur utilisation dans différents domaines. Ainsi, on note que les cendres de biomasses sont notamment utilisées pour stabiliser les sols de fondation, pour le traitement des effluents liquides ou encore comme matière première secondaire dans les produits céramiques ou comme filler minéral dans revêtement bitumineux.

25 L'utilisation de cendres de biomasses carbonatées se présentant sous la forme de monolithes comme substitut d'agréats légers a été étudiée par Hills Colin et al. dans leur publication « Valorisation of agricultural biomass-ash with CO₂ », *Scientific Reports*, vol.10, n°1, 1 December 2020. L'utilisation de telles cendres comme substitut cimentaire, ou, plus généralement, comme substitut de liant, n'est jamais évoquée par les auteurs. Par ailleurs, la solution présentée dans ce

30 document ne permet de diminuer l'empreinte carbone associée à la production du matériau de construction qu'en raison de la captation de CO₂ par l'agréat utilisé pour le préparer (la production desdits agréats ne produisant pas (ou peu) de CO₂).

L'utilisation de cendres biomasse comme alternatives aux cendres volantes de charbon en tant que matériau de substitution dans les compositions cimentaires a également été évaluée. Cependant, plusieurs auteurs, tels que Ivana Carević et al., « Correlation between physical and chemical properties of wood biomass ash and cement composites performances », *Construction and Building Materials*, Vol.256, 30 September 2020, 119450, ont constaté que l'utilisation de ces cendres dans les ciments ou les bétons conduit à une perte de maniabilité qui rend la mise en œuvre du ciment ou du béton difficile. La maniabilité peut être partiellement rétablie en augmentant la quantité d'eau de gâchage, mais cette augmentation du ratio E/C a pour conséquence une perte de résistance mécanique.

10

Cette problématique de maniabilité est également rapportée dans la demande de brevet japonais JP-A-2021-155720. Cette demande de brevet a pour objet la fourniture d'un procédé de préparation d'un matériau de construction capable de capter/immobiliser le CO₂ rapidement. Un procédé de préparation d'un matériau de construction comprenant une étape de carbonatation d'un solide alcalin contenant du calcium puis un mélange avec un ciment est notamment décrit. Il est néanmoins expliqué que l'utilisation de solide alcalin contenant du calcium dans les ciments est associée à des problèmes de maniabilité (« workability ») et que l'utilisation de cendres de charbon (i.e. cendres volantes) devrait être préférée en vue de limiter cet effet.

20

Or, il a maintenant été trouvé de façon tout à fait surprenante que la carbonatation de cendres de biomasse permettait leur utilisation comme ajout cimentaire sans que cela ne diminue la maniabilité du ciment ou du béton finalement préparé. En outre, il a également été observé que les cendres de biomasse carbonatées ne se comportent pas comme de simples fillers mais participent à la montée en performance du liant ce qui permet d'augmenter significativement le taux de substitution dudit liant en comparaison de filler classique, permettant ainsi d'abaisser significativement l'empreinte carbone du matériau de construction finalement préparé tout en maintenant des propriétés mécaniques, et notamment des résistances à la compression à moyen et long terme compatibles avec les utilisations envisagées. L'utilisation de cendres de biomasse carbonatées comme substitut cimentaire permet donc d'abaisser l'empreinte carbone associée à la production du matériau de construction non seulement par la captation de CO₂ par les cendres de biomasses, mais également par la diminution significative de la quantité de clinker à produire pour obtenir ledit matériau de construction.

30

Ainsi, la présente invention a pour objet un liant comprenant au moins 1% de cendres de biomasse carbonatées.

L'utilisation de cendres de biomasse carbonatées dans les liants de l'invention permet d'augmenter significativement le taux de substitution de ciment en comparaison de fillers classiques, et donc d'abaisser significativement l'empreinte carbone du matériau de construction finalement préparé à partir dudit liant, et tout en maintenant une maniabilité et des propriétés mécaniques, et notamment des résistances à la compression à moyen et long terme compatibles avec les utilisations envisagées.

