

Étude de la valorisation des brasques traitées comme liants
cimentaires

par

Victor BRIAL

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DU
DOCTORAT EN GÉNIE
Ph. D.

MONTRÉAL, LE 19 DÉCEMBRE 2022

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Victor Brial, 2022

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre média une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme Claudiane M. Ouellet-Plamondon, directrice de thèse
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Olivier Doutres, président du jury
Département de génie de mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Jean-Sébastien Dubé, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Laurent Birry, membre du jury
Rio Tinto

M. Pierre-Claver Nkinamubanzi, examinateur externe
Conseil national de recherches du Canada

M. Mathieu Fiset, examinateur externe
Département des sciences appliquées de Génie civil à l'Université du Québec à Chicoutimi

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 7 NOVEMBRE 2022

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Ces dernières années passées au doctorat ont été ponctuées par des rencontres souvent très constructives et fortement appréciées. Je souhaiterais remercier toutes ces personnes qui m'ont apporté leur soutien et leur aide au courant de ce projet.

Tout d'abord, je voudrais remercier la professeure Claudiane M. Ouellet-Plamondon, de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un projet unissant deux grandes industries d'envergure au Québec, de m'avoir soutenu financièrement au courant du projet, à travers ces temps difficiles de pandémie, et de m'avoir accordé une grande confiance, ce qui m'a permis de m'épanouir dans divers projets au-delà de ce projet doctoral.

Je souhaiterais remercier les membres du jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ma thèse ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

Je tiens à remercier M. Laurent Birry de Rio Tinto, avec qui j'ai rapidement pu établir de bonnes discussions et qui a pu me conseiller à propos de l'orientation du projet, et m'a soutenu à travers les diverses solutions que j'ai avancées durant ce doctorat.

Je voudrais aussi remercier, M. Martin Beaulieu de Ciment Québec Inc., de m'avoir guidé avec ses recommandations, de m'avoir permis de profiter des installations et de m'avoir accueilli à St Basile. Je me considère privilégié d'avoir pu le côtoyer ainsi que toute l'équipe du laboratoire de la cimenterie.

Je souhaiterais remercier les professeurs du département de génie mécanique, M. Vladimir Brailovski, et M. Henri Champlaud pour leur aide dans la fabrication et la conception d'outils qui ont permis de développer de nouvelles méthodes d'analyses.

Je tiens aussi remercier fortement l'équipe de techniciens et professionnels du département de génie de la construction de l'École de Technologie Supérieure. Merci à Richard Prowt, Juan

VI

Mauricio Rios, Sébastien Ménard, Alexis Vadeboncoeur, Sylvain Bibeau et Sébastien Lamothe. Ils sont devenus au cours de ces années à l'ÉTS, des ressources indispensables à l'avancée de ce travail et de très bons collègues.

J'aimerais aussi adresser une attention toute particulière à Michaël Dubois, qui a été d'une grande aide tout au long de ce travail. En plus de partager son amitié, il a su me donner d'excellents conseils. Nombre des méthodes utilisées dans cette thèse n'auraient pu voir le jour sans son assistance.

Je remercie également mon ami et ancien colocataire Jonathan Touraille qui, bien après avoir terminé sa Maîtrise à l'ÉTS, a tenu à m'encourager depuis la France. Nos longs appels ont toujours été de bons moments partagés.

Je souhaite également remercier mes parents et mes sœurs de m'avoir toujours soutenu et encouragé. Malgré la distance, leur soutien moral via les nombreux appels téléphoniques depuis la France ont toujours été des moments de réconfort.

Enfin, je remercie ma compagne Luz pour tout le soutien qu'elle m'a apporté durant ces années. Son aide a été extrêmement précieuse pour avancer au cours de ces années. Même dans les pires moments elle a su me faire garder espoir et m'a donné la force de persévérer.

Étude de la valorisation des brasques traitées comme liants cimentaires

Victor BRIAL

RÉSUMÉ

Les brasques usées issues de la production d'aluminium primaire (appelée spent pot lining (SPL) en anglais) sont une matière dangereuse générée par les cellules d'électrolyse en fin de vie. Le SPL est séparé en deux parties, la première riche en matériaux carbonés et la seconde riche en réfractaires vitrifiés. Le traitement de la partie réfractaire du SPL par le procédé industriel LCL&L (Low Caustic Leaching and Liming) génère un résidu inerte non dangereux, appelé LCLL Ash.

Avec une production de 4 milliards de tonnes en 2018, le béton est l'un des matériaux les plus consommés au monde. Néanmoins, l'industrie du béton consomme aussi beaucoup de ressources naturelles et d'énergie, causant d'importantes émissions de gaz à effet de serre (GES). L'une des meilleures solutions pour réduire l'impact environnemental des bétons est d'utiliser des ajouts cimentaires (SCM). L'objectif de la présente thèse est d'étudier la possibilité de valorisation du LCLL Ash comme matériaux cimentaire.

Ce projet de doctorat se divise en trois objectifs spécifiques. Le premier objectif s'intéresse à la caractérisation du LCLL Ash, et à la compréhension de l'impact de l'ajout de LCLL Ash sur les propriétés des matériaux cimentaires. Le second objectif spécifique de la thèse vise à étudier la réactivité du LCLL Ash selon les méthodes standardisées et par méthodes avancées. Le troisième objectif spécifique se concentre sur l'amélioration de la réactivité du LCLL Ash comme liant cimentaire. Pour ce faire, cet objectif spécifique est divisé en quatre sous-objectifs visant à identifier la température de calcination idéale, et évaluer l'impact de l'addition de fluorite sur la calcination du LCLL Ash. Enfin les deux derniers sous-objectifs, se sont concentrés sur des essais exploratoires pour améliorer le LCLL Ash avec des mélanges ternaires et par la synthèse de ciments alternatifs.

VIII

L'étude des différents objectifs spécifiques a montré que le LCLL Ash est une poudre composée de phases cristallines stables telles que l'albite, la néphéline, de corindon, et des résidus de graphite. Le LCLL Ash a montré un comportement similaire à un filler, comme la poudre de quartz. La calcination du LCLL Ash à 1050°C a montré une nette augmentation de la réactivité avec un comportement pouzzolanique visible par un indice de réactivité similaire à ceux des cendres volantes. L'influence de la température de calcination sur la réactivité du LCLL Ash a ensuite été étudiée à l'aide des essais Frattini et R³. Avec des températures de calcination allant de 600°C à 1200°C, deux comportements ont pu être identifiés. À 800°C une augmentation de la réactivité similaire à celle d'un ajout pouzzolanique moyennement réactif a été observée. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution des alcalis dans la solution poreuse. Pour des températures de 1000°C et plus, une réactivité offrant des performances similaires à une cendre volante de classe N a été observée. Afin de favoriser la formation de phases amorphes lors de la calcination, l'ajout de fluorite, un autre sous-produit du procédé LCL&L, a été étudié à 800°C et 1000°C selon les méthodes précédentes. À 1000°C, et avec un remplacement de 10 % en masse de fluorite, une augmentation significative de la réactivité a été observée, avec un comportement entre un laitier de haut fourneau et une cendre volante de classe N. Au-delà d'un remplacement de 10 %, la fluorite en excès ne permet plus d'augmenter la réactivité du LCLL Ash calciné. Enfin, des essais exploratoires ont été menés afin de déterminer si l'inclusion du LCLL Ash sans calcination, dans des mélanges ternaires ou pour la synthèse de ciment alternatif, pourrait s'avérer avantageuse. Les mélanges ternaires à base de LCLL Ash non calciné n'ont pas montré d'amélioration. La synthèse de ciment à base de LCLL Ash a permis d'obtenir des ciments belitique, riche en mayenite.

Mots-clés : LCLL Ash, brasques traitées, production d'aluminium primaire, ajouts cimentaires, réactivité, ciment

Study of aluminum spent pot lining valorization as cementitious materials

Victor BRIAL

ABSTRACT

Spent pot lining from primary aluminum production (SPL) is a hazardous material generated by end-of-life electrolysis cells. The SPL is separated into two parts, the first rich in carbonaceous materials and the second rich in vitrified refractories. The treatment of the refractory part of the SPL by the industrial LCL&L (Low Caustic Leaching and Liming) process generates a non-hazardous inert residue, called LCLL Ash.

With a production of 4 billion tons in 2018, concrete is one of the most consumed materials in the world. However, the concrete industry also consumes a lot of natural resources and energy, causing significant greenhouse gas emissions. One of the best solutions to reduce the environmental impact of concrete is to use supplementary cementitious materials (SCM). The objective of this thesis is to study the possibility of upgrading LCLL Ash as cementitious materials.

This doctoral project is divided into three specific objectives. The first specific objective concerns the characterization of LCLL Ash, and the understanding of the impact of the addition of LCLL Ash on the properties of cementitious materials. The second specific objective of the thesis aims to study the reactivity of LCLL Ash according to standardized methods and advanced methods. The third specific objective focuses on improving the reactivity of LCLL Ash as a cementitious binder. This specific objective is divided into four sub-objectives aimed at identifying the ideal calcination temperature, and evaluating the impact of the addition of fluorite on the calcination of LCLL Ash. Finally, the last two sub-objectives respectively focused on exploratory tests to improve LCLL Ash respectively with ternary mixtures and by the synthesis of alternative cements.

The study of the specific objectives showed that the LCLL Ash is a powder composed of stable crystalline phases such as albite, nepheline, corundum, and graphite residues. LCLL Ash showed filler-like behavior like quartz powder. Calcination of LCLL Ash at 1050°C showed a marked increase in reactivity with a pozzolanic behavior visible by a reactivity index similar at class N fly ash. The influence of the calcination temperature on the reactivity of LCLL Ash was then studied using the Frattini and R³ tests. With calcination temperatures ranging from 600°C to 1200°C, two behaviors could be identified. At 800°C an increase in reactivity similar to a medium reactivity fly ash was observed with a decrease in alkalis in the porous solution. For temperatures of 1000°C and above, a reactivity similar to fly ash has been observed. In order to promote the formation of an amorphous phase during calcination, the addition of fluorite, another by-product of the LCL&L process, was studied at 800°C and 1000°C according to the previous methods. At 1000°C, and with a replacement of 10% by mass of fluorite, a significant increase in reactivity was observed, with a behavior between a blast furnace slag and a class N fly ash. Beyond a 10% replacement, the excess fluorite no longer increases the reactivity of the calcined LCLL Ash. Finally, exploratory tests were conducted to assess the potential of LCLL Ash without calcination in ternary mixtures and for the synthesis of alternative cement. Ternary blends did not show improvement in LCLL Ash. The synthesis of cement based on LCLL Ash made it possible to obtain belitic cements, rich in mayenite.

Keywords: LCLL Ash, Spent Pot Lining, cement, supplementary cementitious materials, primary aluminum production, supplementary cementitious materials reactivity

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
0.1 Mise en contexte de la thèse	1
0.2 Objectif général de la thèse.....	3
0.3 Objectifs spécifiques.....	4
0.4 Aperçu de la méthodologie	5
0.4.1 Objectif spécifique 1	5
0.4.2 Objectif spécifique 2	6
0.4.3 Objectif spécifique 3	6
0.5 Contribution originale.....	7
0.5.1 Contributions scientifiques	8
0.5.2 Contributions industrielles	8
0.5.3 Contributions à la communauté de l'ÉTS	9
0.6 Organisation de la thèse	9
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	11
1.1 Le ciment et les ajouts cimentaires.	11
1.1.1 Le ciment et sa chimie	11
1.1.1.1 Le ciment Portland.....	11
1.1.1.2 L'hydratation du ciment Portland	13
1.1.1.3 Influence des alcalis sur le ciment Portland.....	15
1.1.1.4 Autres ciments	18
1.1.2 Les ajouts cimentaires.....	20
1.2 Les brasques usées et leurs modes de traitements	22
1.2.1 Cuve électrolytique et brasques usées.....	22
1.2.2 Traitements des brasques usées par procédés pyrométallurgiques	26
1.2.2.1 Le procédé Reynolds.....	26
1.2.2.2 Le procédé Weston Aluminium.....	27
1.2.2.3 Le procédé Regain	27
1.2.2.4 Le procédé Oriens	28
1.2.3 Traitements des brasques usées par procédés hydrométallurgiques	28
1.2.3.1 Le procédé LCL&L.....	28
1.2.3.2 Le procédé Befesa.....	30
1.2.4 Récapitulation des méthodes de traitements des brasques.....	31
1.3 Utilisation des brasques dans l'industrie du ciment.....	32
1.3.1 En cimenterie	32
1.3.1.1 Avantages de l'utilisation des brasques usées en cimenterie.....	33
1.3.1.2 Inconvénients de l'utilisation de brasques usées en cimenterie.	35
1.3.2 Cas de la fritte de verre	36
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	39

2.1	Matériaux	39
2.1.1	Le ciment Portland.....	39
2.1.2	Les brasques traitées	40
2.1.3	Les ajouts cimentaires et fillers.....	41
2.1.4	Autres sous-produits de l'industrie de l'aluminium primaire.	43
2.2	Méthodes.....	43
2.2.1	Arrêt d'hydratation.....	43
2.2.1.1	Échange de solvant	44
2.2.1.2	Lyophilisation	44
2.2.2	La diffraction des rayons X.....	45
2.2.2.1	Principes de la DRX.....	45
2.2.2.2	Quantification par DRX.....	46
2.2.2.3	Préparation des échantillons de DRX	48
2.2.3	L'analyse thermogravimétrique	51
2.2.3.1	Principe de la thermogravimétrie.....	51
2.2.3.2	Préparation d'échantillons et paramètre des essais.....	52
2.2.4	Étude des solutions poreuses et modèles thermodynamiques.....	53
2.2.4.1	L'extraction de la solution poreuse.....	53
2.2.4.2	Analyse de la solution poreuse	54
2.2.4.3	Modélisation thermodynamique	55
2.2.5	Calorimétrie isotherme.....	58
2.2.6	Analyse granulométrique par diffraction laser	59
2.2.7	Mortier	61
2.2.8	Calcination des brasques.....	62
2.2.9	Rhéologie des pâtes de ciments	62
2.2.10	Analyses par MEB-EDS	63
2.2.11	Barres d'erreurs.....	65
2.3	Planification	65
CHAPITRE 3 ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE L'UTILISATION DU LCLL ASH DANS LE CIMENT PORTLAND		69
3.1	Mise en contexte	69
3.2	Méthodologie	70
3.2.1	Caractérisation du LCLL Ash.....	70
3.2.2	Caractérisation du LCLL Ash dans le ciment.....	71
3.2.2.1	Essai sur mortier	71
3.2.2.2	Temps de prise	72
3.2.2.3	Calorimétrie isotherme.....	72
3.2.2.4	Analyses thermogravimétriques.....	72
3.2.2.5	Diffraction des rayons X quantitative	72
3.3	Caractérisation du LCLL Ash selon les méthodes cimentaires	73
3.3.1	Analyse de la composition du LCLL Ash.....	73
3.3.2	Analyse granulométrique du LCLL Ash et étude du broyage du LCLL Ash	77
3.4	Influence du LCLL Ash sur les propriétés physico-chimiques du ciment Portland....	78

3.4.1	Résistance sur mortier.....	78
3.4.2	Temps de prise.....	81
3.4.3	Calorimétrie isotherme.....	82
3.4.4	Analyses thermogravimétriques (ATG).....	86
3.4.5	DRX quantitative.....	87
3.4.6	Conclusion du chapitre.....	89
CHAPITRE 4	EFFECT OF LOW REPLACEMENTS OF CARBONACEOUS MATERIALS IN CEMENT PASTE AND MORTAR.....	91
4.1	Avant-propos.....	91
4.2	Résumé.....	92
4.3	Abstract.....	92
4.4	Introduction.....	93
4.5	Materials and methods.....	95
4.5.1	Materials.....	95
4.5.2	Methods.....	98
4.5.2.1	Rheology.....	98
4.5.2.2	Mortar compressive strength.....	99
4.5.2.3	Hardened mortar air measurement.....	99
4.5.2.4	Isothermal calorimetry.....	100
4.5.2.5	Thermogravimetric analysis (TGA).....	100
4.5.2.6	BSE Electronic microscopy.....	101
4.6	Results and discussion.....	102
4.6.1	Rheology.....	102
4.6.2	Mortar compressive strength.....	103
4.6.3	Air in hardened mortar.....	106
4.6.4	Thermogravimetric analysis.....	107
4.6.5	BSE scanning electron microscopy.....	111
4.6.6	Isothermal calorimetry.....	112
4.6.7	Mechanism of carbonaceous materials on cement hydration.....	116
4.7	Conclusion.....	118
4.8	Acknowledgments.....	119
CHAPITRE 5	EVALUATION OF THE REACTIVITY OF TREATED SPENT POT LINING FROM PRIMARY ALUMINUM PRODUCTION AS CEMENTITIOUS MATERIALS.....	121
5.1	Avant-propos.....	121
5.2	Résumé.....	122
5.3	Abstract.....	122
5.4	Introduction.....	123
5.5	Materials and methods.....	127
5.5.1	Materials.....	127
5.5.2	Methods.....	130
5.5.2.1	Mortar.....	130

	5.5.2.2	Frattini.....	131
	5.5.2.3	R ³ : Heat release, CH consumption.....	131
	5.5.2.4	X-ray diffraction	132
	5.5.2.5	Mercury intrusion porosimetry	133
	5.5.2.6	Determination of rheological properties	134
	5.5.2.7	Scanning electron microscopy	135
	5.5.2.8	R ³ thermodynamic modelling	135
5.6		Results.....	136
	5.6.1	Mortar	136
	5.6.2	Frattini.....	138
	5.6.3	R ³ : Heat release and calcium hydroxide consumption	140
	5.6.4	R ³ : X-ray diffraction	143
	5.6.5	Mercury intrusion porosimetry	146
	5.6.6	Rheology.....	147
	5.6.7	SEM-BSE.....	149
5.7		Discussion.....	150
	5.7.1	LCLL reactivity	150
	5.7.2	Calcined LCLL reactivity	152
5.8		Conclusion	153
5.9		Acknowledgments:	154

CHAPITRE 6 IMPROVEMENT OF TREATED SPENT POT LINNING REACTIVITY IN CEMENTITIOUS MATERIAL BY CALCINATION			155
6.1		Avant-propos.....	155
6.2		Résumé.....	155
6.3		Abstract.....	156
6.4		Introduction.....	157
6.5		Materials and methods	160
	6.5.1	Materials	160
	6.5.2	Methods.....	162
		6.5.2.1 Calcined LCLL Ash preparation.....	162
		6.5.2.2 Mortar	163
		6.5.2.3 Frattini.....	163
		6.5.2.4 R ³ : Heat release and portlandite consumption	164
		6.5.2.5 X-ray diffraction	165
6.6		Results.....	165
	6.6.1	Calcined LCLL Ash composition	165
	6.6.2	Mortar	167
	6.6.3	Frattini.....	170
	6.6.4	R ³ : Heat release and calcium hydroxide consumption	172
	6.6.5	R ³ : X-ray diffraction	175
6.7		Discussion.....	178
6.8		Conclusion	182
6.9		Acknowledgments.....	183

CHAPITRE 7	EFFECT OF FLUORITE ADDITION ON THE REACTIVITY OF A CALCINED TREATED SPENT POT LINING IN CEMENTITIOUS MATERIALS.....	185
7.1	Avant-propos.....	185
7.2	Résumé.....	185
7.3	Abstract.....	186
7.4	Introduction.....	186
7.5	Materials and methods.....	190
7.5.1	Materials.....	190
7.5.2	Methods.....	192
7.5.2.1	Calcined LCLL Ash/CF preparation.....	192
7.5.2.2	Mortar.....	194
7.5.2.3	Frattini.....	194
7.5.2.4	R ³ : Heat release and portlandite consumption.....	194
7.5.2.5	X-ray diffraction.....	195
7.6	Results.....	195
7.6.1	Calcined LCLL Ash/fluorite composition.....	195
7.6.2	Mortar relative strength.....	198
7.6.3	Frattini tests.....	201
7.6.4	R ³ : Heat release and calcium hydroxide consumption.....	204
7.6.5	R ³ : X-ray diffraction.....	208
7.7	Discussion.....	211
7.7.1	Effect of CF addition on LCLL Ash calcination.....	211
7.7.2	Effect of CF addition on the calcined LCLL Ash reactivity.....	214
7.8	Conclusion.....	216
7.9	Acknowledgments.....	217
CHAPITRE 8	AUTRES SOLUTIONS ALTERNATIVES POUR L'UTILISATION DU LCLL DANS LES CIMENTS.....	219
8.1	Mise en contexte.....	219
8.2	Méthodologie.....	220
8.2.1	Mélanges ternaires.....	221
8.2.2	Synthèse de ciment alternatif.....	221
8.2.2.1	Processus de synthèse des ciments alternatifs.....	222
8.2.2.2	Analyses chimiques et minéralogiques des liants.....	223
8.3	Utilisation de mélanges ternaires.....	224
8.3.1	Utilisation d'anhydrites en mélange ternaire.....	224
8.3.2	Utilisation de fumée de silice en mélange ternaire.....	228
8.4	Synthèse de ciments alternatifs.....	229
8.4.1	Analyses thermogravimétriques ATG/DTA.....	231
8.4.2	DRX quantitative.....	232
8.4.3	Microscopie électronique.....	234
8.4.4	Dosage en anhydrite ART par calorimétrie.....	235
8.5	Conclusion du chapitre.....	239

CONCLUSION.....	243
RECOMMANDATIONS	249
ANNEXE I DIAGRAMME DE DÉCISION POUR L'ANALYSE PAR DRX QUANTITATIVE.....	253
ANNEXE II TABLEAU D'IDENTIFICATION DES COMPOSÉS PAR ATG	255
ANNEXE III RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES SUR LES MÉLANGES TERNAIRES ET LES CIMENTS ALTERNATIFS	257
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	265

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 0.1	Tableau des objectifs spécifiques.....4
Tableau 1.1	Composition chimique du ciment Portland.....12
Tableau 1.2	Quantification des anhydres à partir des équations de Bogue12
Tableau 1.3	Polymorphisme du C ₃ A en fonction de la teneur en Na ₂ O15
Tableau 1.4	Exemple de composition chimique de ciments spéciaux.....20
Tableau 1.5	Récapitulatif des méthodes de traitement des brasques utilisées commerciallement en 202131
Tableau 1.6	Récapitulatif des différentes méthodes de traitements des brasques usées en 201332
Tableau 1.7	Évolution du temps de prise et de la chaleur dégagée pour différents ciments avec 1% de composés fluorés.....34
Tableau 1.8	Composition en oxydes de la fritte de verre Calsifrit36
Tableau 2.1	Composition en oxyde du ciment Portland GU de Ciment Québec Inc. par fluorescence des rayons X (XRF).....39
Tableau 2.2	Composition minéralogique du ciment Portland GU de Ciment Québec Inc. par diffraction des rayons X (DRX)40
Tableau 2.3	Composition en oxyde des ajouts cimentaires et fillers utilisés42
Tableau 2.4	Composition minéralogique de l'anhydrite synthétique ART et de la fluorite CF43
Tableau 2.5	Paramètres de broyage pour l'analyse quantitative par DRX.....49
Tableau 2.6	Longueurs d'onde, limites de détection et de quantifications des métaux en solution analysés par ICP-OES54
Tableau 2.7	Paramètres utilisés pour les mesures de granulométrie laser61
Tableau 2.8	Paramètres de polissage pour la préparation des échantillons de MEB.....64
Tableau 3.1	Tableau de la composition des brasques traitées par XRF73

XVIII

Tableau 3.2	Composition minéralogique du LCLL Ash obtenue par analyses Rietveld.....	76
Tableau 3.3	Composition en oxyde du LCLL Ash obtenue par XRF et DRX.....	77
Table 4.1	Chemical composition of the cement.....	96
Table 4.2	Major mineralogical compositions in weight percentage of the OPC, LCLL Ash and quartz powder	96
Table 5.1	Chemical composition of cement and SCMs.....	128
Table 5.2	Major mineralogical compositions of OPC and SCM. (*: Aluminium oxide silicate, **: Calcium magnesium aluminum silicon oxide)	129
Table 6.1	Chemical composition of cement and SCMs.....	160
Table 6.2	Major mineralogical compositions in weight of PC, LCLL Ash and quartz powder.....	161
Table 7.1	Chemical compositions of the cement and materials tested	191
Table 7.2	Major mineralogical compositions in weight of the OPC, LCLL Ash and quartz powder.....	192
Tableau 8.1	Composition en oxyde et paramètres de clinkérisation des ciments alternatifs FC-Q-L et FC-L	230
Tableau 8.2	Compositions minéralogiques mesurées par DRX quantitative des ciments FC-Q-L et FC-L calciné à 1000°C et 1200°C.	233
Tableau-A II-1	Tableau d'identification par ATG des principaux hydrates de ciment Portland hydraté.....	255

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Évolution de la calorimétrie du béton en fonction du temps	14
Figure 1.2	Structure schématique de C-S-H/C-A-S-H. Cercle gris: ion calcium ; cercle vide: ion dans l'espace interfoliaire (eau ou alcali) ; tétraèdres gris clair: silicate protoné ; tétraèdres gris foncé: aluminium ; - : charge négative (compensée par des protons, du calcium ou d'autres cations). $Q^n_{(mAl)}$: n indique le nombre d'atome voisins de Si et m le nombre d'atome voisins de Al; b, position de transition ; p, position d'appariement ; u, présence d'une liaison hydrogène	17
Figure 1.3	Diagramme ternaire CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ pour la composition massique des différents ajouts cimentaires alternatifs (A) en fonction de la composition des phases hydratées (B)	22
Figure 1.4	Schéma d'une cuve électrolytique moderne	23
Figure 1.5	Composition des brasques usées	25
Figure 1.6	Schématisation du processus Low Caustic Leaching & Liming	29
Figure 1.7	Évolution de la chaux libre dans le clinker en fonction du remplacement en brasques pour différentes températures de calcination	34
Figure 2.1	a) Courbe granulométrique et b) observation au SEM-BSE du ciment Portland GU de Ciment Québec Inc.	40
Figure 2.2	Courbes granulométriques des trois tailles de LCLL Ash étudiées	41
Figure 2.3	Granulométrie des ajouts cimentaires et fillers utilisés	42
Figure 2.4	Schéma de fonctionnement d'un appareil de DRX pour poudre	45
Figure 2.5	Diffractogramme de clinker analysé par méthode Rietveld avec le logiciel HighScore Plus	47
Figure 2.6	Évolution de la granulométrie du ciment en fonction du temps de broyage au XRD Mill McCrone.	50

Figure 2.7	Résultats d'essais de thermogravimétrie (ATG) sur différents pourcentages de remplacement de ciment à différents temps d'hydratation.....	52
Figure 2.8	Appareil d'extraction.....	54
Figure 2.9	Changements modélisés dans le ciment Portland hydraté lors du mélange avec les cendres volantes en supposant une réaction complète du ciment Portland.....	58
Figure 2.10	Représentation schématique d'un calorimètre isotherme.....	59
Figure 2.11	Planification de la thèse dans échéancier Gantt.....	66
Figure 3.1	Diagramme de la méthodologie employée pour répondre aux sous-objectifs spécifiques 1.1 et 1.2.....	70
Figure 3.2	Cartographie par MEB-EDX des grains de LCLL Ash.....	75
Figure 3.3	Diffractogramme du LCLL Ash.....	75
Figure 3.4	Évolution de la granulométrie du LCLL Ash en fonction du type et du temps de broyage.....	78
Figure 3.5	Évolution de l'étalement de mortier et de la surface spécifique calculée des mélanges ciment/LCLL Ash en fonction du niveau de remplacement.....	79
Figure 3.6	a) Résistance en compression relative des mortiers ciment/LCLL Ash en fonction du temps. Les résultats μ 3-365j représentent la moyenne des valeurs entre 3 j et 365 j. b) Évolution de μ 3-365j en fonction de la masse de ciment dans le liant.....	81
Figure 3.7	Évolution des temps de prises initiaux et finaux du liant en fonction du niveau de remplacement en LCLL Ash.....	82
Figure 3.8	Évolution du flux de chaleur a) et de la chaleur dégagée en fonction du niveau de remplacement en LCLL Ash.....	83
Figure 3.9	Évolution du flux de chaleur a) et de la chaleur dégagée en fonction de la granulométrie du LCLL Ash pour un remplacement de 20%.....	85
Figure 3.10	a) Évolution de masse de ciment et de la résistance en compression à 28 jours en fonction de la chaleur dégagée pour des remplacements en LCLL Ash de 0%, 10%, 20%, et 40%. b) Évolution de la pente de la phase d'accélération en fonction de la surface spécifique calculée du liant selon les granulométries du LCLL Ash G0, G1, et G2.....	86

Figure 3.11	Résultats de TG et de DTG pour 0%, 10%, 20% et 40% de remplacement de LCLL Ash à 1 jour a) et à 112 jours b)87
Figure 3.12	Évolution de la composition minéralogique de la pâte au cours du temps a) pour la référence 100% ciment et b) pour le mélange contenant 20% de LCLL Ash88
Figure 4.1	Particle size analysis by laser granulometry of cement and carbonaceous materials tested.....97
Figure 4.2	Plastic viscosity and yield stress of cement and cement/carbon pastes. The red line refers to the cement reference mortar sample.....103
Figure 4.3	Relative compressive strength of mortar samples a) graphite G1, b) graphite G2, c) Activated charcoal AC, d) carbon black CB, e) decolorized charcoal DC at 1, 7, 28 and 112 days. The red line refers to the cement reference mortar sample104
Figure 4.4	Percentage of air in mortar at 28 days measured by image analysis. The red line refers to the cement reference mortar sample.....107
Figure 4.5	TG and DTG curves of cement and cement/carbon pastes samples at 1 day.....108
Figure 4.6	TG and DTG curves of cement and cement/carbon pastes samples at 28 days109
Figure 4.7	a) Hydration degree and b) porosity calculated from TGA results at 1, 28 and 112 days.110
Figure 4.8	a) Porosity measured form SEM images and b) cement paste porosity obtained by SEM and TGA versus mortar compressive strength.....112
Figure 4.9	Total heat released measure by isothermal calorimetry after a) 1 day and b) 7 days. The red line refers to the cement reference mortar sample113
Figure 4.10	a) Initial and b) final setting time measure by isothermal calorimetry. The red line refers to the cement reference mortar sample.....114
Figure 4.11	a) Calorimetry slope value of cement and cement/carbon pastes. b) Calorimetry slope value on cement paste versus cement paste porosity and mortar compressive strength. The red line refers to the cement reference mortar sample.....115

Figure 4.12	Schematic representation of carbon particles nucleation effect on cement hydration.....	117
Figure 5.1	a) Particle size analysis by laser granulometry b) CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ternary diagram of cement and SCMs.	130
Figure 5.2	Compressive strength of mortar with 20% of SCM replacement at 1, 7, 28 and 112 days (mean values and standard deviation bars).	136
Figure 5.3	Relative compressive strength of mortar samples with SCM at 1, 7, 28 and 112 days. The red line refers to the quartz reference mortar sample.	137
Figure 5.4	a) Frattini results for the different SCM studied. The dashed line refers to the max CaO content according to the EN-196-5 European standard and b) calcium reduction form Frattini test for each SCM tested.	139
Figure 5.5	a) Heat release and b) calcium hydroxide consumption after 7 days at 40°C.	141
Figure 5.6	R ³ test heat released in function of the portlandite consumption for the SCM studied. The grey, red, blue dashed lines refers respectively to the thermodynamically modelling of CaO-SiO ₂ -KOH, CaO-Al ₂ O ₃ -KOH, and CaO-KOH systems calculating with GEMS-PSI	142
Figure 5.7	XRD spectras on R ³ mixes after solvent exchange hydration stoppage. (P:Portlandite, C:Calcite, Q:Quartz, Aft:Ettringite, Mc:Monocarboaluminate, Hc:Hemicarboaluminate)	144
Figure 5.8	R ³ mixes composition from quantitative PXRD results after solvent exchange hydration stoppage.....	145
Figure 5.9	a) MIP differential pore size distribution and b) porosity and critical pore radius for the different SCMs tested.	147
Figure 5.10	Plastic viscosity and yield stress on cements paste.....	148
Figure 5.11	SEM BSE observation of LCLL and LCLL grains after 28 days and 1 year of hydration	149
Figure 5.12	Ampoules of R ³ samples with LCLL (right) and calcined LCLL (left) after 7 days testing	151
Figure 6.1	a) Particle size analysis by laser granulometry; b) Secondary grinding time as a function of the calcination temperature	163

Figure 6.2	XRD quantitative analysis of calcined LCLL Ash after cooling	166
Figure 6.3	Compressive strength of mortar with 20% of calcined LCLL Ash replacement at 1, 7, 28 and 112 days (mean values and standard deviation bars).....	168
Figure 6.4	Relative compressive strength of mortar samples with calcined LCLL Ash at 1, 7, 28 and 112 days. The red line refers to the quartz reference mortar sample.....	169
Figure 6.5	a) Frattini results for the different calcination temperatures tested. The dashed line refers to the max CaO content according to the EN-196-5 European standard and b) calcium reduction from Frattini test for each calcination temperature tested.....	170
Figure 6.6	Concentrations in the Frattini solution measured by ICP-OES	171
Figure 6.7	a) Heat release and b) calcium hydroxide consumption after 7 days at 40°C	173
Figure 6.8	R ³ test heat released as a function of portlandite consumption for the calcination temperatures studied.....	174
Figure 6.9	XRD spectra on R ³ mixes after solvent exchange hydration stoppage (P: Portlandite, Q: Quartz, Aft: Ettringite, Mc: Monocarboaluminate, Hc: Hemicarboaluminate; A: Na-β Alumina).....	176
Figure 6.10	R ³ mix compositions from quantitative PXRD results after solvent exchange hydration stoppage.....	177
Figure 6.11	SiO ₂ /NaAlO ₂ phase diagrams from FACT Database Bale <i>et al.</i> , 2016 ...	180
Figure 7.1	LCL&L process diagram	188
Figure 7.2	Particle size analysis by laser granulometry.	193
Figure 7.3	XRD quantitative analysis of calcined LCLL Ash after cooling a) at 800 °C and b) at 1000 °C	196
Figure 7.4	Compressive strength of mortar with 20% calcined LCLL Ash replacement at 1, 7, 28 and 112 days (mean values and standard deviation bars).....	199
Figure 7.5	Relative compressive strength values of mortar samples with calcined LCLL Ash at 1, 7, 28 and 112 days	200

Figure 7.6	a) Frattini results for the different calcination temperatures tested and b) calcium reduction from the Frattini test for each calcination temperature tested202
Figure 7.7	Concentration in the Frattini solution measured by ICP–OES203
Figure 7.8	a) Heat release and b) calcium hydroxide consumption after 7 days at 40°C205
Figure 7.9	R ³ test heat released as a function of portlandite consumption for the calcination temperatures studied.....207
Figure 7.10	XRD spectra of R ³ mixes after solvent exchange hydration stoppage208
Figure 7.11	R ³ mix compositions from quantitative PXRD results after solvent exchange hydration stoppage.....210
Figure 7.12	Amorphous oxide compositions calculated from quantitative XRD as a function of CF addition at a) 800°C and b) 1000°C212
Figure 7.13	Amorphous oxide compositions calculated from quantitative XRD as a function of CF addition at a) 800 °C and b) 1000 °C213
Figure 7.14	SiO ₂ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) molar ratio in amorphous calculated from XRD and R ³ data215
Figure 8.1	Diagramme de la méthodologie employée pour répondre aux sous- objectifs spécifiques 3.3 et 3.4.....220
Figure 8.2	Processus de synthèse des ciments alternatifs222
Figure 8.3	Résultats des mortiers LCLL Ash/ART. a) Résistance en compression et b) résistance en compression relative. Le nombre indique le pourcentage dans le mélange avec C (ciment) et ART (anhydrite)225
Figure 8.4	Compositions en volume de la pâte de ciment en fonction de l’ajout d’ART simulé avec le logiciel GEMS-PSI.....226
Figure 8.5	Composition de la pâte de ciment hydratée en fonction du temps mesuré par DRX quantitative. a) mélange avec 20 % de LCLL Ash et b) mélange avec 20 % de LCLL Ash et 2.5 % d’ART227
Figure 8.6	Résultats des mortiers de SF/LCLL Ash. a) Résistance en compression et b) résistance en compression relative229
Figure 8.7	Résultats de ATG et DTA des mélanges de ciment FC-Q-L et FC-L231

Figure 8.8	Image de microscopie électronique à balayage de grains de ciment anhydre. a) FC-Q-L calciné à 1000°C, b) F-Q-L calciné à 1200°C, c) FC-L calciné à 1000°C, et d) FC-L calciné à 1200°C.	235
Figure 8.9	Résultats des flux de chaleur en fonction de la quantité de sulfates ajoutée pour les ciments FC-Q-L (a) et FC-L (b) calcinés à 1200°C	236
Figure-A I-1	Arbre de décision pour l'analyse quantitative par DRX.....	253
Figure-A III-1	Évolution de la porosité calculée d'après le modèle thermodynamique en fonction du pourcentage d'ART ajouté	257
Figure-A III-2	Image par microscopie électronique a) par BSE et b) par EDS d'un grain d'alumine du mélange FC-Q-L calciné à 1000°C	257
Figure-A III-3	Résultats de chaleur dégagée en fonction de la quantité de sulfates ajoutée pour les ciments FC-Q-L (a) et FC-L (b) calcinés à 1200°C	258
Figure-A III-4	Modélisation thermodynamique de la composition de pâtes hydratés des mélanges FC-Q-L et FC-L calcinés à 1200°C en fonction de la quantité d'anhydrite ART ajoutée. Les modélisations ont été réalisées avec un E/C de 0.6	258
Figure-A IV-1	XRD patterns of carbonaceous materials tested. The y axis scale has different scale for graphite G1 and G2	259
Figure-A IV-2	Secondary electron images of carbonaceous materials grains: a) industrial graphite G1, b) natural graphite G2, c) commercial activated charcoal, d) carbon black, and e) decolorized charcoal	260
Figure-A IV-3	Binary image of cement mortar (left) and cement with 2% graphite G1 addition (right)	260
Figure-A IV-4	Isothermal calorimetry curves of cement and cement/carbon pastes.....	261
Figure-A V-1	Amorphous oxide composition calculated from XRD data a) at 800°C and b) at 1000°C	264

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

g	Gaz
s	Solide
AF	Ratio d'aluminium/fer (Aluminium to iron Ratio)
AFm	Monosulfates (solution solide SO ₄ /CO ₃)
AFt	Ettringite
ART	Anhydrite
ASTM	American society of testing materials
ATG	Analyses thermogravimétriques
CF	Calcium fluoride (fluorite)
CSA	Canadian Standard Association
C-S-H	Silicates de calcium hydratés
DRX	Diffraction de rayon X
E/C	Rapport Eau/Ciment en masse
EDS	Energy dispersive spectroscopy
EMPA	Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche, Dübendorf, Suisse
FA	Fly ash (Cendre volante)
GES	Gaz à effet de serre
GEM	Gibbs energy minimization (Minimisation de l'enthalpie libre)
GGBS	Ground granulated blast-furnace slag (Laitier de haut fourneau broyé)
GU	General use (Usage général)
IAP	Produit d'activité ionique
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic crystal structure database
IPM	Interior points method (Méthodes des points intérieurs)
LC ³	Limestone calcined clay cement (Ciment de filler calcaire et d'argile calcinée)
LCL&L	Low caustic leaching and liming
LMA	Law of mass action (Loi d'action de masse)
LOI	Loss of ignition (Perte au feu)
LSF	Lime Saturation Factor (Facteur de saturation en chaux)

XXVIII

MAC	Mass absorption coefficient (Coefficient d'absorption de masse)
MEB	Microscope électronique à balayage
MIP	Mercury intrusion porosimètre (Porosimétrie par intrusion de mercure)
pH	Potentiel hydrogène
PSD	Particle size distribution (Analyse de taille de particules)
PONKCS	Partial or not know crystal structure (Structure cristalline partiellement ou non connue)
QAP	Analyse quantitative de phase
R ³	Rapid Reliable Relevant (essais)
RIR	Ratio d'intensité de référence (Reference intensity ratio)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SCM	Supplementary cementitious material (Ajout cimentaire)
SEM	Scanning electron microscope (Microscope électronique à balayage)
SF	Silica fume (Fumée de silice)
SI	Indice de saturation
SPL	Spent pot lining (Brasque usées)
SR	Ratio de silice (Silica Ratio)
TGA	Thermogravimetric analysis (Analyses thermogravimétriques)
wt%	Pourcentage massique
XRD	X-ray diffraction (Diffraction de rayon X)
XRF	X-ray fluorescence (Fluorescence des rayons X)
μ 3-365j	Moyenne des valeurs entre 3 jours et 365 jours

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

SYMBOLES

d_{hkl}	Paramètres unitaires de réseaux cristallins
$\Delta m_{H_2O,CH}$	Perte de masse en eau associée à la Portlandite
K_{S0}	Constante de solubilité du solide
$[Ca^{2+}]$	Concentration en ion calcium
E_a	Énergie d'activation
$F_{p,j}$	Facteur de structure
$G_{p,j}$	Fonction représentant la forme d'un maximum (pic)
I_0	Intensités du rayon incident
Lp_p	Facteur de polarisation de Lorentz
$P_{p,j}$	Correction d'orientation préférentielle
$R_{100\text{Ciment}}^i \text{ jours}$	Résistance en compression à i jours du mortier 100% ciment
$R_{X\%LCLL}^i \text{ jours}$	Résistance en compression à i jours du mortier contenant X% de LCLL Ash.
S_j	Facteur d'échelle des pics (DRX)
S_y	Somme des différences des carrés pondérées
bgk_i	Contribution du bruit de fond (background)
$m_{0,CH,ignited}$	Masse de Portlandite initiale brûlée
$m_{0,SCM,ignited}$	Somme des différences des carrés pondérées
m_{950}	Masse de l'échantillon à 950°C
$m_{CH,consumption}$	Masse de Portlandite consommée
$m_{CH,ignited}$	Masse de Portlandite brûlée
$m_{p,j}$	Facteur de réflexion multiple
w_i	Facteur de pondération
$y_i(calc)$	Intensités calculées
$y_i(obs)$	Intensités observées
$x_{j,k}$	Fraction molaire et le potentiel chimique du j ^{ème} DC
$\mu_{j,k}$	Potentiel chimique du j ^{ème} DC
μ_j^0	Potentiel chimique standard du j ^{ème} DC
$\gamma_{j,k}$	Coefficient d'activité molaire du DC j dans la phase k
$c_{j,k}$	Concentration molaire du DC j dans la phase k
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement
R	Constante du gaz parfait égale à 8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
r	Rayon de la particule
λ	Longueur d'onde du rayonnement
$I(\theta)$	Intensité du rayon diffracté
IAP	Produit d'activité ionique
J_1	Fonction de Bessel
$K\tau$	Paramètre de calibration de la contrainte de cisaillement
$K\mu$	Paramètre de calibration de la viscosité

XXX

<i>N</i>	Vitesse de rotation
<i>RCS</i>	Résistance en compression relative
<i>SI</i>	Indice de saturation
<i>T</i>	Température
<i>Γ</i>	Couple
<i>θ</i>	Angle du rayon incident
<i>μ</i>	Viscosité apparente
<i>τ</i>	Contrainte de cisaillement

UNITÉS

Masse

Gt	Gigatonne (=10 ⁹ t)
t	tonne (= 1 000 kg)
kg	kilogramme
g	gramme
mg	milligramme
wt%	pourcentage massique

Temps

h	heure
min	minute
s	seconde
ms	milliseconde
d	jour

Angle plan

rad	radian
°	degré

Longueur

m	mètre
cm	centimètre
mm	millimètre
μm	micromètre

Volume

m ³	mètre cube
dm ³	décimètre cube
cm ³	centimètre cube
L	litre (= 1 dm ³)
mL	millilitre (= 1 cm ³)

Surface

m ²	mètre carré
----------------	-------------

Contrainte, pression

MPa	mégapascal
mPa	millipascal

Différence de potentiel

kV	kilovolt
mV	millivolt

Intensité de courant électrique

mA	milliampère
μA	microampère

Température

K	kelvin
°C	degré celsius

Quantité de matière

mol	mole
mmol	millimole

Concentration

mmol/mL	millimole par millilitre
---------	--------------------------

Chaleur

J	joule
---	-------

Flux de chaleur

mW	milliwatt
----	-----------

Débit

mL/min	millilitre par minute
--------	-----------------------

Vitesse angulaire

rpm	tour par minute
-----	-----------------

NOTATIONS CIMENTIÈRES

C	CaO	F	Fe ₂ O ₃
€	CO ₂	H	H ₂ O
S	SiO ₂	K	K ₂ O
\$	SO ₃	N	Na ₂ O
A	Al ₂ O ₃	M	MgO

INTRODUCTION

0.1 Mise en contexte de la thèse

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé de nos jours. Il est actuellement le second produit manufacturé le plus important sur Terre en masse, après l'eau. Cette forte production de béton fait de l'industrie du ciment un émetteur majeur de gaz à effet de serre (GES) produisant environ 5 à 8 % des émissions mondiales de CO₂ (Friedlingstein *et al.*, 2020). Considérant l'objectif canadien de carboneutralité d'ici 2050, les émissions de gaz à effet de serre attribuées à l'industrie canadienne du béton devra inévitablement diminuer. En ce sens, le processus de fabrication du ciment a commencé à être optimisé pour des raisons économiques et environnementales (WBCSD et IEA, 2009 ; UN Environment *et al.*, 2018). De plus, les émissions de GES issus des processus de fabrication à haute température ne représentent qu'environ 40 % des émissions totales du ciment. Les 60% restant résultent de la décarbonatation de la calcite (Hewlett et Liska, 2019 ; Strazza *et al.*, 2011), et qui ne peuvent pas être réduites sans changer la chimie du ciment. L'une des meilleures options pour réduire l'empreinte carbone du béton est l'utilisation d'ajouts cimentaires ou de fillers pour remplacer une partie du ciment dans le béton (UN Environment *et al.*, 2018). Les ajouts cimentaires sont principalement des sous-produits ou des matières résiduelles d'autres industries, telles que la fumée de silice, le laitier de haut fourneau ou les cendres volantes. Cependant, en dehors des argiles calcinées et des particules fines, inertes, jouant seulement un rôle de remplissage (fillers), la disponibilité des ajouts cimentaires reste assez limitée en raison de la logistique d'approvisionnement, de la composition chimique et minéralogique, de la contamination ou encore des contraintes de disponibilité locales (UN Environment *et al.*, 2018). C'est notamment le cas au Québec, Canada, qui ne dispose pas de laitier de haut fourneau, de kaolin ou de cendres volantes produits localement, car la totalité de l'électricité provient de sources hydroélectriques ou éoliennes. Pour cette raison, seule la fumée de silice (issue de la production du silicium) et les fillers sont disponibles localement.

Avec une forte instauration de l'hydroélectricité, le Québec est aujourd'hui un important producteur d'aluminium primaire, dont le volume de production s'établissait à 2,47 millions de tonnes en 2018 (Natural Resources Canada, 2019). Mais la production d'aluminium primaire par le procédé Hall-Héroult génère des matières résiduelles dangereuses et non dangereuses (mégots d'anode, écume, anhydrite, etc) qui sont ensuite traitées et valorisées pour la majorité d'entre elles. Cependant, certaines de ces matières résiduelles ne sont pas entièrement valorisées. Parmi ces matières résiduelles figure les brasques usées (SPL pour spent pot lining en anglais) qui résultent de la fin de vie de la cathode et du réfractaire des cuves électrolytiques. Les brasques usées sont une matière dangereuse en raison des fluorures et cyanures lixiviables et son hydroréactivité qui entraîne la génération de gaz explosifs (Kimmerle *et al.*, 1993 ; Broek et Øye, 2018 ; Øye, 2017). Développé dans les années 1990, le procédé Low Caustic Leaching and Liming (LCL&L) est l'une des deux seules méthodes de traitement hydrométallurgique pour le traitement des brasques (Birry et Leclerc, 2016). Le traitement de la partie contenant le réfractaire de la cuve électrolytique permet d'obtenir un résidu riche en silice, alumine, oxyde de fer et sodium appelé LCLL Ash. De nos jours, la seule installation traitant les brasques utilisant le procédé LCL&L se trouve à Jonquière, au Québec.

L'objectif de ce projet est de démontrer le potentiel de l'économie circulaire en utilisant les matières résiduelles locales issues de l'industrie de l'aluminium dans la production du ciment pour ainsi limiter l'éventuelle mise en décharge de ces matières résiduelles et réduire l'impact environnemental du ciment mélangé avec le LCLL Ash. De plus, l'utilisation du LCLL Ash comme matériau cimentaire permettrait de varier l'approvisionnement en ajouts cimentaires au Québec en réduisant l'importation d'ajouts comme le métakaolin des États-Unis ou les cendres volantes d'Europe, diminuant ainsi l'empreinte environnementale associée aux coûts énergétiques de ces importations. Cependant, avec l'ensembles des projets de décarbonation dans le monde visant à remplacer les énergies fossiles (telles que le charbon) par des énergies renouvelables, la disponibilité des ajouts cimentaires tels que les cendres volantes risque de devenir un enjeu pour l'industrie du béton. Ils ont pourtant des avantages pour la durabilité des bétons.

0.2 Objectif général de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans un projet global d'évaluation de la valorisation des brasques traitées dans les matériaux cimentaires. Le projet global comprend trois axes, parmi lesquels se retrouvent deux maitrises et trois doctorats.

- **L'axe 1** du projet se divise en trois objectifs. Le premier objectif vise à étudier la faisabilité de l'utilisation du LCLL Ash dans le béton suite aux travaux exploratoires d'un étudiante précédente, Nancy Sacristan (Sacristan, 2019). Le second objectif vise à étudier la réactivité du LCLL Ash et son amélioration pour une utilisation comme liant (Doctorat 1, la présente thèse). Le troisième objectif vise à évaluer l'impact de l'utilisation de liant à base de LCLL Ash sur les l'analyse du cycle de vie des bétons (Maitrise 2). Les étudiants de l'axe 1 ont évolué sous la direction de la Professeure Claudiane Ouellet-Plamondon.
- **L'axe 2** du projet vise à caractériser la microstructure du béton conventionnel créé avec un liant à base de LCLL Ash, développé à partir de l'axe 1. L'analyse de la microstructure dans l'axe 2 repose sur une approche multitechnique et tente aussi de développer un béton ultra performant (BFUP) contenant du LCLL Ash avec une microstructure optimisée par des techniques de compaction de poudres. Une étudiante de doctorat, Thi Hang Tran, a travaillé sur l'axe 2 (Doctorat 2), sous la direction du Professeur Lucas Sorelli.
- **L'axe 3** vise à étudier la durabilité des bétons avec un liant à base de LCLL Ash développé à partir de l'axe 1 (Doctorat 3). Une étudiante de doctorat, Samaneh Khani, a travaillé sur l'axe 3, sous la direction du Professeur David Conciatori.

La présente thèse s'inscrit dans l'axe 1 du projet. Elle a pour objectif général de permettre la valorisation des brasques traitées par le processus LCL&L comme liant cimentaire. Cet objectif

permet de valoriser le LCLL Ash et de trouver de nouveaux ajouts cimentaires pour l'industrie du ciment afin de limiter l'impact environnemental des bétons.

0.3 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques de la présente thèse sont décrits dans le Tableau 0.1 et se développent de la façon suivante.

Tableau 0.1 Tableau des objectifs spécifiques

<p>Objectif spécifique 1: Caractériser les brasques dans le ciment</p> <p>1.1 Caractériser le LCLL Ash selon les méthodes l'industrie du ciment</p> <p>1.2 Évaluer l'impact du LCLL Ash sur le ciment</p> <p>1.3 Évaluer l'impact des sous-produits de carbone présent dans le LCLL Ash sur le ciment</p> <p>Objectif spécifique 2: Étudier la réactivité des brasques</p> <p>Définition du type de réactivité (Essais Frattini, R³, analyse sur mortier et comparaison avec des ajouts cimentaires conventionnels)</p> <p>Objectif spécifique 3: Améliorer les brasques traitées</p> <p>3.1 Identification de la température de calcination optimale</p> <p>3.2 Évaluer l'impact de l'addition de fluorite aux LCLL Ash calcinés</p> <p>3.3 Évaluer l'impact du LCLL Ash dans les mélanges ternaires</p> <p>3.4 Explorer le potentiel du LCLL Ash pour la synthèse de ciments alternatifs</p>
--

- **Objectif spécifique 1**

Cet objectif spécifique s'intéresse à la caractérisation du LCLL Ash et à comprendre l'impact sur les propriétés des matériaux cimentaires lorsqu'une partie du ciment est remplacée par du LCLL Ash. Il est divisé en trois sous-objectifs. Le premier sous-objectif 1.1 vise à caractériser le LCLL Ash selon les méthodes utilisées par l'industrie cimentière afin de mieux cerner sa composition chimique, minéralogique, physique. Le second sous-objectif 1.2 vise à évaluer les répercussions sur les propriétés des matériaux cimentaires après l'ajout de LCLL Ash dans le ciment. De par la présence

de graphite dans le LCLL Ash, le troisième sous-objectif 1.3) vise à évaluer l'impact de matières carbonées sur l'hydratation du ciment.

- **Objectif spécifique 2**

Le second objectif spécifique de la thèse vise à étudier la réactivité du LCLL Ash selon les méthodes standardisées et par méthodes connues en recherche comme les essais RILEM R³. Cet objectif vise à comprendre si le LCLL Ash est réactif et quel type de réactivité le caractérise.

- **Objectif spécifique 3**

Le troisième objectif spécifique de la thèse vise à améliorer les performances du LCLL Ash comme liant cimentaire. Pour ce faire, cet objectif spécifique est divisé en quatre sous-objectifs. Le premier sous-objectif 3.1 vise à identifier la température idéale de calcination du LCLL Ash. Le second sous-objectif 3.2 s'intéresse à évaluer l'impact sur la calcination du LCLL Ash lors de l'addition de fluorite issue du procédé LCL&L. Enfin les sous-objectifs 3.3 et 3.4, se concentrent sur des essais exploratoires pour améliorer le LCLL Ash, respectivement, avec des mélanges ternaires et par la synthèse de ciments alternatifs. La réalisation de cet objectif spécifique a été fortement impacté au niveau de la planification par la pandémie de COVID-19, et des retards sur la mise en place d'un nouveau four haute température.

0.4 Aperçu de la méthodologie

Afin de répondre aux différents objectifs spécifiques de cette thèse, les méthodologies utilisées pour chacun des sous-objectifs sont présentées ci-dessous.

0.4.1 Objectif spécifique 1

Pour répondre au sous-objectif 1.1, la caractérisation du LCLL Ash a été effectuée afin de connaître sa composition en oxyde et sa minéralogie. À partir de ces données, l'analyse de la

granulométrie et du broyage ont pu être réalisées et affinées. Le sous-objectif 1.2 a été étudié par l'intermédiaire d'essais avec différents niveaux de remplacement en LCLL Ash. Les systèmes de pâtes ont été caractérisés au niveau chimique par calorimétrie isotherme, par analyses thermogravimétriques (ATG) et par diffraction des rayons X (DRX). De plus, le temps de prise et la résistance en compression de mortiers avec différents niveaux de remplacements ont aussi été étudiés. Enfin, l'impact des carbonés (sous-objectif 1.3) sur les ciments a été étudié par l'intermédiaire d'essais des différents matériaux carbonés sur les systèmes de pâtes et de mortiers. L'impact sur la chimie du ciment a été caractérisé par l'intermédiaire d'essais de calorimétrie isotherme, et de thermogravimétrie. De la même manière, l'impact des carbonés sur la microstructure et sur la résistance mécanique a été étudié par des essais de microscopies et de résistance en compression.

0.4.2 Objectif spécifique 2

Pour l'objectif spécifique 2, la réactivité du LCLL Ash a été étudiée par l'intermédiaire d'essais chimiques sur ciments et systèmes R³. De plus, l'effet du LCLL Ash sur les propriétés rhéologiques et la microstructure des matériaux cimentaires avec un niveau de remplacement de 20% ont été analysés. Les méthodes utilisées pour ces analyses ont été la microscopie électronique à balayage, la porosimétrie au mercure et des essais sur rhéomètre. Enfin, les résultats du LCLL Ash ont été comparés à différents types d'ajouts cimentaires contenant le même niveau de remplacement.

0.4.3 Objectif spécifique 3

Pour répondre au sous-objectif 3.1, l'impact de la température de calcination sur la minéralogie du LCLL Ash a été étudié par DRX quantitative. Ensuite, l'influence de la température de calcination sur la réactivité chimique du LCLL Ash calciné a été étudiée par l'intermédiaire d'essais chimiques sur ciment et sur pâte R³. Enfin, l'influence de la température de calcination sur les propriétés mécaniques a été évaluée par l'intermédiaire d'essais sur la résistance en compression sur mortiers.

La méthodologie du sous-objectif 3.2 se base sur la caractérisation de l'impact de l'ajout de fluorite synthétique (CaF_2), un autre sous-produit provenant du procédé LCLL, lors de la calcination du LCLL Ash à 800°C et 1000°C , créant ainsi un système LCLL Ash/Fluorite calciné. Dans un premier temps l'effet de l'addition de fluorite sur la minéralogie du mélange LCLL Ash/Fluorite a été investigué par DRX quantitative. Ensuite pour le sous-objectif 3.1, la réactivité chimique du mélange LCLL Ash/Fluorite calciné avec différents pourcentages de fluorite a été évaluée sur les systèmes de pâte de ciment et R^3 . Enfin, l'impact de l'addition de fluorite sur les propriétés mécaniques a été investigué par des essais de résistance en compression sur mortier.

Pour répondre au sous-objectif 3.3, la réactivité a été caractérisée en évaluant les performances mécaniques par des essais sur mortier de mélanges ternaires LCLL Ash/Anhydrite et LCLL Ash/Fumée de silice. Pour ces essais, l'anhydrite (CaSO_4) utilisée est un autre sous-produit généré par Rio Tinto. Ces mélanges ont été sélectionnés afin de valoriser les aluminates réactifs disponibles. Cependant, devant l'absence d'amélioration significative des performances mécaniques obtenues, ces essais exploratoires ont rapidement été interrompus.

Enfin, la méthodologie du sous-objectif 3.4 est basée sur la recherche du dosage en LCLL Ash permettant d'obtenir une composition chimique se rapprochant le plus possible de celle d'un ciment naturel Prompt. Pour ce faire, un mélange binaire de filler calcaire/LCLL Ash et mélange ternaire de filler calcaire/LCLL Ash/poudre de quartz ont été étudiés. L'influence de la température de calcination a été investiguée en calcinant ces mélanges à 1000°C et 1200°C . Pour chacun des ciments synthétisés, leurs minéralogies ont été évaluées par DRXDRX. De plus, l'optimisation. L' du dosage en sulfates pour les mélanges calcinés à 1200°C a été évaluée par calorimétrie isotherme.

0.5 Contribution originale

Ce projet de doctorat a permis l'apport de contributions tant au niveau scientifique mais aussi pour la communauté de l'ÉTS par les nombreuses méthodes et savoir-faire mise en place qui perdurerons après la fin de cette thèse.

0.5.1 Contributions scientifiques

L'utilisation de brasques traitées par un procédé pyrométallurgique a déjà été étudiée avec les frites de verre (Fares, 2008). L'originalité de ce projet repose sur l'utilisation des résidus du procédé hydrométallurgie LCL&L afin de les valoriser dans les ciments. Les brasques traitées par le procédé LCL&L n'ont pas les mêmes compositions chimiques et minéralogiques que la fritte de verre. Il est donc attendu de retrouver un comportement différent dans les ciments.

Parmi les contributions scientifiques, cette thèse permet la compréhension de l'impact de l'addition du LCLL Ash sur l'hydratation du ciment, mais aussi d'étudier la réactivité du LCLL Ash. En particulier, cette thèse aura permis de développer un modèle thermodynamique de la pâte R³ afin de mieux comprendre la chimie des phases réactives des ajouts cimentaires. Ce modèle aura été validé à l'aide de données expérimentales à partir de la composition chimique de ajouts cimentaires. De plus la présence de graphite dans le LCLL Ash a été l'occasion d'étudier l'influence de la présence de matériaux carbonés en faible concentration sur la chimie du ciment. Cette étude a permis d'identifier une et de comprendre l'augmentation des performances mécaniques causé pour une augmentation de la nucléation au jeune âge dû à la présence ce matériaux carbone en faible quantité. Mais aussi de comprendre que cette amélioration est causée par l'augmentation de la nucléation à la surface des grains de carbone.

D'ailleurs, plusieurs solutions innovantes ont dû être développées afin de traverser les défis imposés par la minéralogie et la composition du LCLL Ash et permettre de tirer du LCLL Ash son maximum de potentiel. La seconde contribution scientifique porte sur la compréhension de l'impact de la température de calcination et de l'ajout de fluorite synthétique sur la réactivité du LCLL Ash calciné. Cela aura permis d'identifier la relation entre l'oxyde de sodium (Na₂O) et la fluorite sur l'incorporation du calcium dans la phase amorphe à haute température.

0.5.2 Contributions industrielles

Ce projet a permis le développement de nouveaux liants à base de LCLL Ash ce qui permettra de favoriser l'économie circulaire entre l'industrie de l'aluminium et celle du ciment. Les

différents protocoles de recherche proposés. Les différentes solutions proposées ne se sont pas limitées à la seule utilisation du LCLL Ash, mais aussi à d'autres sous-produits de l'industrie de l'aluminium, comme l'anhydrite ou la fluorite. Cette thèse a permis de démontrer la faisabilité de l'utilisation du LCLL Ash calciné dans le ciment tout en identifiant les températures minimales de calcination, et le dosage en fluorite synthétique optimal pour l'amélioration de la réactivité.

0.5.3 Contributions à la communauté de l'ÉTS

Ce projet de doctorat aura permis la mise en place à l'ÉTS de nombreuses méthodes de caractérisation avec l'acquisition de nouveau équipement et le développement de méthodes. Parmi ces méthodes, nombre d'entre elles sont polyvalentes et ne se limitent pas à l'étude des matériaux cimentaires. Il est possible de citer des méthodes comme l'analyse quantitative par DRX (Rietveld), l'amélioration de la méthode de granulométrie laser, la préparation d'échantillons de microscopie, la mise en place des protocoles d'arrêts d'hydratation, ou encore de méthodes de calorimétrie isotherme.

0.6 Organisation de la thèse

La thèse est organisée autour de huit chapitres, organisés de la manière suivante.

Le CHAPITRE 1 propose une revue de littérature sur le ciment et sa chimie. Ce chapitre présentera aussi les brasques usées ainsi que les différentes méthodes de traitement disponibles. Enfin, les connaissances actuelles sur l'utilisation des brasques dans l'industrie du ciment seront présentées.

Le CHAPITRE 2 expose les matériaux et méthodes utilisées lors de ce projet de doctorat. La description des méthodes vise à expliquer de manière synthétique les fonctionnements théoriques des méthodes. De plus l'ensemble des paramètres utilisés lors de cette thèse seront présentés afin de permettre la réutilisation future de ces méthodes pour d'autres projets.

Le CHAPITRE 3 présente les résultats issus de la caractérisation et de l'étude préliminaire de l'utilisation du LCLL Ash dans le ciment Portland. Ce chapitre vise à répondre aux sous-objectifs 1.1 et 1.2.

Le CHAPITRE 4 porte sur l'influence des matériaux carbonés en faible remplacement sur l'hydratation du ciment. Cette étude vise à répondre au sous-objectif 1.3. Ce chapitre est inclus dans la présente thèse sous forme d'article.

Le CHAPITRE 5 expose les résultats de l'étude de la réactivité des brasques. Ce chapitre vise à répondre à l'objectif spécifique 2 pour comprendre l'influence d'un faible pourcentage de matériau carboné sur la chimie du ciment Portland. Ce chapitre est inclus dans la présente thèse sous forme d'article.

Le CHAPITRE 6 porte sur l'amélioration des brasques par calcination, afin de trouver une température de calcination idéale et de voir l'impact de la température de calcination sur la réactivité du LCLL Ash. Ce chapitre est inclus dans la présente thèse sous forme d'article visant à répondre au sous-objectif 3.1.

Le CHAPITRE 7 présente sous forme d'article les résultats portant sur l'amélioration de la réactivité des brasques par ajout de fluorite. Ce chapitre répond au sous-objectif 3.2 sur l'amélioration des brasques.

Le CHAPITRE 8 expose les résultats obtenus sur les essais exploratoires pour l'amélioration des brasques dans des mélanges ternaires et avec la synthèse de ciment alternatif. Les sections de ce chapitre sont liées aux sous-objectifs 3.3 et 3.4 sur l'amélioration des brasques en tant que liant cimentaire.

Enfin, une conclusion dresse le bilan des différents résultats obtenus afin de répondre aux trois objectifs spécifiques de la thèse.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Afin de mieux comprendre la portée de ce projet doctoral, ce chapitre présente les différentes notions clefs nécessaires à sa bonne compréhension. Pour ce faire, le ciment et quelques matériaux cimentaires seront présentés dans un premier temps. Un état de l'art sur les brasques et leurs moyens de traitement seront ensuite développés dans un second temps. Enfin, les études antérieures sur la fritte de verre et des brasques traitées seront présentées.

1.1 Le ciment et les ajouts cimentaires.

Cette partie présentera les connaissances de base nécessaires à la compréhension de l'hydratation du ciment et des ajouts cimentaires.

1.1.1 Le ciment et sa chimie

Les paragraphes ci-dessous expliquent les particularités du ciment Portland au niveau de sa composition, des réactions d'hydratation ainsi que de l'impact de la présence d'alcalis sur ces réactions.

1.1.1.1 Le ciment Portland

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il se durcit par réaction chimique lorsqu'il est mélangé avec de l'eau. Il s'agit d'un matériau complexe fabriqué à partir d'un mélange principalement constitué de 80% de pierre calcaire et de 20% d'argile. La composition chimique de ce mélange peut, dans certains cas, être corrigée avec des oxydes de fer ou de silice afin d'obtenir la composition idéale. Le mélange est ensuite finement broyé (d_{\max} de 100 à 125 μm) et homogénéisé afin de former le cru, qui sera ensuite calciné et chauffé à 1450°C puis refroidi rapidement afin de former le clinker. Pour faire du ciment, il est nécessaire de

mélanger au clinker environ 4% de gypse par cobroyage afin de réguler la prise du ciment. La majorité du ciment produit aujourd'hui est de type Portland, car son optimisation est le fruit de près de deux siècles de recherches. Ainsi, il s'agit du liant hydraulique le plus couramment utilisé par l'industrie de la construction (Hewlett *et al.*, 2004 ; Aïtcin et Flatt, 2015 ; Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003). Comme le montre le Tableau 1.1, le ciment Portland est majoritairement constitué d'un mélange d'oxyde de calcium et d'oxyde de silice, ce qui caractérise ce type de ciment.

Tableau 1.1 Composition chimique du ciment
Portland
Tiré de Maes et al. (1996)

Oxydes	Notation cimentière	%
SiO ₂	S	19 à 25
Al ₂ O ₃	A	2 à 8
CaO	C	62 à 67
Fe ₂ O ₃ +FeO	F	1 à 5
MgO	M	0 à 3
SO ₃	\$	2 à 3
Na ₂ O+K ₂ O	-	0,2 à 1,3

Tableau 1.2 Quantification des anhydres à partir des équations de Bogue
Tiré de Maes et al. (1996)

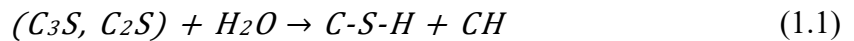
Notation Cimentière	Noms	Formule chimique	Teneur %
C ₃ S	Silicate tricalcique ou alite	3 CaO, SiO ₂	40 < 60 < 70
C ₂ S	Silicate bicalcique ou bélite	2CaO, SiO ₂	0 < 15 < 30
C ₃ A	Aluminate tricalcique	3 CaO, Al ₂ O ₃	2 < 8 < 15
C ₄ AF	Alumino-ferrite tétracalcique ou Ferrite	4 CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	0 < 8 < 15

Cette différence de composition en oxydes va entraîner, lors de la cuisson, la formation de différents minéraux appelés phases anhydres qui, une fois hydratées, donneront au ciment ses propriétés. Le ciment Portland est composé de quatre principales phases anhydres (Hewlett *et al.*, 2004 ; Aïtcin et Flatt, 2015 ; Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003) présentées au Tableau 1.2 avec leurs proportions respectives. La quantité de chacun des

anhydres est déterminée par calcul selon les équations de Bogue (1929) à partir de la composition en oxydes. Ces équations ne peuvent être utilisées que dans le cas du ciment Portland car elles sont formulées à partir de la composition chimique du ciment Portland.

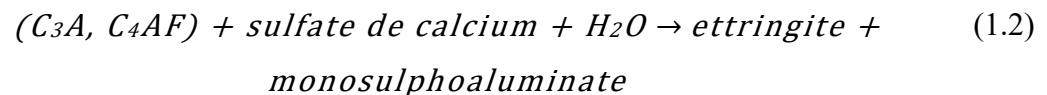
1.1.1.2 L'hydratation du ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland se décrit à travers l'hydratation de ses quatre principaux anhydres selon deux principaux mécanismes. L'hydratation du C_3S et C_2S qui peut être schématiquement présentée par l'équation 1.1 (Aïtcin P-C. & Flatt R. J., 2016).

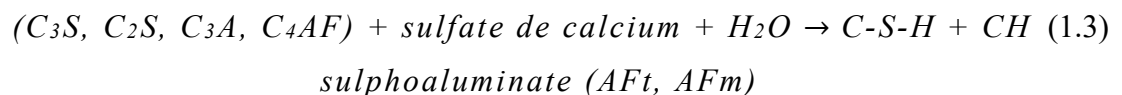


Il est important de remarquer que la composition chimique précise et la morphologie des silicates de calcium hydratés varient, de sorte qu'ils sont présentés sous la forme C-S-H. On distingue cependant deux grands types de C-S-H : le type jennite plus riche en calcium (ratio Ca/Si = 1,33), et le type tobermorite moins riche en calcium (ratio Ca/Si = 0,67) (Lothenbach, 2010). De plus, on remarque que l'hydratation de C_3S libère plus de portlandite (CH) que l'hydratation du C_2S , car le C_3S est plus riche en calcium que le C_2S (Aïtcin et Flatt, 2015 ; Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003 ; Hewlett *et al.*, 2004).

En présence de sulfates de calcium (gypse ou hémihydrate), l'hydratation du C_3A et C_4AF peut être schématiquement présentée par l'équation 1.2 (Aïtcin P-C. & Flatt R. J., 2016).



Enfin il est possible de combiner les équations suivantes afin de résumer l'hydratation sous la forme de l'équation 1.3 (Aïtcin P-C. & Flatt R. J., 2016)



Les réactions d'hydratation des anhydres, étant toutes exothermiques, il est possible de suivre l'hydratation à l'aide de la calorimétrie semi-adiabatique ou isotherme. Le suivi de la réaction d'hydratation est illustré à la Figure 1.1.

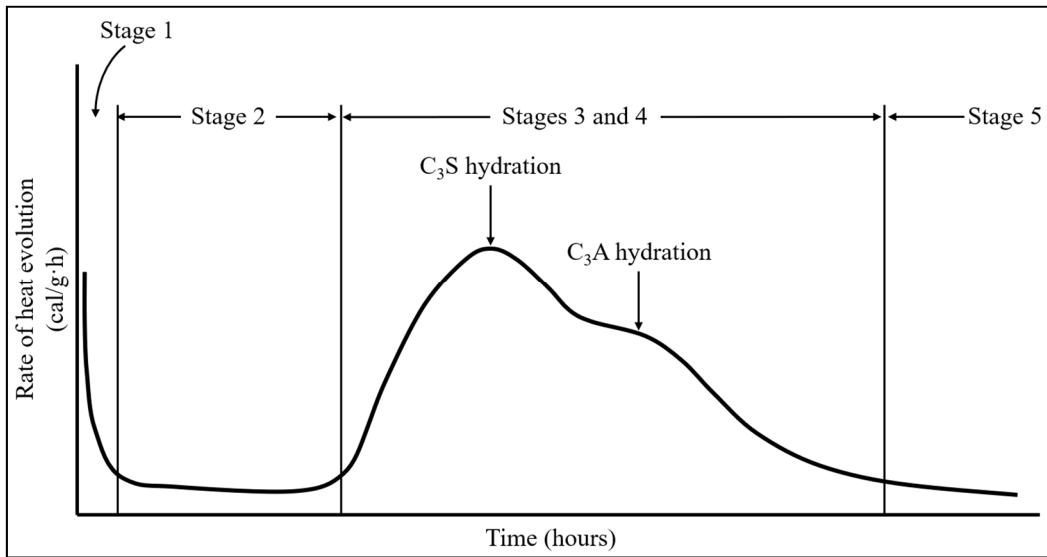


Figure 1.1 Évolution de la calorimétrie du béton en fonction du temps
Tirée de Mindess, Young et Darwin (2003)

L'hydratation du C_3S et du C_3A sont simultanées, cependant les cinétiques de leurs réactions d'hydratation sont différentes. Le maximum de chaleur dégagée marque le passage de la phase 3 à 4 et est dû à l'hydratation principale du C_3S . Le deuxième maximum de chaleur dégagée de la phase 4 correspond à une hydratation massive de C_3A . L'hydratation de ces deux phases peut être étudié séparément, mais l'expérience a montré une forte interaction entre les deux (Aïtcin et Flatt, 2015). Le maximum initial de chaleur, en phase 1, correspond à la dissolution de différentes espèces ioniques et à une hydratation initiale du C_3S et du C_3A . La réaction passe alors par une période pendant laquelle l'activité chimique est très réduite, appelée période dormante et qui correspond à la phase 2. Cette période dormante précède les étapes 3 et 4, où le C_3S et le C_3A continuent leur hydratation. Enfin la phase 5 correspond à la phase de maturation et de densification de la matrice cimentaire. C'est durant cette période que la plupart des C_2S et des C_4AF s'hydratent. (Aïtcin et Flatt, 2015 ; Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003)

1.1.1.3 Influence des alcalis sur le ciment Portland

De par la présence d'argiles et des feldspaths dans la roche utilisée pour produire du ciment Portland, une petite quantité d'alcalis (en majorité du potassium K) est naturellement présente dans le clinker. Les combustibles utilisés dans le four peuvent aussi introduire des alcalis dans le clinker lors de leurs combustions. Cependant, la volatilisation et l'accumulation des alcalis à haute température peuvent être dommageables en obstruant par précipitation les systèmes de précalcinations. Malgré que la capture des alcalis puisse être contrôlée en fonction de la quantité de sulfates disponible dans le clinker, la présence d'une forte présence d'alcalis n'est pas souhaitable dans le clinker. De manière générale, de faibles proportions d'alcalis aux alentours de 0,1 à 0,4 % en masse sont absorbées par les anhydres du ciment selon les polymorphes. Cependant, comme le montre le Tableau 1.3, le C₃A peut, en fonction des polymorphes présents, capturer de forts pourcentages de Na₂O.

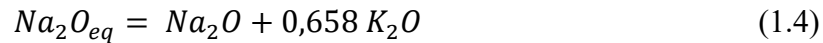
Tableau 1.3 Polymorphisme du C₃A en fonction de la teneur en Na₂O
Tiré de Hewlett et Liska (2019)

Contenu en Na ₂ O (wt%)	Polymorphes à -20°C ^a
0 – 1,9	CI
1,9 – 3,7	CII and O
3,7 – 4,6	O
4,6 – 5,9	M

Note: CI et CII désignent les polymorphes cubiques, O et M les polymorphes orthorhombiques et monocliniques respectivement.

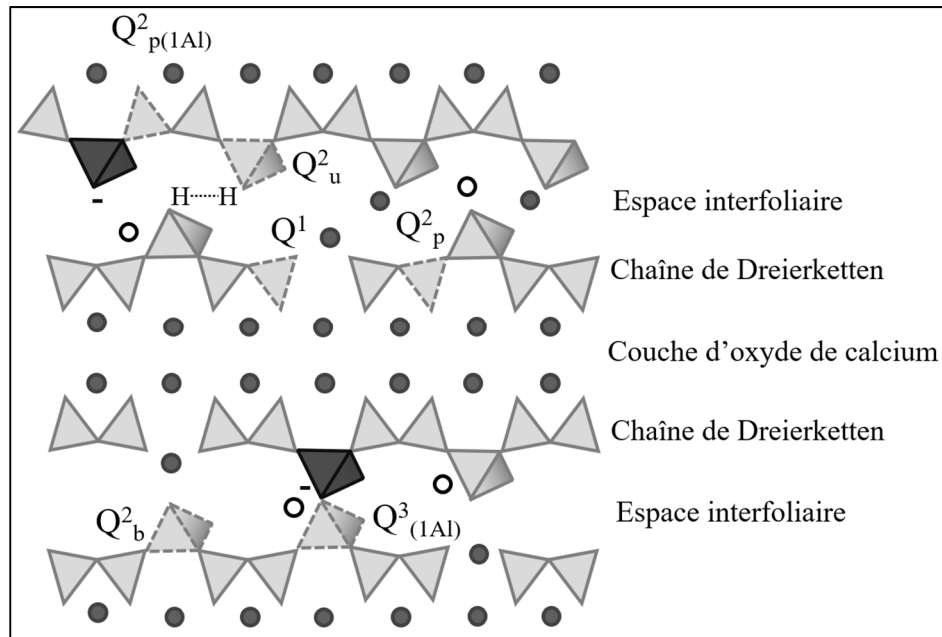
L'effet de la présence d'alcalis dans le ciment est aujourd'hui bien connu. De manière générale une teneur trop forte en alcalis engendre sur le long terme des problèmes de durabilité sur les bétons par le biais de deux phénomènes affectant les granulats: les réactions alcalis-silice ou alcali-carbonate (Emeritus, 1998 ; Hewlett *et al.*, 2004). Ces réactions entraînent une expansion et une fissuration du béton par la formation de gels dans les granulats et la pâte de ciments. Selon la norme ASTM C150, les ciments avec moins de 0.6% en masse d'alcalis équivalents (Eq. 1.4) sont considérés comme des ciments à basse teneur en alcalis (ASTM International, 2020). De plus, le sodium a montré une plus grande réactivité face

aux réactions alcali-silice/alcali-carbonate, ce qui est pris en compte dans le calcul de la teneur en alcalis visible à l'équation 1.4 (Emeritus, 1998 ; Hewlett et Liska, 2019).



Cependant, à court terme, la présence d'alcalis va aussi avoir des effets sur les réactions d'hydratation. Dans un premier temps, les alcalis vont avoir un impact sur la cinétique de l'hydratation des ciments. L'augmentation de la concentration en potassium (K) combinée à une augmentation de la quantité de gypse a montré une accélération de la prise (Odler et Wonnemann, 1983 ; Jawed et Skalny, 1978). Cette accélération peut être expliquée par une meilleure solubilité du C₃S contenant du potassium (Brown et Bothe, 1993 ; Mendoza *et al.*, 2015). En revanche, les pâtes contenant de plus fortes concentrations en sodium (Na) ont montré un retard dans la prise (Odler et Wonnemann, 1983 ; Hewlett et Liska, 2019). Ce retard peut s'expliquer par la plus faible solubilité des sulfates en présence d'un pH élevé, ce qui perturbe l'hydratation du C₃A. Des résultats semblables ont été observés par Clark et Brown (2000), montrant une baisse de la chaleur totale dégagée mesurée par calorimétrie. Cette influence sur la disponibilité des sulfates va à son tour influencer les réactions de précipitation de l'ettringite. Avec un ratio aluminates/sulfates de 1, la présence de sodium favorise la précipitation de monosulfates (AFm). En revanche, avec un excès de sulfates (ratio aluminates/sulfates de 3) l'influence des alcalis est limitée, car l'ettringite (AFt) reste la seule phase précipitée (Clark et Brown, 2000). De plus, la présence de carbonate, issue d'un ajout de calcite par exemple, peut aussi influencer les équilibres chimiques des aluminates. En effet, une plus grande stabilité des phases de type monocarboaluminate, ou hemicarboaluminate (en fonction du rapport Al₂O₃/CO₃) est observée pour des ratios CO₃/SO₄ supérieurs à 3 et avec un pH de la solution élevé (Dow et Glasser, 2003 ; Palomo, 2012 ; Feng, Miao et Bullard, 2016). Cependant, les phases les plus affectées par la présence d'alcalis sont les C-S-H/C-A-S-H. Ces phases composent la majorité des hydrates d'un ciment Portland hydraté et se comportent comme une « colle ». Comme montré précédemment à l'équation 1.1, les C-S-H sont issus de l'hydratation du C₃S et du C₂S. Leurs structures peuvent être décrites comme des couches d'oxyde de calcium (majoritairement d'hydroxyde) avec des chaînes de tétraèdres de silice (SiO₄⁴⁻) attachées des deux côtés. Ces chaînes sont organisées dans une structure de

Dreierketten, une chaîne répétitive de trois tétraèdres de silice (voir Figure 1.2) (Sato et Grutzeck, 1991).



Tirée de L'Hôpital, Lothenbach, Kulik, et al. (2016)

Deux de ces tétraèdres de silice sont liés à la couche d'oxyde de calcium (tétraèdres appariés Q^2_p), tandis que le troisième, le tétraèdre de transition (Q^2_b), est lié à deux tétraèdres appariés (Q^2_p). Ces structures en feuillets sont reliées entre elles par un espace interfoliaire contenant de l'eau, du calcium, des alcalis et d'autres ions (Richardson, 2008). Certains tétraèdres de transition (Q^2_u) sont liés à un autre tétraèdre de transition par liaison hydrogène (Sato et Grutzeck, 1991). Enfin, il est possible que certains tétraèdres de transition de silice (SiO_4^{4-}) soient remplacés par un tétraèdre d'aluminium (AlO_4^{5-}). Dans ce cas, les silicates de calcium

hydratés sont appelés C-A-S-H. De plus, la présence de l'atome d'aluminium entraîne l'apparition d'une charge négative sur le tétraèdre d'aluminium. Dans la tobermorite (ratio Ca/Si = 0,67) la présence de tétraèdres d'aluminium en position Q³ a été observée, ce qui permet de lier deux chaînes de Dreierketten (Komarneni *et al.*, 1985). À partir d'essais de RMN à l'état solide sur l'atome de ²⁹Si, il est possible de déterminer les proportions de chaque position de tétraèdre de silice dans les C-S-H. Cette technique peut aussi permettre de mesurer la longueur moyenne des chaînes de tétraèdre. De nombreuses études se sont intéressées à l'impact de la présence d'alcalis ou de l'augmentation du pH sur la structure des C-S-H (Kanchanason et Plank, 2017 ; Sugiyama et Fujita, 2006 ; L'Hôpital *et al.*, 2015 ; L'Hôpital, Lothenbach, Scrivener, *et al.*, 2016 ; Greenberg et Chang, 1965 ; Mendoza *et al.*, 2015).

De manière générale, la présence d'alcalis dans le milieu réactionnel aura trois principaux effets sur les C-S-H/C-A-S-H. Avec l'augmentation de la concentration en alcalis, les ions alcalins (K⁺ et Na⁺) vont remplacer une fraction des ions calcium (Ca²⁺) dans l'espace interfoliaire (L'Hôpital *et al.*, 2015 ; L'Hôpital, Lothenbach, Scrivener, *et al.*, 2016) et à la surface des C-S-H. Cela entraîne plus de calcium dans les couches d'oxyde de calcium des C-S-H (augmentation du ratio Ca/Si) et entraîne la formation de chaînes de silice plus courtes (Kanchanason et Plank, 2017 ; Sugiyama et Fujita, 2006 ; L'Hôpital *et al.*, 2015 ; L'Hôpital, Lothenbach, Scrivener, *et al.*, 2016 ; Greenberg et Chang, 1965 ; Mendoza *et al.*, 2015). Enfin, l'augmentation de la concentration en alcalis, favorise la solubilité de l'aluminium ce qui permet l'intégration de plus d'aluminium dans les C-S-H (augmentation du ratio Al/Si) pour former plus de C-A-S-H (L'Hôpital *et al.*, 2015). Cependant, il est difficile de lier ces phénomènes aux propriétés mécaniques des matériaux cimentaires.