10

Dans le cadre de la présente invention :

- on entend par « cendres de biomasse » tout résidu principalement basique de la combustion de diverses matières organiques végétales, naturelles et non fossiles telles que le bois, les plantes dites annuelles, les résidus agricoles, le papier et les boues de stations d'épuration (ou boues de STEP) contenant moins de 11% de carbone total, moins de 4% de carbone inorganique, et au moins 1% de Na_2O équivalent. De préférence, les cendres de biomasse contiennent en outre au moins l'une des phases suivantes : whitlockite, hydroxyapatite, tremolite et/ou phosphate tricalcique ;

- on entend par « cendres de biomasse carbonatées » toutes cendres de biomasse qui, après avoir été mises en contact avec un flux gazeux enrichi en CO_2 , en retient une partie et contient plus de 4% de carbone inorganique ;

- on entend par « ciment alumineux » tout ciment, amorphe ou non, obtenu par cuisson d'un mélange de calcaire et de bauxite et contenant au moins 5% d'aluminate monocalcique CA ;

- on entend par « ciment naturel prompt » tout liant hydraulique à prise et durcissement rapides conforme à la norme NF P 15-314 : 1993 en vigueur à la date de la présente invention.

Préférentiellement, « ciment naturel prompt » désigne un ciment préparé à partir d'un clinker comprenant :

- de 0% à 20% de C_3S ;
- de 40% à 60% de C_2S ;
- de 7% à 12% de C_4AF ;
- de 2% à 10% de C_3A ;
- de 10% à 15% de CaCO_3 (calcite) ;
- de 10% à 15% de $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ (spurrite) ;
- de 3% à 10% de phases sulfates : yeelimite $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, langbeinite $(\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3)$, anhydrite (CaSO_4) ; et

- de 10% à 20% de chaux, périclase, quartz et/ou d'une ou plusieurs phases amorphes ;
- on entend par « ciment Portland » tout ciment à base de clinker Portland classifié comme CEM (I, II, III, IV ou V) selon la norme NF EN 197-1 ;
- on entend par « ciment sulfo-alumineux » tout ciment préparé à partir d'un clinker sulfo-alumineux contenant de 5% à 90% de phase 'yeelimite' C_4A_3S , d'une source de sulfate, et, optionnellement, d'un ajout calcaire ;
- on entend par « liant » tout liant hydraulique ou alcali-activé ;
- on entend par « liant alcali activé » tout mélange exempt de granulats composé d'un précurseur minéral (généralement du laitier de hauts fourneaux ou des métakaolins) et d'un activateur alcalin.
- 10 Si le précurseur est une poudre d'argile calcinée, le liant alcali-actié est alors désigné par « géopolymère ».
- on entend par « liant hydraulique » tout liant exempt de granulats qui réagit avec l'eau pour former de nouvelles phases appelées hydrates, tel que par exemple un ciment ;
- on entend par « Na_2O équivalent » ou « Na_2O eq. » la teneur en alcalis d'un ciment calculé selon
- 15 la formule suivante : $\% Na_2O \text{ eq.} = (\% Na_2O + 0.658 \% K_2O)$ soluble dans l'acide ;
- on entend par « perte au feu » la teneur cumulée en eau liée, en matières organiques, en CO_2 des carbonates (charges calcaires et partie carbonatée du matériau) et en éventuels éléments oxydables. La perte au feu est déterminée par calcination à l'air à une température de $(950 \pm 25^\circ C)$ selon la
- 20 méthode décrite dans la norme NF EN 196-2 (indice de classement P 15-472) - Méthodes d'essais des ciments - Partie 2 : Analyse chimique des ciments ; et
- on entend par « matériau de construction » un mortier ou un béton.

Dans le cadre de la présente invention, les notations suivantes sont adoptées pour désigner les composants minéralogiques du ciment :

- C représente CaO ;
- A représente Al_2O_3 ;
- 5 - F représente Fe_2O_3 ;
- S représente SiO_2 ; et
- \$ représente SO_3 .

10 Dans le cadre de la présente invention, le « taux de carbone inorganique » ou « CIT » correspond à la quantité (% p/p) de carbone inorganique contenu dans une entité (e.g les cendres de biomasse carbonatées) par rapport au poids total de ladite entité (e.g. lesdites cendres de biomasse carbonatées).

Pour déterminer le taux de carbone inorganique, différentes méthodes peuvent être utilisées telles que par exemple un analyseur élémentaire Carbone Hydrogène Soufre (CHS) préalablement
15 calibré. Pour ce faire, on place environ 250 mg du produit à analyser dans une nacelle en nickel. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four tubulaire en quartz permettant une montée progressive en température et des paliers en température afin de séparer les différentes espèces carbonées d'un échantillon. On peut ainsi déterminer :

- le « COT », soit la quantité (% p/p) de carbone organique total de l'entité déterminée par
20 analyse du signal obtenu entre 100°C et 400°C avec un palier à 400°C ;
- le « C », soit la quantité (% p/p) de carbone élémentaire de l'entité déterminée par analyse du signal obtenu entre 400°C et 600°C avec un palier à 600°C ; et
- le « CIT », soit la quantité (% p/p) de carbone inorganique totale de l'entité déterminée par analyse du signal obtenu entre 600°C et 1000°C avec un palier à 1000°C.