1.1.1.4 Autres ciments

L'utilisation de liant issu de pierre calcinée remonte à l'antiquité avec le ciment romain (opus caementicium). Ce liant aux propriétés hydrauliques était composé de chaux issue de la calcination de roche calcaire et de cendres volcaniques (appelée pozzuolana) (Hewlett et Liska, 2019). Au cours de l'histoire d'autres liants hydrauliques naturels comme la chaux hydraulique ont été découverts. Ce type de liant est réalisé en calcinant des roches calcaires contenant

naturellement 5 à 30% d'argile. En 1818, les recherches de Louis Vicat sur l'hydraulicité des liants à base de chaux vont permettre de mieux comprendre l'influence de la composition des roches sur les propriétés hydrauliques des liants (Hewlett et Liska, 2019 ; Aitcin, 2007). Ces recherches vont être le point de départ de la création des ciments artificiels réalisés à partir de mélanges de plusieurs roches calcaire et calco-argileuse/calco-schisteuse. Ces découvertes mèneront à la formulation des bases du ciment Portland avec le Brevet de Joseph Aspdin en 1824. Cependant, de nombreuses modifications vont être mises au point pour continuellement améliorer le ciment Portland avec des optimisations de sa chimie et des procédés de production pour obtenir le ciment Portland que nous connaissons aujourd'hui (Hewlett et Liska, 2019 ; Kurdowski, 2014).

Cependant, même si le ciment Portland est aujourd'hui le liant hydraulique le plus utilisé, d'autres types de liants hydrauliques comme les ciments naturels ou la chaux hydraulique sont encore utilisés, en particulier en maçonnerie. Les ciments naturels sont constitués de calcaires argileux ou schisteux contenant naturellement 15 à 40 % de silice, d'alumine et d'oxydes de fer sans mélange ou broyage préalable (Hewlett et Liska, 2019). Comme pour les chaux hydrauliques, la production de ce type de ciment est relativement simple et consiste à concasser grossièrement la pierre en larges fragments et à les calciner à des températures aux environs des 800 à 1200°C. Cet intervalle de température est similaire ou légèrement plus élevé que les températures utilisées pour produire de la chaux, mais reste inférieur aux 1450°C nécessaires à la fabrication du ciment Portland. Une fois calcinées, les grumes obtenues sont alors broyées pour obtenir le liant sous forme de poudre. Les propriétés hydrauliques de ces liants dépendent principalement de la composition de la roche utilisée et de la présence d'impuretés (Hewlett et Liska, 2019 ; Aitcin, 2007). Parmi les ciments naturels, on retrouve le ciment Prompt ou des ciments bélitiques. À la différence du ciment Portland, ces ciments sont majoritairement constitués de bélite (C_2S) et de phases dépendant de la composition chimique du liant comme la ye'elinite (C_4A_3S) pour le ciment Prompt (Gosselin, Scrivener et Feldman, 2011). Le tableau 1.4 présente une composition chimique type de ciment Prompt.

Tableau 1.4 Exemple de composition chimique de ciments spéciaux

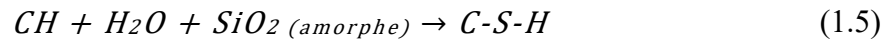
Oxydes	Composition (%)		
	Ciment Prompt	Ciment calcio-alumineux	Ciment sulfo-alumineux
SiO ₂	18,7	4,1	6,9
Al ₂ O ₃	7,51	40,3	26,8
CaO	54,8	36,6	41,2
Fe ₂ O ₃	3,35	16,3	0,88
MgO	3,90	0,1	0,75
SO ₃	3,36	0,3	19,5
Na ₂ O+K ₂ O	1,38	0,05-0,1	0.53

De plus, la recherche de propriétés spécifiques ou de nouvelles compositions chimiques a aussi permis le développement de liants dit spéciaux comme le ciment calcio-alumineux (ou ciment fondu) ou le ciment sulfo-alumineux (Hewlett et Liska, 2019 ; Aïtcin, 2007). Comme le ciment Portland, il s'agit de liants artificiels avec des compositions chimiques respectivement riches en alumine et en sulfates comme le montre le tableau 1.4. Ces modifications de leur chimie vont entraîner des modifications de leurs procédés de fabrication ou de leurs propriétés. Par exemple, le ciment calcio-alumineux a montré de bonnes tenues à haute température et le ciment sulfo-alumineux nécessite des températures de calcination aux environs de 1250°C (Hewlett et Liska, 2019). Cependant, les différences de compositions vont aussi entraîner des changements au niveau des réactions d'hydratation. Ces ciments n'étant que peu ou pas utilisés au Canada, leurs mécanismes d'hydratation ne seront pas présentés dans cette thèse.

1.1.2 Les ajouts cimentaires

Les contraintes économiques et écologiques poussent actuellement les fabricants de béton à remplacer de plus en plus de ciment par des liants alternatifs. Ces liants sont généralement à l'origine des matières résiduelles industrielles ou des matières minérales calcinées (argiles ou schistes) (Hewlett et Liska, 2019). Ils peuvent être définis selon deux catégories, les liants de type réactifs et les liants de type remplissage (Aïtcin et Flatt, 2015). Parmi la première catégorie il y a des liants de type pouzzolanique. Sous l'action d'une source de calcium comme la portlandite (CH), la silice amorphe en solution va réagir pour former des silicates de calcium hydratés qui renforceront la matrice selon équation 1.5. Cependant, cette réaction est

cinétiquement plus lente que l'hydratation du C₃S du ciment (Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003 ; Aïtcin et Flatt, 2015 ; Hewlett *et al.*, 2004 ; Tokyay, 2016).



Il existe de nombreux liants pouzzolaniques pour les bétons. L'un des plus courant et des plus efficace est la fumée de silice. Cet ajout est sous forme de nanobille de silice amorphe issue de la production de silicium. D'autres ajouts comme les cendres volantes ou les argiles calcinées sont aussi des liants pouzzolaniques. Leurs compositions peuvent être très différentes en fonction des proportions d'oxyde de calcium (CaO), d'alumine (Al₂O₃) ou encore d'oxyde de fer (Fe₂O₃) (Hewlett *et al.*, 2004 ; Aïtcin et Flatt, 2015 ; Tokyay, 2016). La seconde catégorie d'ajout cimentaire est la catégorie des ajouts de type filler ou liant de remplissage. Ces liants ne réagissent pas de manière pouzzolanique ou hydraulique et ne peuvent donc pas être assimilés comme des liants réactifs. Le liant de remplissage le plus courant est le filler calcaire. Il permet de réduire le coût du ciment, mais entraîne une légère diminution de la résistance en compression. Ces types de liant sont notamment très utilisés pour les bétons autoplaçants, car ils permettent d'augmenter le volume de pâte (Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003 ; Aïtcin et Flatt, 2015). Cependant, ce type liant peut avoir un impact sur la chimie du ciment au travers d'un effet accélérateur de prise pour les fillers calcaires en permettant, notamment, une meilleure croissance des C-S-H (Berodier et Scrivener, 2014).

De plus, la composition chimique des ajouts cimentaires a un impact direct sur la chimie des matériaux cimentaires. En effet, les quantités et la chimie de ces différentes phases sont influencées par les équilibres de précipitation. Ils varieront donc en fonction de la chimie du liant et de la solution interstitielle qui seront eux même directement influencées par les quantités de remplacement du ciment, et le rapport eau/liant (Aïtcin et Flatt, 2015). La Figure 1.3 permet de visualiser à partir de diagrammes ternaires pour les systèmes CaO-SiO₂-Al₂O₃, la place de différents ajouts cimentaires, ainsi que les différentes phases hydratées produites. Ce type de diagramme permet de comprendre comment évolue la chimie de phases hydratées en fonction de la composition initiale du liant. Cependant, la composition des phases hydratées

est plus complexe, car l'étude des différentes phases nécessite d'utiliser un système à huit composants $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-SO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). Pour les diagrammes ternaires, le sommet représente la valeur 100% et la base opposée 0%.

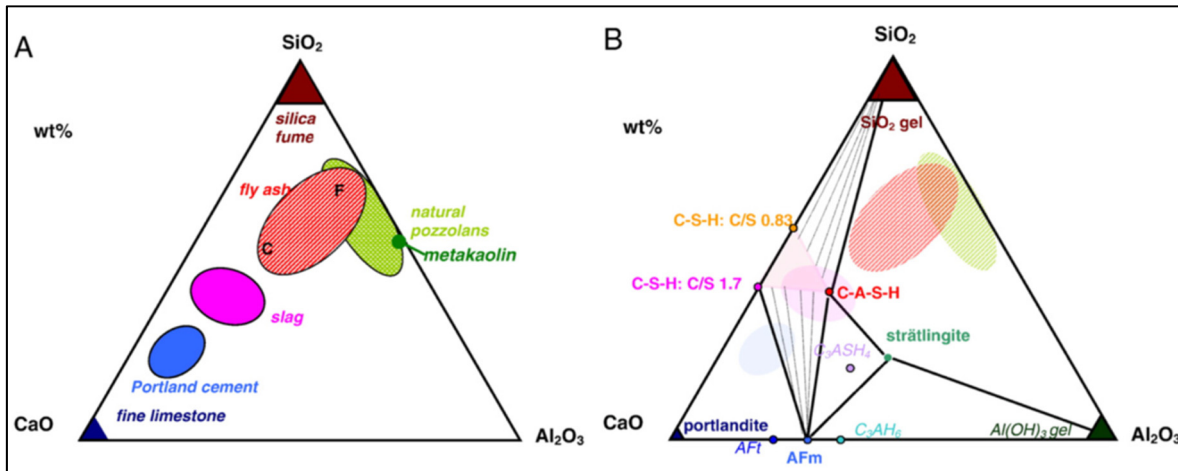


Figure 1.3 Diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour la composition massique des différents ajouts cimentaires alternatifs (A) en fonction de la composition des phases hydratées (B)
Tirée de Lothenbach, Scrivener et Hooton (2011)

1.2 Les brasques usées et leurs modes de traitements

Cette section présente de manière synthétique dans un premier temps le fonctionnement d'une cuve électrolytique pour la production d'aluminium et comment les brasques usées sont générées. Dans un second temps, les principaux procédés de traitement des brasques usées par les voies pyrométallurgiques et hydrométallurgiques seront développés.

1.2.1 Cuve électrolytique et brasques usées

La production d'aluminium primaire est réalisée par la transformation électrolytique de l'alumine selon le procédé Hall-Héroult développé en 1886. Malgré de nombreuses tentatives pour le remplacer, le procédé reste aujourd'hui la seule méthode industrielle pour produire de l'aluminium. Ce procédé fonctionne par dissolution de l'alumine dans un bain électrolytique majoritairement composé de cryolite et modifié par l'addition de fluorure d'aluminium, de

fluorure de calcium et d'autres additifs selon les besoins (Thonstad *et al.*, 2001 ; Holywell et Breault, 2013).

Les cuves électrolytiques modernes, illustrées à la Figure 1.4, sont composées de plusieurs anodes de carbone plongées dans le bain électrolytique entre lesquelles l'aluminium métallique est formé à partir d'alumine. Dans un premier temps l'alumine est dissoute dans un bain riche en fluor à base de cryolite (3NaF , AlF_3) à une température aux alentours de 950°C .

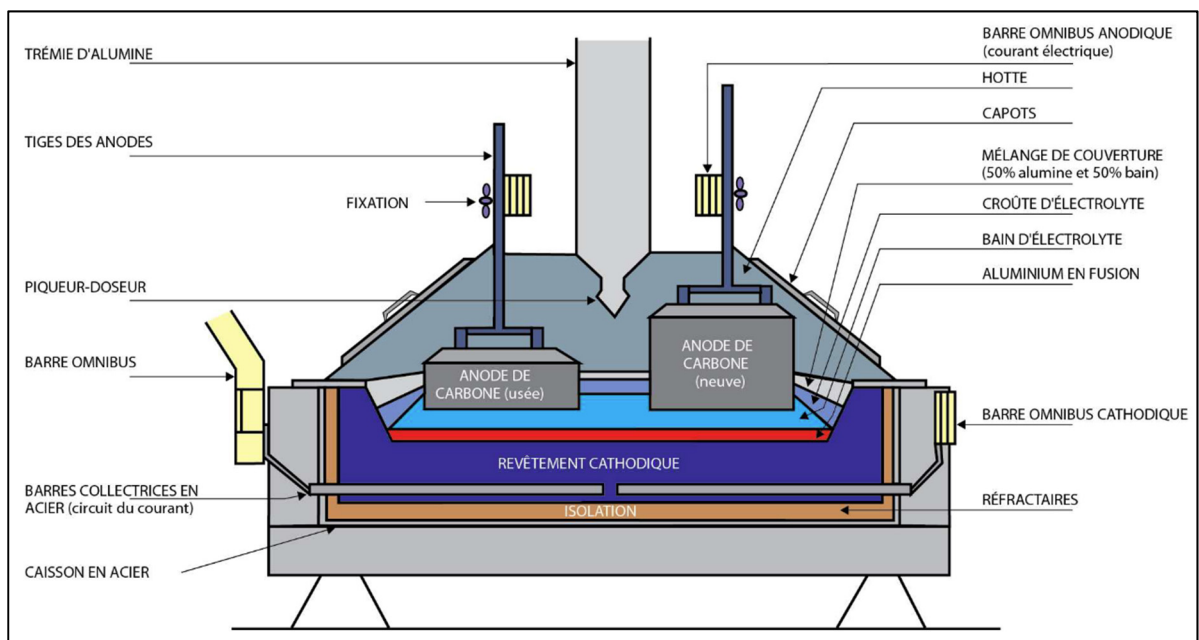
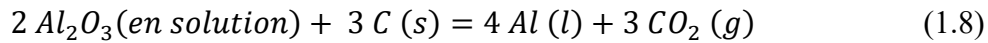
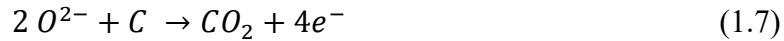


Figure 1.4 Schéma d'une cuve électrolytique moderne
Tirée de Rio Tinto Alcan (2011)

L'alumine est alors séparée en ions selon l'équation 1.5. Sous l'effet d'un courant de plusieurs milliers d'ampères entre l'anode (donneur d'électrons) et la cathode (receveur d'électrons) l'aluminium métallique est formé au niveau de la cathode par un gain d'électrons selon l'équation 1.6, tandis que du dioxyde de carbone est formé au niveau de l'anode à travers une réaction entre les ions oxygène et le carbone de l'anode pour former du CO_2 , présenté par l'équation 1.7. C'est cette réaction à l'anode qui entraîne une consommation de carbone de l'anode, et impose de régler la position des anodes pour qu'elles restent en contact avec le bain

électrolytique ou de les remplacer lorsqu'elles sont trop usées (Thonstad et al., 2001; Wikipédia, 2018). La réaction électrolytique de formation de l'aluminium peut être résumée selon l'équation 1.8. Le terme cathode est utilisé dans l'industrie pour décrire la base en carbone de la cuve. L'activité de la cathode a plutôt lieu dans les couches supérieures de l'aluminium liquide (voir Figure 1.4).



Dans le domaine de la production d'aluminium, les opérations de brasquage sont les opérations de construction de la cuve, c'est à dire de pose des matériaux réfractaires, des barres collectrices, des cathodes, etc. À l'inverse, les opérations de débrasquage consistent à détruire la cuve en fin de vie après 6 à 8 ans de service pour pouvoir en reconstruire une nouvelle (Rio Tinto Alcan, 2011). Le débrasquage permet aussi de récolter les brasques usées par la destruction de la cathode en carbone et du réfractaire.

Comme le montre la Figure 1.5, les brasques usées aussi appelées spent pot lining (SPL), en anglais, sont majoritairement composées de carbone, de réfractaires et de résidus de fluor et cyanures. De par leurs fortes concentrations en fluors (F^-) et en cyanures (CN^-) lixiviables, les brasques usées sont des matières dangereuses. Elles sont corrosives dû à leur forte concentration en sodium et peuvent dégager des gaz explosifs au contact de l'eau comme le dihydrogène, du méthane et de l'ammoniac selon les réactions 1.9 à 1.15 (Øye, 2017 ; Jawi *et al.*, 2020 ; Broek et Øye, 2018).

Ces gaz sont issus de réactions de l'eau avec les métaux comme l'aluminium, le sodium ou des composées des cyanures et de carbure d'aluminium. L'accident du Cargo Pollux du 19 mars 1990 à Port Alfred, au Québec, illustre la dangerosité des brasques non traité (Bernier, 1990). Lors de son transport du Saguenay vers l'Arkansas pour y être traité, une cale du cargo contenant des brasques usées a explosé tuant deux personnes, causant 30 millions de dollars

de dommage. Il est donc impératif de traiter les brasques même avant un enfouissement ou avant même de les transporter. Ces résidus sont parfois séparés et isolés en deux parties, le « first cut » issu majoritairement de la cathode en carbone et le « second cut » constitué majoritairement de réfractaire vitrifié de la cuve (Kimmerle *et al.*, 1993 ; Pawlek, 2016 ; Birry et Leclerc, 2016 ; Holywell et Breault, 2013).

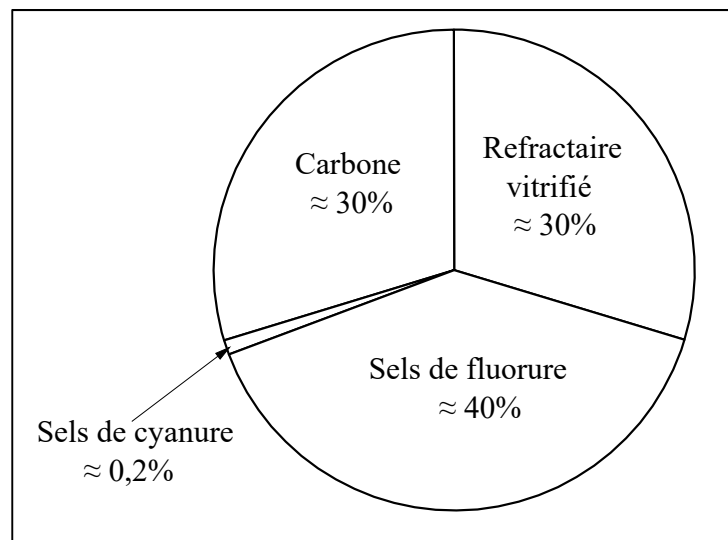
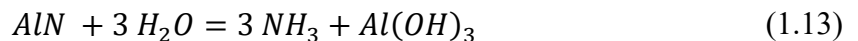
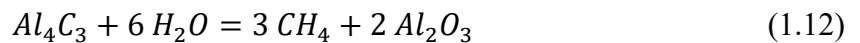
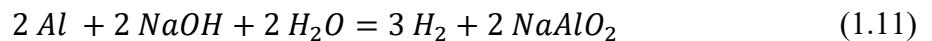
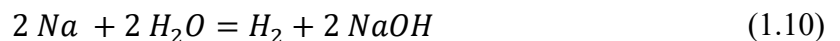
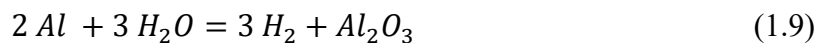
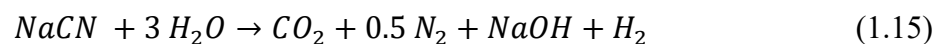
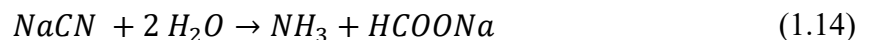


Figure 1.5 Composition des brasques usées
Tiré de Øye (2017)



Si $pH > 10$:



1.2.2 Traitements des brasques usées par procédés pyrométallurgiques

De nombreuses méthodes ont été testées à différentes températures avec des fours rotatifs, des fours à arc, ou d'autres appareils de chauffe spécialisés. Cependant, la méthode reste généralement la même. Les brasques usées sont chauffées à haute température avec ou sans traitement préalable. À la sortie du four, les résidus peuvent être encore une fois traités afin de les valoriser. Le principal objectif de chauffer les brasques usées à haute température est de détruire les cyanures qu'elles contiennent. Avant ou après le passage à haute température, des additions minérales riches en calcium peuvent être ajoutées afin de fixer le fluor sous une forme insoluble. Cependant, dans certains cas, ces étapes ne résolvent pas les problèmes des matières lixiviables. C'est pourquoi certaines variantes comme le procédé Comtor ont changé l'ajout minéral par une lixiviation avec une solution riche en calcium après passage au four (Holywell et Breault, 2013 ; Pawlek, 2016 ; Kimmerle *et al.*, 1993 ; Øye, 2017).

1.2.2.1 Le procédé Reynolds

Depuis plus de 25 ans, l'usine de traitement d'Alcoa à Gum Springs, en Arkansas, est la plus grande installation de traitement des brasques au monde avec 109 000 T de brasques traitées chaque année (Broek et Øye, 2018 ; Øye, 2017 ; Nunez, 2020). Dans un premier temps, les métaux sont séparés du reste des brasques. Le processus est basé sur un traitement thermique dans un four rotatif d'un mélange de brasques avec du calcaire et du sable. Le mélange est traité pendant 90 minutes à des températures comprises entre 550 et 800°C pour détruire les cyanures. Le résidu obtenu fut initialement déclaré non dangereux, cependant ce n'est plus le cas aujourd'hui. Les résidus obtenus sont mis dans une décharge présente à même le site pourvu de moyens pour collecter les eaux de ruissellement et de les traiter. Cependant, depuis quelques années Alcoa cherche des solutions pour valoriser ces résidus en cimenterie par exemple (Broek et Øye, 2018).

1.2.2.2 Le procédé Weston Aluminium

Le procédé de Weston Aluminium utilise des fours rotatifs pour récupérer l'aluminium dans un procédé ne générant pas de sel. À l'origine conçu pour le traitement des scories issues des fonderies d'aluminium, cette méthode de traitement a été étendue au brasques usées (Broek et Øye, 2018 ; Nunez, 2020). Les brasques usées sont broyées et mélangées à des résidus de verre et des oxydes de fer. Le mélange est ensuite calciné dans le four rotatif où il est chauffé à des températures inférieures à 900 °C pour détruire les cyanures, mais éviter de libérer du sodium et du fluor. En sortie de four, le produit refroidi obtenu est broyé et, si nécessaire, est mélangé avec d'autres additifs. Les résidus ainsi obtenus sont alors majoritairement réutilisés dans la fabrication de briques en Asie ou pour la construction de route. Actuellement, l'usine de Kurri Kurri en Australie permet de traiter jusqu'à 20 à 25 000 tonnes de brasques par an (Broek et Øye, 2018).

1.2.2.3 Le procédé Regain

Le procédé Regain vise à traiter les brasques afin de simplifier son utilisation dans d'autres processus tels que la production de ciment. Dans un premier temps, les brasques usées sont préalablement séparées des métaux qu'elles contiennent. Le reste des brasques sont ensuite broyées avec des additifs si nécessaires. La nature des additifs utilisés dépend directement du secteur de réutilisation du produit traité. Le mélange passe ensuite par un traitement thermique à température modérée pour détruire les cyanures. Les résidus sortant du four sont alors trempés dans l'eau pour libérer les gaz toxiques et explosifs. Ceux-ci sont ensuite brûlés dans le four qui est utilisé pour le traitement thermique. Le produit final est séché et ensaché. Cependant, le procédé Regain ne détruit pas les fluorures dans les brasques, ce qui peut être bénéfique sur certains marchés d'utilisation finale comme les cimenteries (Broek et Øye, 2018). Ce procédé permet de traiter le « first cut » et « second cut » sans générer de matière résiduelle supplémentaire ou d'eau à traiter. Aujourd'hui, plus de 370 000 tonnes de brasques ont été traitées par l'intermédiaire du ce procédé, en générant des produits réutilisables pour les cimenteries ou la fabrication de briques (Nunez, 2020).

1.2.2.4 Le procédé Oriens

La méthode pyrométallurgique utilisée par la compagnie Oriens, au Québec, consiste à traiter les brasques usées à haute température à l'aide d'un four rotatif. Les brasques sont mélangées avec un additif riche en calcium avant d'être introduites dans le four à 1000°C pour y détruire les cyanures et stabiliser le fluor sous une forme insoluble. Le produit passe ensuite dans un four de vitrification, afin de vitrifier les matériaux siliceux et obtenir une matrice amorphe riche en silice, alumine et fluor (Nova Pb inc., 2004a, 2004b). Ce produit appelé fritte de verre, semblable à un laitier de haut fourneau, a été optimisé pour être utilisé comme ajout cimentaire dans les bétons. Oriens a opéré une usine de démonstration à Bécancour, et a testé son procédé avec des brasques ne provenant pas de Rio Tinto. L'entreprise Oriens Technologies a été forcée de cesser ses activités en 2017 à Bécancour faute de permis d'exploitation en 2017 (Radio-Canada, 2016).

Cependant, le principal problème des méthodes pyrométallurgiques est qu'elles nécessitent l'ajout de sous-produits qui ne font qu'augmenter les quantités de déchets à revaloriser en fin de cycle de traitement. Par exemple, le procédé Reynolds Reynolds génère environ 2,5 tonnes de sous-produits par tonne de brasques usées (Holywell et Breault, 2013).

1.2.3 Traitements des brasques usées par procédés hydrométallurgiques

Cette section présente les procédés LCL&L et Befesa pour le traitement des brasques usées par voie hydrométallurgique. Dans ce projet de doctorat, ce sont les brasques traitées issues du procédé LCL&L qui seront étudiées.

1.2.3.1 Le procédé LCL&L

Le premier procédé hydrométallurgique est le procédé LCL&L (Low Caustic Leaching and Liming). Ce procédé a été développé à partir des années 90 par le centre de recherche et développement de Rio Tinto à Arvida, pour aboutir à la création, en 2008, d'une usine d'une capacité de traitement de 80 000 tonnes de brasques usées par an à Jonquière (Birry et Leclerc,

2016). La Figure 1.6 schématise le fonctionnement du processus LCL&L. Le traitement des brasques par le procédé LCL&L est divisé en deux secteurs (sec et humide). Le secteur sec est réservé aux opérations de déchargement, broyage et stockage des brasques usées. Elles sont ainsi broyées afin d'obtenir des particules de tailles inférieures à 300 μm . Dans le secteur humide, les brasques usées subissent plusieurs étapes de lixiviation à basse concentration caustique, autour de 30 g/30g/L NaOH (Kimmerle *et al.*, 1993). Ces étapes de lixiviation permettent d'extraire les gaz explosifs générés par l'hydroréactivité de la brasque, ainsi que les fluorures et les cyanures solubles à ces basses concentrations caustiques. La partie liquide contenant les fluorures et cyanures est ensuite séparée des résidus solides inertes par filtration. Ce sont ces solides inertes que l'on appelle brasques traitées.

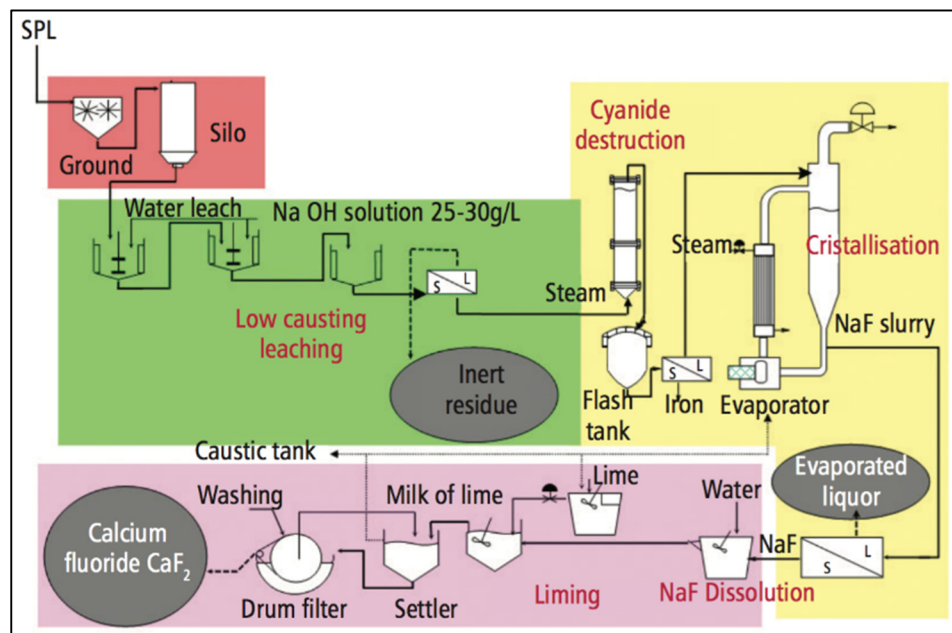


Figure 1.6 Schématisation du processus Low Caustic Leaching & Liming
Tirée de Birry et Leclerc (2016)

La partie liquide récupérée est alors traitée à haute température/haute pression afin de détruire les cyanures. Cette solution est ensuite filtrée pour enlever les éventuelles particules colloïdales d'oxyde de fer générées lors de la destruction des cyanures. Après séparation du sel NaF et du liquide évaporé, cette opération permet de générer une solution à haute concentration caustique

qui sera utilisée dans le procédé Bayer d'extraction de l'alumine. Le NaF est ensuite récupéré, solubilisé et traité avec une solution de chaux riche en calcium. L'objectif de cette dernière réaction est de fixer le fluor sous une forme de CaF_2 inerte et insoluble dans l'eau. La solution subit alors une dernière filtration afin de séparer le CaF_2 de la solution (Birry, Leclerc et Poirier, 2016 ; Birry et Leclerc, 2016 ; Kimmerle *et al.*, 1993 ; Holywell et Breault, 2013). L'avantage du processus LCL&L réside dans la génération de différents sous-produits au cours du procédé qui pourront être réutilisés soit dans le procédé de traitement, soit dans d'autres procédés de la production d'aluminium (Birry, Leclerc et Poirier, 2016). Dans le cadre de ce projet, ce sont les brasques traitées du « second cut » issu du réfractaire vitrifié des cuves et traité via le procédé LCL&L qui seront étudiées pour les revaloriser.

1.2.3.2 Le procédé Befesa

Le procédé de Befesa est une autre méthode de traitement des brasques usées, mais aussi, des sels de laitier et les résidus du recyclage du laitier. Ce processus fonctionne dans un premier temps avec la mise en suspension dans l'eau de différents résidus, en dissolvant tous les sels solubles (chlorure de sodium et de potassium) et les fluorures. Dans un second temps, le but est d'hydrolyser tous les composés hydrosolubles. Les cyanures sont ensuite détruits par oxydation chimique. Enfin, les résidus insolubles sont récupérés par floculation alors que les sels solubles tels que NaCl/NaF sont récupérés par évaporation/cristallisation en tant que produit. Le processus développé par Befesa a permis de réduire l'apport d'énergie nécessaire au fonctionnement de leur processus de lixiviation à l'eau, en diminuant les températures de traitement d'environ 95°C à 105°C. Cette diminution est dû au mélange de sel, de résidus de laitiers et de brasques usées broyées et tamisées. Ce processus produit une poudre fine qui est ensuite traitée chimiquement pour séparer et récupérer les sels solubles et les oxydes insolubles. Le composant insoluble convient quant à lui à l'industrie du ciment ou de la laine minérale (Pawlek, 2018 ; Befesa, 2012 ; Holywell et Breault, 2013 ; Nunez, 2020 ; Broek et Øye, 2018).

1.2.4 Récapitulation des méthodes de traitements des brasques.

Les principales méthodes utilisées aujourd'hui pour le traitement des brasques sont récapitulées dans le Tableau 1.5. Ce tableau récapitule le type de procédés, les méthodes de traitement du fluor, des cyanures, les matières résiduelles générées et la localisation des méthodes industrielles présentées précédemment.

Tableau 1.5 Récapitulatif des méthodes de traitement des brasques utilisées commercialement en 2021

Procédé	Type de procédé	Traitement du fluor	Traitement des cyanures	Résidus	Localisation
Reynold Gum Spring	Pyrométallurgique	Précipitation en CaF ₂ insoluble	Destruction à température modérée	Non valorisé - Matières dangereuses	USA
Weston Aluminium	Pyrométallurgique	Non traité	Destruction à température modérée	Fabrication de briques et cimenteries	Australia
Regain	Pyrométallurgique	Non traité	Destruction à température modérée	Fabrication de briques et cimenteries	Australia, Bahrein
Befesa	Hydrométallurgique	Précipitation en CaF ₂ insoluble	Destruction à température modérée	Fabrication de briques et cimenteries	Allemagne, Espagne,
LCL&L	Hydrométallurgique	Précipitation en CaF ₂ insoluble	Destruction à basse température haute pression	Construction de digues	Canada

Le Tableau 1.6 tiré de Holywell et Breault (2013) permet de faire un état des différentes méthodes pyrométallurgiques et hydrométallurgiques de traitement des brasques usées en 2013. De nombreux autres procédés de traitement des brasques existent et n'ont pas été présentés dans cette revue. Ce choix est motivé en favorisant la sélection de procédés à bon potentiel d'application à l'échelle industrielle. De plus, il est important de noter que de nombreuses méthodes de traitement pyrométallurgique sont aujourd'hui à l'arrêt, ce qui semble indiquer une faible viabilité de ce type de méthodes d'un point de vue économique. À l'inverse, les méthodes hydrométallurgiques sont aujourd'hui toujours en service. Les procédés actuellement en services y sont présentés en gras dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 Récapitulatif des différentes méthodes de traitements des brasques usées en 2013
Tiré de Holywell et Breault (2013)

Owner	Process	Goal	Development			Status
			Pilot	Demo Plant	Industrial	
RTA (Pechiney)	SPLIT	Industrial waste	x	x		Stopped
Outotec (Lurgi)	Gasification	AlF ₃ and industrial waste	x	x		Stopped
Nova PB	Rotary kiln	Industrial waste	x	x		Stopped
Alcoa (Alcoa of Australia)	Ausmelt	AlF ₃ and industrial waste	x	x		Stopped
Alcoa (Elkem)	Arc furnace	Recovery pig iron and industrial waste	?			Stopped
RT (Comalco)	COMTOR	Industrial waste			x	In operation
Ormet/Alcoa	VORTEC	AlF ₃ /industrial waste	x			Stopped
Regain	Rotary kiln	Partially detoxified SPL			x	In operation
Chalco Zhengzhou	Rotary Kiln	Industrial waste	x			
Chalco Pingguo	Rotary Kiln	Industrial waste?			x	Ongoing
Alcoa (Reynolds)	Rotary kiln	Industrial waste	x	x	x	In operation
Yichun Smelter	Flotation	Industrial waste	?			
RTA	LCL&L	Bayer Liquor, CaF ₂ and industrial waste	x	x	x	In operation
Befesa	Hydrometallurgy	Industrial waste			x	In operation

Note : Industrial waste are landfilled or recovered through the cement industry

1.3 Utilisation des brasques dans l'industrie du ciment

Cette section présente les voies couramment utilisées pour valoriser les brasques dans l'industrie du ciment. Les brasques peuvent être valorisées avec ou sans traitement préalable. Elles peuvent être utilisées respectivement comme agent de correction de cru dans le four des cimenteries ou comme ajouts cimentaires sous forme de fritte de verre.

1.3.1 En cimenterie

L'utilisation des brasques traitées ou non traitées en cimenterie est l'une des solutions les plus durables. Cette utilisation comporte des avantages et des inconvénients qui seront présentés dans les paragraphes ci-dessous.

1.3.1.1 Avantages de l'utilisation des brasques usées en cimenterie

La séparation des brasques usées en deux parties « first cut » et « second cut » permet d'obtenir après traitement deux produits de composition différente. Avec une très forte teneur en carbone, le « first cut » peut être utilisé comme combustible dans les fours de cimenterie grâce à son contenu énergétique d'environ 13 GJ/t (Øye, 2017 ; Birry, Leclerc et Poirier, 2016 ; Personnet, 1999). À l'inverse, le « second cut » qui est composé majoritairement de réfractaires est riche en Al_2O_3 et SiO_2 . Cette partie permet de remplacer une partie des matières premières comme correcteur de cru pour la fabrication du clinker.

Avec une température de calcination proche de $1450^{\circ}C$, les cyanures contenus dans les brasques sont totalement détruits durant le procédé de fabrication. Le fluor, quant à lui, offre des avantages énergétiques et environnementaux en permettant la formation d'une plus grande quantité de C_3S à des températures autour de $1300-1350^{\circ}C$. Cette augmentation de C_3S se traduit pour une diminution de la chaux libre dans le clinker comme le montre la Figure 1.7.

Un remplacement de cru par 0,6% de brasques non traitées et non séparées permet de réduire les émissions de CO_2 d'environ 1%. La réduction de $30^{\circ}C$ de la température de calcination permet aussi une diminution de la consommation de charbon d'environ 3,5% (Jawi *et al.*, 2020). Cependant, les composés fluorés comme le CaF_2 , NaF et KF sont connus pour augmenter le temps de prise des ciments (Odler et Abdul-Maula, 1980 ; Kacimi *et al.*, 2006 ; Gomes *et al.*, 2005). Cet effet particulier est visible dans le Tableau 1.7 pour le CaF_2 . En revanche, dans le cas de ciment avec du NaF , une augmentation des propriétés hydrauliques est observée avec des résistances plus grandes à 28 jours et un dégagement de chaleur plus important que la référence (Mirtchi, Lemaître et Munting, 1991 ; Odler et Abdul-Maula, 1980 ; Kacimi *et al.*, 2006). Cette augmentation reste cependant assez faible pour le ciment contenant du KF (Kacimi *et al.*, 2006).

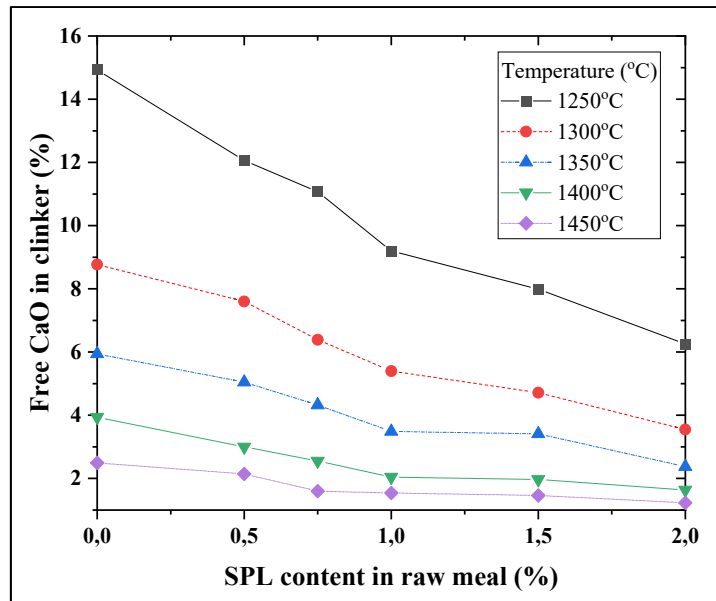


Figure 1.7 Évolution de la chaux libre dans le clinker en fonction du remplacement en brasques pour différentes températures de calcination
Tirée de Jawi et al. (2020)

Tableau 1.7 Évolution du temps de prise et de la chaleur dégagée pour différents ciments avec 1% de composés fluorés
Tiré de Kacimi et al. (2006)

Ciment avec	Température de calcination (°C)	Expansion (mm)	Temps de prise (après malaxage) (h)		Chaleur d'hydratation (cal/g) (1 cal = 4,184 J)		
			Initial	Final	3 d	7 d	28 d
NaF	1300	0	4,250	6,833	76,9	94,4	98,8
CaF ₂	1300	0	6,0,83	7,717	58,2	72,1	80,6
KF	1300	0	3,833	5,917	60,5	84,7	94,3
COZ	1470	0	3,917	5,750	56,3	68,6	88,4

Note: COZ, clinker ordinaire produit à la cimenterie de Zahana.

L'introduction de brasques usées dans le four montre aussi des émissions de NO_x plus faible. Cette réduction est principalement due, pour de faibles remplacements, à une réduction de la consommation de combustible. Cependant, pour des remplacements en brasques plus importants, la transformation des cyanures en NO_x pourrait entraîner une augmentation des émissions (Jawi *et al.*, 2020). De plus, l'incorporation de brasques non traitées dans le cru a

montré une assimilation plus importante de SO_3 dans le clinker. Cela permettrait de réduire les émissions de SO_2 ou de brûler des combustibles plus riches en SO_3 et moins chers (Gomes *et al.*, 2005). En effet, la plus grande quantité d'alcalis et de fluor des brasques permettent une meilleure solubilité des sulfates dans la matière en fusion dans le four (Jawi *et al.*, 2020 ; Kacimi *et al.*, 2006).

1.3.1.2 Inconvénients de l'utilisation de brasques usées en cimenterie

L'utilisation de brasques usées dans les procédés cimentiers peut aussi être une source d'inconvénients. Avant son entrée dans le four ou les précalcinateurs, le cru doit être broyé très finement ($D < 50 \mu\text{m}$) pour faciliter sa calcination. Les opérations de broyage de cru avec des brasques non traitées dans un broyeur à rouleaux peuvent entraîner des coûts supplémentaires d'entretien dû à l'agglomération de particules d'aluminium métalliques dans le broyeur (Broek et Øye, 2018). Il est possible de limiter cet effet en utilisant un broyeur à boulets, cependant ces broyeurs sont moins efficaces que le broyeur à rouleau. Le principal problème de l'introduction de brasques non traitées dans le procédé cimentier est la forte teneur en alcalis des brasques usées (7-15% base Na). Comme évoqué dans la section 1.1.1.3 la présence d'alcalis est peu souhaitable en raison des problèmes de durabilité affectant les granulats par l'intermédiaire des réactions alcalis-granulats (Emeritus, 1998 ; Hewlett *et al.*, 2004).