25 Le carbone total « CT » correspond à la somme de ces trois valeurs : $\text{CT} = \text{COT} + \text{C} + \text{CIT}$

Enfin, dans le cadre de la présente invention, les proportions exprimées en % correspondent à des pourcentages massiques par rapport au poids total de l'entité (e.g. clinker ou ciment) considérée.

La présente invention a donc pour objet un liant comprenant au moins 1% de cendres de biomasse carbonatées. De préférence, la présente invention a pour objet un liant tel que défini précédemment présentant les caractéristiques suivantes, choisies seules ou en combinaison :

- le liant contient au moins 5% de cendres de biomasse carbonatées ; de préférence le liant
5 contient au moins 6% de cendres de biomasse carbonatées ; de préférence encore le liant contient au moins 7% de cendres de biomasse carbonatées ; de préférence encore le liant contient au moins 8% de cendres de biomasse carbonatées ; de préférence encore le liant contient au moins 9% de cendres de biomasse carbonatées ; de façon tout à fait préférée le liant contient au moins 10% de cendres de biomasse carbonatées ;
- 10 - le liant contient jusqu'à 45% de cendres de biomasse carbonatées ; de préférence le liant contient jusqu'à 40% de cendres de biomasse carbonatées ; de façon tout à fait préférée le liant contient jusqu'à 35% de cendres de biomasse carbonatées ;
- les cendres de biomasse carbonatées contiennent au moins 4,5% de carbone inorganique ; de
préférence les cendres de biomasse carbonatées contiennent au moins 5% de carbone
15 inorganique ; de façon tout à fait préférée les cendres de biomasse carbonatées contiennent au moins 5,5% de carbone inorganique ;
- le liant contient de 15% à 99% de liant hydraulique ou de liant alcali-activé ; de préférence le liant contient de 30% à 95% de liant hydraulique ou de liant alcali-activé ; de préférence encore
20 le liant contient encore de 50% à 93% de liant hydraulique ou de liant alcali-activé ; de façon tout à fait préférée le liant contient de 65% à 90% de liant hydraulique ou de liant alcali-activé ;
- le liant est un liant hydraulique ou un liant alcali-activé ; de préférence le liant est un liant hydraulique ; de préférence encore le liant est un ciment ; de façon tout à fait préférée le liant est un ciment alumineux, un ciment naturel prompt, un ciment Portland, un ciment sulfo-alumineux ou un mélange d'au moins deux de ces ciments ;
- 25 - le liant contient de la kalcinite, de la carbo-hydroxyapatite et/ou de l'hydrocalumite ; et/ou
- le liant contient en outre un filler ou un ajout cimentaire selon la norme EN 197-1.

Le liant selon la présente invention peut être préparé selon tout procédé connu de l'homme du métier. A titre d'exemple, le liant selon la présente invention peut notamment être préparée par
30 simple mélange dans un broyeur ou un mélangeur d'un liant hydraulique ou d'un liant alcali-activé avec les cendres de biomasse carbonatées, ou encore par mélange dans un broyeur ou un mélangeur d'un clinker, de gypse (et optionnellement de filler calcaire ou de tout additif connu) et de cendres de biomasse carbonatées.

Les cendres de biomasse carbonatées peuvent être obtenues selon tout procédé connu de l'homme du métier. A titre d'exemple, on peut notamment citer un procédé de préparation des cendres de biomasse carbonatées comprenant les étapes suivantes :

- 5 - introduction des cendres de biomasse dans un réacteur de type tambour rotatif, malaxeur, container ou lit fluidisé ;
 - mise en contact des cendres avec une source de CO₂ telle que des gaz d'exhaure d'une cimenterie ou d'une centrale thermique ; et
 - récupération des cendres de biomasse carbonatées obtenues.
- 10 Le liant selon la présente invention peut être utilisé pour préparer un matériau de construction. Ainsi, la présente invention a également pour objet matériau de construction comprenant un liant tel que défini précédemment.