Les brasques traitées ou non traitées étant composées de sodium, une incorporation trop importante dans le cru, entraînerait une forte augmentation de la teneur en alcalis du ciment. Les alcalis ont aussi un impact sur les procédés de fabrication des ciments en accélérant l'endommagement du réfractaire dans le four ou en obstruant les systèmes de précalcination. Il est cependant possible d'utiliser les brasques non traitées, mais cela nécessite des réfractaires plus performant dans le four (Gomes *et al.*, 2005). Les alcalis sont, aujourd'hui, l'inconvénient le plus important à l'utilisation des brasques en cimenterie, c'est pourquoi la majorité des études se sont limitées à des incorporations de brasques non traitées de 0,2 à 0,75% en masse (Jawi *et al.*, 2020 ; Broek et Øye, 2018 ; Personnet, 1999 ; Øye, 2017 ; Al-Maqbali *et al.*, 2016). De plus, plusieurs projets pilotes ont montré la faisabilité industrielle de

l'incorporation de faibles pourcentages des brasques en France, au Brésil, en Russie, ou en Afrique du sud (Øye, 2017). Aujourd'hui cette méthode reste principalement utilisée au Qatar et aux Émirats arabes unis dû à des réglementations environnementales et techniques plus permissives par rapport à la présence de fluor dans clinker (Nunez, 2020).

1.3.2 Cas de la fritte de verre

La fritte de verre, appelée Calsifrit, est obtenue à l'aide du processus de traitement pyrometallurgique développé par Oriens (Nova Pb inc., 2004). À ce jour, le Calsifrit est le seul exemple de réutilisation de brasques traitées comme ajout cimentaire dans les ciments. Cependant, la composition de la fritte de verre présentée dans le Tableau 1.8 possède une composition chimique semblable à un ajout cimentaire avec cependant, des concentrations en alcalis et en fluorure de calcium calcium(CaF_2) importantes.

Tableau 1.8 Composition en oxydes de la fritte de verre Calsifrit
Tiré de Fares (2008)

Oxyde% en masse	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	CaF_2	C
Fritte de verre	33,8	25,1	3,4	14,6	0,76	10,12	12,1	0,4

L'utilisation de la fritte de verre dans les bétons a montré des résultats intéressants, aussi bien sur les mélanges binaires que quaternaires. Les principaux résultats sur les mélanges de béton montrent des résistances en compression équivalentes ou plus importantes que le mélange de béton 100% ciment. Le principal problème de l'utilisation de la fritte de verre est son importante quantité d'alcalis. Cependant, les essais de durabilité ont montré une bonne résistance à la réaction alcali-silice, et une plus faible perméabilité aux ions chlorures (Fares, 2008 ; Laldji et Tagnit-Hamou, 2016).

Comme mentionné précédemment, la production d'aluminium primaire génère d'importantes quantités de brasques usées. Ces brasques peuvent être traitées selon différentes méthodes: pyrometallurgiques ou hydrometallurgiques afin de générer différents types de sous-produits. À la différence du traitement ou de l'utilisation dans les procédés cimentiers, les brasques

traitées n'ont que peu été étudiées pour une utilisation comme ajouts cimentaire. À ce jour, seule la fritte de verre, traitée de manière pyrométallurgique, a été étudiée dans les bétons.

Cependant, cette technologie n'est aujourd'hui plus disponible pour traiter les brasques usées. Une autre méthode de traitement disponible au Québec est le procédé industriel LCL&L. L'utilisation de la partie réfractaire des brasques traitées par ce procédé hydrométallurgique, nommée LCLL Ash, comme liants pour l'industrie du ciment semble prometteuse. L'objectif de la présente thèse est de proposer une voie de valorisation du LCLL Ash comme liants cimentaires à travers trois objectifs spécifiques visant à caractériser le LCLL Ash dans le ciment, étudier la réactivité du LCLL Ash, et à améliorer sa réactivité. Pour ce faire, de nombreuses méthodes ont dû être mises en place. Ces méthodes sont présentées au prochain chapitre.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, les différents matériaux utilisés lors de ce doctorat. Dans un second temps, l'ensemble des méthodes utilisées lors de ce doctorat pour répondre aux différents objectifs seront développées. Enfin, l'échéancier global en fonction des différents objectifs sera présenté.

2.1 Matériaux

Les compositions chimiques, minéralogiques ainsi que la distribution de la taille des particules des différents matériaux utilisés pour cette thèse sont présentés dans les paragraphes ci-dessous.

2.1.1 Le ciment Portland

Dans ce projet, du ciment Portland à usage général (type GU) fourni par Ciment Québec Inc. a été utilisé pour l'ensemble des essais. Ce ciment provient de la cimenterie St Basile de Portneuf à environ 40 km à l'ouest de la ville de Québec. Les compositions en oxydes et minéralogiques du ciment sont décrites respectivement dans les Tableaux 2.1 et 2.2. La Figure 2.1 présente la granulométrie du ciment GU mesurée par granulométrie laser ainsi qu'une image par microscopie électronique à balayage d'une section polie de ciment anhydre.

Tableau 2.1 Composition en oxyde du ciment Portland GU de Ciment Québec Inc. par fluorescence des rayons X (XRF)

Pourcentage en masse (%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PAF
19,2	4,69	3,61	61,5	2,40	3,98	1,06	0,25	0,25	0,14	2,62

Tableau 2.2 Composition minéralogique du ciment Portland GU de Ciment Québec Inc. par diffraction des rayons X (DRX)

Composition minéralogique (% en masse)										
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Quartz	CaO*	Ca(OH) ₂	MgO	Bassanite	CaSO ₄	CaCO ₃
64,2	8,55	5,15	8,29	0,38	0,07	0,46	1,74	2,14	4,19	3,20

Note : CaO*=Chaux libre / Ca(OH)₂ = Portlandite

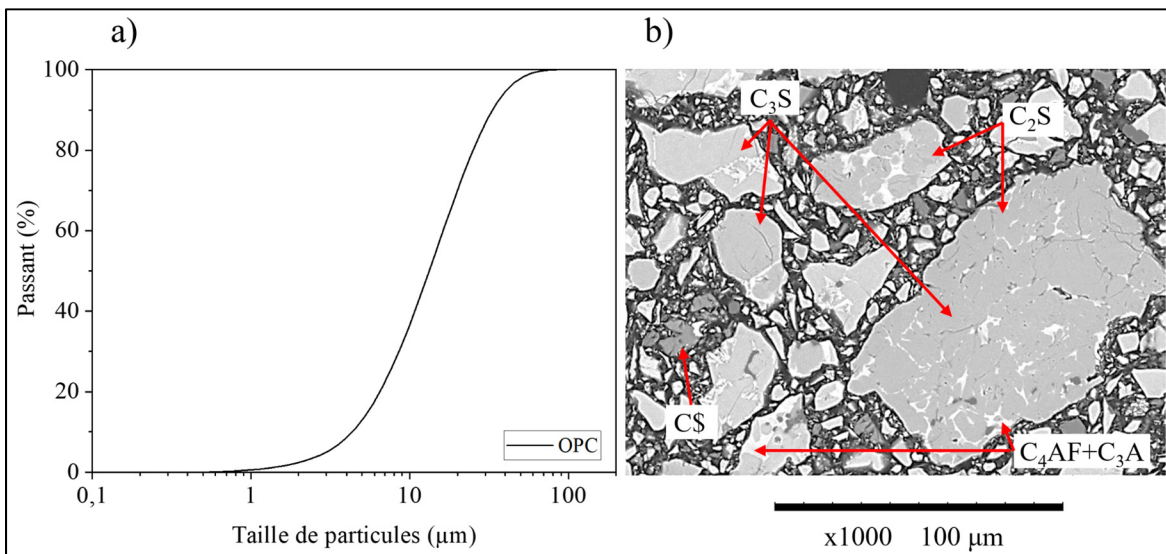


Figure 2.1 a) Courbe granulométrique et b) observation au SEM-BSE du ciment Portland GU de Ciment Québec Inc.

2.1.2 Les brasques traitées

Les brasques traitées LCLL Ash pour ce projet ont été fournies par Rio Tinto. Elles se présentent sous la forme d'une poudre minérale majoritairement issue de la partie réfractaire des cuves électrolytiques. La granulométrie du LCLL Ash a été mesurée par granulométrie laser. Comme le montre la Figure 2.2 la granulométrie du LCLL Ash est supérieure à la taille maximale permise par la norme CSA A3000 (CSA, 2018) avec 43 % de retenues massiques à 45 µm, contre 34 % maximum permis par la norme. Pour s'ajuster aux attentes de la norme, le LCLL Ash a été broyé selon deux granulométries différentes, G1 et G2, à l'aide d'un broyeur à anneaux oscillants selon des temps de broyage respectif de 2 minutes 30 s et 5 minutes. La caractérisation physico-chimique des brasques traitées LCLL Ash était peu connue au début

de ce projet, c'est pourquoi une étude plus approfondie de la composition du LCLL est présentée à la section 3.1.

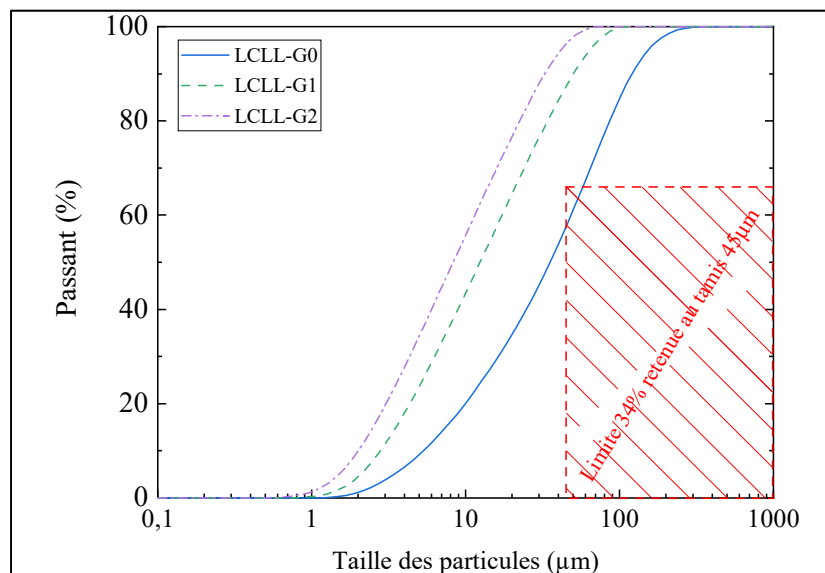


Figure 2.2 Courbes granulométriques des trois tailles de LCLL Ash étudiées

2.1.3 Les ajouts cimentaires et fillers

Afin de caractériser le comportement des brasques dans les matériaux cimentaires, le LCLL Ash a été comparé à différents ajouts cimentaires et fillers couramment utilisés au Québec. Pour ce faire, de la fumée de silice bleue nommée SF, deux cendres volantes FA-E et FA-PA, et un laitier de Lafarge nommé GGBS (Ground granulated blast-furnace slag), ont été utilisés comme ajouts cimentaires. Afin de valider les performances du LCLL Ash, des ajouts inertes de type filler ont aussi été utilisés. Selon la norme 2101 (Ministère des Transport du Québec, 2007) sur les granulats, un filler est défini comme un granulat fin dont les dimensions sont comprises entre 0 et 315 µm. Pour cette thèse, le filler calcaire de Graymont et de la poudre de quartz obtenue par broyage de sable Ottawa ont été utilisés comme filler. Ces fillers ont été respectivement nommés FC et Q. La composition en oxyde des différents ajouts cimentaires et fillers utilisés ainsi que leurs granulométries mesurées par granulométrie laser sont respectivement présentées dans le Tableau 2.3 et Figure 2.3.

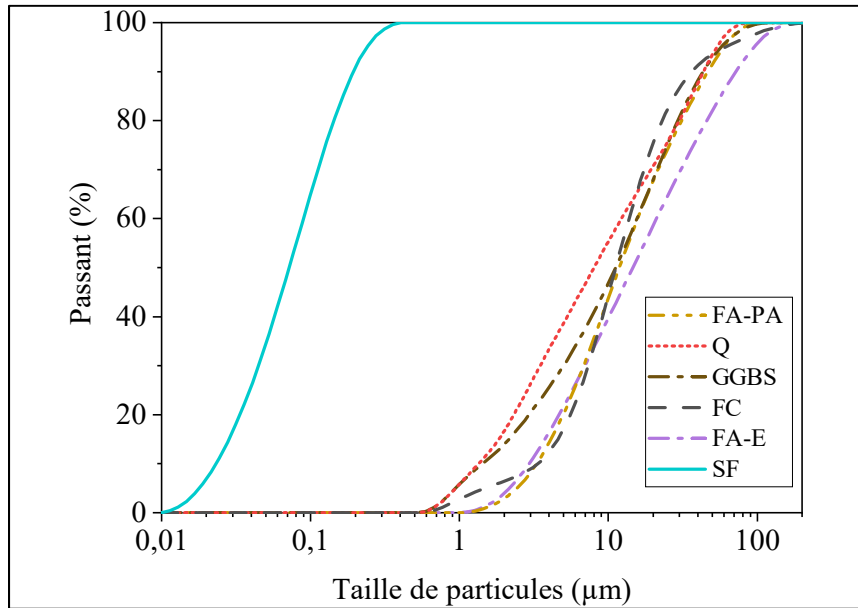


Figure 2.3 Granulométrie des ajouts cimentaires et fillers utilisés
 SF : Fumée de silice, GGBS : Laitier, FA-E et FA-PA : Cendres volantes, FC : Filler calcaire, et Q : Poudre de quartz

Tableau 2.3 Composition en oxyde des ajouts cimentaires et fillers utilisés

Oxyde	Composition en oxyde (% en masse)					
	FC	SF	Q	FA-E	FA-PA	GGBS
SiO ₂	2,21	96,48	91,40	58,53	58,54	38,64
Al ₂ O ₃	0,37	0,48	4,94	19,64	20,91	10,28
Fe ₂ O ₃	0,14	0,45	1,72	5,89	7,23	2,13
CaO	53,57	0,35	0,55	5,54	3,60	35,69
MgO	0,51	0,41	0,04	2,01	1,96	8,82
SO ₃	0,10	0,08	0,00	0,21	0,14	2,08
K ₂ O	0,13	0,66	0,10	1,91	2,35	0,78
Na ₂ O	0,02	0,11	1,09	1,03	1,10	0,43
TiO ₂	0,01	0,00	0,10	0,82	0,90	0,56
P ₂ O ₅	0,01	0,10	0,01	0,58	0,21	0,04
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,01	0,04	0,69	0,11
PAF à 1000° C	42,89	0,56	0,00	3,63	2,89	0,13

2.1.4 Autres sous-produits de l'industrie de l'aluminium primaire.

Afin de favoriser la valorisation de matière résiduelle et l'économie circulaire, d'autres matériaux issus de l'industrie de l'aluminium primaire ont été utilisés et fournis par les installations de Rio Tinto à Jonquiere. L'anhydrite (ART) produit par l'usine de fluorure et la fluorite (CF) produite par l'usine de traitement de la brasque ont été respectivement utilisées comme source de sulfates et comme agent modificateur de flux pour la calcination. Leurs compositions mesurées par DRX, sont présentées dans le Tableau 2.4 ci-dessous.

Tableau 2.4 Composition minéralogique de l'anhydrite synthétique ART et de la fluorite CF

	Composition minéralogique (% en masse)	
	ART	CF
CaF ₂	1,7	86,9
CaSO ₄	95,7	0,6
Ca(OH) ₂	0,6	3,5
CaCO ₃	1,9	7,6
NaF	-	0,3

2.2 Méthodes

L'étude de la chimie des matériaux cimentaires est particulièrement bien développée de nos jours. Il existe de nombreuses méthodes pour les étudier, mais certaines sont indispensables pour quantifier et comprendre l'évolution des équilibres chimiques. Cette partie présentera les méthodes mise en place à l'ÉTS et utilisées lors de cette thèse pour analyser les propriétés des matériaux cimentaires.

2.2.1 Arrêt d'hydratation

L'arrêt de l'hydratation sur des échantillons de pâtes de ciment ont pour objectif d'enlever l'eau libre encore disponible dans l'échantillon. Il a été effectué selon deux méthodes en fonction du type d'analyses à effectuer. Pour la majorité des essais (DRX, ATG, MEB), les

arrêts d'hydratation ont été effectués par échange de solvants. Cependant, pour certaines mesures d'ATG réalisées pour quantifier l'eau liée dans la portlandite, la méthode par lyophilisation a été utilisée. Le choix de ces méthodes a été fait selon les recommandations de Snellings et al. (2018) et des méthodes présentées par Scrivener, Snellings et Lothenbach (2016).

2.2.1.1 Échange de solvant

Les arrêts d'hydratation par échange de solvant ont été effectués selon deux méthodes en fonction du type d'échantillons, poudre ou solide. Pour les poudres, environ 4 g d'échantillon sont mélangés à 100 mL d'isopropanol ACS pendant 15 minutes. L'échantillon est ensuite filtré sur un Büchner avec un filtre papier No 50 (retenu 2,7 μm). La poudre récupérée sur le filtre est alors rincée avec 15 mL de diéthyléther. La poudre est ensuite séchée au four à 40°C pendant 10 minutes avant d'être stockée dans un dessiccateur sous-vide (500 hPa). Pour les échantillons solides utilisés pour la microscopie ou pour la porosimétrie au mercure (MIP), la conservation de la microstructure est importante. Dans ce cas, l'échantillon a été immergé dans 100 mL d'isopropanol durant 5 jours. Durant la première journée, l'isopropanol a été changé après 6 h et après 24 h d'immersion. Après les 5 jours d'immersion, l'échantillon est retiré de l'isopropanol, et ensuite séché durant 48 h dans un dessiccateur sous vide (30 mbar idéalement) ou dans un four sous vide à 40°C.

2.2.1.2 Lyophilisation

L'échantillon est préalablement refroidi en l'immergeant dans de l'azote liquide pendant 15 minutes, puis l'échantillon est placé dans le lyophilisateur pendant 48 h à -105°C et à une pression de 15 mPa. L'échantillon est ensuite placé dans un dessiccateur et analysé au maximum dans les 12 h suivant l'arrêt d'hydratation. Cette technique a été utilisée pour la préparation de certains échantillons de thermogravimétrie (ATG).

2.2.2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode analytique non destructive pour analyser les propriétés des matériaux telles que la composition de phase, la structure et bien d'autres types d'échantillons en poudre, solides ou liquides.

2.2.2.1 Principes de la DRX

Dans les cas des matériaux cimentaires, des échantillons en poudre sont majoritairement utilisés. Ce type d'échantillon est constitué d'un grand nombre de petites structures cristallines, orientées de manière aléatoire dans le cas d'une poudre idéale. Puisque ces cristaux n'ont pas d'orientation préférentielle, il suffit de faire varier l'angle d'incidence et l'angle de diffraction pour obtenir un diffractogramme. La Figure 2.4 présente un schéma du fonctionnement d'un appareil de DRX. Un diffractogramme de poudre est obtenu en mesurant l'intensité du faisceau diffracté reçu par le capteur en fonction de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. De cette manière, la DRX permet de générer des modèles de positions de pic et d'intensités relatives qui caractérisent différentes structures cristallines en fonction de leurs cristallographies. Cela permet d'identifier leurs présences dans des échantillons inconnus. Les bases de données les plus complètes sont celles de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD) et de l'Inorganic crystal structure database (ICSD).

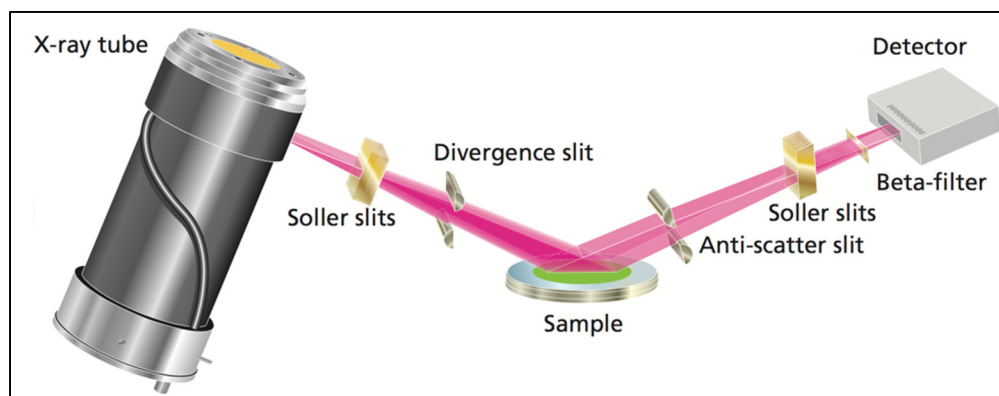


Figure 2.4 Schéma de fonctionnement d'un appareil de DRX pour poudre
Tiré de Ermrich et Oppen (2011)

2.2.2.2 Quantification par DRX

Il existe une relation directe entre les intensités maximales du pic d'une phase et sa fraction massique dans le mélange. C'est ce qui constitue la base de l'analyse quantitative des phases (QAP). Il existe différentes méthodes d'analyses quantitatives, comme l'analyse Rietveld ou semi-quantitatives, comme la méthode de ratio d'intensité de référence (RIR). Le choix des méthodes dépendra de la qualité et de la quantité des données disponibles sur les structures recherchées (Ermrich et Opper, 2011 ; Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). Pour des raisons de simplification, seule l'analyse quantitative Rietveld sera traitée. Cependant, le schéma disponible en annexe I permet de comprendre comment est effectué le choix des méthodes.

La méthode de Rietveld a pour objectif de minimiser la différence entre le diffractogramme mesuré et le diffractogramme calculé à chaque point i du diagramme de diffraction en utilisant une approche des moindres carrés. La somme des différences des carrés (w_i) pondérées statistiquement entre les intensités observées $y_i(obs)$ et calculées $y_i(calc)$ est minimisée sur l'ensemble du diffractogramme selon l'équation 2.1.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2 \quad (2.1)$$

L'intensité est calculée selon la contribution du bruit de fond (background) $b g k_i$ et de chacune des phases j selon l'équation 2.2 où S_j est le facteur d'échelle, $m_{p,j}$ le facteur de réflexion multiple, $L p_p$ le facteur de polarisation de Lorentz, $F_{p,j}$ le facteur de structure, $G_{p,j}(2\theta_i - 2\theta_{p,j})$ la fonction représentant la forme du pic et $P_{p,j}$ la correction d'orientation préférentielle.

$$y_i(calc) = \sum_{j=1}^{N Phase} S_j \sum_{p=1}^{N Pic} m_{p,j} L p_p |F_{p,j}|^2 G_{p,j}(2\theta_i - 2\theta_{p,j}) P_{p,j} + b g k_i \quad (2.2)$$

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$

Le facteur de structure $F_{p,j}$ est calculé théoriquement à partir de la base de données. La position des pics sur l'axe 2θ est calculée à partir de la loi de Bragg (Eq. 2.3) où λ est la longueur d'onde du rayonnement X incident et les valeurs du d_{hkl} , sont déterminées par le groupe de symétrie de lattice et les paramètres unitaires de réseaux cristallins (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). Un exemple de diffractogramme de clinker analysé par méthode Rietveld avec le logiciel HighScore Plus® est présenté en Figure 2.5.

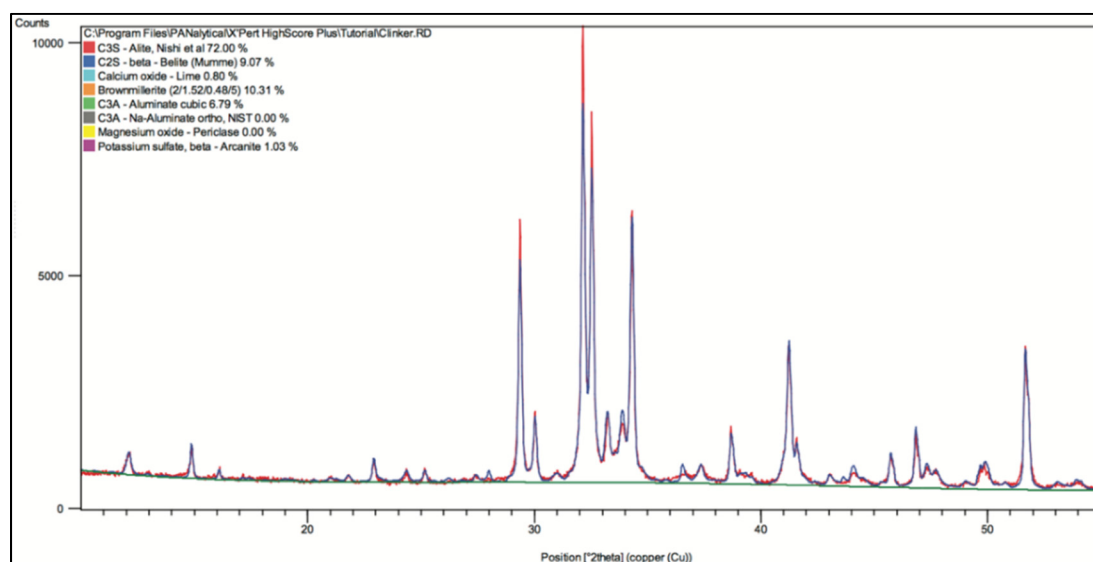


Figure 2.5 Diffractogramme de clinker analysé par méthode Rietveld avec le logiciel HighScore Plus
Tirée de Ermrich et Opper (2011)

Cette méthode est particulièrement utile pour la quantification des phases cristallines anhydres ou hydratées contenant de l'aluminium comme le C_3A , l'ettringite, la katoite, et la strätlingite. Cependant, la qualité de la quantification de cette méthode dépend de certains facteurs comme la taille des grains (Stutzman et Leigh, 2002 ; Stutzman, Feng et Bullard, 2016a), la présence de phases amorphes, mais aussi la qualité de l'arrêt d'hydratation effectué (Snellings *et al.*, 2018).

Dans les matériaux cimentaires, certaines phases hydratées comme les C-S-H, possèdent une structure faiblement cristalline et ne sont pas visibles par DRX. Il devient alors nécessaire de

quantifier ces phases amorphes afin d'obtenir une quantification juste des différentes phases du matériau. Pour cela différentes méthodes sont disponibles :

- Le standard interne : Pour cette méthode, une fraction massique connue d'une phase cristalline non présente dans l'échantillon est ajoutée dans l'échantillon. Une analyse Rietveld est alors réalisée. À la suite de cette analyse, les quantités des phases dans l'échantillon sont alors corrigées afin d'obtenir la même quantité de standard interne que celle introduite dans l'échantillon.
- Le standard externe : Dans ce cas, une phase cristalline pure est préalablement analysée dans les mêmes conditions d'essais qu'un échantillon à tester. Cette méthode se base sur la comparaison du facteur d'échelle des phases de l'échantillon par rapport au facteur d'échelle de la phase pure. Cependant, ce type d'analyse est sensible à la cristallinité de la phase pure testée ainsi qu'au ratio de coefficient d'absorption de masse (MAC) de l'échantillon et de la phase pure. En d'autres termes, la cristallinité de la phase pure doit être connue avec précision, et les MAC de l'échantillon et de la phase pure doivent être le plus proche possible.
- L'analyse PONKCS (Partial or not know crystal structure) : Cette analyse aussi connue sous le nom de HKL fit est une méthode qui permet de quantifier une phase, dont la structure cristalline n'est pas ou peu connue. Cependant, cette méthode nécessite d'avoir la phase amorphe sous forme pure. Cela est possible pour la quantification de laitier ou autres ajouts dans les ciments. Cependant, dans le cas des C-S-H, elle nécessite des opérations de synthèses. Cette méthode vise à reproduire un pseudo-système cubique dont les paramètres devront être ajustés afin de le faire correspondre au diffractogramme de la phase amorphe. Cette pseudo-phase est ensuite ajoutée dans un raffinement Rietveld standard, en ne variant que le facteur d'échelle.

2.2.2.3 Préparation des échantillons de DRX

L'analyse quantitative par Rietveld nécessite une taille de particule idéale entre 1 μm et 10 μm . Les particules supérieures à 10 μm ont tendance à favoriser une orientation préférentielle et à donner des ratios d'intensités de pics incorrects. À l'inverse, pour les particules qui tendent à

être plus petite que $1\ \mu\text{m}$, la largeur des pics augmente, ce qui peut se traduire par une amorphisation. Dans les deux cas, la déformation du diffractogramme complexifie la déconvolution Rietveld et peut entraîner une mauvaise interprétation des données quantitatives.

La préparation des échantillons de DRX a été faite selon la procédure suivante :

- Il faut dans un premier temps broyer environ 8 g de morceaux de pâte avec la Pulverisette 9 Fritch pendant 10 s à vitesse 1000. Cette première étape vise à réduire les particules à une taille inférieure à $500\ \mu\text{m}$.
- Puis dans un second temps, broyer une partie de la poudre obtenue à l'aide du XRD mill McCrode avec des éléments en corindon et avec de l'isopropanol comme lubrifiant. Ce type de broyeur est conçu spécialement pour permettre de réduire la taille des grains de la poudre à analyser sans endommager les structures de lattice des cristaux. Le temps et la vitesse de broyage sont dépendants du type de matériaux à analyser. Le Tableau 2.5 résume les différents paramètres de broyage utilisés selon le type de matériau.

Tableau 2.5 Paramètres de broyage pour l'analyse quantitative par DRX

Matériau	Masse (g)	Lubrifiant	Vitesse	Temps (min)
Ciment	4,5	8 mL isopropanol	2	12
Pâte de ciment	5,0	25 mL isopropanol	3	15
Alumine	5,0	15 mL isopropanol	2	10

Les paramètres de broyage ont été déterminés à l'aide du granulomètre laser pour obtenir un d_{50} autour de $5\ \mu\text{m}$. La Figure 2.6 montre l'évolution de la granulométrie d'un ciment en fonction du temps de broyage. Dans le cas des ciments, le broyage a été jugé suffisant avec un d_{50} autour des $6\ \mu\text{m}$ afin de ne pas générer trop de particules inférieures à $1\ \mu\text{m}$ qui pourrait augmenter l'amorphisation du diffractogramme de DRX et rendre l'analyse plus complexe. En revanche, dans le cas de la poudre de pâte de ciment hydratée, la présence plus faible de particules inférieure à $1\ \mu\text{m}$ a permis d'obtenir un d_{50} proche de $5\ \mu\text{m}$. Le mélange de poudre/isopropanol ainsi obtenue a ensuite été filtré sur un Buchner et rincé avec du

diéthyléther afin de réaliser la procédure d'arrêt d'hydratation par échange de solvant. L'échantillon a ensuite été séché au four 10 minutes à 40°C afin d'être stocké dans un dessiccateur sous un vide léger.

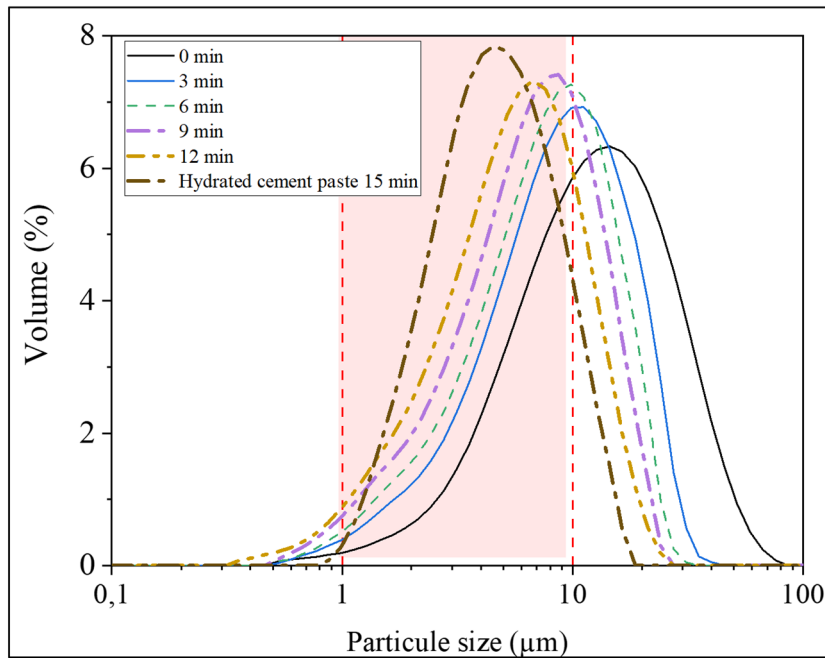


Figure 2.6 Évolution de la granulométrie du ciment en fonction du temps de broyage au XRD Mill McCrone.

Les données DRX ont été recueillies à l'aide d'une source Cu K-alpha sur un appareil Bruker D8 Advance fonctionnant à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été effectuées avec une géométrie Bragg-Brentano et avec des fentes de Soller de 0,04 rad. La fente de divergence du faisceau incident était fixée à 0,26° (0,5 mm). Une lame a été utilisée pour réduire la diffusion de l'air et une fente anti-diffusion de réception de 1,10° (2,5 mm) a été positionnée dans le trajet du faisceau diffracté. Un détecteur de rayons X modèle Lynxeye 1D d'une longueur de 2,951 ° 2θ a été utilisé pour acquérir les données. Pendant les mesures, les échantillons ont été tournés autour de l'axe vertical du goniomètre à 15 tr/min, pour améliorer les statistiques des particules, et mesurés sur une plage angulaire de 5 à 70°2θ avec une taille de pas de 0,020°2θ. Avec un temps cumulé par pas de 0,50 s, le temps total de mesure était de 28 min par analyse. La teneur en matériaux amorphe a été mesurée à l'aide d'un standard externe de zincite synthétique (ZnO). Le coefficient d'absorption massique (MAC) a été corrigé à travers des calculs basés

sur la composition d'oxyde obtenue par XRF et la teneur en eau liée obtenue par la méthode ATG.

2.2.3 L'analyse thermogravimétrique

Cette partie présente le principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique (TGA ou ATG) puis, dans un second temps, la préparation des échantillons et les paramètres des essais pour l'étude des matériaux cimentaire seront présentés.

2.2.3.1 Principe de la thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est, avec la DRX, l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude des matériaux cimentaires, en particulier pour sa simplicité. Les minéraux et hydrates peuvent être sujets à de nombreuses réactions en fonction de la température comme la déshydratation, la décarbonatation, l'oxydation, la décomposition, la fusion ou encore le changement de phase (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016 ; Ramachandran *et al.*, 2003). L'ATG peut se diviser en deux principaux groupes, dont l'un mesure l'évolution de la masse TG/DTG, et l'autre mesure l'évolution du flux de chaleur DTA/DSC en fonction de la température.

Dans les matériaux cimentaires, l'ATG est principalement utilisée dans le cas de l'étude des hydrates par l'intermédiaire de la TG/DTG. Cette méthode permet d'identifier la présence de phases et de quantifier l'eau liée perdue ou le CO₂ perdu par décarbonatation. La DTA/DSC est plutôt réservée à l'étude des réactions lors de la clinkérisation (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). La Figure 2.7 présente un graphe type de TG/DTG de matériaux cimentaires où la courbe de TG représente l'évolution de la masse en fonction de la température, et la DTG est le dérivé de la courbe de TG. La DTG permet de mieux identifier les zones de température de perte de masse visible sous forme de minimum.

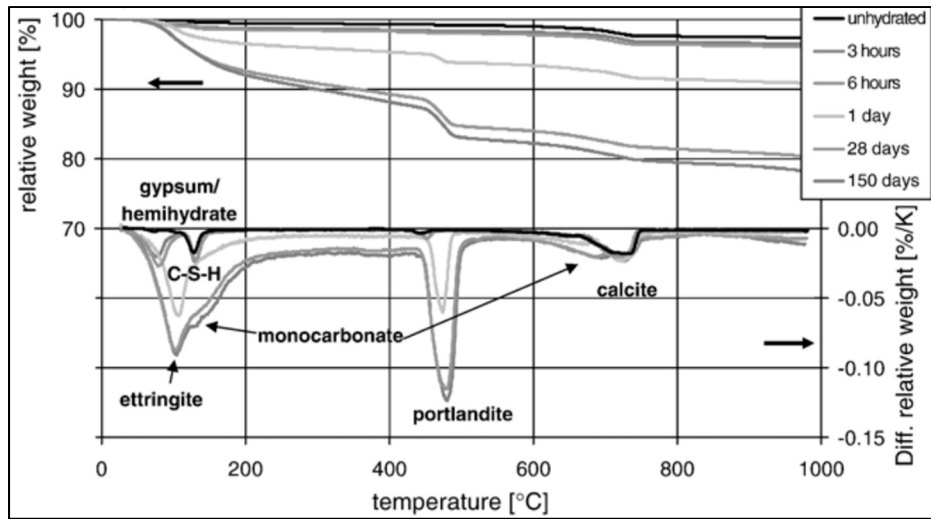


Figure 2.7 Résultats d'essais de thermogravimétrie (ATG) sur différents pourcentages de remplacement de ciment à différents temps d'hydratation
Tirée de Lothenbach et al. (2007)

À l'exception des anhydres, la majorité des phases des pâtes de ciment sont identifiables par TG. Cependant cette méthode ne permet pas de quantifier toutes les phases, en particulier les hydrates comme les C-S-H, AFm, ou encore AFt, car leurs intervalles de température de déshydratation sont semblables ce qui ne permet pas de les quantifier. Cependant, ces hydrates restent quantifiables s'ils sont en phases pures. Un tableau des différentes phases identifiables par ATG est présenté en annexe II.

2.2.3.2 Préparation d'échantillons et paramètre des essais

L'ATG est sujette à de nombreux paramètres comme la vitesse d'augmentation de la température, la quantité de solide, la taille des particules, le gaz de purge utilisé ou encore le prétraitement effectué sur l'échantillon. Dans le cas des matériaux cimentaires, il est recommandé de broyer l'échantillon, de faire un arrêt d'hydratation sur les échantillons par échange de solvant ou par lyophilisation et réaliser les essais dans une atmosphère de N_2 de 30°C à 950-1000°C. Ces précautions ont pour objectifs de retirer l'eau libre des échantillons, d'éviter l'oxydation et la carbonatation (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016 ; Snellings *et al.*, 2018).

2.2.4 Étude des solutions poreuses et modèles thermodynamiques

L'étude des solutions poreuses permet de confirmer la chimie des matériaux cimentaires en étudiant directement les différents équilibres chimiques présents dans la solution présente dans les pores de la pâte de ciment. Ces essais vont commencer, dans un premier temps, par l'extraction et l'analyse des solutions poreuse. Puis dans un second temps, ces données sont complétées avec d'autres analyses sur la pâte, comme des mesures d'ATG et de DRX. Enfin, l'ensemble de ces résultats permet de bâtir un modèle thermodynamique par l'intermédiaire du logiciel GEMS (Kulik, Berner et Curti, 2004). Ce logiciel fonctionne par minimisation de l'énergie de Gibbs selon les hypothèses d'équilibre des masses et des charges de l'ensemble du système.

La composition de l'équilibre est calculée automatiquement à partir des phases stœchiométriquement possibles (Lothenbach, 2010). Une autre méthode pour l'étude thermodynamique des solutions solides est possible selon le principe de la loi d'action des masses. Cette méthode donne des résultats semblables à ceux modélisés selon l'hypothèse de minimisation de l'énergie de Gibbs (Lothenbach, 2010).

2.2.4.1 L'extraction de la solution poreuse

Les solutions poreuses peuvent être extraites selon deux méthodes en fonction de l'état des pâtes. Pour les pâtes à l'état frais elle est extraite par ressuage. La pâte de ciment / mortier est centrifugée durant 10 minutes à 5000 rpm afin de récupérer le surnageant (Vollpracht *et al.*, 2016 ; Lothenbach, 2010). À l'état durci, la solution est extraite par pressage. Pour cette méthode, les cylindres (50 x 100 mm) sont pressés à l'aide de l'appareil visible à la Figure 2.8 avec une pression pouvant aller de 300 à 1000 MPa (Barneyback, Diamond et Lafayette, 1981 ; Cyr *et al.*, 2008 ; Vollpracht *et al.*, 2016).

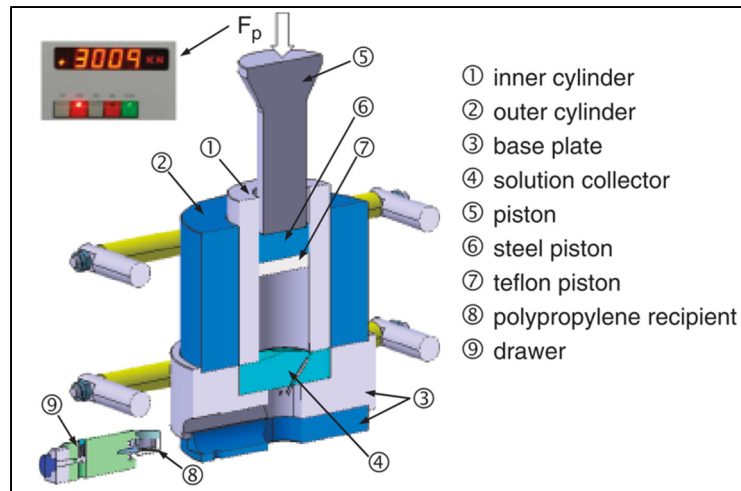


Figure 2.8 Appareil d'extraction
Tirée de Cyr et al. (2008)

2.2.4.2 Analyse de la solution poreuse

L'analyse de concentration des métaux en solution, le plus souvent Na, K, Ca, Si, Al, Fe et S peuvent être mesurés par ICP-OES (spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif). Cependant, les concentrations en ions comme les OH^- peuvent être mesurées par titration (Vollpracht *et al.*, 2016). Les échantillons ont été préalablement acidifiés avec une solution à 5% d'acide nitrique afin de ramener les pH aux environs de 1. Le Tableau 2.6 présente les limites de détections (LOD) et quantifications (LOQ) des métaux analysés avec la méthode utilisée par l'ICP-OES Agilent 5110. Les LOD et LOQ ont été calculés à partir de 10 échantillons selon le protocole DR-12-VMC du CEAEQ (CEAEQ, 2021).

Tableau 2.6 Longueurs d'onde, limites de détection et de quantifications des métaux en solution analysés par ICP-OES

	Al	Ca	Fe	K	Na	S	Si
λ (nm)	396,152	317,933	238,204	766,491	589,592	181,972	288,158
LOD (mmol)	0,014	0,02	0,002	0,10	0,07	0,014	0,006
LOQ (mmol)	0,033	0,07	0,008	0,54	0,42	0,072	0,024

2.2.4.3 Modélisation thermodynamique

Dans un second temps, les modèles thermodynamiques peuvent être mis en place à l'aide de logiciel comme GEMS-PSI (Kulik, Berner et Curti, 2004). Le modèle sera alors calibré et vérifié à l'aide des données expérimentales de ATG, DRX et des solutions poreuses.