La présente invention peut être illustrée de façon non limitative par les exemples suivants.

15

Exemple 1 – Cendres de biomasse carbonatées

Différentes cendres de biomasse carbonatées sont obtenues en plaçant un mélange d'environ 250 g de cendres obtenues par combustion de différentes biomasses et 15% en masse de cendres d'eau
20 dans un bol fermé hermétiquement qui est lui-même fixé sur la base d'un robot malaxeur chauffant.

Les compositions et caractéristiques des cendres de biomasse utilisées (Cendres 1 à 4) avant carbonatation sont rapportées dans le Tableau 1 suivant, en comparaison de la composition et des caractéristiques des cendres volantes (non carbonatées) habituellement utilisées dans l'industrie
25 cimentière.

Composition (% (p/p)) / Caractéristiques	Cendres de bois (Cendres 1)	Cendres de bois (Cendres 2)	Cendres de papier (Cendres 3)	Cendres de papier (Cendres 4)	Cendres de volantes types C charbon (Réf.)
CaO	31	21	54	63	18.3
SiO ₂	4	2	20	10	43.5
Al ₂ O ₃	1	2	9	67	20.4
Fe ₂ O ₃	-	1	1	1	5.4
SO ₃	12	14	2	1	1.8
P ₂ O ₅	4	3	1	-	-
Na ₂ O	1	1	1	1	1.5
K ₂ O	25	26	1	1	-
MgO	5	3	2	2	4.3
TiO ₂	-	-	1	-	-
Perte au feu	15	20	8	14	0.9
CIT	3.4	3.1	1.9	3.9	-

Tableau 1 – Composition et caractéristiques des cendres de biomasse avant carbonatation

Le réacteur est équipé d’une coupelle contenant de l’eau pour réguler l’humidité relative dans le réacteur.

5

La température du bol est maintenue à 55°C.Le couvercle du bol est équipé de 2 orifices qui permettent l’injection d’un gaz et son évacuation.

Le gaz est injecté pendant un temps de malaxage d’1 heure et est constitué à 100% de CO₂.

10

Les cendres de biomasse ainsi carbonatées présentent les caractéristiques suivantes (Tableau 2), en comparaison des cendres de biomasse non carbonatées.

		CIT (%)
Cendres 1	<i>Avant carbonatation</i>	3.4
	<i>Carbonatées</i>	4.8
Cendres 2	<i>Avant carbonatation</i>	3.1
	<i>Carbonatées</i>	8.6
Cendres 3	<i>Avant carbonatation</i>	1.9
	<i>Carbonatées</i>	4.8
Cendres 4	<i>Avant carbonatation</i>	3.9
	<i>Carbonatées</i>	7.8

Tableau 2 – Cendres/cendres carbonatées

Exemple 2 – Liants selon l'invention

5

Un ciment Portland de référence de la classe CEM I 52,5 R est mélangé avec différentes quantités des cendres non carbonatées ou carbonatées de l'exemple 1.

10 Les compositions des liants 2 à 5 (liants selon l'invention) et 6 à 9 (liants préparés à partir de cendres non carbonatées) ainsi obtenus sont rapportées dans les Tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 suivants.

Liant (% p/p)	1 (Réf.)	2	3	4	5	6	7	8	9
CEM I 52,5	100	75	75	75	75	75	75	75	75
Cendres 1 carbonatées	0	25	0	0	0	0	0	0	0
Cendres 2 carbonatées	0	0	25	0	0	0	0	0	0
Cendres 3 carbonatées	0	0	0	25	0	0	0	0	0
Cendres 4 carbonatées	0	0	0	0	25	0	0	0	0
Cendres 1 non carbonatées	0	0	0	0	0	25	0	0	0
Cendres 2 non carbonatées	0	0	0	0	0	0	25	0	0
Cendres 3 non carbonatées	0	0	0	0	0	0	0	25	0
Cendres 4 non carbonatées	0	0	0	0	0	0	0	0	25