Le calcul des indices de saturation à partir des concentrations déterminées dans les solutions poreuses permet de prédire les phases solides pouvant précipiter ou se dissoudre d'un point de vue thermodynamique. L'indice de saturation (SI) pour un solide est donné par l'équation 2.4 à partir du produit d'activité ionique (IAP) et de la constante de solubilité du solide K_{s0} ce qui permet de connaître l'évolution de précipitation/dissolution de ce solide.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{s0}} \quad (2.4)$$

Un indice de saturation proche de 0 indique que la phase est à l'équilibre ou presque à l'équilibre avec la solution; alors qu'un indice de saturation négatif indique une sous-saturation et que la phase ne peut pas se former ou se dissoudre. Inversement, un indice de saturation positif indique une sursaturation, la phase précipite.

Il existe deux méthodes numériques de modélisation thermodynamique chimique pouvant être appliquées à des systèmes aqueux hétérogènes :

- La loi d'action de masse (LMA) (ie. La stœchiométrie de réaction),
- La minimisation directe de l'enthalpie libre (GEM).

L'approche LMA est courante, et disponible dans de nombreux codes de spéciation, tels que dans le logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999). Dans cette thèse, la seconde approche a été utilisée pour la réalisation de modèle thermodynamique. Le logiciel GEMS-PSI est un logiciel de modélisation géochimique par simulation de l'enthalpie libre (Gibbs free energy en anglais) du système (Kulik, Berner et Curti, 2004). Cela permet de calculer la spéciation à

l'équilibre d'une solution électrolytique aqueuse ainsi que le type et la quantité de solides précipités. Les interactions chimiques impliquant des solides, des solutions solides, un électrolyte aqueux et une phase gazeuse sont considérées simultanément dans la simulation thermodynamique (Lothenbach, 2010).

Un calcul avec GEMS-PSI est lancé en spécifiant le nombre total de moles de chaque élément chimique, désigné collectivement comme des « composants indépendants » (CI). Les « composants chimiques dépendants » (CD) sont les solides et les composants dissous en solution, produit à partir d'un ou plusieurs CI. Ces CI ont une composition fixe et une enthalpie standard de formation connue et définie dans des bases de données utilisées par le logiciel. Les phases thermodynamiques sont composées d'une ou plusieurs CD. La minimisation de l'enthalpie libre (aussi appelée énergie de Gibbs) à température fixe, isobare et avec un nombre de moles d'IC connue, permet de déterminer les concentrations à l'équilibre des CD et leur distribution selon les différentes phases. L'enthalpie libre molaire G est donnée par l'équation :

$$G = \sum_k \sum_j x_{j,k} \mu_{j,k} \quad (2.5)$$

où $x_{j,k}$ et $\mu_{j,k}$ sont respectivement la fraction molaire et le potentiel chimique du $j^{\text{ième}}$ CD dans la $k^{\text{ième}}$ phase. En l'absence de complexes de surface chargés, le potentiel chimique d'un CD dans une phase particulière est donné par

$$\mu_{j,k} = \mu_j^0(T, P) + RT \ln \gamma_{j,k} c_{j,k} \quad (2.6)$$

où μ_j^0 est le potentiel chimique standard du $j^{\text{ième}}$ CD, qui dépend de la température (T) et de la pression (P), $R=8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, $\gamma_{j,k}$ et $c_{j,k}$ respectivement le coefficient d'activité molaire et la concentration molaire du C j dans la phase k .

La méthode des points intérieurs (IPM) permet de calculer les composantes d'équilibre $x_{j,k}$ et $\mu_{j,k}$ du vecteur de spéciation et du vecteur de potentiel chimique. L'algorithme de minimisation de l'enthalpie libre de GEMS est basé sur la satisfaction des conditions de Karpov-Kuhn-

Tucker (Karpov, Chudnenko et Kulik, 1997) qui sont nécessaires et suffisantes pour l'énergie de Gibbs de l'Eq. (2.5) atteigne un minimum. Cependant, ces calculs nécessitent de connaître les enthalpies standards de formation de chaque composant CD et de choisir un modèle d'activité pour les composants CD dans les diverses phases. Ces données thermodynamiques sont extraites de la base de données thermodynamiques.

L'avantage de la méthode de calcul de GEMS par rapport au calcul par la LMA est une comptabilisation plus approfondie des composants de la solution CD et de leur influence sur l'enthalpie libre. Les données thermodynamiques pour une large gamme de composants de la solution sont disponibles dans la base de données Nagra-PSI. Les coefficients d'activité molaire γ_i pour les espèces aqueuses sont calculés individuellement à l'aide de l'équation étendue de Debye-Hückel (Roy, 1996):

$$\log_{10} \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (2.7)$$

où A et B sont des coefficients dépendants de (T,P) , z_i est la charge de l'espèce, I est la force ionique molaire, $a=3,72 \text{ \AA}$ est le paramètre commun de taille d'ion de Kielland et $b=0,064$ est la troisième paramètre pour l'électrolyte de fond à 25°C .

Les données thermodynamiques pour les espèces aqueuses ainsi que pour de nombreux solides sont extraites de la version GEMS de la base de données thermodynamiques PSI-Nagra (Kulik, Berner et Curti, 2004). Cependant, il est possible de trouver des bases de données spécifiques aux matériaux cimentaires comme CEMdata18 offert par l'EMPA (Lothenbach *et al.*, 2019). Ces données permettent alors de réaliser des modèles comme celui de la Figure 2.9 qui représente l'évolution de la composition en fonction du pourcentage de remplacement en cendres volantes.

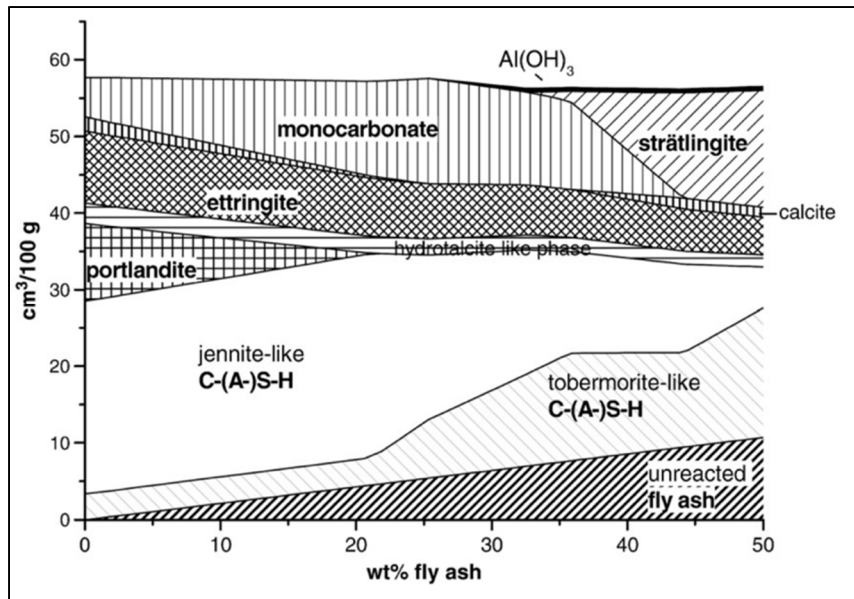


Figure 2.9 Changements modélisés dans le ciment Portland hydraté lors du mélange avec les cendres volantes en supposant une réaction complète du ciment Portland.

Tirée de Lothenbach, Scrivener et Hooton (2011)

2.2.5 Calorimétrie isotherme

L'hydratation du ciment s'accompagne d'un dégagement de chaleur dû aux différentes réactions d'hydratation exothermiques. Par conséquent, un calorimètre isotherme peut être utilisé pour mesurer la puissance thermique libérée par le processus d'hydratation. Pour ce faire, un calorimètre isotherme mesure le flux de chaleur d'un échantillon maintenu à une température constante par rapport à un échantillon de référence pour chacun des canaux (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016 ; Suraneni et Weiss, 2017 ; ASTM International, 2017 ; Pane et Hansen, 2005). Un schéma simplifié est présenté en Figure 2.10.

L'intégration du flux de chaleur dans le temps permet d'obtenir la quantité de chaleur totale dégagée. Cependant, il existe une relation entre la cinétique de réaction et la température. Cette relation se traduit par l'intermédiaire de l'équation d'Arrhenius qui peut être écrite de la manière suivante:

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.8)$$

A est une constante, R est la constante du gaz parfait égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et E_a est l'énergie d'activation.

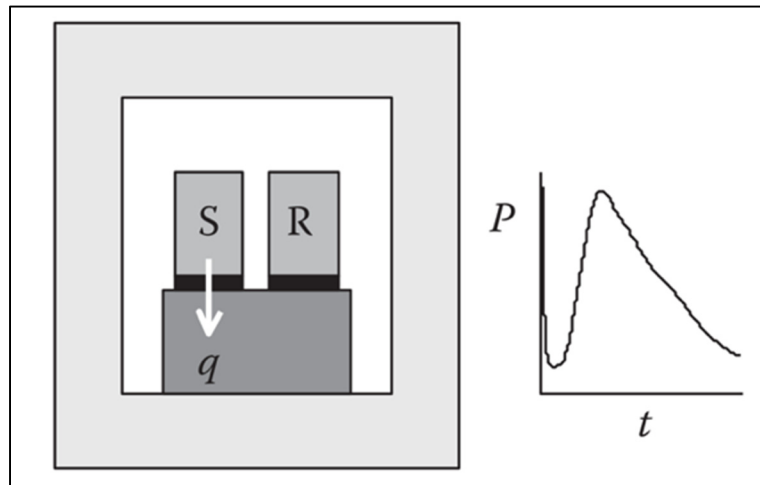


Figure 2.10 Représentation schématique d'un calorimètre isotherme
(S: échantillon; R: référence, P: puissance thermique;
t : temps)

Tirée de Scrivener, Snellings, & Lothenbach (2016)

L'hydratation du ciment étant composée de plusieurs réactions chimiques et de procédés physiques simultanés, on parle ici d'énergie d'activation apparente. Cependant, il est possible, avec des méthodes supplémentaires comme la DRX et la ATG, d'évaluer par déconvolution les différentes contributions de chaque phase (Jansen *et al.*, 2012 ; Monteagudo *et al.*, 2014).

2.2.6 Analyse granulométrique par diffraction laser

Les analyses granulométriques des matériaux sous forme de poudre ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre laser MasterSizer 3000 capable de mesurer des particules de $0,01$ à $3000 \mu\text{m}$. Un granulomètre à diffraction laser fonctionne selon le principe de diffusion de lumière laser à faible angle (low-angle laser light scattering). L'appareil mesure la lumière diffusée, diffractée et adsorbée par une poudre dispersée dans un liquide (LD humide). Le

rayon laser incident passe à travers une suspension diluée et est collecté à de petits angles par rapport au rayon incident. La variation de l'intensité lumineuse I selon l'angle entre la direction du rayon incident et la lumière diffusée par diffraction, noté θ , est donné, pour une poudre, par l'équation suivante (Syvitski, 1991) :

$$I(\theta) = I_0 \int_0^{\infty} f(r) \left(\frac{r J_1 \alpha \theta}{\theta} \right)^2 dR \quad (2.9)$$

Où I_0 est l'intensité du rayon incident, r le rayon de la particule, J_1 une fonction de Bessel, et $\alpha = \frac{2\pi\lambda}{R}$ avec, λ la longueur d'onde du laser.

La distribution granulométrique est obtenue en faisant correspondre le diagramme de diffraction obtenu avec un diagramme calculé à l'aide de modèles mathématiques basés sur des théories optiques analytiques. Dans le cadre de cette thèse, Le modèle utilisé par l'appareil est basé sur la théorie de Mie. Cette théorie prend en compte tous les phénomènes de diffusion pour des sphères de tailles différentes et nécessite la connaissance de l'indice de réfraction complexe ($m = n - ik$, où n est la composante réelle et k est la composante imaginaire aussi nommée coefficient d'absorption) du matériau et du fluide (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016 ; Cyr et Tagnit-Hamou, 2001 ; Syvitski, 1991). Afin de faciliter la dispersion et d'éviter une réaction avec l'eau, de l'isopropanol a été utilisé comme dispersant. Lors de la mesure, l'échantillon était dispersé pendant 5 minutes à l'aide d'ultrason et du mélangeur intégré à l'appareil de granulométrie laser. La quantité de matériau à utiliser est définie en fonction de l'obturation désirée. Le niveau d'obturation a été choisi selon la recommandation du fabricant de l'appareil (Malvern Instruments Ltd, 2013). Le Tableau 2.7 ci-dessous récapitule les paramètres utilisés pour les analyses réalisées lors de cette thèse.

Pour les matériaux comprenant plusieurs phases comme le LCLL Ash, l'indice de réfraction a été calculé à partir de la moyenne pondérée massique des indices de chaque phase (Cyr et Tagnit-Hamou, 2001). En revanche, l'indice d'absorption étant plus difficile à obtenir, il a été arbitrairement établi à 0,1.

Tableau 2.7 Paramètres utilisés pour les mesures de granulométrie laser

Matériau	Indice de réfraction	Indice absorption	Densité (g/cm ³)	Dispersant	Obturation (%)
Ciment	1,68	0,01	3,16	Isopropanol	5-10
Cendres volantes	1,73	0,1	2,38	Isopropanol	5-10
Filler calcaire	1,59	0,001	2,74	Isopropanol	5-10
Poudre de quartz	1,53	0,001	2,65	Isopropanol	5-10
Laitiers	1,56	0,1	2,94	Isopropanol	5-10
Fumée de silice	1,53	0,001	2,22	Isopropanol	3-7
LCLL ash	1,58	0,1	2,83	Isopropanol	5-10

2.2.7 Mortier

Pour cette thèse, les essais sur mortier ont été réalisés selon la norme ASTM C109 (ASTM International, 2016). Pour chaque mélange de mortier douze cubes ont été confectionnés. Les cubes de mortier ont été préparés en mélangeant 2915 g de sable Ottawa calibré, 1060 g de ciment de type GU et 514 mL d'eau selon la norme ASTM C305-14 (ASTM International, 2015a). Pour chaque mélange, le ciment Portland et le(s) ajout(s) cimentaires(s) ont été mélangés à sec à l'intérieur d'un appareil micro-Deval pendant 15 minutes avec 1500 g de charge (billes d'acier) pour homogénéiser le mélange. Afin d'éviter des différences sur la taille des particules, chaque échantillon a été préparé de la même manière, y compris les références 100 % ciment. Pour garder un rapport eau/liant constant de 0,485 et un étalement constant de 110 ± 5 % (ASTM International, 2015b), quelques millilitres de superplastifiants polycarboxylates ont été ajoutés à l'eau avant malaxage. Après 24 h, les échantillons ont été démoulés et placés en cure humide à 23 ± 2 °C avec un taux d'humidité relative d'au moins 95 % jusqu'au jour de l'essai. Les différents mélanges ont été testés à 1, 7, 28 et 112 jours pour évaluer l'indice de l'activité de résistance en compression au cours du temps. Comme pour les pâtes de ciment, le contact eau/ciment lors du mélange des mortiers a été défini comme référence temporelle $t=0$.

2.2.8 Calcination des brasques

La calcination du LCLL Ash utilisé dans l'article 1 a été réalisée avec un four à haute température de table Vulcan 3-550. Les échantillons ont été calcinés à 1050°C dans 4 creusets en graphite de 50 mL par lot d'environ 50 g. Après 30 minutes à 1050°C, les échantillons ont été retirés du four pour être refroidis dans des assiettes en acier inoxydable jusqu'à atteindre la température de la pièce. Les échantillons ainsi obtenus ont ensuite été broyés avec le broyeur planétaire. Les résultats encourageants de l'article 1 ont permis de justifier l'acquisition d'un four d'un plus gros volume afin de pouvoir préparer une plus grande quantité de matériau.

Pour les articles 3 et 4, les échantillons de LCLL Ash (initialement broyés) ont été calcinés pendant 2 h dans un four haute température Nabertherm N11/H entre 500°C et 1200°C. Pour ce faire, trois échantillons de 200 g de LCLL Ash s ont été calcinés dans des creusets en alumine de 300 mL. Les échantillons ont été retirés du four à haute température et refroidis par trempe à l'air sur une plaque métallique jusqu'à ce que les échantillons atteignent la température ambiante. Les trois échantillons ainsi obtenus ont ensuite été mélangés ensemble et broyés avec le même broyeur planétaire avec des temps de broyage différents jusqu'à obtention de la granulométrie désirée.

2.2.9 Rhéologie des pâtes de ciments

L'influence des matériaux testés sur les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires a été étudiée sur des pâtes de ciment. La procédure de malaxage a été réalisée à l'aide d'un mélangeur à haut taux de cisaillement selon la norme ASTM C1738 (ASTM International, 2014). La pâte obtenue après malaxage possède des propriétés rhéologiques analogues à celle d'un béton dépourvu de granulats selon (Ferraris, Obla et Hill, 2001).

La vitesse de rotation et le couple ont été mesurés avec la géométrie imprimée en 3D selon les recommandations du NIST (Olivas *et al.*, 2016) sur le rhéomètre Anton Paar MCR 302 équipé d'une coupelle CC27 et d'un contrôleur de température C-PTD 200. La géométrie 3D est une double spirale d'un diamètre de 25 mm et d'une longueur de 55 mm du bas vers le haut de la

spirale. La géométrie a été imprimée en 3D en acier inoxydable EOS CX et a été calibrée selon les recommandations du NIST avec le matériau de référence SRM 2493 (Ferraris *et al.*, 2015 ; Olivas *et al.*, 2017).

Les pâtes de ciment ont été testées 15 minutes après le contact eau/ciment. L'essai consiste en une courbe montante de 18 mesures de 0,1 rpm à 100 rpm et une courbe descendante de 23 mesures de 100 rpm à 0,1 rpm. Chaque mesure est une étape pendant 15 s jusqu'à la stabilisation du couple. La contrainte de cisaillement τ , le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la viscosité apparente μ sont calculés grâce aux équations 4.1 à 4.3 (chapitre 4) où N et Γ sont respectivement la vitesse de rotation et le couple. Les paramètres $K\tau$ et $K\mu$ sont déterminés par l'étalonnage de la géométrie imprimée en 3D avec le SRM 2493. En considérant le modèle de Bingham, la limite d'élasticité τ_0 et la viscosité plastique μ sont respectivement estimées par l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression linéaire de la courbe $\tau = f(\dot{\gamma})$ où $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$ en accord avec la publication du NIST (Olivas *et al.*, 2017).

2.2.10 Analyses par MEB-EDS

Pour les observations au microscope électronique à balayage, des éprouvettes cylindriques de pâte de ciment conservées dans de l'eau de chaux ont été sciées à l'aide d'une scie circulaire et en utilisant de l'huile de coupe comme lubrifiant pour obtenir un disque de 1 mm d'épaisseur. Le disque de pâte de ciment a ensuite été rincé avec de l'isopropanol et immergé dans 100 ml d'isopropanol pour réaliser un arrêt d'hydratation selon la méthode par échange de solvant présenté au point 2.2.1.1. Après cette procédure, les échantillons ont été séchés sous vide et imprégnés sous vide avec une résine époxy à faible viscosité pour solidifier la microstructure interne. Pour assurer une image en BSE de bonne qualité, les échantillons ont d'abord été poncés à l'aide d'un papier SiC de grain 600 et avec de l'isopropanol comme lubrifiant, jusqu'à retirer l'époxy en surface de l'échantillon.

Cependant, il faut veiller à ne pas retirer une couche trop importante d'époxy afin de conserver de la résine dans les pores pour stabiliser la microstructure. Les échantillons ont ensuite été

polis avec une polisseuse automatique Minimet 1000 de Buehler des pâtes de diamants de 9 μm , 3 μm , 1 μm en utilisant de l'huile minérale comme lubrifiant. Pour éviter la contamination de l'étape de polissage précédente, l'échantillon a été nettoyé pendant 15 minutes dans l'isopropanol à l'aide d'un nettoyeur à ultrasons et séché à l'air après chaque étape. Avant de procéder à l'observation, l'échantillon a été métallisé avec une couche de 15 nm d'or afin d'éviter un chargement électrique de la surface de l'échantillon et améliorer la qualité des observations. Les paramètres de polissage sont présentés dans le Tableau 2.8

Les échantillons ont été observés avec deux microscopes en fonction du type d'analyses ou d'observation :

- MEB de table Hitachi TM3030 équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés et d'un détecteur d'EDS;
- MEB de plancher Hitachi SU3600-S équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, d'un détecteur d'électron secondaire, et d'un détecteur d'EDS.

Dans les deux cas, les échantillons ont été observés avec une tension d'accélération de 15 kV. Pour les analyses chimiques avec le détecteur EDS, puisque le logiciel du TM3030 ne permet pas de calibration avec des standards externes, son utilisation a été réservée aux analyses semi-quantitatives. En revanche, le SU3600S a été utilisé pour effectuer les analyses quantitatives. Tel que recommandé par (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016), l'intensité du faisceau d'électrons du SU3600S a été ajustée afin d'obtenir une intensité aux alentours de 0.8-0.9 nA.

Tableau 2.8 Paramètres de polissage pour la préparation des échantillons de MEB.

Grains	Vitesse	Force	Temps
600 grit	150 rpm	À la main	Variable 1 min environ. À valider selon un contrôle visuel
9 μm	Vitesse 50	15 N	5 min
3 μm	Vitesse 50	20 N	10 min
1 μm	Vitesse 50	25 N	20 min

2.2.11 Barres d'erreurs

Pour l'ensemble de ce doctorat, les barres d'erreurs représentent l'intervalle de confiance à 95% selon une distribution de Student. Les intervalles de confiance ont été calculé à partir des résultats d'un échantillon et de deux répliques.

2.3 Planification

La Figure 2.11 résume l'échéancier de ce projet de doctoral sous forme d'un diagramme Gantt. La thèse a débuté à la session d'été 2018 avec la caractérisation du LCLL Ash selon les standards cimentiers. Cependant, à cette période plusieurs méthodes d'analyses, comme la DRX quantitative, n'étaient pas disponibles. C'est pourquoi l'analyse de l'impact du LCLL Ash dans les ciments a été commencée avant la fin de la caractérisation du LCLL Ash.

À la fin de la réalisation de l'objectif 1.2 le comportement du LCLL Ash dans le ciment a apporté deux principales questions:

- Le LCLL Ash est -il réactif ?
- La forte présence de carbone est-elle dommageable pour l'hydratation du ciment ?

Pour répondre à la première question liée l'objectif 2 a été mis en place afin étudier la réactivité du LCLL Ash à partir de la session d'été 2019, jusqu'à la session d'hiver 2020. La seconde question a été traitée pour répondre à l'objectif 1.3 en parallèle des autres objectifs. Les résultats de l'objectif 2 ont soulevé l'intérêt d'améliorer le LCLL Ash et de répondre à l'objectif 3. L'acquisition d'un nouveau four à haute température à la session d'hiver 2020 a permis de débiter les études sur l'amélioration de la réactivité du LCLL Ash par calcination. Cependant, la réception du four et les débuts des essais de l'objectif 3 ont dû être retardés à cause de la pandémie de Covid-19. Les essais de l'objectif 3 ont pu commencer à la fin de l'été 2020 suite au retard de réception du four commandé en Europe. La réception du four a été suivi par son installation avec un retard supplémentaire pour le faire certifier CSA. Dans un premier temps, la calcination s'est concentrée sur l'étude de la température, puis dans un deuxième temps, sur son amélioration avec un ajout de fluorite. Parallèlement à ces sujets, des essais

exploratoires ont été réalisés pour tenter d'améliorer le LCLL Ash sans calcination avec des mélanges ternaires ou avec la synthèse de ciments alternatifs.

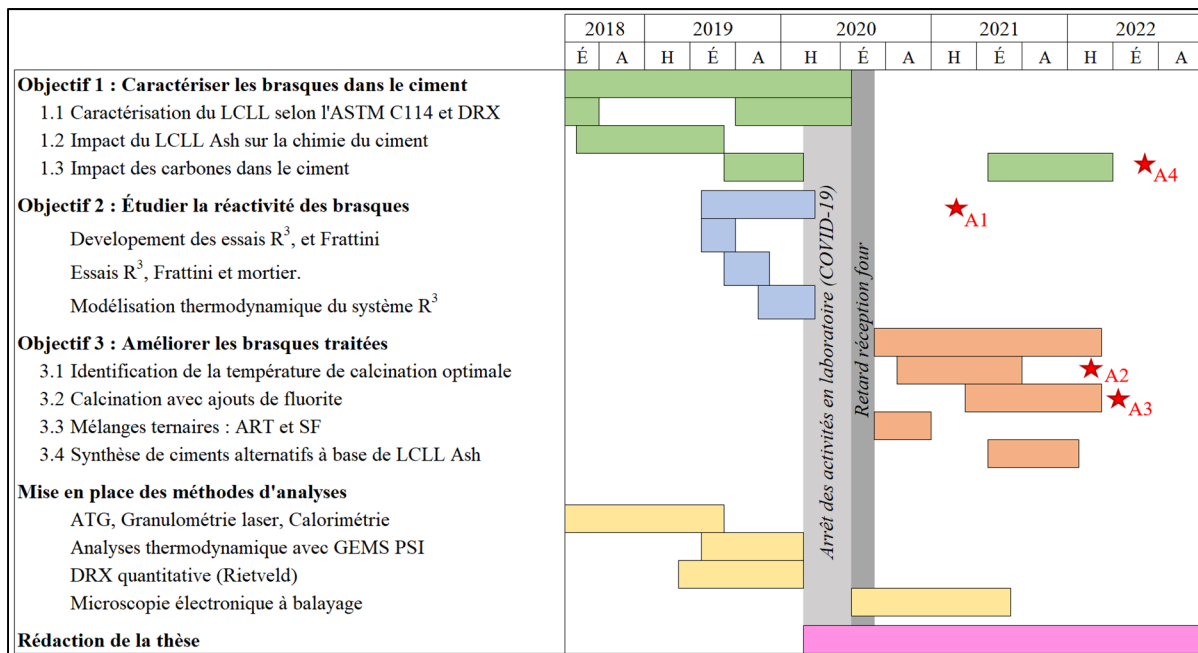


Figure 2.11 Planification de la thèse dans échancier Gantt

Enfin, diverses méthodes analytiques ont été mises en place durant ce doctorat. Les premières méthodes mises en place ont été l'ATG (avec la préparation d'échantillons) et la granulométrie laser avec de l'isopropanol comme solvant. L'acquisition d'un calorimètre isotherme à l'été 2019 a ensuite permis de développer les méthodes associées comme le R³ ou les analyses selon l'ACTM C1679 (ASTM International, 2017). À l'été 2019, une formation sur l'utilisation du logiciel GEMS-PSI a été suivie au Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (EMPA) à Dübendorf en Suisse. Cette formation a permis de développer l'analyse des matériaux cimentaires par modélisation thermodynamique pour mieux comprendre les réactions d'hydratations. Par la suite, l'acquisition d'un broyeur de de DRX de type McCrone, du logiciel HighscorePlus et de la base de données de DRX, ont permis de développer les méthodes d'analyses quantitatives par DRX. Cependant, le DRX disponible à l'ÉTS ne permet pas l'analyse des poudres. C'est pourquoi, un DRX de substitution a été recherché à l'UQAM et à McGill. Cependant, la recherche des paramètres optimaux pour l'acquisition des données

de DRX a nécessité beaucoup d'essais. La recherche de ces paramètres était nécessaire afin d'obtenir des spectres de qualité suffisante pour réaliser des analyses quantitatives. À l'été 2020, les besoins en microscopie pour l'analyse de la microstructure des pâtes ont nécessité l'acquisition d'une polisseuse afin de mettre en place les procédures de préparation d'échantillons pour la microscopie.

CHAPITRE 3

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE L'UTILISATION DU LCLL ASH DANS LE CIMENT PORTLAND

Ce chapitre présente les résultats obtenus afin de répondre au premier objectif du projet visant à caractériser les brasques traitées (LCLL Ash) dans le ciment Portland. Pour ce faire, la composition chimique, minéralogique et granulométrique du LCLL Ash ont été étudiées, dans un premier temps, selon les méthodes cimentières. Ces essais avaient pour but de caractériser les brasques traitées pour valider leurs conformités pour une utilisation dans les matériaux cimentaires. Dans un second temps, l'impact du LCLL Ash sur la chimie et les performances en compression des matériaux cimentaires ont été étudiés avec différents niveaux de remplacement.

3.1 Mise en contexte

Une étude préliminaire sur la faisabilité de l'utilisation du LCLL Ash dans les bétons (Sacristan, 2019) réalisée lors d'une maîtrise, de 2017 à 2019, a montré que le LCLL Ash semblait être réactif de manière pouzzolanique. Ces résultats se basaient sur des niveaux de remplacement en LCLL Ash de 10% et 20% sur les systèmes de pâtes, mortier et béton. Des baisses du niveau de portlandite avaient été observées sur les essais d'ATG et de DRX, ce qui indiquait une consommation de portlandite par des réactions pouzzolaniques. Cependant, des baisses de la résistance en compression avaient aussi été observées sur les mortiers et bétons avec l'ajout de LCLL Ash. Ces résultats semblaient contredire la présence de réactivité pouzzolanique. Une étude plus approfondie de l'impact du LCLL Ash dans les matériaux cimentaires était donc nécessaire afin de valider les observations. Pour ce chapitre, le postulat de départ était de considérer le LCLL Ash comme un ajout réactif similaire à une cendre volante et d'en évaluer l'impact sur les performances des matériaux cimentaires. C'est pourquoi il a été choisi d'étudier l'impact du LCLL Ash sur les systèmes de pâte et mortier avec des niveaux de remplacement de 10%, 20% et 40%. Ces niveaux de remplacement sont

similaires aux pourcentages de remplacements utilisés pour les cendres volantes dans les bétons.

3.2 Méthodologie

Pour répondre aux sous-objectifs spécifiques 1.1 et 1.2 l'impact du LCLL Ash dans le ciment a été étudié selon la méthodologie présentée Figure 3-1.

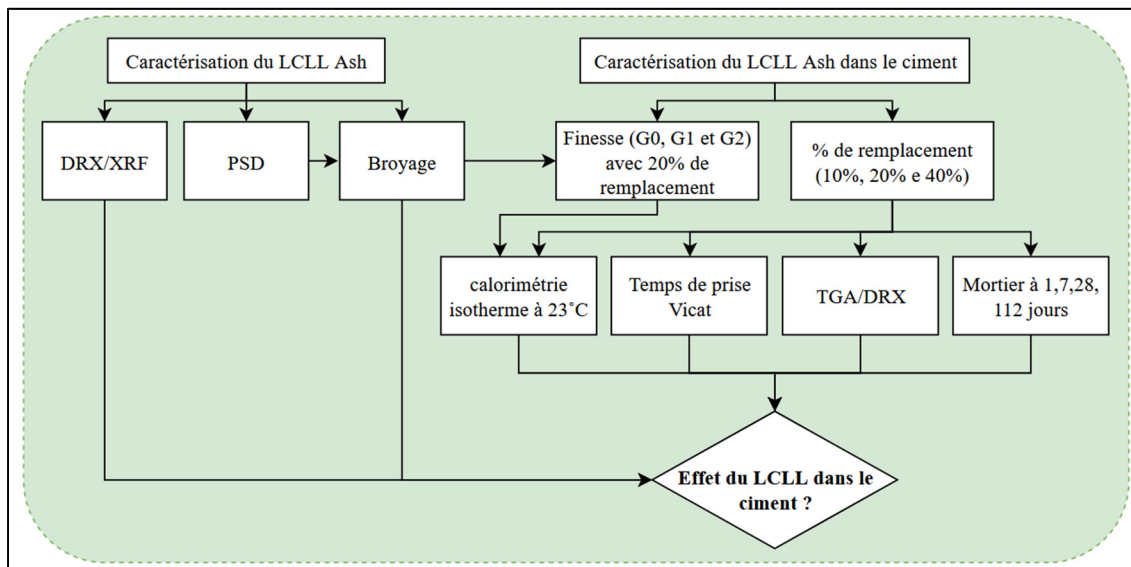


Figure 3.1 Diagramme de la méthodologie employée pour répondre aux sous-objectifs spécifiques 1.1 et 1.2.

3.2.1 Caractérisation du LCLL Ash

Dans un premier temps, le LCLL Ash a été caractérisé selon les méthodes cimentières par XFR selon l'ASTM C114 (ASTM International., 2018). La composition minéralogique du LCLL Ash a ensuite été analysée par DRX quantitative selon la méthode expliquée à la section 2.2.2. À partir de sa composition minéralogique, l'indice de réfraction moyen du LCLL Ash a pu être calculé afin d'obtenir la taille de particules par granulométrie laser. À partir de ces résultats, trois granulométries ont été définies : G0 sans broyage, G1 avec un broyage pour le rendre conforme au standard ASTM C618 (ASTM International, 2019a), et G2 avec une

granulométrie plus fine. Ces granulométries sont présentées à la section 2.1.2. De plus, le broyeur utilisé pour les essais en laboratoire pour définir les granulométries G1 et G2 (Pulverisette 9 Fristch) permet de broyer de petites quantités de matériaux avec des énergies de broyage très importantes (de 3000 à 30000 kWh/t). L'utilisation de ce broyeur a permis de réduire considérablement les temps de broyage. Or, ces énergies de broyage ne sont pas comparables aux systèmes utilisés dans l'industrie minière ou cimentaire (10 à 100 kWh/t). Donc, pour obtenir des temps de broyage similaires aux méthodes industrielles, le LCLL Ash a été broyé dans un broyeur à boulets de laboratoire de 3 kg de capacité. Des temps de broyage de 30 minutes, 1h, 2h, 4h, et 8h ont été testés. Puisque le broyeur à boulets n'était pas disponible au début du projet, seules les granulométries G0, G1 et G2 ont été testées avec le ciment.

3.2.2 Caractérisation du LCLL Ash dans le ciment

Les essais dans les ciments ont été réalisés avec la granulométrie G1 avec des niveaux de remplacement du ciment de 10%, 20% et 40% en masse. Ces niveaux ont été choisis en supposant que le LCLL Ash était réactif de manière pouzzolanique comme l'a montré Sacristan (2019) dans son étude préliminaire. Cependant, l'influence de la finesse du LCLL Ash a aussi été étudiée par calorimétrie isotherme.

3.2.2.1 Essai sur mortier

Les essais avec le ciment ont été réalisés dans un premier temps sur mortier selon la norme ASTM C305 (ASTM International, 2015a). Afin de conserver un affaissement constant, des essais d'étalement ont été réalisés avant la préparation des mortiers afin d'évaluer la demande en eau des mélanges. Afin de conserver un rapport eau/liant de 0,485 pour l'ensemble des mélanges, du superplastifiant a été ajouté afin de conserver un étalement de 110 ± 5 %. Après 24 h, les échantillons de mortiers ont été démoulés et placés en cure humide selon les conditions énoncées section 2.2.7. Les mortiers ainsi réalisés ont été testés en compression à 1, 7, 28 et 112 jours après le contact eau/ciment lors du malaxage.

3.2.2.2 Temps de prise

Des essais d'évaluation du temps de prise à l'aiguille de Vicat ont ensuite été réalisés selon la norme ASTM C191 (ASTM International, 2018). Ces essais ont été réalisés sur des pâtes de ciment/LCLL Ash avec les mêmes niveaux de remplacement que pour les mortiers.

3.2.2.3 Calorimétrie isotherme

Des essais de calorimétrie isotherme ont ensuite été réalisés selon la norme ASTM C1679 (ASTM International, 2017) sur des pâtes de ciment avec un rapport eau/liant de 0,4. Une première série d'essais avait pour objectif d'évaluer l'impact du niveau de remplacement sur la chimie du ciment. Une seconde série d'essais s'est intéressée à l'impact de la finesse du LCLL Ash sur le ciment selon les granulométries G0, G1 et G2. Ces essais ont été réalisés avec des mélanges avec un rapport eau/liant de 0,4 et avec un remplacement en LCLL Ash de 20%.

3.2.2.4 Analyses thermogravimétriques

Les essais d'ATG ont été réalisés sur des échantillons de pâte de ciment à 1 jour et 112 jours après le contact eau/ciment selon la méthode présentée à la section 2.2.3. Les essais ont été effectués sur des échantillons de pâtes de ciment avec un rapport eau/liant de 0,485 et des remplacements en LCLL Ash G1 de 0%, 10%, 20% et 40%. Après 24 h, les échantillons ont été démoulés et immergés dans une solution saturée en chaux pour éviter la carbonatation de la pâte. Afin de préserver les hydrates, en particulier la portlandite, l'hydratation des échantillons a été arrêtée par lyophilisation comme décrite à la section 2.2.1.2.

3.2.2.5 Diffraction des rayons X quantitative

Les essais de DRX ont été réalisés sur des échantillons de pâte de ciment avec 20% de LCLL Ash G1. Les échantillons ont été préparés de la même manière que les échantillons d'ATG avec un rapport eau/liant de 0.485 et conservés dans de l'eau de chaux. Ces échantillons ont

subi un arrêt d'hydratation par échange de solvant et analysé selon la méthode présentée à la section 2.2.1. Les échantillons ont été analysés à 1, 3, 7, 14, 28, 56, 112, 365 jours après le contact eau/ciment. La quantité d'amorphes a été mesurée à l'aide d'un standard externe de zincite avec un coefficient d'absorption de masse ajusté (MAC) à partir des données d'ATG et de XRF.

3.3 Caractérisation du LCLL Ash selon les méthodes cimentaires

Le LCLL Ash, en sortie de l'usine de traitement, est une poudre grisâtre avec une granulométrie similaire à un sable très fin. Afin de mieux évaluer le potentiel des brasques traitées dans le ciment Portland, la composition du LCLL Ash a été analysée par DRX, par XRF et par analyses des tailles des particules.

3.3.1 Analyse de la composition du LCLL Ash

La composition du LCLL Ash a été préalablement caractérisée selon le standard cimentier ASTM C114. L'analyse en oxyde présentée Tableau 3.1 a été obtenue par analyses XRF sur des perles de LCLL Ash réalisées après une perte au feu (PAF) de 1 h à 1000°C.

Tableau 3.1 Tableau de la composition des brasques traitées par XRF

Pourcentage en masse										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PAF
36,55	35,81	7,99	3,04	0,38	0,07	0,75	7,98	0,76	0,11	6,44

Le LCLL Ash présente une composition riche en oxyde de silice et d'aluminium avec une présence notable d'oxyde de sodium et de fer. Cette composition est proche d'une argile ou d'une cendre volante de type N. La PAF est majoritairement due à la présence de résidus de matière carbonée issue de la cathode (first cut). Cependant, cette valeur de PAF reste inférieure au maximum permis par la norme ASTM C618 (ASTM International, 2019a) de 10% pour une cendre volante de type N.

L'analyse de la composition en oxyde du LCLL Ash montre un potentiel pour une utilisation dans le ciment Portland. Cependant, l'importante présence d'alcalis avec un $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ d'environ 8,5 % pourrait être problématique du point de vue de la durabilité si ceux-ci sont solubles. La solubilité des alcalis a été estimée par la mesure du pH du LCLL Ash selon la méthode du CEAEQ MA.100-pH 1.1 (CEAEQ, 2014). Le LCLL Ash a montré un pH aux alentours de 11.0 ce qui correspondrait à 0.03% de $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ soluble. Ce résultat semble indiquer que seul un faible pourcentage d'alcalis est soluble. Cependant, cette méthode ne permet pas de mesurer spécifiquement la concentration en sodium mais plutôt la balance ionique. C'est pourquoi, la concentration en sodium a plus tard été mesurée directement par ICP-OES sur des solutions des essais de Frattini (voir section 6.6.3). Ces résultats ont au contraire montré une mise en solution d'environ 25% du $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ contenu dans le LCLL Ash, ce qui confirme son caractère alcalin.

L'observation au MEB réalisée par Sacristan (2019) sur du LCLL Ash visible à la Figure 3.2, montre que le LCLL Ash est formé de grains composés en général d'une seule phase (par exemple du corindon et du graphite pour les grains de couleur rouge et noire respectivement) et de forme anguleuse. La composition minéralogique du LCLL Ash a été analysée par DRX selon la méthodologie présentée à la section 2.2.2.2. Le diffractogramme du LCLL Ash est présenté à la Figure 3.3. Le LCLL Ash montre une forte présence de phases minérales (pics) avec peu ou pas de phases amorphes. L'analyse quantitative du LCLL Ash par analyse Rietveld a été particulièrement difficile à réaliser en raison de la présence de nombreuses phases.