Tableau 3.1 – Liants 1 à 9

Liant (% p/p)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₃ S	61.2	48.6	47.3	46.5	46.8	48.6	48.1	46.7	46.8
C ₂ S Alpha'H	2.8	2.8	2.3	5.3	2.8	2.6	2.2	6.3	5.9
C ₂ S bêta	7.0	7	6.2	7.8	7.5	6.4	6.9	8.5	7.6
C ₃ A	3.3	3.3	3.1	2.9	2.9	3.1	2.5	2.9	2.9
C ₄ AF	12.2	9	8.3	9.3	9	9.2	9.8	9.1	9
C ₁₂ A ₇	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6	1.1	0.8	0.7	1.6
Calcite	-	5.2	6.1	12.5	19.6	2.6	4.9	3.9	8.5
Kalicerite	-	3.3	-	-	-	0	-	-	-
Sylvite	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
Chaux	0.1	0.1	0.2	0.7	0.3	0.9	-	5.6	6.5
Périclase	0.9	0.5	1.4	0.6	0.4	1.4	0.6	0.8	0.5
Hydroxyapatite	-	-	-	-	-	2.1	1.7	-	-
Carbo- hydroxyapatite	-	2	2.7	-	0.2	-	-	-	-
Hydrocalumite	-	-	-	0.7	0.5	-	-	-	-
Quartz	0.6	0.2	0.1	1.6	0.4	0.3	0.3	1.7	0.9
Anhydrite	0.9	1	1.1	1.3	1	1.2	1.1	1.4	1.1
Bassanite	1.8	1.6	1.3	1.5	1.5	1.8	2	1.5	1.5
Gypse	2.3	2	1.9	1.2	1.2	2.2	1.9	1.2	1.2
Syngénite	1.7	1.3	1.5	-	-	1.5	1.4	-	-
Aphthalite	1.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5	0.4	0.2	0.2
Arcanite	1.0	8.9	10.8	0.3	0.3	6.9	8.9	0.3	0.3
Ca-Langbéinite	0.3	0.1	0.2	-	-	0.3	-	-	-
Portlandite	0.2	2.1	1.8	1.9	1.6	5	4.6	1.8	1.6
Amorphe	-	7	6.7	5.7	5.3	6.5	6.3	5.1	3.6

Tableau 3.2 – Liants 1 à 9 (composition phasique)

Liant (% p/p)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	20.3	15.9	15.6	19.8	17.6	16.1	15.8	20.1	17.8
Al ₂ O ₃	4.6	3.7	3.9	5.5	4.9	3.8	4	5.8	5.3
Fe ₂ O ₃	3.3	2.5	2.7	2.7	2.6	2.6	2.7	2.7	2.6
CaO	61.6	52.4	51	57.3	57.8	53.1	51.3	59.8	61.9
MgO	1.9	2.4	2.2	1.9	1.7	2.6	2.2	1.9	1.8
SO ₃	3.6	5.2	6.4	3.2	3	5.4	6.5	3.3	3
K ₂ O	1.0	7	7.7	0.9	1	7.1	8.1	0.9	0.8
Na ₂ O	0.2	0.4	0.5	0.3	0.4	0.4	0.5	0.3	0.4
SrO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TiO ₂	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2	0.5	0.3
P ₂ O ₅	0.2	0.9	1	0.4	0.2	1	1	0.4	0.1
MnO	0.07	0.3	0.4	0.1	0.1	0.3	0.43	0.1	0.1
Na ₂ O éq.	-	5	5.5	0.9	1	5.5	5.8	0.9	1
Perte au feu (950°C)	1.86	8.6	7.6	5.3	8.4	6.1	6.7	1.9	3.6

Tableau 3.3 – Liants 1 à 9 (analyse élémentaire)

Le gain en émission de CO₂ pour les liants 2 à 5 par rapport au liant 1 de référence est rapporté dans le Tableau 4 suivant.

Liant	2	3	4	5
Gain CO ₂ par rapport à la référence (KgCO ₂ eq/t)	213	201	219	226

Tableau 4 – Gain CO₂ pour les liants 2 à 5

Exemple 3 – Maniabilité (étalement)

Une mesure d'étalement a été réalisée conformément à la norme EN 1015-3 sur 3 mortiers fabriqués selon la norme 196-1 en mélangeant 450g de de liant 1, 4 ou 8, 1350g de sable et 225g d'eau.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 5 suivant.

	Mortier préparé à partir du liant 1	Mortier préparé à partir du liant 3	Mortier préparé à partir du liant 8
Etalement (en mm)	185	142	133

Tableau 5 – Mesure d'étalement pour les liants 1, 3 et 8

10

Comme le montre ces résultats, l'utilisation d'un mélange de ciment et de cendres non carbonatées conduit à une perte de près de 30% de maniabilité. Le fait de carbonater les cendres avant leur mélange avec le ciment permet de limiter la perte de rhéologie et de maintenir celle-ci à un niveau acceptable pour une bonne mise en œuvre.

15

Exemple 4 – Performances mécaniques

La résistance à la compression des liants obtenus dans l'exemple 2 a été mesurée sur des éprouvettes prismatiques de mortier normalisé (4x4x16cm³), à différentes échéances (1, 2, 7 et 28 jours) selon la norme EN 196-1.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 6 suivant.

Liant	1	4	5	6	7	8	9
R _c (en MPa) à 1 jour	29.3	17.4	18.8	-	-	-	3
R _c (en MPa) à 2 jours	41.7	30.7	35.1	-	-	26.1	7
R _c (en MPa) à 7 jours	52.9	43.7	48.1	3.2	17.8	41.4	15
R _c (en MPa) à 28 jours	62	52.5	51	3.5	25.5	43.4	21

Tableau 6 – Résistance à la compression des liants 1 et 4 à 9

Les liants selon l'invention (i.e. liants 4 et 5) présentent des performances acceptables au regard de celles observées pour le CEM I de référence à toutes les échéances. On note ainsi un maintien des performances mécaniques à court, moyen et long terme à un niveau acceptable.

En revanche, on note une forte diminution des performances mécaniques des liants contenant des cendres de biomasse non carbonatées.

10

Exemple 5 – Exemples comparatifs

5.1 – Liant à base de cendres volantes types charbon

15 Les cendres volantes types charbon dont la composition est rapportée dans le Tableau 1 sont carbonatées selon le protocole de l'exemple 1.

Le liant 10 est obtenu par mélange d'un ciment Portland de référence de la classe CEM I 52,5 R avec les cendres carbonatées ainsi obtenues dans une proportion (% p/p) 75/25.

20

5.2 – Liant carbonaté après ajout de cendres non carbonatées

Le liant 11 est obtenu par carbonatation selon le protocole de l'exemple 1 d'un mélange 75/25 (% p/p) d'un ciment Portland de référence de la classe CEM I 52,5 R avec les cendres de papier n°4 de l'exemple 1 (cendres non carbonatées).

5 5.3 – Résultats comparatifs

5.3.1 – Maniabilité (étalement)

La maniabilité du liant 11 est évaluée selon le protocole de l'exemple 3.

10

Le mortier préparé à partir du liant 11 est trop sec et ne présente donc aucun étalement rendant impossible sa mise en œuvre.

5.3.2 – Résistance à la compression

15

La résistance à la compression des liants 10 et 11 est évaluée selon le protocole de l'exemple 4.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 7 suivant.

Liant	10	11
R _c (en MPa) à 2 jours	29.5	14
R _c (en MPa) à 7 jours	40.6	28.8
R _c (en MPa) à 28 jours	48.5	30.8

20 *Tableau 7– Résistance à la compression des liants 10 et 11*

Les résistances à la compression des liants préparés à partir de cendres volantes issue de la combustion du charbon sont significativement inférieures aux résistances à la compression des liants préparés à partir de cendres de biomasses carbonatés à 2, 7 et 28 jours. Les résultats obtenus
25 pour le liant 11 sont extrêmement faibles (pertes de plus de 50% des performances par rapport à la référence 100% portland) et rende ce liant inutilisable.

REVENDEICATIONS

1. Liant comprenant au moins 1% de cendres de biomasse carbonatées.
- 5 2. Liant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient au moins 5% cendres de biomasse carbonatées.
3. Liant selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient au moins 10% cendres de biomasse carbonatées.
- 10 4. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient jusqu'à 45% de cendres de biomasse.
5. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les cendres de biomasse carbonatées contiennent au moins 5% de carbone inorganique.
- 15 6. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient de 65% à 99% de liant hydraulique ou de liant alcali-activé.
- 20 7. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liant est un liant hydraulique.
8. Liant selon la revendication 7, caractérisé en ce que le liant est un ciment.
- 25 9. Liant selon la revendication 8, caractérisé en ce que le liant est un ciment alumineux, un ciment naturel prompt, un ciment Portland, un ciment sulfo-alumineux ou un mélange d'au moins deux de ces ciments.
- 30 10. Liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il contient de la kalcinite, de la carbo-hydroxyapatite et/ou de l'hydrocalumite.
11. Matériau de construction comprenant un liant tel que défini dans l'une des revendications 1 à 10.

ABRÉGÉ

Liant comprenant au moins 1% de cendres de biomasse carbonatées et matériau de construction comprenant ladite composition cimentaire.