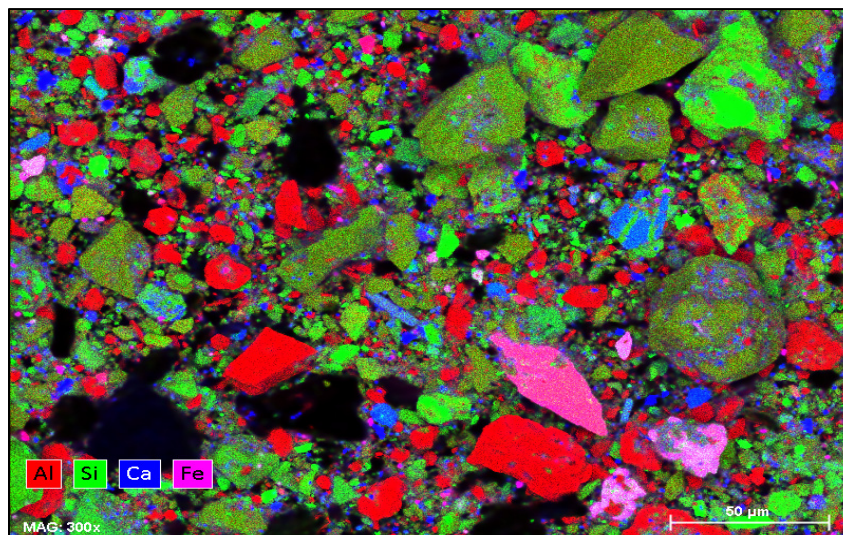


Figure 3.2 Cartographie par MEB-EDX des grains de LCLL Ash

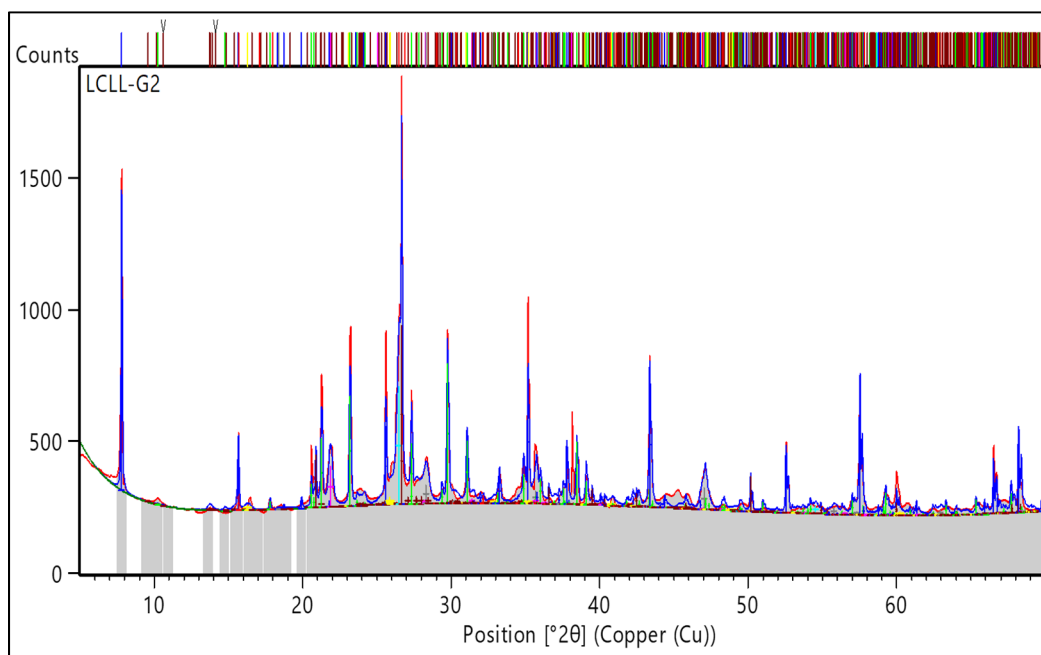


Figure 3.3 Diffractogramme du LCLL Ash

La composition minéralogique du LCLL Ash est présentée au Tableau 3.2. Le LCLL Ash est majoritairement composé de néphéline, de corindon, anorthite et albite. Ces principales phases expliquent les fortes concentrations en oxyde de silice, d'aluminium et de sodium. De plus,

des particules magnétiques (magnétite) ont aussi été observées dans le LCLL Ash. Ces particules expliquent la présence d'oxyde de fer sous forme de magnétite formée à cause des forts champs magnétiques lors de l'opération de la cuve électrolytique. Cependant, peu de phases amorphes ont été mesurées.

Tableau 3.2 Composition minéralogique du LCLL Ash obtenue par analyses Rietveld

Composition minéralogique (wt %)		
Quartz	SiO ₂	10,2
Corindon	α-Al ₂ O ₃	14,5
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	8,7
Népheline	(Na,K)AlSiO ₄	21,3
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	11,8
Graphite	C	6,9
Mullite	3Al ₂ O ₃ ,2SiO ₂	3,8
Hematite	Fe ₂ O ₃	2,6
Magnetite	Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄	4,2
Fluorite	CaF ₂	1,8
β-Alumina	NaAl _{5,3} O _{8,5}	7,1
Amorphous	-	5,9

Afin de valider les résultats de DRX, la composition en oxydes a été recalculée à partir des résultats de DRX et comparée avec les résultats obtenus par XRF. Le Tableau 3.3 présente les résultats de composition en oxyde obtenue par DRX et la différence par rapport aux résultats obtenus par XRF.

Ces résultats montrent de légères différences entre les valeurs obtenues par DRX et XRF pour les oxydes de silice et d'aluminium ce qui indique que la partie amorphe contient probablement ces oxydes. Cependant, la présence de corindon dans le LCLL Ash a nécessité une plus grande énergie de broyage pour obtenir une granulométrie entre 1 et 10 µm. Cette taille de particule est nécessaire pour réaliser l'analyse Rietveld de manière correcte. Cependant, cela peut aussi entraîner une amorphisation de certaines phases comme le quartz ou encore la néphéline due à

un broyage trop important. Ce phénomène est d'amorphisation avec l'augmentation du niveau ou du type broyage est connu. Il est dû à la réduction de la taille des cristaux, mais aussi à l'endommagement des structures de lattices lors d'un broyage prolongé ou inadapté (Stutzman, Feng et Bullard, 2016b). Il est donc peu probable que le LCLL Ash contienne des phases amorphes.

Tableau 3.3 Composition en oxyde du LCLL Ash obtenue par XRF et DRX

	Composition en oxydes						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	F
DRX	34,4	33,5	6,8	3,2	0,85	7,2	0,67
DRX/XRF	0,94	0,94	0,85	1,05	1,13	0,90	-

Note : DRX/XRF est le ratio du pourcentage obtenu par DRX sur le pourcentage obtenu par XRF

3.3.2 Analyse granulométrique du LCLL Ash et étude du broyage du LCLL Ash

À partir de la composition minéralogique trouvée, il a été possible de déterminer l'indice de réfraction du LCLL Ash. Cette donnée est cruciale afin de déterminer la granulométrie du LCLL Ash par granulométrie laser. Les analyses granulométriques ont été réalisées selon la méthode présentée à la section 2.2.6. Les résultats des analyses granulométriques effectuées sur le LCLL Ash sont présentés Figure 3.4. Comme présenté à la section 2.1.2, la granulométrie du LCLL Ash en sortie d'usine de traitement (LCLL-G0) n'est pas conforme à la limite de 34% de retenue à 45 µm (zone rouge).

Ces essais de broyage ont montré que 30 minutes de broyage sont suffisantes pour obtenir une granulométrie conforme au standard ASTM C618 (ASTM International, 2019a). Cependant, il est nécessaire de broyer le LCLL Ash respectivement pendant 4 h et 8 h pour obtenir des granulométries similaires à G1 et G2. Ces résultats indiquent que le broyage du LCLL Ash nécessite plus d'énergie, à cause de la présence de phases difficilement broyables comme le corindon. Or, sans réaliser d'essai pilote sur des broyeurs capables de contenir plusieurs tonnes,

il est difficile de prévoir l'énergie nécessaire au broyage du LCLL Ash au niveau industriel, c'est pourquoi seuls les temps de broyage ont été analysés.

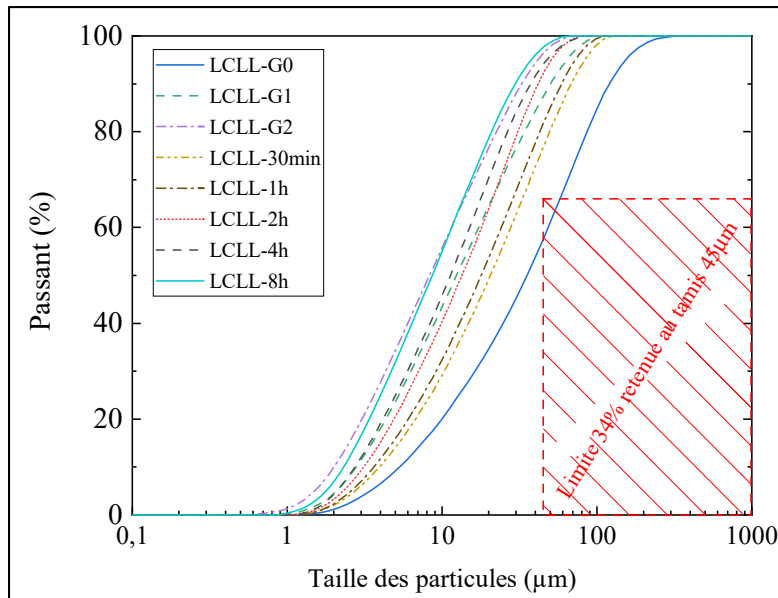


Figure 3.4 Évolution de la granulométrie du LCLL Ash en fonction du type et du temps de broyage

3.4 Influence du LCLL Ash sur les propriétés physico-chimiques du ciment Portland

Cette sous-partie vise à évaluer les effets de l'addition de LCLL Ash sur les propriétés mécaniques et chimiques de matériaux cimentaires en effectuant des essais sur mortier et des essais sur pâte de ciment. Afin d'avoir une granulométrie compatible selon le standard ASTM C618, la granulométrie G1 a été choisie pour correspondre à celle du LCLL Ash pour l'ensemble de ces essais.

3.4.1 Résistance sur mortier

L'influence du pourcentage de remplacement de LCLL Ash sur la résistance en compression a été évaluée à l'aide d'essais sur mortier selon l'ASTM C305 (ASTM International, 2015a) avec des niveaux de remplacement de 10%, 20%, et 40%. Dans un premier temps, des essais

d'étalement (ASTM International, 2015b) ont été réalisés sur les mélanges de mortier afin de contrôler la demande en eau des mélanges. Les résultats de ces essais sont présentés Figure 3.5. L'emplacement d'une partie du ciment par du LCLL Ash montre une diminution de l'étalement avec l'augmentation de la proportion de LCLL Ash ajouté.

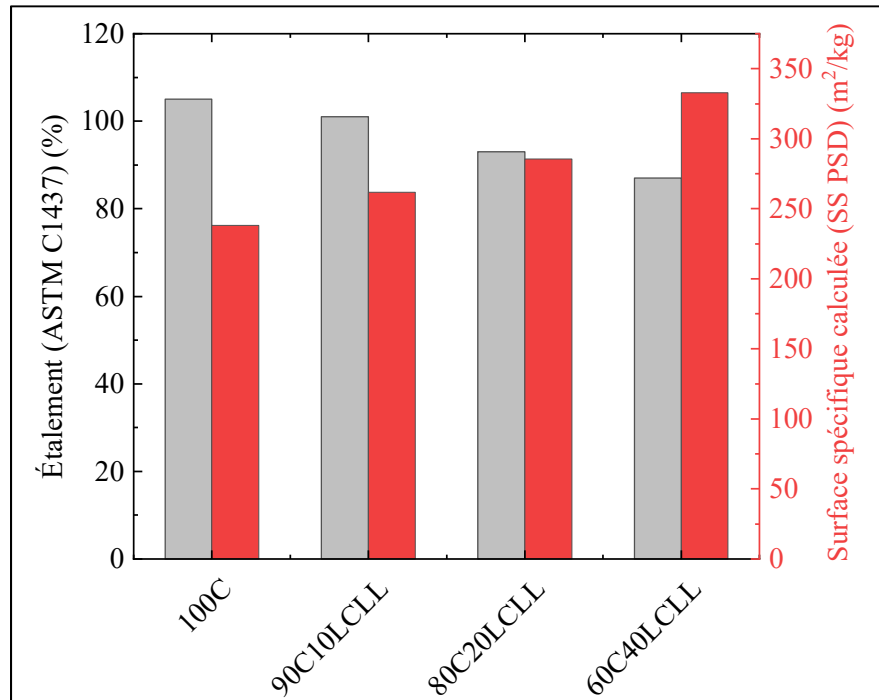


Figure 3.5 Évolution de l'étalement de mortier et de la surface spécifique calculée des mélanges ciment/LCLL Ash en fonction du niveau de remplacement

Ces résultats ont été comparés à la surface spécifique calculée à partir des données de granulométrie laser en considérant les particules comme des sphères. La diminution de l'étalement en parallèle à l'augmentation du pourcentage de LCLL Ash s'explique par la plus grande finesse du LCLL Ash G1 qui va, comme le montre la Figure 3.5, augmenter la surface spécifique du mélange ciment LCLL Ash à mesure que le pourcentage de remplacement en LCLL Ash. Des résultats similaires ont été observés avec la poudre de quartz (Tavares *et al.*, 2020) et le filler calcaire (Banfill, 1991 ; Jiang *et al.*, 2020). Cependant, d'autres paramètres du LCLL Ash, comme la forte teneur en graphite (Wesche, 1991) et la forme anguleuse des

grains de LCLL Ash, permettent aussi d'expliquer cette diminution de l'étalement (Tokyay, 2016). Afin de réaliser les essais de résistance en compression sur mortier selon les prescriptions du standard ASTM C305 (ASTM International, 2015a), du superplastifiant a été ajouté aux mélanges de ciment/LCLL Ash pour garantir un étalement de $110 \pm 5 \%$.

Les résultats de résistance en compression relative sont présentés Figure 3.6a. La résistance en compression relative a été calculée à partir de valeur de résistance en compression selon l'équation 3.1.

$$\text{Résistance en compression relative} = \frac{R_{100 \text{ Ciment}}^{i \text{ jours}} - R_{X\%LCLL}^{i \text{ jours}}}{R_{100 \text{ Ciment}}^{i \text{ jours}}} \quad (3.1)$$

Où $R_{100 \text{ Ciment}}^{i \text{ jours}}$ et $R_{X\%LCLL}^{i \text{ jours}}$ représentent respectivement les résistances en compression à i jours du mortier 100% ciment et du mortier contenant X% de LCLL Ash.

Ces résultats montrent une baisse de la résistance en compression lorsque le taux de remplacement du ciment par le LCLL Ash augmente. Cependant, aucune évolution n'a été notée entre 3 jours et 365 jours. Néanmoins, il est important de remarquer que les résistances relatives observées à 1 jour sont plus faibles que pour les autres jours testés. Ces résultats semblent indiquer un retard dans la prise du ciment contenant du LCLL Ash. Ce retard semble augmenter lorsque le niveau de remplacement en LCLL Ash augmente. À la différence d'un matériau réactif de type pouzzolanique, la résistance relative n'a pas augmenté au cours du temps comme cela aurait pu être attendu. Ces résultats semblent indiquer que le LCLL Ash n'est pas réactif de manière pouzzolanique. De plus, comme le montre la Figure 3.6b, la diminution de la résistance en compression est linéairement corrélée au pourcentage en masse de ciment dans le liant. Ces résultats semblent confirmer que le LCLL Ash a, en général, un comportement inerte dans le liant et un effet retardateur à 1 jour.

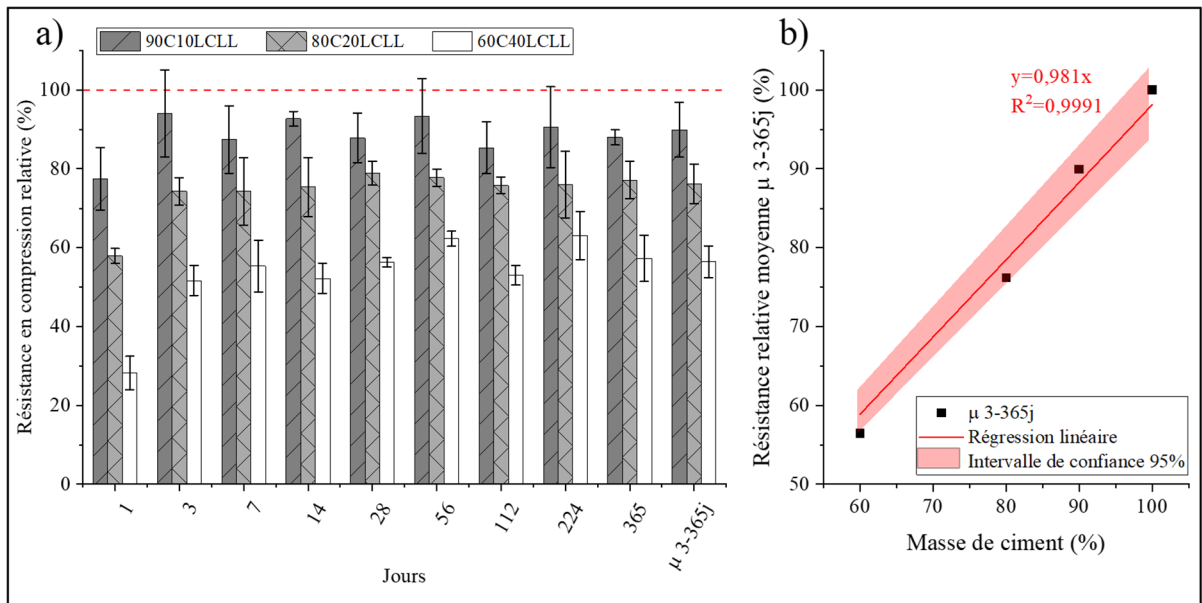


Figure 3.6 a) Résistance en compression relative des mortiers ciment/LCLL Ash en fonction du temps. Les résultats μ 3-365j représentent la moyenne des valeurs entre 3 j et 365 j. b) Évolution de μ 3-365j en fonction de la masse de ciment dans le liant

3.4.2 Temps de prise

Pour confirmer les observations faites sur le retard de prise lors des essais sur mortier, des essais d'évaluation du temps de prise à l'aiguille de Vicat ont été réalisés. Les résultats des essais de temps de prise sont présentés Figure 3.7. L'ajout de LCLL Ash dans le ciment entraîne une augmentation des temps de prise initiaux et finaux. Ce retard de prise augmente avec l'accroissement du niveau de remplacement du ciment par du LCLL Ash. Ces observations confirment les retards de prises observés sur les mortiers. De plus, l'augmentation du retard de prise avec l'augmentation du remplacement en LCLL Ash, confirme que seul le LCLL Ash est bien responsable de ce retard. Cependant, de par sa finesse plus importante que celle du ciment, un effet accélérateur aurait été attendu comme pour les fillers calcaires (Jiang *et al.*, 2020 ; Lothenbach *et al.*, 2008 ; Péra, Husson et Guilhot, 1999) et la poudre de quartz (Berodier et Scrivener, 2014 ; Tavares *et al.*, 2020). De par sa composition chimique et minéralogique, deux paramètres peuvent expliquer ce retard : la présence d'alcalis plus

solubles en milieu basique (Hewlett et Liska, 2019), ou la présence de matière carbonée (graphite) comme dans les cendres volantes (Wesche, 1991).

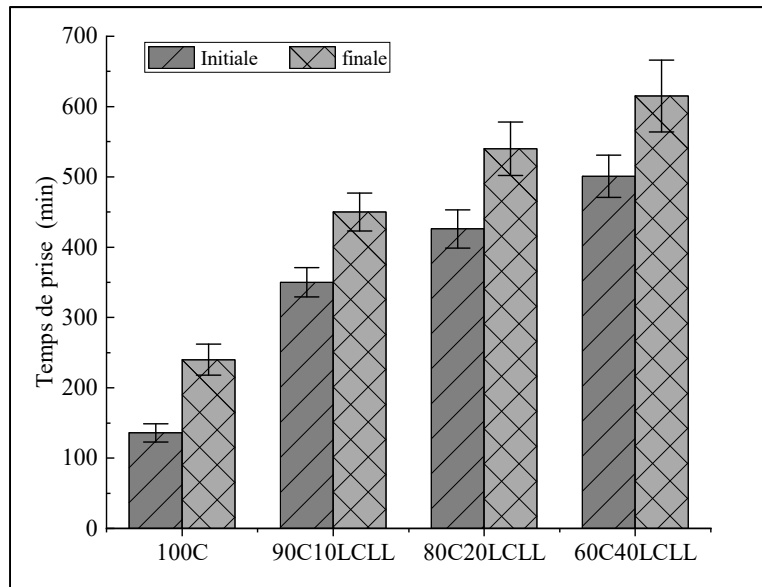


Figure 3.7 Évolution des temps de prises initiaux et finaux du liant en fonction du niveau de remplacement en LCLL Ash

Néanmoins, il n'a pas été possible, dans cette étude, de déterminer si l'un des deux paramètres a un impact plus important que l'autre. En effet, retirer les alcalis solubles du LCLL Ash est difficile, car les alcalis sont présents dans les phases minérales, comme la néphéline ou l'albite. Le LCLL Ash ayant déjà été lixivié en milieu basique lors du procédé LCL&L, les essais sur la mesure du pH ont montré une faible solubilité des alcalis en milieu neutre. De plus, la seule méthode pour retirer le graphite du LCLL Ash implique une oxydation à environ 800-900°C, ce qui aurait changé la composition minéralogique du LCLL Ash.

3.4.3 Calorimétrie isotherme

Des essais de calorimétrie isotherme ont ensuite été menés sur des mélanges de pâte de ciment/LCLL Ash avec des niveaux de remplacement de 10%, 20% et 40%. La Figure 3.8 a et

b présentent respectivement les résultats de flux de chaleur et de chaleur dégagée en fonction du niveau de remplacement en LCLL Ash.

Dans un premier temps, les résultats sur les flux de chaleur montrent un décalage du premier maximum, ce qui indique un retard dans les réactions d'hydratation. Ce décalage est plus important avec l'augmentation des niveaux de remplacement de LCLL Ash. Ces observations faites sur les mortiers et les essais à l'aiguille de Vicat confirment l'effet retardateur du LCLL Ash. Dans un second temps, les différences des formes de pics pour les différents niveaux de remplacement traduisent des changements dans les réactions d'hydratations.

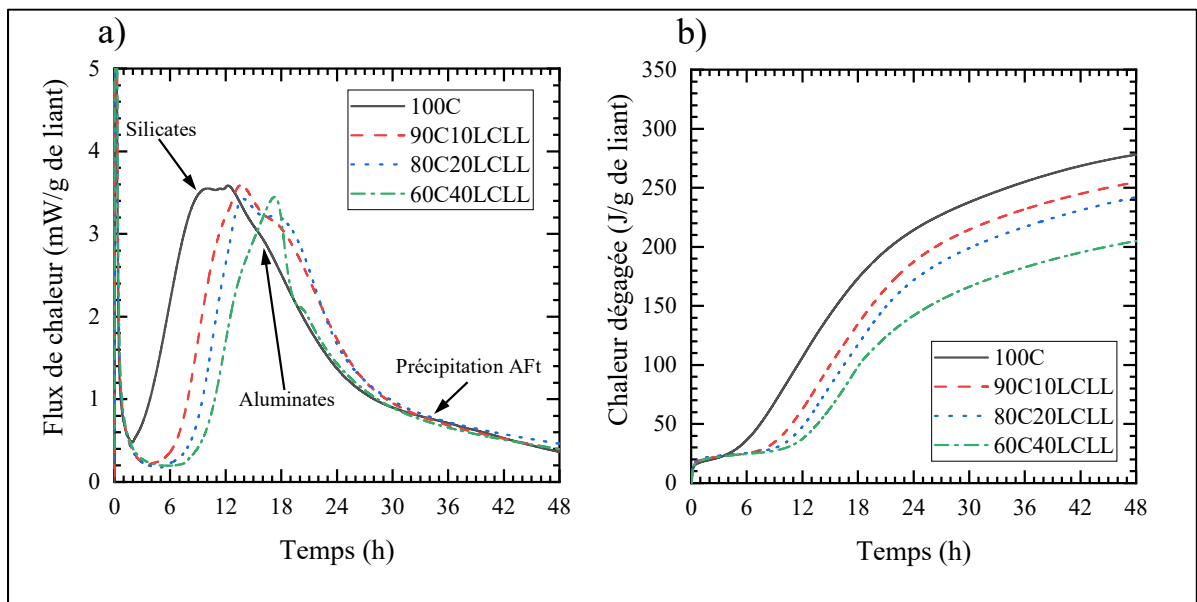


Figure 3.8 Évolution du flux de chaleur a) et de la chaleur dégagée en fonction du niveau de remplacement en LCLL Ash
(Les descriptions des maximums ne décrivent que les résultats du mélange 100C)

L'ajout de LCLL Ash semble affecter la réaction des aluminates avec un maximum plus large et légèrement plus haut. Cette observation est particulièrement visible sur le mélange avec 40% de LCLL Ash. L'augmentation de la réaction des aluminates est surprenante, car la quantité de C_3A diminue avec l'augmentation du remplacement du ciment par du LCLL Ash. Cependant, la littérature montre que la forte présence d'alcalis perturbe significativement l'hydratation du

C₃A en limitant la solubilité des sulfates (Jawed et Skalny, 1978 ; Odler et Wonnemann, 1983 ; Feng, Miao et Bullard, 2016). De plus, la hauteur quasi constante des maximums des aluminates, en particulier dans le cas du mélange avec 40% de remplacement, semble indiquer qu'une partie du LCLL Ash relâche des ions aluminium à cause de la plus forte dissolution des phases minérales dans un pH très basique. La présence accrue d'alcalis solubles, en particulier de sodium, explique aussi le retard de prise observé (Odler et Wonnemann, 1983 ; Hewlett et Liska, 2019). La hausse de la concentration en sodium du liant avec l'ajout de LCLL Ash confirme que l'augmentation du retard de prise croît en fonction de la proportion de LCLL Ash ajoutée. À l'inverse, le maximum des silicates semble montrer une diminution de son intensité avec l'ajout de LCLL Ash. Cette diminution est due à une réduction de la quantité de C₃S issus du ciment avec l'augmentation de l'ajout de LCLL Ash. Cependant, comme le montre la Figure 3.8b, l'addition de LCLL Ash entraîne une diminution de la chaleur dégagée. Cela se traduit dans l'ensemble par une diminution de l'hydratation avec l'ajout LCLL Ash. Comme le montre la Figure 3.10a, dans ces essais la quantité de chaleur dégagée est linéairement corrélée à la masse de ciment dans le liant et à la résistance en compression à 28 jours. Ces observations montrent que les réactions d'hydratation sont gouvernées par la quantité de ciment, ce qui semble confirmer l'absence de réactivité du LCLL Ash.

L'influence de la granulométrie sur le LCLL Ash a aussi été étudiée par calorimétrie isotherme. Le LCLL Ash a été testé selon trois granulométries : G0 sans broyage, G1 avec un broyage pour le rendre conforme au standard ASTM C618 et G2 avec une granulométrie plus fine comme mentionné aux section 2.1.2 et 3.3.2. Les Figures 3.9 a et b présentent respectivement les résultats de flux de chaleur et de chaleur dégagée en fonction des granulométries de LCLL Ash.

Pour ces essais, le flux de chaleur et la chaleur dégagée ont été normalisés par rapport à la quantité de ciment, ce qui explique les valeurs supérieures à la référence de ciment. La diminution de la granulométrie de G0 à G1 montre une augmentation dans le retard de prise avec le décalage dans le temps de la phase d'accélération. Cependant, la diminution de la granulométrie de G1 à G2 n'augmente que faiblement le retard. Par rapport à la forme des pics, l'addition de LCLL Ash possédant une granulométrie G0 montre un élargissement du pic des

aluminates. Cet élargissement est encore plus marqué pour les granulométries G1 et G2. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la finesse du LCLL Ash accroît la solubilité des alcalis, ce qui perturbe l'hydratation du C_3A . Au niveau de la chaleur dégagée, une légère augmentation proportionnelle à la diminution de granulométrie est observable. Cette augmentation est caractéristique de l'effet filler qui favorise la précipitation d'hydrates par deux phénomènes: l'augmentation de la quantité d'eau pour l'hydratation du ciment, et une augmentation de la surface de nucléation disponible. Cet effet est bien connu pour le filler calcaire et la poudre de quartz (Berodier et Scrivener, 2014 ; Tavares *et al.*, 2020 ; Lothenbach, Scrivener et Hooton, 2011 ; Péra, Husson et Guilhot, 1999).

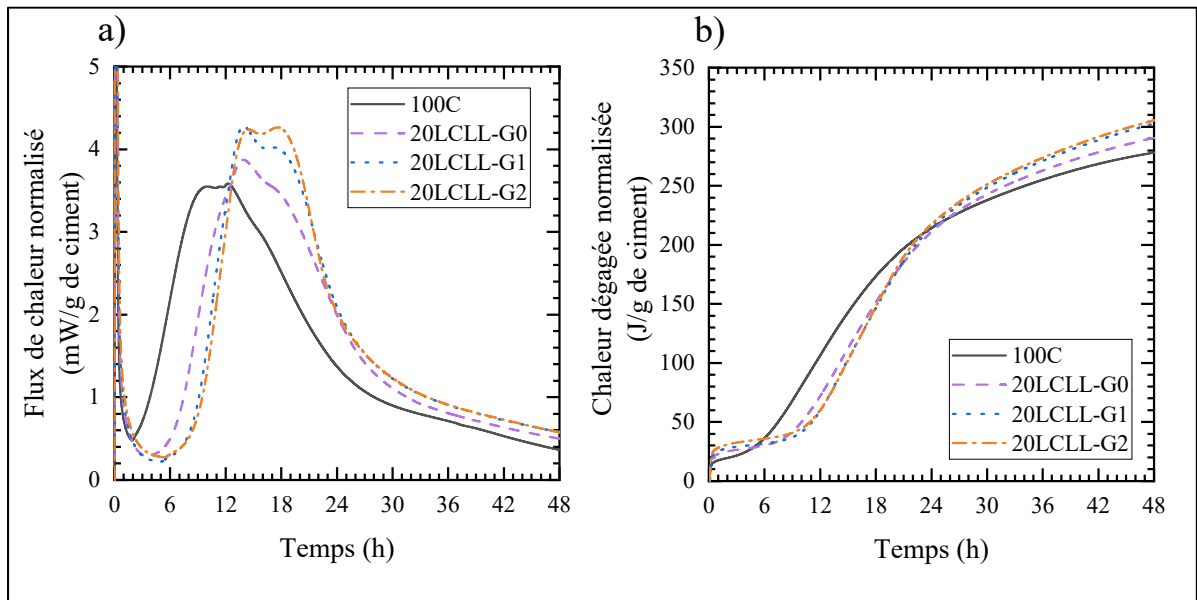


Figure 3.9 Évolution du flux de chaleur a) et de la chaleur dégagée en fonction de la granulométrie du LCLL Ash pour un remplacement de 20%

Un autre phénomène de l'effet filler observé est l'accélération de la prise. En mesurant la pente de la phase d'accélération, il est possible de caractériser cette accélération de prise (Hu, Ge et Wang, 2014 ; Berodier et Scrivener, 2014). La Figure 3.10b montre que la pente de la phase d'accélération est linéairement liée à la surface spécifique du liant calculé à partir des données de granulométrie laser. Cependant, même si une accélération de la prise est observée pour les

différentes granulométries de LCLL Ash, le retard de prise engendré l'addition de LCLL Ash est nettement supérieur.

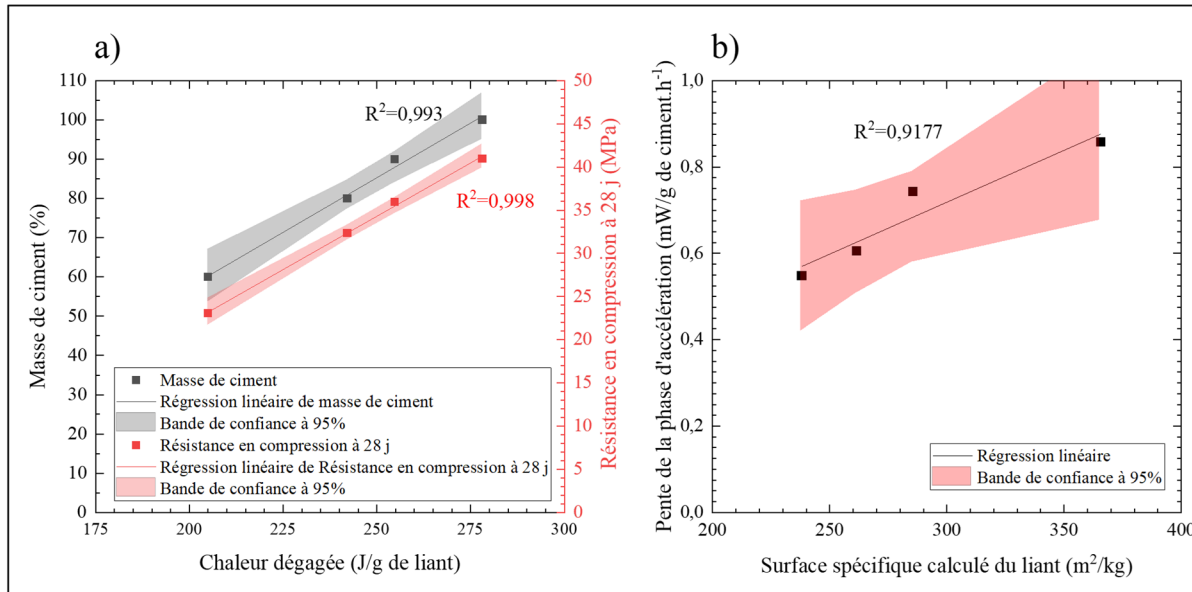


Figure 3.10 a) Évolution de masse de ciment et de la résistance en compression à 28 jours en fonction de la chaleur dégagée pour des remplacements en LCLL Ash de 0%, 10%, 20%, et 40%. b) Évolution de la pente de la phase d'accélération en fonction de la surface spécifique calculée du liant selon les granulométries du LCLL Ash G0, G1, et G2.

3.4.4 Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'influence du niveau de remplacement en LCLL Ash sur la chimie du ciment Portland a été analysée à l'aide d'essais de thermogravimétrie sur des pâtes de ciment. Les Figures 3.11 a et b présentent les courbes de TG et leurs dérivées (DTG) pour différents niveaux de remplacement de LCLL Ash respectivement à 1 jour et 112 jours. Pour ces analyses la DTG a été normalisée par rapport à la quantité de ciment dans le liant.

Les résultats d'ATG à 1 jour montrent une diminution de la quantité d'hydrates avec l'augmentation du le niveau de remplacement en LCLL Ash. Cependant, la quantité de portlandite normalisée à la masse de ciment semble rester la même à travers les différents niveaux de remplacement. En revanche, une augmentation notable de l'ettringite (AFt) est observable pour les mélanges avec 40% de LCLL Ash. Cela semble indiquer une plus forte

présence d'aluminium disponible, ce qui confirme une faible réactivité des aluminates issues du LCLL Ash. Les résultats à 112 jours confirment les observations faites à 1 jour avec une diminution de la quantité d'hydrates lorsque la proportion de LCLL Ash augmente. En particulier, la baisse de la quantité de portlandite avec l'augmentation de la proportion de LCLL Ash pourrait être confondu avec un signe de réactivité pouzzolanique. Néanmoins, une fois normalisées par la quantité de ciment, ces quantités de portlandite semblent équivalentes. De plus, des différences notables en quantité de monosulfate (AFm) sont observables plus l'ajout de LCLL Ash augmente. Cette augmentation dans le temps de l'AFm est principalement due à la forte présence d'alcalis soluble (Odler et Wonnemann, 1983 ; Feng, Miao et Bullard, 2016). Cependant, l'augmentation due à la quantité d'AFm, associée au maintien de la quantité d'AFt semble confirmer la mise en solution d'ions aluminium issus du LCLL Ash.

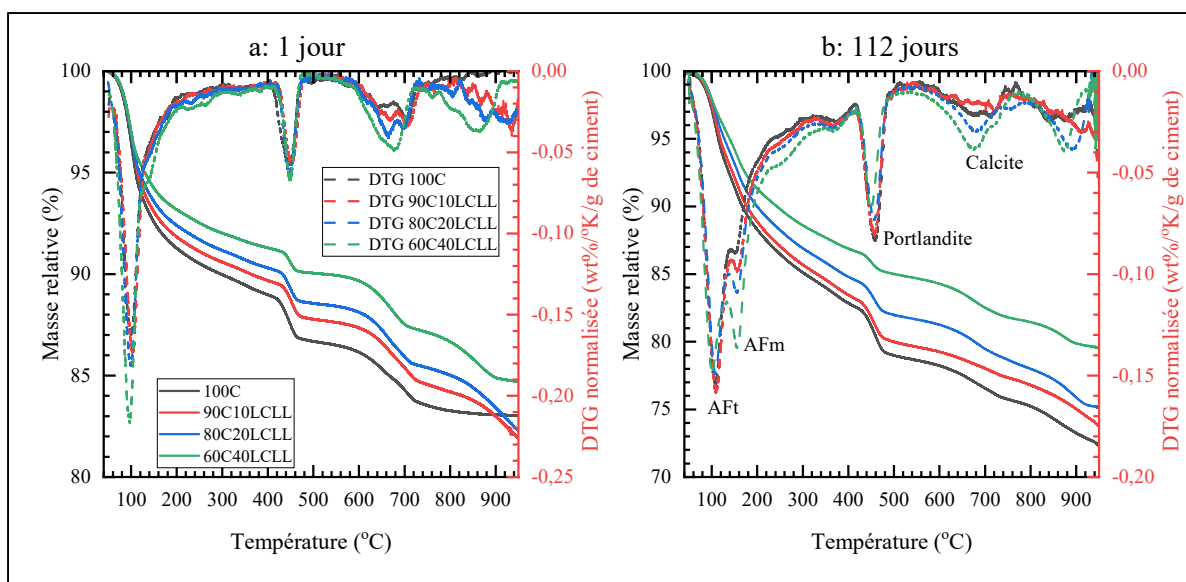


Figure 3.11 Résultats de TG et de DTG pour 0%, 10%, 20% et 40% de remplacement de LCLL Ash à 1 jour a) et à 112 jours b)

3.4.5 DRX quantitative

Afin de mieux comprendre l'impact du LCLL Ash sur la chimie du ciment Portland, la composition minéralogique de la pâte d'un mélange avec 20% de LCLL Ash a été analysée

par DRX quantitative de 1 jour à 1 an d'hydratation. Dans le cas de l'échantillon avec 20% de LCLL Ash, les phases minérales contenues dans le LCLL Ash ont été comptabilisées avec la phase amorphe, qui représente de manière générale les C-S-H. Les Figures 3.12 a et b présentent l'évolution de la composition de la pâte au cours du temps, respectivement pour la référence 100% ciment et pour le mélange contenant 20% de LCLL Ash.

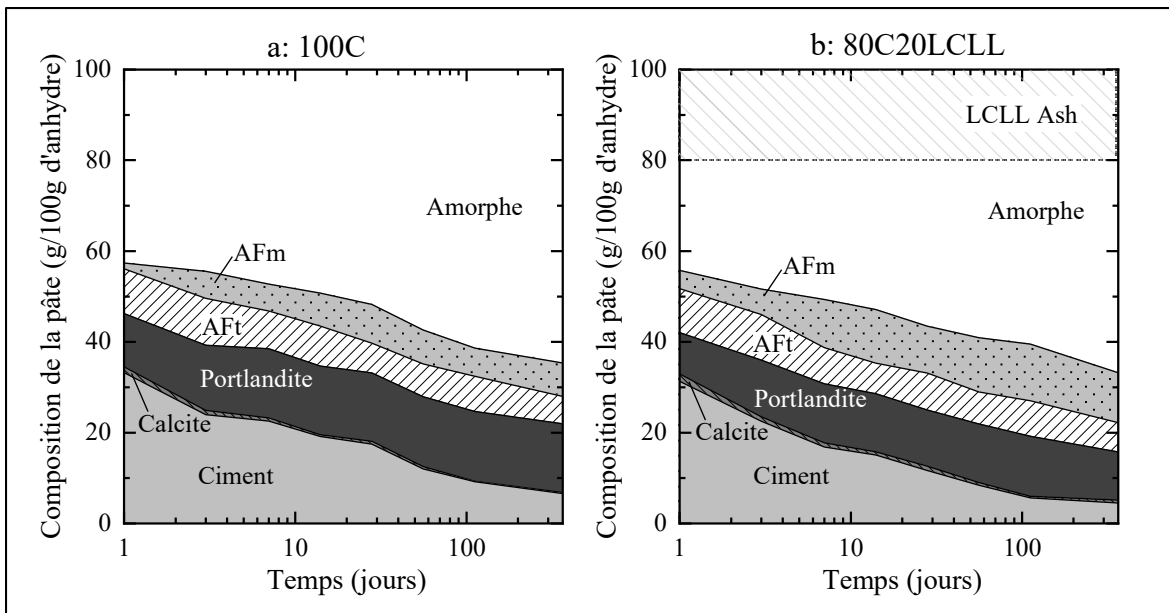


Figure 3.12 Évolution de la composition minéralogique de la pâte au cours du temps a) pour la référence 100% ciment et b) pour le mélange contenant 20% de LCLL Ash

Pour la référence de ciment Portland, une diminution de la quantité de ciment et une augmentation de la masse d'hydrates sont observables au cours du temps. Cependant, la masse de portlandite reste globalement constante autour de 15% en masse. Pour l'AFt, une légère diminution est visible au cours du temps. Cette diminution est liée à l'augmentation de l'AFm, et est due à la conversion de l'AFt en AFm lorsque la quantité de sulfates disponible diminue (Hewlett et Liska, 2019 ; Kosmatka *et al.*, 2011). Pour le mélange contenant 20% de LCLL Ash, une plus faible proportion d'hydrates est observée, ce qui confirme les résultats d'ATG. De plus, la quantité de portlandite mesurée est plus faible que la référence d'environ 12% en masse. Cette diminution peut s'expliquer par le pH plus important dans le mélange contenant du LCLL Ash à cause de la plus forte concentration en alcalis (Šiler *et al.*, 2016 ; Jawed et

Skalny, 1978). De plus, comme sur les données d'ATG, la quantité d'AFt semble équivalente à la référence de ciment, mais la quantité d'AFm est plus importante. Ces résultats confirment la présence d'un pH élevée qui déstabilise l'ettringite (Odler et Wonnemann, 1983 ; Feng, Miao et Bullard, 2016), mais aussi de la présence d'aluminates réactifs dans le LCLL Ash.

3.4.6 Conclusion du chapitre

Le LCLL Ash est une poudre minérale principalement composée d'oxyde de silice, d'aluminium et de sodium. L'analyse minéralogique du LCLL Ash a montré qu'il est composé de phases minérales comme la néphéline, l'albite, le quartz et le corindon. En sortie de l'usine de traitement, la granulométrie du LCLL Ash n'est pas conforme aux spécifications de la norme ASTM C618 (ou CSA A3000-13) ce qui nécessite une opération de broyage supplémentaire.

Contrairement aux analyses préliminaires réalisées précédemment par Sacristan (2019), le LCLL Ash ne semble pas réagir comme une cendre volante selon une réactivité pouzzolanique, avec une diminution de la quantité de portlandite au cours du temps. Il est donc nécessaire d'étudier la réactivité avec des essais plus adaptés comme l'essai de Frattini ou R^3 , et de le comparer à d'autres ajouts cimentaires. Cependant, dû à la composition chimique de ses phases, le LCLL Ash entraîne une mise en solution du sodium soluble qui déstabilise les réactions d'hydratation. Cette augmentation du pH, affecte en particulier l'hydratation du C_3A , et déstabilise la précipitation d'AFt au profit de l'AFm. L'ajout de LCLL Ash a aussi un effet retardateur qui semble principalement dû aux alcalis. Cependant, la présence de matière carbonée peut aussi être à l'origine de ce retard. Il est donc nécessaire d'étudier l'impact du graphite sur la chimie du ciment. De plus, le fort pH du LCLL Ash permet la mise en solution d'une faible proportion d'aluminium qui entrainera la précipitation plus importante de phases comme l'AFt ou l'AFm, bien que l'AFm soit favorisé à cause de la forte alcalinité.

L'augmentation de la finesse du LCLL par broyage a montré une augmentation du retard de prise et la perturbation de l'hydratation des aluminates. L'augmentation de la surface

spécifique par broyage permet une meilleure mise en solution des alcalis ou de l'aluminium issue des phases du LCLL Ash. De plus, l'effet filler accélérateur est constaté avec l'augmentation de la finesse du LCLL Ash. Cependant, cette accélération reste négligeable devant le retard de prise dû à la présence de LCLL Ash

CHAPITRE 4

EFFECT OF LOW REPLACEMENTS OF CARBONACEOUS MATERIALS IN CEMENT PASTE AND MORTAR

Victor Brial¹, Thomas Duplessis¹, Claudiane Ouellet-Plamondon¹

¹Department of Construction Engineering, École de Technologie Supérieure, Canada
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis pour publication, Août 2022

4.1 Avant-propos

La caractérisation du LCLL Ash lors du sous-objectif 1.1 a montré une présence de 8% en masse de graphite. En dehors de quelques études s'intéressant à la production de béton conducteur à base de graphite, l'effet de cette matière carbonée sur la chimie du ciment est relativement peu connu. La présence de graphite dans le LCLL Ash a soulevé des questions quant à son impact sur les performances physico-mécaniques des matériaux cimentaires à base de LCLL Ash. Afin de mieux caractériser l'influence du LCLL Ash dans le ciment, le sous-objectif 1.3, visant à évaluer l'impact des carbones dans le ciment a été mis en place. Une étude a alors été menée pour évaluer, à l'aide de différents matériaux carbonés, l'influence de la présence de carbone sur les propriétés des matériaux cimentaires. Afin de conserver des proportions de carbone/ciment similaires à un mélange de ciment contenant 20% de LCLL Ash, il a été décidé d'étudier des remplacements compris entre 0,1% et 2%. Cette étude visait, en particulier à découvrir si le graphite était responsable du retard de prise observé sur le LCLL Ash.

4.2 Résumé

Cette étude a examiné l'effet de l'ajout de matériaux carbonés à faible dosage dans la pâte de ciment et le système de mortier. Le graphite industriel, le graphite naturel, le noir de carbone, le charbon actif et le charbon décoloré ont été étudiés dans cet article. L'effet de ces matériaux sur l'hydratation du ciment a été analysé à travers différentes techniques telles que la résistance à la compression des mortier, l'ATG, MEB, la calorimétrie isotherme, et la rhéologie. Ces essais ont été réalisés pour étudier l'influence des propriétés des matériaux carbonés sur l'hydratation du ciment. À l'exception du graphite industriel G1, les matériaux carbonés ont montré une accélération de la prise après 1 jour en favorisant la nucléation des hydrates, ce qui réduit la porosité et améliore les propriétés mécaniques. En revanche, cette accélération n'est plus visible au-delà de 28 jours. Cependant, l'effet accélérateur des carbonés semble être indépendant de la cristallinité, de la minéralogie ou de la taille des particules, mais dépend plutôt de la chimie de surface et de la qualité de la dispersion des particules de carbone.

4.3 Abstract

This study investigated the effect of adding carbonaceous materials at low dosage in cement paste and mortar system. Industrial graphite, natural graphite, carbon black, activated charcoal, and decolorized charcoal were studied in this article. The effect of this material on cement hydration through different techniques such as compressive strength mortar, TGA, SEM, isothermal calorimetry and rheology. These tests were carried out to study the influence of carbonaceous materials on cement hydration. With the exception of industrial graphite G1, the carbonaceous materials showed an acceleration of setting after 1 day by favoring the nucleation of hydrates which reduces the porosity and improves the mechanical properties. On the other hand, traces of this acceleration are no longer visible beyond 28 days. However, the accelerating effect of carbons appears to be independent from crystallinity, mineralogy, or particle size, but rather on surface chemistry and quality of particle dispersion.

Keywords: Cement hydration, graphite, activated charcoal, carbon black, mortar

4.4 Introduction

The concrete industry is one of the highest emitters of greenhouse gases as over 1,5 Gt of CO₂ were emitted by the cement industry in 2018 (Andrew, 2019). These emissions can hardly be decreased as they mainly result from the decarbonation of calcite during cement production (Hewlett et Liska, 2019). Therefore, it remains complex to provide alternatives to reduce the carbon footprint of concrete and meet the objectives of the Paris agreement. The most viable alternative to reduce the carbon footprint of concrete lies in the use of supplementary cementitious materials (SCMs) as cement replacements in the concrete (UN Environment *et al.*, 2018). SCMs are mostly by-products or residual materials from other industries such as blast furnace slag, or silica fume (Tokyay, 2016). However, the use of SCMs is often subject to different constraints, such as logistics, its chemical and mineral composition, contamination, or even local availability (UN Environment *et al.*, 2018). Nonetheless, the increased interest in SCMs for its environmental effects paved the way for the use of less conventional materials such as rice husk ash (Al-Alwan *et al.*, 2022), copper slag (Shi, Meyer et Behnood, 2008), or municipal solid waste ash (Siddique, 2010).

Some of these potential SCMs carry contaminants whose effects on cement hydration are less or not understood (Siddique, 2010 ; Shi, Meyer et Behnood, 2008 ; Wang *et al.*, 2022). This is the case of LCLL Ash derived from the treated spent pot lining of primary aluminum production. This residue was studied as a potential new SCM and showed that is composed of approximately 8% of graphite from the cathode of electrolyte tanks (Brial *et al.*, 2021). In parallel, an increased interest for high efficiency concrete and for viable alternatives to reduce the carbon footprint of concrete (UN Environment *et al.*, 2018 ; Lehne et Preston, 2018) has implemented a new dimension to the study of materials believed to improve concrete performance. Particularly the use of carbon-based nanomaterials such as graphene (Lin et Du, 2020), graphene oxide (Liu *et al.*, 2021), or carbon quantum dots have been investigated (Qu *et al.*, 2022). The use of these materials in the concretes provided improvements on their durability and microstructure (Bhojaraju *et al.*, 2021 ; Qu *et al.*, 2022). However, the use of nanomaterials at an industrial scale is complex as reaching the adequate level of dispersion in

cementitious materials is necessary and essential (Liu *et al.*, 2021 ; Lin et Du, 2020). Despite the effect on cementitious materials displayed by the use of carbon-based materials in concrete, carbonaceous materials' effects on cement hydration were partially studied compared to nanomaterials.

The incorporation of carbonaceous materials in cement has already been studied mainly with the aim of improving the performance of cementitious materials. In the case of graphite, numerous studies relating to the formulation of conductive cementitious materials have shown that the addition of graphite powder at approximately 5 to 20% leads to an increase in electrical conductivity with a reduction in mechanical performance (Wu *et al.*, 2014 ; Luo et Wang, 2021 ; Flores Medina, del Mar Barbero-Barrera et Jové-Sandoval, 2018 ; He *et al.*, 2021 ; Liu *et al.*, 2019). This decrease is also accompanied by a decrease in the heat released (Papanikolaou *et al.*, 2020). However, for a low level of replacement (less than 1% by mass) the addition of graphite powder seems to show an increase in mechanical performance (Kashmiri *et al.*, 2020). In addition, the use of graphite in the form of nanomaterials such as graphite nanopellets confirms the increase in mechanical performance for low replacement (Meng et Khayat, 2016). However, although these studies observed changes in cement hydration, a mechanism for the impact of graphite on cement hydration has not been proposed. The most complete analysis on non-nanomaterials carbonaceous products was performed by Dutta, Bordoloi et Borthakur (1995), which further developed knowledge on the impact of coal or coke on cement hydration. That study showed a decrease in mechanical performance after the addition of 15% of coke or coke charcoal. Such decreased performance was mainly due to an increase in porosity of the cement paste (Dutta, Bordoloi et Borthakur, 1995). Other experiments focused on different carbonaceous materials like activated carbon (Justo-Reinoso *et al.*, 2018). The results showed that the use of a small proportion of activated carbon improved mortar performance by reducing porosity of the mix. On the other hand, beyond 2% addition of activated carbon, the mechanical properties decreased (Justo-Reinoso *et al.*, 2018). The studies analyzing the addition of carbonaceous materials in cement have mainly shown effects on porosity. However, the origin of these microstructure modifications is not currently well understood.

The present study aims to understand the impact of adding different types of non-nanosized carbonaceous materials on cement hydration and/or characterize potential improved performances of cement in the presence of the carbonaceous materials. This article aims to answer the following questions:

- How does the addition of carbonaceous materials at low dosage in cement affect cement hydration?
- How does carbonaceous material properties affect the hydration of cement?

To answer these questions, five carbon materials were tested: industrial graphite, natural graphite, activated carbon, carbon black, and decolorized carbon. These materials have been tested at replacement levels of 0,1%, 0,5%, 1%, and 2%. The samples created with different replacement levels were tested with six different methods to answer both questions seen above. First, the influence of carbonaceous materials on the rheological properties of cement pastes was studied. The influence of the addition of carbon on the mechanical properties was then evaluated through compression tests on mortar. The influence of carbon on the amount of air in hardened mortar was also studied by image analysis. The impact of carbonaceous materials on cement chemistry was assessed through isothermal calorimetry tests. In addition, thermogravimetry was performed to study cement chemistry on mixes containing 2% carbon. Finally, the porosity was also evaluated on pastes containing 2% carbon using scanning electron microscopy images in order to understand the impact of carbonaceous materials on the microstructure of cement pastes.

4.5 Materials and methods

4.5.1 Materials

In this study, Portland cement (Type GU) was used to prepare the cement paste and mortar samples. Five carbonaceous materials were studied in this article. G1 is an industrial type graphite similar to graphite used to produce electrodes. This type of graphite is obtained by cooking pure coke at high temperature, G2 is a natural graphite flake with 99,9% purity (metals

basis). AC is a commercial grade activated charcoal with some impurities. CB is a carbon black Vulcan XC500 from Cabot. Finally, DC is a laboratory grade decolorized charcoal composed of pure activated charcoal. The chemical composition of the Portland cement was analyzed by X-ray fluorescence (XRF) bed fusion after loss of ignition of 30 minutes at 1000°C. The chemical composition of Portland cement is shown in Table 4.1.

Table 4.1 Chemical composition of the cement

Oxide	Percentage in weight (wt%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	LOI
OPC	19,17	4,69	3,61	61,52	2,4	3,98	1,06	0,25	0,25	0,14	0,01	2,62

Table 4.2 Major mineralogical compositions in weight percentage of the OPC, LCLL Ash and quartz powder

Phase	OPC	G1	G2	AC	CB	DC
C₃S	63,4	-	-	-	-	-
C₂S	7,3	-	-	-	-	-
C₃A	3,9	-	-	-	-	-
C₄AF	13	-	-	-	-	-
Quartz	-	-	-	7,5	-	-
Calcite	2,2	-	-	2,4	-	-
Graphite	-	19,1	89,7	3,4	-	-
Amorphous	-	80,9	10,3	86,7	100	100

The mineralogical composition of Portland cement and the carbonaceous materials used in this paper were analyzed through X-ray powder diffraction (XRD) by Rietveld analysis. In addition to the previous measurements, a zincite (ZnO) external standard was analyzed under the same method to determine the amorphous content. The diffractograms acquired for each of the carbonaceous materials are presented in Figure A IV-1 of the Appendix. The quantitative mineralogical compositions of the cement and the carbonaceous material powders studied are presented in Table 4.2. Most of the carbonaceous materials tested are mainly composed of amorphous phases. For graphite, industrial graphite G1 is predominantly composed of

amorphous carbonaceous materials, as opposed to natural graphite G2, showing respective amorphous proportions of 81% and 10%. Regarding other carbon derivatives, black carbon CB and decolorized carbon DC are composed entirely of amorphous carbon. Interestingly, in addition to its dominant amorphous carbon content, commercial activated carbon AC also shows 7,5% quartz and 2,4% calcite. This type of contamination is expected in commercial activated charcoal as shown by Ramirez-Gutierrez *et al.* (2020).

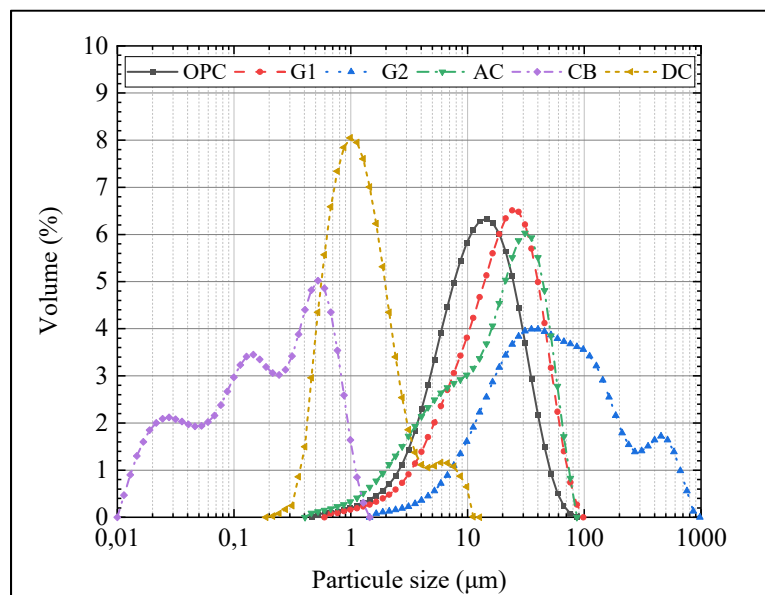


Figure 4.1 Particle size analysis by laser granulometry of cement and carbonaceous materials tested

The particle size of the carbonaceous materials tested was measured using a Malvern Mastersizer 3000 laser particle sizer with isopropanol as the dispersant. To ensure optimal dispersion, about 500 mg of carbonaceous materials were dispersed for 15 minutes in 50 mL of isopropanol using an ultrasonic bath. Drops of the previously dispersed solution obtained were then added to the isopropanol of the laser granulometer in order to obtain a filling between 5% and 10%. The volume density of the particles of Portland cement and of the various carbonaceous materials is presented in Figure 4.1. Industrial graphite G1 and commercial activated carbon AC show a grain size similar to cement with median particle diameter d_{50} around 17 μm . Natural graphite G2, due to the flake shape of its grains, shows a slightly larger

particle size seen by a d_{50} around 50 μm . On the other hand, the decolorized carbon DC and the carbon black CB show much finer grain sizes with a d_{50} of 1 μm and 0,17 μm respectively. In addition, grain-shaped observations of carbonaceous materials were made by scanning electron microscopy in secondary electron mode. These observations are visible in Figure A IV-2 in the Appendix.

4.5.2 Methods

4.5.2.1 Rheology

The effects on yields stress and plastic viscosity were studied on cement pastes composed of 70 g of the mixture made of cement/carbonaceous material tested and 35 g of distilled water. Mixes with the following replacement levels of carbonaceous materials were made: 0,1%, 0,5%, 1% and 2%. The cement pastes were mixed according to the ASTM C1738 standard (ASTM International, 2014). The rheological properties were measured using the same method as Brial *et al.* (2021) with the 3D printed geometry recommended by NIST and previously calibrated with the SRM 2493 (Ferraris *et al.*, 2015 ; Olivas *et al.*, 2017). The measurements were taken 15 minutes after the initial contact between the distilled water and the cement on an Anton Paar MCR 302 rheometer. The data was recorded on a rising curve from 0,1 rpm to 100 rpm and a falling curve from 100 rpm to 0,1 rpm. Only the data from the 23 points of the downward curve were used.

$$\tau = K\tau \times \Gamma \quad (4.1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{K\tau}{K\mu} \times N \quad (4.2)$$

$$\mu = K\mu \times \frac{\Gamma}{N} \quad (4.3)$$

The shear stress, τ , the shear rate $\dot{\gamma}$ and the apparent viscosity, μ , were calculated using equations 4.1 to 4.3, by considering the rotational speed, N , and torque, Γ , measurements acquired. In these equations, the parameters $K\tau$ and $K\mu$ are determined when calibrating the geometry with the NIST reference material. In accordance with the NIST publication (Olivas

et al., 2017) the yield stress, τ_0 , and the plastic viscosity, μ , were calculated using the Bingham rheological model. Respectively, these were calculated as the ordinate at the origin and the slope of the linear regression of the curve $\tau=f(\dot{\gamma})$ where $(\dot{\gamma}) > 1 \text{ s}^{-1}$.

4.5.2.2 Mortar compressive strength

The mortar samples were made and tested according to the ASTM C109 standard (ASTM International, 2016). The mixes with the following replacement levels of carbonaceous materials were made: levels of 0,1%, 0,5%, 1% and 2%. In order to ensure homogeneity, the carbonaceous materials were mixed with 100 mL of the mixing water and dispersed for 15 min in an ultrasonic bath before being introduced into the mixer. The mortar cubes were prepared according to the ASTM C305 standard (ASTM International, 2015a) by mixing 3575 g of Ottawa sand, 1300 g of cement/carbonaceous material mix, and 650 ml of water. To maintain a constant flow of 110 ± 5 (ASTM International, 2016), a constant water/binder ratio of 0,5 was selected for the reference. About 2 to 20 mL of polycarboxylate superplasticizers were used to limit the effect of different carbon particle sizes and maintained the required flow. Each mix was tested at 1, 7, 28, and 112 days to evaluate the compressive strength activity index over time.

4.5.2.3 Hardened mortar air measurement

Air measurements in the hardened mortars were carried out after 28 days to assess the impact of the addition of a small proportion of carbonaceous material on the amount of air in the mortars. The air measurements in the hardened state were carried out by image analysis according to the method proposed by Fonseca et Scherer (2015) in accordance with ASTM C457 (ASTM International., 2016). To proceed, three cubes of mortar were cut using a diamond saw through the middle in the direction perpendicular to the compaction. Each sample was then polished with 120, 320, 600, and 1000 grit SiC powders by water washing and air drying between each step. The polished surfaces thus obtained were then blackened using an indelible marker with a very broad tip and the air voids were contrasted by filling them with a

white barium sulphate powder. The contrasting surfaces were then scanned using a commercial scanner with a resolution of 4800 ppi on a surface of 45 x 45 mm² in 16-bit grayscale. The images obtained were then analyzed with the MATLAB procedure proposed by (Fonseca et Scherer, (2015).

4.5.2.4 Isothermal calorimetry

Isothermal calorimetry tests were carried out according to the ASTM C1679 standard (ASTM International, 2017) on cement pastes with a water/binder ratio of 0,5. These tests were performed with a TA Instrument TAMAir 8 channels isothermal calorimeter set at 23°C with initial and final baselines recorded over 30 minutes. First 30 g of the cement/carbonaceous material mix was mixed with 15 g of distilled water for 2 minutes at 1600 rpm in a plastic tube. About 6,75 g of the resulting paste was then inserted into the ampoule of the calorimeter before being sealed. The reference ampoules were made with 16 g of Ottawa sand in order to maintain a heat capacity similar to the samples tested.

4.5.2.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

The objective of the thermogravimetry tests was to evaluate the impact of the addition of carbonaceous materials on the chemical composition of the paste by analyzing the quantity of bound water in the hydrates. Only mixes with 2% carbonaceous material replacement were studied with this method to work with the samples providing the best visualization of carbon impact on cement's chemistry and to reduce the number of samples. The cement paste samples were prepared with the remaining paste from the calorimetry assay and molded in a plastic tube. Paste samples were demolded after 1 day and were then preserved in lime water. After 1, 28, and 112 days in lime water, 3 g of each sample paste was submitted to hydration stoppage by solvent exchange with isopropanol and diethylether according to the method proposed by (Snellings *et al.*, (2018) and; Scrivener, Snellings et Lothenbach, (2016). Thermogravimetric analysis was carried out with a STA8000 from Perkins Elmer. For each test, approximately 50 mg of anhydrous sample was introduced into an alumina crucible. The mass loss was measured from 30 to 1000°C with a heating rate of 10°C/min with a dinitrogen flow of 50 mL/min. TGA tests were carried out in triplicates for each carbonaceous material mix tested

and the reference. The DTG curves were calculated from the derivative of the curve of the evolution of mass as a function of temperature.

4.5.2.6 BSE Electronic microscopy

The influence of carbonaceous materials on the microstructure of cement paste was studied by scanning electron microscopy (SEM) in backscattered electron (BSE). Again, the reference and the mixes with 2% carbonaceous material replacement were analyzed to limit the number of samples. As for the TGA tests, the cement paste samples were prepared with the rest of the paste from the calorimetry. Cylindrical specimens of cement paste hardened in lime water were sawed under cutting oil using a precision saw with a diamond blade to cut slides about 1,5 mm thick. The slides were rinsed in isopropanol and immersed in 100 ml of isopropanol for 48 h according to the procedure recommended by (Scrivener, Snellings et Lothenbach, (2016). After this procedure, the samples were vacuum dried and vacuum impregnated with a low viscosity epoxy resin to stabilize the microstructure. To ensure good quality BSE images, specimens were first lapped using 600 grit SiC paper and polished with 9 μm , 3 μm , 1 μm diamond paste using lapping oil as a lubricant. To avoid contamination from the previous polishing step, the sample was cleaned 15 minutes in isopropyl alcohol using an ultrasonic cleaner after each step. Before observing them under SEM, the samples were coated with 15 nm of carbon. Images were obtained with a Hitachi TM3030 tabletop SEM microscope equipped with a backscattered electron detector under an accelerating voltage of 15 kV with a x400 magnification. The samples were analyzed after 1 day and 112 days to assess the short- and long-term impact on the microstructure. To determine the porosity, 30 images with a resolution of 1280x960 pixels were captured over the entire surface of the sample with the same brightness and contrast. For each image, the porosity of the cement pastes was determined using a MATLAB algorithm according to the shades of gray method using an arbitrary threshold according to (Scrivener, (1988). The value of the chosen threshold was determined in order to obtain a water/cement ratio of 0.5 on the cement reference sample according to the method proposed by (Wong et Buenfeld, (2009). The porosity of the cement paste was obtained by calculating the mean porosity value of the 30 images.

4.6 Results and discussion

4.6.1 Rheology

The rheological properties were measured for each mix of cement/carbonaceous material paste. The results of the yield stress and plastic viscosity measurements obtained are presented in Figure 4.2. The measurements of the various carbonaceous materials are compared to the results obtained for the Portland cement reference (red dotted lined). The different percentages of industrial graphite G1 showed values similar to the cement reference with stress yields and plastic viscosities respectively around 10 Pa and 0,07 Pa.s. For graphite G2, the replacement of 0,1 % to 2% of cement allowed to observe an increase in yield stress and plastic viscosity clearly higher than G1. However, these increases stabilize respectively around 23 Pa and 0,35 Pa.s beyond 0,5% replacement in G2. The increases of viscosity with the addition of natural graphite were also observed by (Papanikolaou *et al.*, (2020)). The addition of activated carbon showed an increase in yield stress and plastic viscosity with the increase in the amount of AC. The same behavior was observed for black carbon CB and for the decolorized carbon DC with values three times higher compared to the cement reference for yield stress, and up to ten times higher for plastic viscosity. The yield stress and plastic viscosity results of graphite G1, carbon black CB and decolorized carbon were reported to result from an increase in surface area due to smaller particle sizes (Ferraris, Obla et Hill, 2001 ; Vikan et Justnes, 2007).

However, the results for G2 graphite and AC activated carbon are not consistent with the rest of the observations. These results seem to indicate that other parameters such as particle shape or particle porosity are responsible for these changes. Graphite G2 with its flake-shaped (Figure A IV-2) particles larger than graphite G1 showed higher yield stress and plastic viscosity values. Similarly, activated carbon with a higher porosity than G1 graphite showed higher yield stress and plastic viscosity results, despite a similar particle size. Moreover, the relatively close values between the decolorized carbon DC and the carbon black tend to show a partial dispersion of the carbon. Similar trends were observed by (Abdulfattah *et al.*, (2022)) on concrete slump tests. In general, apart for graphite G1, the addition of a small proportion of carbonaceous materials tends to increase yield stress and plastic viscosity. These results are consistent with observations made on several carbonaceous materials in cement that showed

an increased water demand upon carbon addition (Papanikolaou *et al.*, 2020 ; Abdulfattah *et al.*, 2022 ; Wang, Wang et Huang, 2019). However, apart from the particle size, due to the small percentage of replacement, it remains difficult to describe the effect of the type of carbon on the rheology of cement pastes.

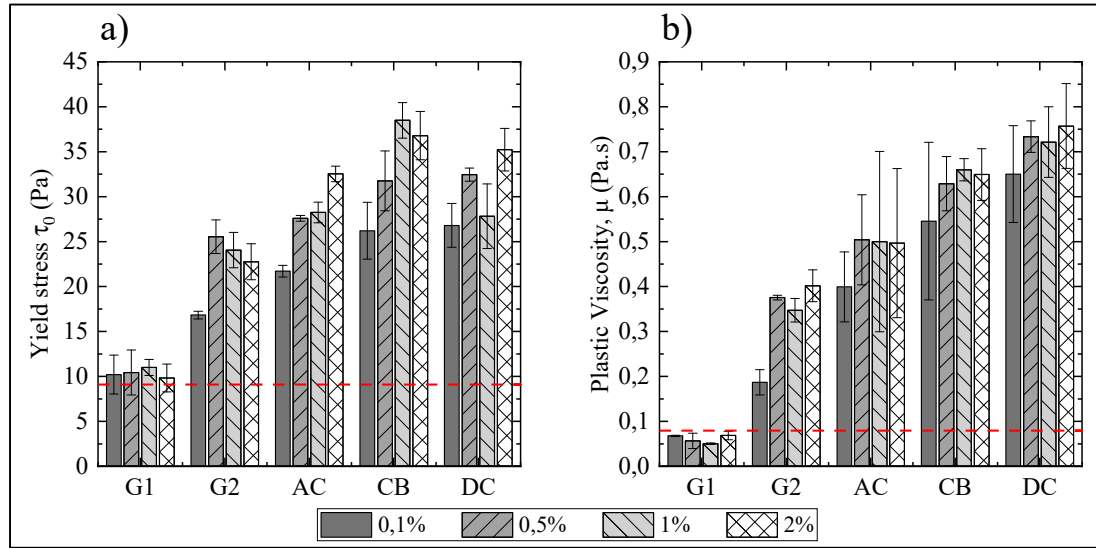


Figure 4.2 Plastic viscosity and yield stress of cement and cement/carbon pastes. The red line refers to the cement reference mortar sample

4.6.2 Mortar compressive strength

Figures 4.3a, b, c, d, and e respectively show the results of the relative compressive strength of the carbonaceous materials G1, G2, CA, CB, and CD as a function of time. The relative compressive strengths were calculated from the compressive strength results according to equation 4.4.

$$Relative\ strength = \frac{R_{100\ cement}^{j\ days} - R_{\% carbon}^{j\ days}}{R_{100\ cement}^{j\ days}} \quad (4.4)$$

where $R_{100\ Cement}^{j\ days}$ and $R_{\%carbon}^{j\ days}$ are respectively the compressive strength of the cement reference at j-days and the blended cement with carbonaceous materials at j-days, respectively.

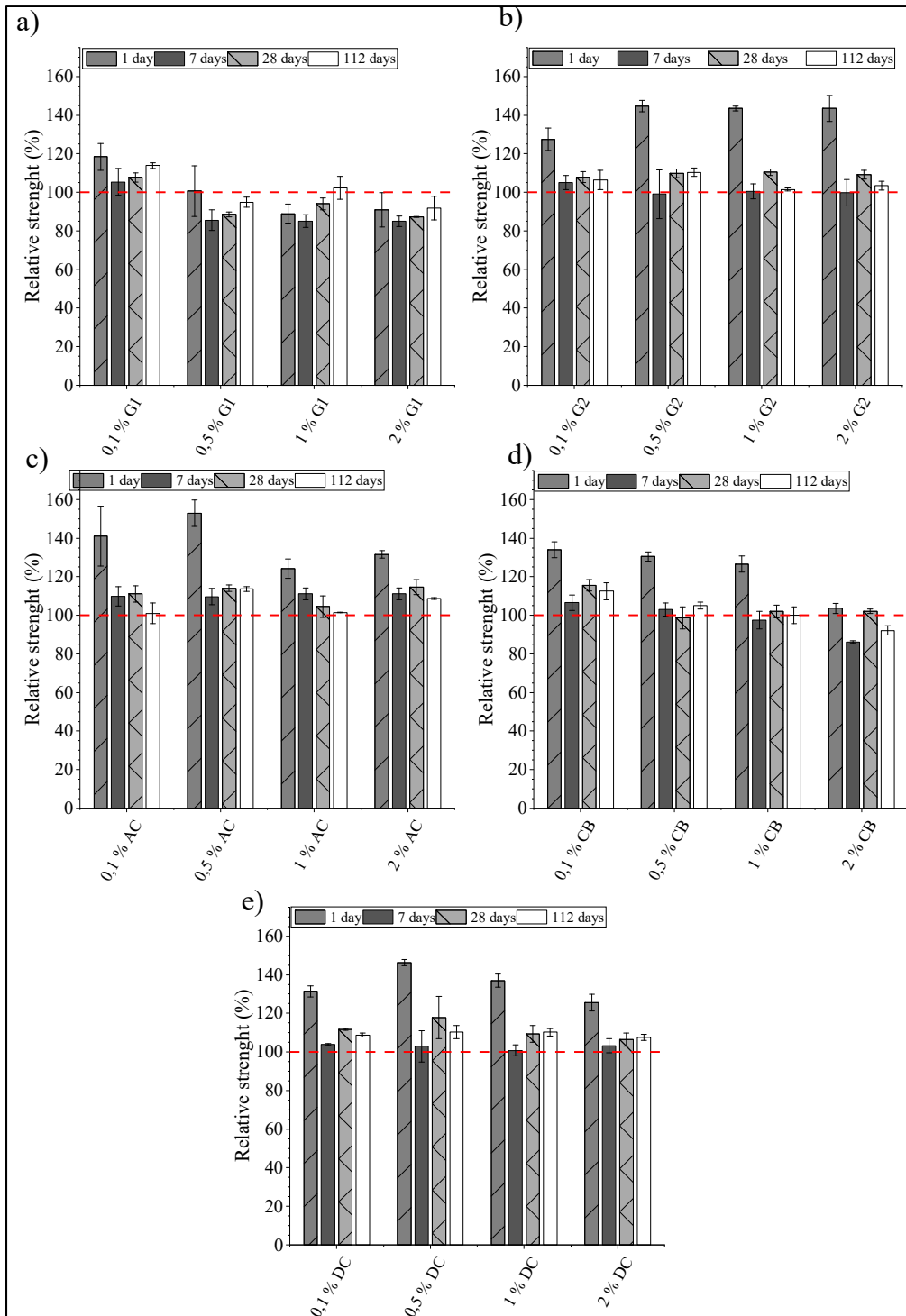


Figure 4.3 Relative compressive strength of mortar samples a) graphite G1, b) graphite G2, c) Activated charcoal AC, d) carbon black CB, e) decolorized charcoal DC at 1, 7, 28 and 112 days. The red line refers to the cement reference mortar sample

The addition of 0.1% G1 graphite showed a slight increase in compressive strength, especially at 1 day. However, increasing up to 2% the cement replacement for G1 graphite generally showed a decrease of about 5-10% in compressive strength. Similar results were observed by (Luo et Wang, (2021) and (Wu *et al.*, (2014). In addition, the manufacture of industrial graphite is carried out from the cooking of coke, which suggests that graphite G1 is partly composed of amorphous uncooked coke residues. The study of (Dutta, Bordoloi et Borthakur, (1995) showed a decrease in compressive strength with the addition of coke in the cement, which tends to confirm the observations. For G2 natural graphite, a strong increase in compressive strength of 20 to 40% was observed at 1 day for the different replacement levels. However, after 7 days and more, the observed strengths remain similar to the cement reference. Similar tendencies to G2 graphite were reported by (Flores Medina, del Mar Barbero-Barrera et Jové-Sandoval, (2018), and ; Papanikolaou *et al.*, (2020) where commercial activated carbon showed a strong increase in compressive strength at 1 day, specifically for blends with 0,1% and 0,5% AC.

On the other hand, this increase was less visible for the mixes with 1% and 2% AC. In their study, (Justo-Reinoso *et al.*, (2018) observed similar results for activated charcoal replacement of 1% and 2%. In general, the compressive strengths beyond 7 days showed slightly better results for AC than the cement reference. This difference can be due to the presence of about 7% of quartz in AC, which is weakly reactive. For decolorized carbon DC, results similar to activated carbon were observed, showing higher compressive strengths at 1 day than the cement reference. However, beyond 1 day, the compressive strength of the DC mortar showed a similar result to that of the AC mortar. These results seem to confirm that the presence of quartz in AC had no improvement on the AC mortar compressive strength for these replacement levels. For carbon black CB, results similar to DC were observed with an increase in compressive strength at 1 day and values similar to the reference after 7 days. However, replacing the cement with 2% CB showed a decrease in compressive strength beyond 7 days. These results are contradictory to the observations made by (Abdulfattah *et al.*, (2022) where compressive strength gains were maintained over time despite adding carbon black. This

contradiction from the results in the present study seems to confirm the hypothesis of poor dispersion of CB during the mixing process.

In general, apart from G1 graphite, the addition of carbonaceous materials seems to show a setting accelerator effect with an increase in the compressive strength at 1 day. However, beyond 7 days, the compressive strengths no longer seem to be affected by the presence of a small proportion (2% and less) of carbon. However, the crystallinity, or the size of the carbon particles, therefore does not seem to explain the accelerator effect. In addition, questions remain on the effect of using superplasticizer in order to maintain a constant flow in accordance with ASTM C109. Indeed, the reference and the G1 graphite mixes did not require the addition of superplasticizer as there was no increase in the water demand. However, the dispersion of carbon particles is a parameter that significantly influences the properties of cementitious materials. This is why, apart from the tests on mortar, the other characterization tests were carried out without using a superplasticizer.

4.6.3 Air in hardened mortar

Figure 4.4a presents the results of air measurements in the hardened state of mortars with different proportions of carbonaceous materials. The G1 graphite showed air values 2% to 4% higher than the cement reference. This strong increase in the quantity of air can explain the lower compressive strengths observed. The other carbonaceous materials also showed around 2% increases in the amount of air, which remains lower than the G1 graphite. The two types of graphite, on the other hand, entrain a greater quantity of air. In addition, the AC activated carbon showed similar amounts of air to the cement reference, which supports the improved long-term compressive strength results than the reference. However, these observations cannot clearly define a trend between the replacement levels and the quantity of air observed.

This variability may be explained by the measurement method in the hardened state done by image analysis. Indeed, since the mortar samples were made with Ottawa sand its smaller grain size may be more easily teared apart from the cement paste during polishing. However, the image analysis method cannot differentiate an air void from a void left by the tearing of an

aggregate. This effect is visible in Figure A IV-3 in the Appendix. The tearing of the aggregates is also linked to the resistance of the cement paste. It is therefore possible that the results are slightly overestimated for mortars with the least resistant cement pastes such as G1 graphite.

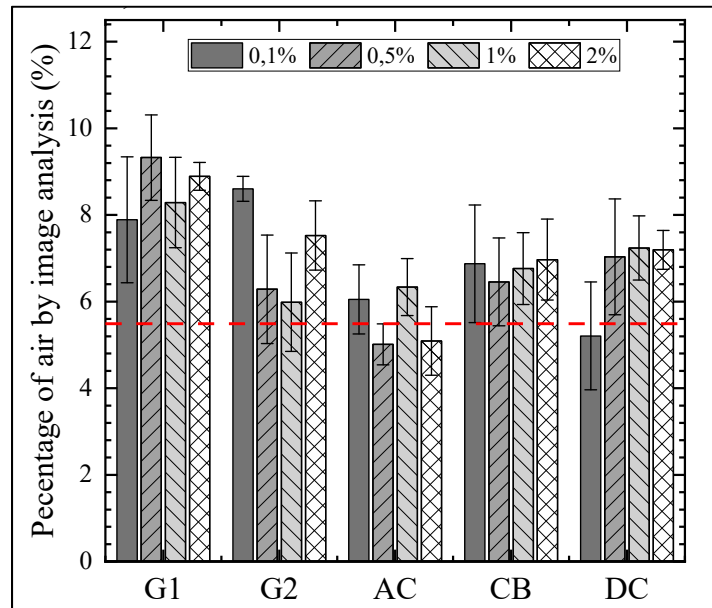


Figure 4.4 Percentage of air in mortar at 28 days measured by image analysis. The red line refers to the cement reference mortar sample

4.6.4 Thermogravimetric analysis

Samples with 2% replacements were tested by TGA at 1 day, 28 days and 112 days. Figures 4.5 and 4.6 show the relative masses of the DTGs from the various carbonaceous materials tested respectively at 1 day and 28 days.

At 1 day the samples containing graphite G1 and carbon black showed similar results to the cement reference, with relatively similar mass losses between 30°C and 500°C. These results suggest that the samples precipitated similar amounts of hydrates. On the other hand, the samples containing activated carbon AC, natural graphite G1, and decolorized carbon DC showed greater mass losses than the other samples between 30°C and 500°C. These differences

are particularly visible between 30°C and 300°C which are the temperatures associated with C-S-H, ettringite (AFt) and monosulfates/monocarbonate (AFm) (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). These results indicate greater hydrate precipitation for these mixes. However, it remains difficult from the TGA data to identify precisely which phase was the most influenced by the presence of carbonaceous materials.

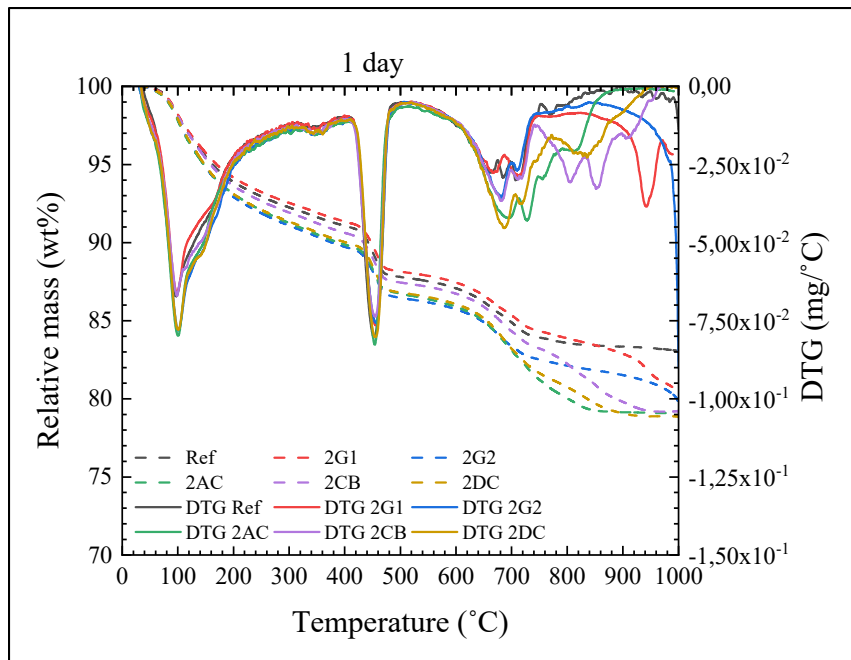


Figure 4.5 TG and DTG curves of cement and cement/carbon pastes samples at 1 day

Other differences are observable from 600°C and above. Activated carbon AC and decolorized carbon DC showed a higher proportion of calcite. These results seem consistent with AC activated carbon due to the presence of calcite in this commercial activated carbon. However, the decolorized carbon DC does not contain calcite. These observations leave two possible hypotheses: carbonation of the sample or carbon oxidation from DC. Since the structure of decolorized carbon is similar to that of activated carbon, and the amounts of portlandite are similar in the two samples, the oxidation hypothesis seems more consistent. Mass losses above 750°C are due to the oxidation of different carbonaceous materials, which explains the different temperatures observed. At 28 days, similar mass losses are observable for all the carbonaceous materials and the reference. However, activated carbon AC and decolorized carbon DC seem

to show a slightly higher presence of AFm. The main notable differences are visible above 600°C with a greater presence of calcite for the activated carbon and different oxidation temperatures of the carbonaceous materials.

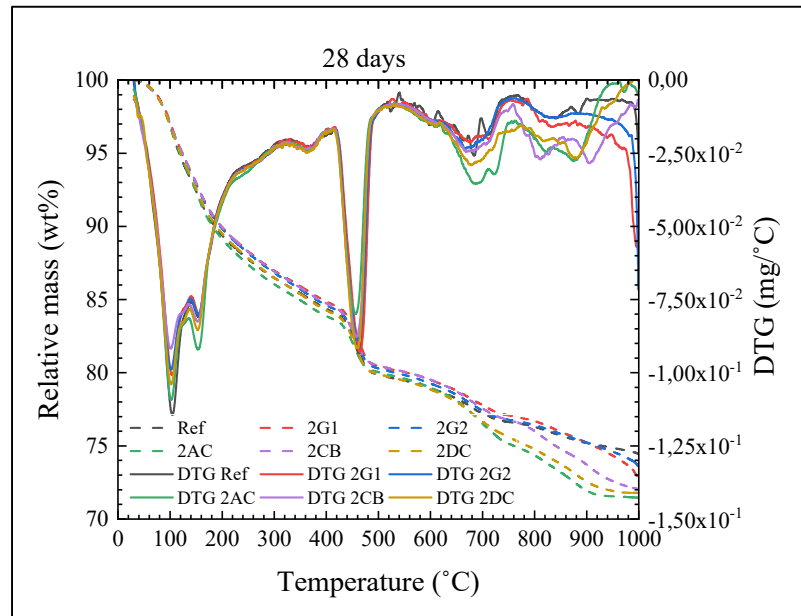


Figure 4.6 TG and DTG curves of cement and cement/carbon pastes samples at 28 days

From the TGA data at 1 day, 28 days and 112 days, it is possible to estimate the degree of hydration of the cement paste according to the method proposed by (Monteagudo *et al.*, (2014)). However, that study showed that the amount of water bound for an infinite hydration time is dependent on the additions of SCM made to the cement. This is why, in this study, the bound water mass for infinite hydration times was characterized by regression of the bound water masses measured at 1 day, 28 days and 112 days according to the method proposed by (Monteagudo *et al.*, (2014)). The results on the evolution of the degree of hydration over time are presented in Figure 4.7a. At 1 day, graphite G1 seems to show a degree of hydration similar to the reference. On the other hand, the other carbonaceous materials showed slightly higher degrees of hydration of 6% to 8% compared to the reference. At 28 days and 112 days, all the carbonaceous materials seem to show equivalent degrees of hydration or slightly lower by 1%

to 4% compared to the reference. As the results at 1 day, these results seem to confirm the trends observed on mortars with an accelerating effect at 1 day, but which is no longer observable after 7 days. In addition, the very low concentrations of silica and aluminum in the carbonaceous compounds tested and the low level of replacement of cement by carbon suggest that the precipitation of a greater amount of hydrate is not due to chemical reactions with the carbon. This hypothesis suggests that the increase in the quantity of hydrates and the degree of hydration would rather be due to an increase in the formation of hydrates with the increase in nucleation. This difference would then be due to phenomena at the surface on the carbon grains, allowing a greater precipitation of hydrates on the carbon grains.

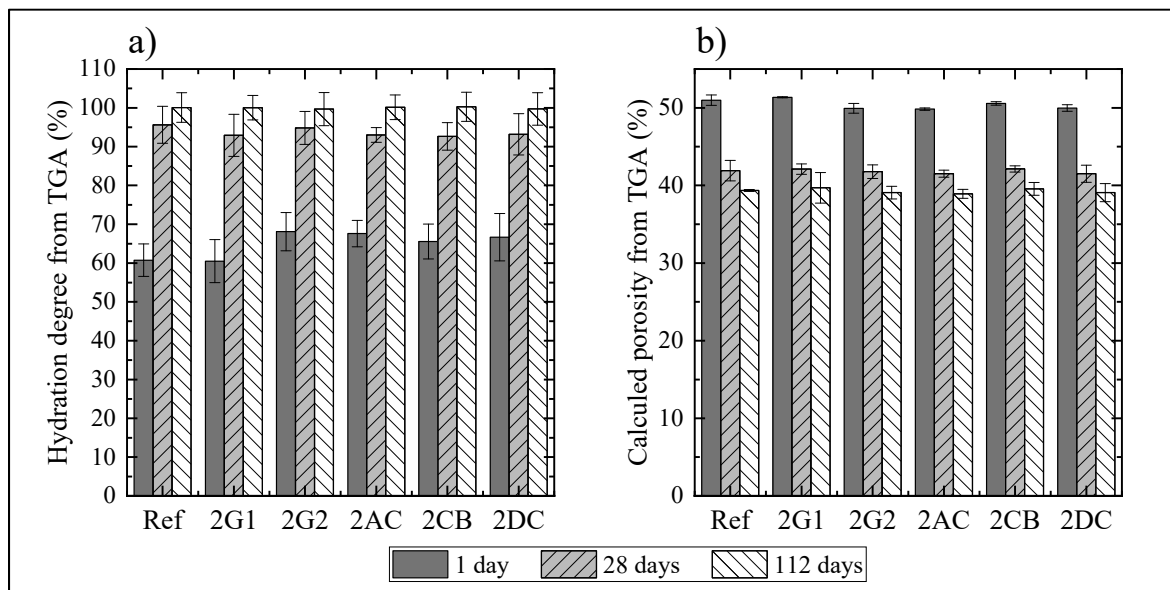


Figure 4.7 a) Hydration degree and b) porosity calculated from TGA results at 1, 28 and 112 days.

From the TGA data, it is also possible to describe the microstructure of the dough according to the method proposed by (Adu-Amankwah *et al.*, (2018)). This method allows estimating the porosity from the measurement of the bound water mass measured by TGA, and by assuming that the average density of the bound water is $1,3 \text{ g/cm}^3$ (Powers, 1958). Figure 4.7b shows the evolution of the porosity composition calculated by TGA as a function of time. The mixture with 2% of graphite G1 at 1 day showed a porosity similar to the reference around 51%. On the other hand, slightly lower porosities around 50% were observed for the other carbonaceous

materials. However, as for the degree of hydration, all the mixes showed porosities similar to the reference with values respectively 42% and 39% at 28 days and 112 days. These results tend to explain the greater compressive strengths observed on mortars at 1 day, and similarly beyond 28 days. Nevertheless, the porosity calculation method cannot estimate the real porosity due to its sensitivity to carbonation and the density assumption made for bound water density.

4.6.5 BSE scanning electron microscopy

Porosity measurement was also based on scanning electron microscopy observations. These measurements were intended to confirm the porosity trends calculated from the TGA observations. Figure 4.8a presents the porosity results of the cement pastes at 1 day and 112 days calculated from the shades of gray of 30 images. As for the measurement of porosity by TGA, the measurement of porosity by SEM does not provide the real porosity of the paste, but a trend (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). Real porosity cannot be obtained, because the threshold for calculating porosity from shades of gray is taken arbitrarily (Scrivener, 1988). At 1 day, the reference showed approximately 43% porosity. A slightly higher porosity of 43,8% was observed for the sample containing the G1 graphite. The samples containing carbon black DC and the decolorized carbon allowed to obtain porosities slightly lower than the reference around 42%. Finally, natural graphite G2 and activated carbon AC showed slightly lower porosities around 41%. Similar results were observed by (Justo-Reinoso *et al.*, (2018) for the activated charcoal. At 112 days, porosities greater than the reference were observed for graphite G1 and carbon black with respective values of 29,7% and 28,7%. The other carbonaceous materials showed smaller differences compared to the reference, with porosities around 27,5% against 28% for the reference.

Figure 4.8b shows the relationships between the compressive strength and the different porosity measurements performed by TGA and SEM. Unlike the observations made by TGA, the porosity measurements by SEM showed slightly larger differences between the different samples. This difference can be explained by the greater quantity of samples analyzed (30

images for the SEM against 3 samples for the TGA measurements). Moreover, unlike TGA tests, which are based on assumptions, SEM measurement of porosity is based on direct observation of porosity.

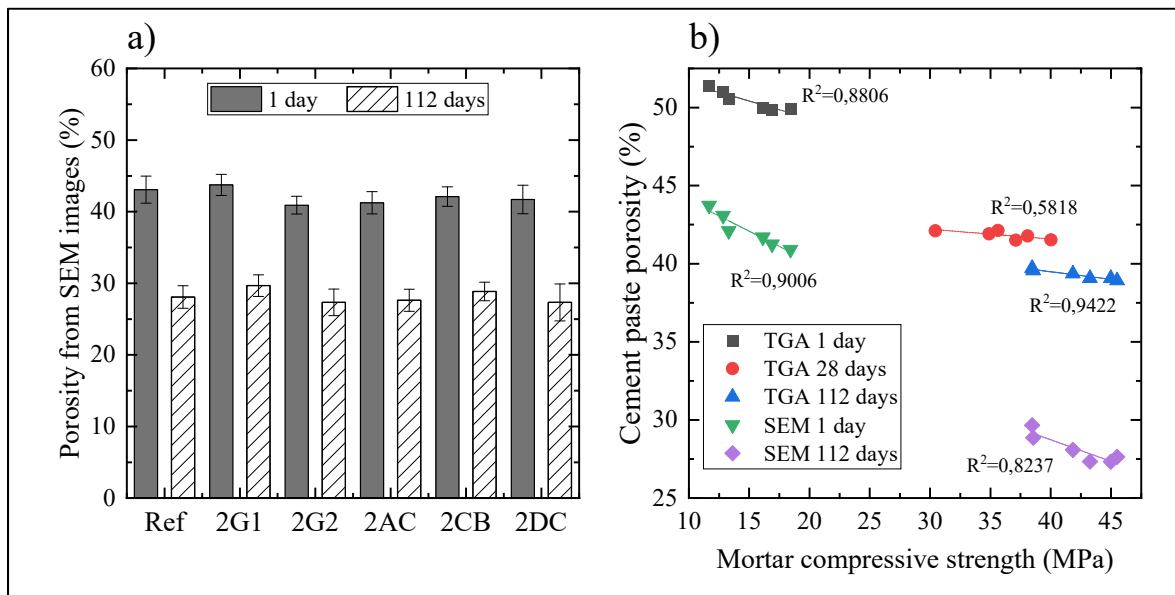


Figure 4.8 a) Porosity measured from SEM images and b) cement paste porosity obtained by SEM and TGA versus mortar compressive strength

The compressive strength measurements of mortars are correlated to the porosity of cement pastes. The addition of carbonaceous materials, apart from industrial graphite, seems to reduce the porosity at a young age. However, the differences in porosity are less noticeable beyond 28 days, which explains the same compressive strength results at 112 days. Moreover, for G1 graphite, the increase in porosity can be explained by the greater presence of air in the paste.

4.6.6 Isothermal calorimetry

The cement/carbonaceous material mixes were analyzed by isothermal calorimetry. The results of the heat fluxes measured for the different paste samples are presented in Figure A IV-4 in the Appendix. From the integral of the heat flux, it is possible to measure the total heat released for cement/carbonaceous material pastes. Figures 4.9 a and b respectively present the results of heat released at 1 day and 7 days for the various materials tested with replacements of 0,1%,

0,5%, 1% and 2%. At 1 day, the G1 graphite showed slightly less heat release, about 2,3% to 4,6% less, than the reference. This decrease in the amount of heat is accentuated by greater levels of G1 graphite replacement. For the other carbonaceous materials, greater heat releases are observed with increases of 3% to 8% depending on the carbon. Apart from decolorized carbon DC, the increase in the amount of heat depends on the level of carbon replacement. For carbon black CB, a decrease in heat release is observed when the quantity of CB increases. On the other hand, for graphite G2 and activated carbon AC, a maximum release is observed for replacements at 0,5%. At 7 days, the observed heat releases are similar to the reference release. Only carbon black showed a slightly higher heat release, higher by 2% to 5%, compared to the reference at 7 days. These results indicate a greater amount of chemical reaction at 1 day for the G2, AC, CB, and DC carbonaceous materials. Graphite G1, on the other hand, showed a lower amount of chemical reactions. However, at 7 days, the amounts of heat remain similar to the different carbonaceous materials. These results confirm the trends observed by TGA and seem to indicate an accelerating effect.

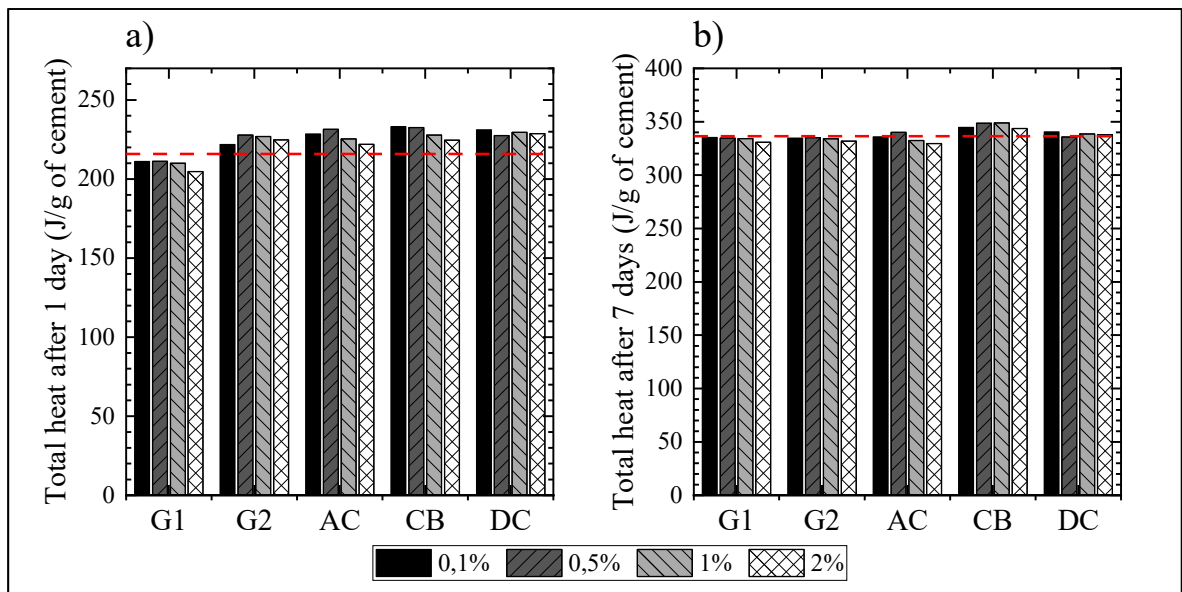


Figure 4.9 Total heat released measure by isothermal calorimetry after a) 1 day and b) 7 days. The red line refers to the cement reference mortar sample

On the other hand, except for graphite G1, reductions in the final setting time are observed for the other carbonaceous materials (G2, AC, CB, and DC). Industrial graphite G1 mix showed an increase in final setting time with the addition of G1. Nevertheless, these final set values remain in the same trend to the cement reference. The main hypothesis to support the delays in initial setting time would enforce that the ions available in the solution are captured at the surface of the carbon grains, which would slow down the onset of hydration. On the other hand, the deposition of ions on the surface of the carbon grains could possibly turn the carbon grains into nucleation points that would accelerate the precipitation of hydrates and to reduce the final setting time. Finally, this explains the greater release of heat at 1 day.

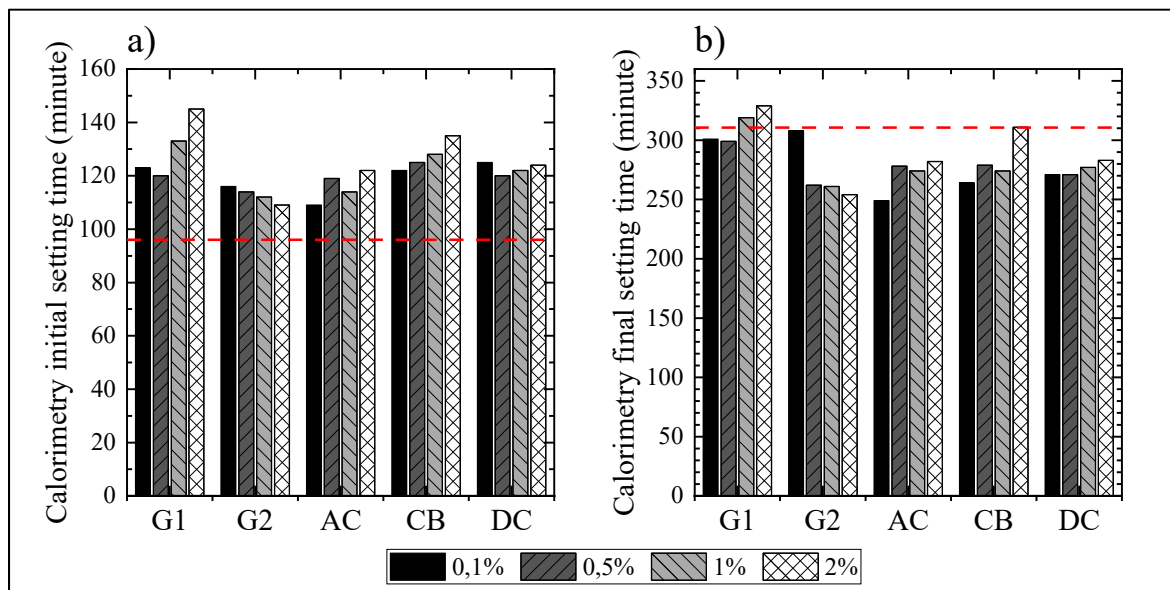


Figure 4.10 a) Initial and b) final setting time measure by isothermal calorimetry. The red line refers to the cement reference mortar sample

From the first derivative of the heat flow curves, it is possible to use the method proposed by (Hu, Ge et Wang, (2014)) to estimate trends in the initial and final setting times of the paste. Figure 4.10 a and b present respectively the initial and final setting times calculated from the calorimetry curves. All the carbonaceous materials showed longer initial setting times than the cement reference. For graphite G1, activated carbon AC and carbon black, increases in initial setting time appears, with delay increasing from 15 minutes to 50 minutes, with increasing carbon replacement. Graphite G2 showed a decrease in initial setting time delay, decreasing

from 20 minutes to 15 minutes with increasing addition of G2. The decolorized charcoal showed an initial set delay of approximately 25 minutes for the different levels of replacement in the paste.

The method proposed by (Berodier et Scrivener, (2014)) can be used to characterize the acceleration of hydration reactions by measuring the slope of the heat flux curves during the acceleration period. Figure 4.11a shows the slopes of the heat flux curves for the different carbonaceous materials tested with replacements of 0,1%, 0,5%, 1%, and 2%. For graphite G1, slopes similar to the cement reference are observed. G2 graphite and AC activated carbon showed the largest slope increases, around 43%. The decolorized carbon also showed a slope increase of 32%. On the other hand, for carbon black, a lower increase, of around 20%, was observed.

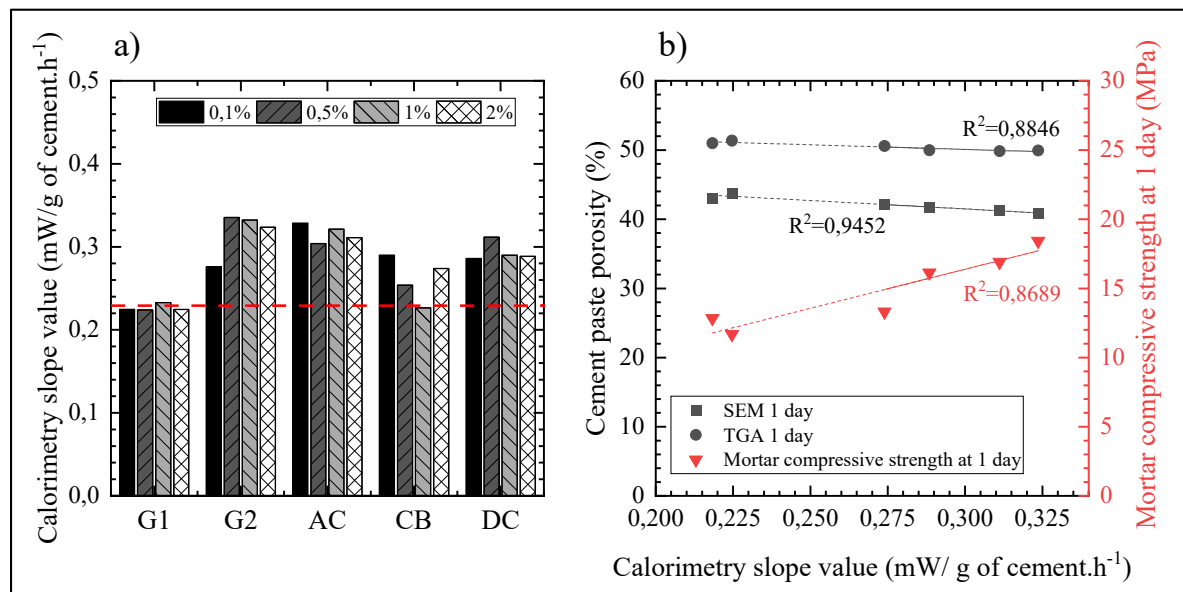


Figure 4.11 a) Calorimetry slope value of cement and cement/carbon pastes. b) Calorimetry slope value on cement paste versus cement paste porosity and mortar compressive strength. The red line refers to the cement reference mortar sample

As shown in Figure 4.11b, the slope values of the heat flow in the accelerating period were correlated with the measurements of porosity and compressive strength at 1 day for samples

containing 2% carbon to understand their effect on each other. The results showed good correlations between the porosity measured at 1 day by TGA and SEM with the slope values. These results show that the acceleration of setting is responsible for the decrease in the porosity of the paste. However, the porosity values were directly correlated to the compressive strengths as a correlation of the slope values with the compressive strengths at 1 day is also observable.

4.6.7 Mechanism of carbonaceous materials on cement hydration

The impact of carbonaceous materials on the hydration of Portland cement was studied with the compressive strength of mortar, TGA, SEM, and isothermal calorimetry. Based on these results, it is possible to understand at the fresh and hardened states the mechanism of carbonaceous material on cement hydration. In the fresh state, the impact of the addition of carbonaceous materials on the rheological properties will vary depending on the size, shape and dispersion of the grains. If their size and shapes are similar to cement grains, the addition of carbon will have little impact on rheology. On the other hand, carbon particles of smaller size, or of more angular shape will lead to an increase in all rheological parameters. Moreover, since the quality of the dispersion affects the real size of the particles, it is intuitive to think that a bad dispersion will decrease the yield stress and the viscosity of a mix due to larger agglomerated particles. The presence of carbon will also lead to changes in the hydration of the cement.

Figure 4.12 schematically illustrates the impact of carbon on hydration and microstructure. In the initial state, the carbon particles only influence the rheological properties as explained above. In addition, certain carbonaceous materials, such as industrial graphite G1, showed greater air entrainment in the paste. However, as shown by the calorimetry data, the initial setting of the cement will be delayed as ions in solution are captured by the chemisorption phenomenon on the surface of the carbon grains. This phenomenon does not depend on the crystallinity, the type of carbon, or the size of the particles. This suggests that the initial setting is influenced by surface properties and carbon chemisorption. The deposition of ions from the solution on the grains will thus promote the nucleation of hydrates on the surfaces of the carbon grains. In doing so, the increase in nucleation will lead to a greater precipitation of hydrates at

1 day, which will, in turn, accelerate the hydration of the cement. The formation of hydrates around the carbon grains will allow the formation of greater bonds in the cementitious matrix, which will affect the microstructure by reducing the porosity. This reduction will result in an increased compressive strength at 1 day. However, simultaneously, the increased presence of air entrained in the microstructure will conversely lead to an increase in porosity. This increase will result in a decrease in mechanical properties. This is significantly observed with industrial graphite G1.

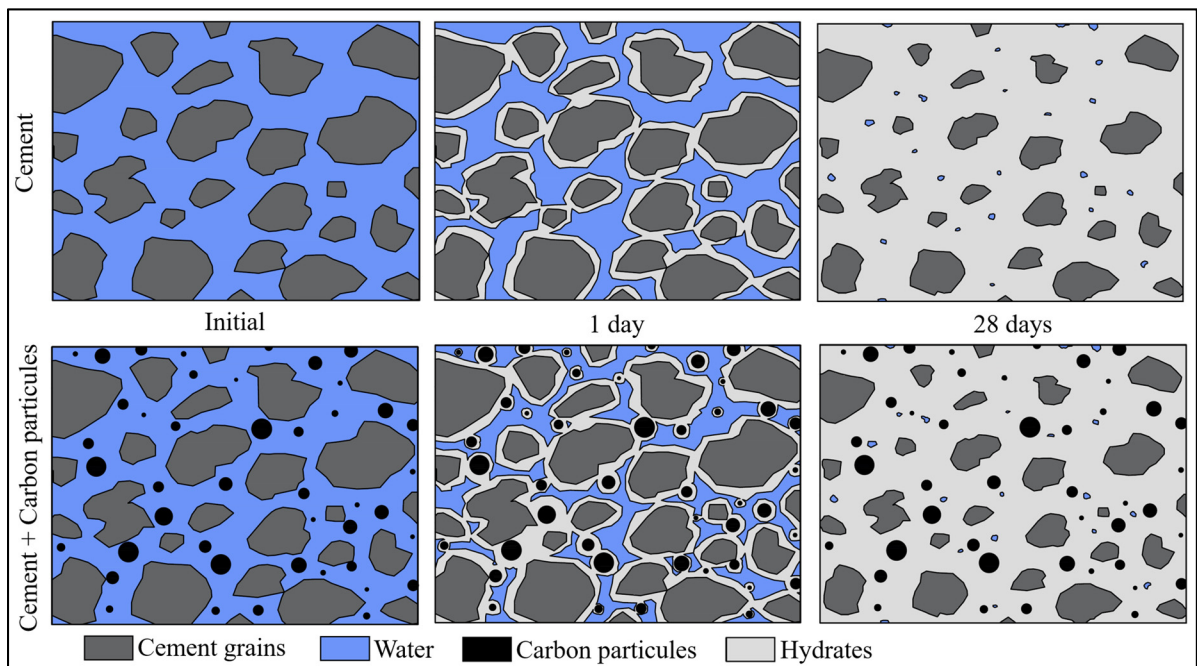


Figure 4.12 Schematic representation of carbon particles nucleation effect on cement hydration

In the long term, since the carbon grains are not reactive, their effects on hydration are limited. For small amounts of carbon replacement (less than or equal to 2%), their differences in porosity compared to the reference will decrease over the long term, which is probably due to the carbon grains being totally covered in hydrates and thus, may not provide additional nucleation sites. The results on mechanical performance also tend to confirm the previous. On the other hand, as shown by the studies of (Papanikolaou *et al.*, (2020) ; Justo-Reinoso *et al.*,

(2018), and ; Dutta, Bordoloi et Borthakur, (1995), the addition of higher proportions of carbon will, conversely, lead to the embrittlement of the microstructure and negatively impact the mechanical properties. This observation can also be explained through the same mechanism. With a higher carbon content, more ions in solution were absorbed which created a delay in hydration as observed by (Dutta, Bordoloi et Borthakur, (1995) leading to an increased porosity and decreased mechanical properties as shown by (Justo-Reinoso *et al.*, (2018). (Qu *et al.*, (2022) also observed on carbon spots in cement, which suggests that this mechanism may extend to carbon-based nanomaterials such as graphene or graphene oxide.

4.7 Conclusion

This study investigated the effect of adding carbonaceous materials at low dosage on cement hydration through different techniques such as compressive strength mortar, TGA, SEM, isothermal calorimetry and rheology. These tests studied the influence of carbonaceous materials' properties on cement hydration. Based on the results presented, the following concluding remarks can be drawn:

- Carbon addition generally increases the water demand of cementitious materials. These increases were characterized through an increase in yield stress and plastic viscosity due to different parameters such as particle size, particle shape and level of dispersion dictate the level of water demand.
- The presence of carbonaceous materials showed greater air entrainment in the mortars by 2%. However, G1 industrial graphite showed greater air entrainment with increases of up to 4%. In this study, it was not possible to correlate the increases in the amount of air to the proportions of carbon replacement. In addition, the precise cause of this increase in the amount of air remains undetermined at the moment.
- With the exception of industrial graphite G1, the various carbonaceous materials showed an acceleration of setting after 1 day by favoring the nucleation of hydrates which reduces the porosity and improves the mechanical properties. On the other hand, traces of this acceleration are no longer visible beyond 28 days.

- The accelerating effect of carbonaceous materials appears to be independent from crystallinity, mineralogy, or particle size, but rather on surface chemistry and quality of particle dispersion.
- The accelerating effect of carbonaceous materials was more significant for activated carbon AC, decolorized carbon DC, and natural graphite G2. Carbon black showed a significant acceleration of hydration for replacement levels lower or equal to 0.5%. However, the accelerator effect was not observed on industrial graphite G1 or on carbon black, with a 2% replacement.
- A better understanding of the surface chemistry of carbonaceous materials is necessary in order to better predict their behavior on cement hydration. Theses information will be needed to characterize the impact of carbonaceous contamination in alternative SCM or to produce new concrete with enhance properties like conductive concrete.

4.8 Acknowledgments

The authors are grateful to the NSERC Discovery grant program for their financial support of this project.

CHAPITRE 5

EVALUATION OF THE REACTIVITY OF TREATED SPENT POT LINING FROM PRIMARY ALUMINUM PRODUCTION AS CEMENTITIOUS MATERIALS

Victor Brial¹, Hang Tran², Luca Sorelli², David Conciatori², Claudiane Ouellet-Plamondon¹

¹Department of Construction Engineering, École de Technologie Supérieure, Canada

² Department of Civil and Water Engineering, Université Laval, Canada

1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article publié dans « Ressources, Conservation and Recycling », juillet 2021

5.1 Avant-propos

Les résultats obtenus pour répondre au premier objectif spécifique sur la caractérisation du LCLL Ash dans le ciment ont montré que le LCLL Ash est une poudre minérale majoritairement cristalline. Contrairement à ce qui était attendu par rapport à l'étude préliminaire sur les bétons, le LCLL Ash n'a pas montré d'amélioration des propriétés chimiques et mécaniques. Ces différences d'observations ont soulevé un questionnement quant à la réactivité du LCLL Ash dans le ciment. Ce questionnement a permis la mise en place de l'objectif spécifique 2 sur l'étude de la réactivité du LCLL Ash. Afin de mieux comprendre la réactivité du LCLL Ash dans le ciment, une étude a été menée à l'aide d'essais standardisés tel que les essais sur mortier, ou l'essai de Frattini. La mise en place des méthodes d'ATG, de DRX, et l'acquisition d'un calorimètre isotherme ont permis d'approfondir cette étude avec des essais plus avancés comme les essais R³ afin de caractériser la réactivité du LCLL Ash, et déterminer son type de réactivité.

5.2 Résumé

Les brasques usées issues de la production d'aluminium primaire (SPL) sont un déchet industriel dangereux généré par les cellules d'électrolyse de l'aluminium. Le SPL se sépare en deux parties, la première coupe est riche en matériaux carbonés et la seconde coupe est riche en réfractaires vitrifiés. Le traitement de la seconde coupe du SPL par le procédé LCL&L (Low Caustic Leaching and Liming) génère un résidu inerte non dangereux, appelé LCLL Ash. Ce produit est principalement composé de phases cristallines telles que le corindon, l'albite, la néphéline avec une certaine quantité de graphite. Broyé sous forme d'une fine poudre, le LCLL Ash pourrait être utilisé dans le ciment comme ajouts cimentaires (SCM). Cet article se concentre sur l'étude de la réactivité du LCLL Ash et son amélioration par calcination à 1050°C. La réactivité a été évaluée avec plusieurs tests, tels que l'indice d'activité de résistance à la compression, des essais de Frattini et des essais RILEM R³ suivis d'analyses par DRX. Des ajouts cimentaires inertes (calcaire, filler et quartz) et réactifs (laitier, cendres volantes, fumée de silice) ont été utilisés comme références. Les résultats montrent que le LCLL Ash présente dans le ciment des propriétés inertes similaires au quartz avec un effet retardateur à 7 jours et une forte teneur en alcali. De plus, la température des essais RILEM R³ a montré une expansion dans la pâte due à l'hydroréactivité latente du LCLL Ash. Cette expansion n'a pas été observée avec le mortier de ciment mélangé avec du LCLL Ash. La calcination a considérablement amélioré la réactivité du LCLL Ash en générant une teneur plus élevée en silice et alumine réactive. Le LCLL Ash a ainsi montré des propriétés similaires à une argile calcinée. Enfin, aucun retard d'hydratation ni d'expansion n'a été observé avec le LCLL Ash calciné.

5.3 Abstract

Aluminum Spent Pot lining (SPL) is an industrial hazardous waste generated from aluminum electrolysis cells. The SPL separates in two parts, the first cut is rich in carbonaceous materials and the second cut is rich in vitrified refractory. Treating second cut SPL by the Low Caustic Leaching and Liming (LCL&L) process generates an inert non-hazardous residue, called

LCLL Ash. This product is mainly composed of stable crystalline phases such as corundum, albite, nepheline with some amount graphite. Ground as a fine powder, LCLL Ash could be used in cement as a supplementary cementitious material (SCM). This paper focuses on the investigation of LCLL Ash reactivity and its improvement by calcination at 1050°C. Reactivity was evaluated with multiple tests, such as, compressive strength activity index, Frattini test and RILEM R³ tests followed by XRD analysis. An inert SCMs (limestone, filler, and quartz) and reactive SCMs (Slag, fly ash, silica fume) were used as references. The results show that LCLL Ash in cement shows inert properties similar to quartz with a retarder effect below 7 days and a high alkali content. Moreover, the temperature of the RILEM R³ tests, shows expansion in the paste due to LCLL Ash hydroreactivity. This expansion was not observed with LCLL Ash blended cement mortar. Calcination improved significantly the reactivity of LCLL Ash by generating higher reactive silica and alumina content. Notably, calcined LCLL Ash showed reaction properties similar to a calcined clay. Finally, neither delay on hydration nor expansion were observed with calcined LCLL Ash.

Keywords: Low Caustic Leaching Lining, Treated Spent Pot Lining, Blended cement, Hazardous Waste, Aluminum, Supplementary Cementitious Materials

5.4 Introduction

With a production of 4 billion tons in 2018, concrete is one of the most consumed materials in the world (Andrew, 2019). However, the concrete industry is a major consumer of natural resources and energy causing major greenhouse gas emissions (GHG). In particular, the production of one ton of Portland clinkers can produce up to 1 ton of CO₂ of which 60% of comes from unavoidable decarbonation reactions (Strazza, Borghi Del, Gallo and Del Borghi, 2011). Such emissions have a major impact and represent every year 5-8% of global CO₂ emissions (Lehne et Preston, 2018 ; Le Quéré *et al.*, 2015). Various solutions are implemented to reduce GHG of cement industry. Optimizing manufacturing processes to make them more energy efficient and using supplementary cementitious materials (SCM) are ways to reach this goal (WBCSD et IEA, 2009 ; Kajaste et Hurme, 2016 ; Shanks *et al.*, 2019). The partial

replacement of cement with SCMs in concrete applications provide advantages from an economic and ecological point of view (Tokyay, 2016 ; Hewlett *et al.*, 2004 ; Aïtcin et Flatt, 2015). These benefits pushed different industries to add supplementary treatments to optimize waste revalorization in cement (Zhang *et al.*, 2013). Therefore, SCMs partially replace cement and are generally industrial by-products or wastes such as fly ash, silica fumes or blast furnace slags. SCM can be divided in three categories: latent hydraulic, pozzolans or inert materials (Tokyay, 2016 ; Hewlett *et al.*, 2004). Besides the benefits on carbon footprint of concrete, SCM allows a better valorization of non-conventional waste and reducing landfill (Agrawal, Sahu et Pandey, 2004).

For instance, the primary aluminum industry produces industrial wastes, such a spent pot lining (SPL) from electrolysis cells. Every ton of aluminum generated about 22 kg of SPL (Birry, Leclerc et Poirier, 2016), which represents approximately 70 000 tons of SPL generated every year in Canada. SPL is a hazardous substance due to its leachable content in fluoride and cyanide, but also due to its hydroreactivity creating explosive gases (Øye, 2017 ; Kimmerle *et al.*, 1993). SPL can be separated in two parts: the first cut is rich in carbonaceous materials coming from the cathode and the second cut consists in vitrified refractory. Developed in the 1990's, the LCL&L (Low Caustic Leaching & Liming) process, through hydro metallurgic way, transforms SPL into an inert material. The second cut of SPL, when treated by LCL&L process, turns into an inert material called LCLL Ash (named "LCLL" in this paper) studied in this article (Birry, Leclerc et Poirier, 2016). LCLL ash is a grey powder, mainly composed of oxides of silicon and aluminum, with minor fractions of calcium, iron, sodium, and fluor oxides. This composition is comparable to a clay. A similar by-product, developed by a pyro metallurgic treatment of SPL at University of Sherbrooke, allowed to obtain glass frit (GF) (Fares, 2008). This by-product was tested as a cementitious binder for incorporation into binary, ternary and quarterly mixtures. However, GF was studied for alkaline activation. The results demonstrate that GF has a similar reactivity to a latent hydraulic binder with a behavior similar to slag (Laldji et Tagnit-Hamou, 2016 ; Fares, 2008). The binary GF mixture exhibited slightly lower compressive strengths than the unblended mixture at early age of hydration, but greater compressive strength after 28 days. In addition, the GF exhibited a remarkable durability against freezing-thawing (resistance similar to the unblended mixture), lower

chloride ion permeability, and improved resistance to the alkali silica reaction (Laldji et Tagnit-Hamou, 2016 ; Nova Pb inc., 2004).

In 2018, 2,47 million tons of primary aluminum was produced only in Quebec (Natural Resources Canada, 2019). The production of primary aluminum by the Hall-Heroult process generates hazardous wastes, then treated but currently unpreventable. The major advantage of SPL revalorization for this industry is to decrease the environmental impact of primary aluminum by avoiding the SPL landfilling. Using SPL without pre-treatment in cement plants as a raw material is a common practice in Europe, Asia, Australia, Brazil and the Middle East (Nunez, 2020 ; Broek et Øye, 2018 ; Personnet, 1999 ; Jawi *et al.*, 2020). For example, EGA in the United Arab Emirates promotes the use of SPL without hydro or pyro pre-treatment, enforcing crushing and sieving. Thanks to the fluoride content, the addition of SPL in the raw meal decreases the clinkerisation temperature by 20°C to 100°C according to the SPL replacement percentage (Jawi *et al.*, 2020 ; Gomes *et al.*, 2005). This allows reducing fossil fuels consumption up to 4% and reduce the overall CO₂ emissions by 1%. However, the high sodium content limits the use of SPL in cement plants from 0,2% to 0,75% to avoid durability concerns in concrete due to the alkalis-silica reactions (Nunez, 2020 ; Jawi *et al.*, 2020 ; Gomes *et al.*, 2005 ; Broek et Øye, 2018). In North America, this practice in raw cement meal is not allowed due to the high percentage of fluoride in SPL.

For the concrete and construction industry, replacing a part of cement by treated SPL, can decrease the carbon footprint of concrete. The reuse of this local waste in Quebec can provide a new source of supplementary cementitious materials (SCM) and would limit the conventional SCM import from the USA or Europe, such as fly ash or slag. This could further diminish the carbon footprint of concrete by limiting the transportation of conventional SCMs. The project aims to demonstrate the potential of a circular economy, where the waste from one industry can feed in the other.

The purpose of this article is to study and understand the reactivity of the LCLL Ash in cement to avoid its landfilling. Moreover, the improvement of LCLL Ash reactivity was studied with

an additional high temperature calcination treatment to increase the amorphous content. Hence, this article aims to answer the following questions:

- Is the LCLL Ash reactive? What is its type of reactivity?
- Is it possible to increase the reactivity of LCLL Ash by calcination?

To answer these questions, this study evaluates the reactivity of LCLL Ash as well as calcined LCLL Ash according to three reactivity tests. Calcination is a common method to turn some mineral materials, such as clay or shale, into reactive SCMs (Murat, 1983 ; Ambroise, Murat et Péra, 1985 ; Mather, 1958). Replacing until 20 % of clinker in cement by calcined materials, allows to reach similar or better properties than unblended Portland cement (Trümer et Ludwig, 2015 ; Li, Ideker et Drimalas, 2015). Currently, the most studied calcined materials are calcined clays, particularly clays with a high kaolinite content. A good example of calcined clay use is Limestone Calcined Clay Cement (LC³) which allows to make cementitious materials by replacing 50% of clinker with a mix of calcined clay and limestone (Cancio Díaz *et al.*, 2017 ; Dhandapani *et al.*, 2018 ; Scrivener *et al.*, 2018 ; Favier et Scrivener, 2018). LC³s show similar or better properties than unblended Portland cements, particularly mechanical and durability properties (Dhandapani *et al.*, 2018 ; Scrivener *et al.*, 2018). Calcinating mineral materials to replace cement can seem counter intuitive, however blended cements with calcined clay or calcined shale have a lower carbon footprint than unblended cements. This advantage stems from the non-calcined calcite and a lower calcination temperature of clay than clinker (Miller *et al.*, 2018 ; Scrivener *et al.*, 2018). Since LCLL Ash has a similar composition to clay, we can expect calcination to improve its reactivity in cement. For each test, LCLL Ash and calcined LCLL Ash was compared to others inert and reactive materials such as quartz powder, limestone filler and slag, fly ash, silica fume respectively. In the first analysis of mortar compressive strength, these materials were individually blended with cement to evaluate the mixes' relative strength activity index. This observation was followed by Frattini tests to evaluate the pozzolanic activity of each material. To confirm the previous observations, the RILEM R³ tests (Li *et al.*, 2018) were conducted to study the materials' reactivity without the interference of cement. Quantitative X-ray diffraction tests followed to deepen the understanding of the reactivity of LCLL Ash and calcined LCLL Ash. The effect of the different SCMs replacement on the fresh properties was evaluated by measuring the yield stress

and the plastic viscosity. Finally, the effect of SCMs on the microstructure was analyzed with mercury intrusion porosimetry (MIP) and scanning electron microscopy images (SEM).

5.5 Materials and methods

5.5.1 Materials

In this study, the LCLL Ash comes from the Rio Tinto treatment plant based in Jonquière, QC, Canada. For the rest of the paper, LCLL will refer to LCLL Ash. A plain Portland cement (Type GU, Ciment Québec, St Basile, QC, Canada) was used to prepare mortar and Frattini tests. The LCLL reactivity was compared to two fly ashes: FA-E (Type F fly ash, Ciment Québec, Laval, QC, Canada), and FA-PA (Type F fly ash, ProAsh, Roanoke, VA, USA). LCLL was also compared to a slag GGBS (Type S ground granulated blast furnace slag, Lafarge, Stoney Creek, ON, Canada) and a blue silica fume (Silicium Québec, Bécancour, QC, Canada). Moreover, two inert materials were used, a limestone filler (Pulverized limestone, Graymont, St-Marc-des-Carrières, QC, Canada) and a quartz powder made by grounding graded Ottawa sand, respectively named FC and Q.

The chemical composition of cement used for the blended mixes and SCM samples, both in anhydrous conditions, was measured by X-ray fluorescence (XRF) bed fusion. Chemical and SCMs compositions are shown in Table 5.1 and on ternary diagram on Figure 5.1b. The composition of LCLL is closer to a calcined clay composition, both showing a high silica and alumina content. However, LCLL shows a high alkali content with about 8% in weight of sodium oxide. The mineralogical compositions of the materials were obtained by X-ray powder diffraction (XRD) with Rietveld analysis. For SCMs, the external standard method was used to determine the amorphous content. The mineralogical composition of the cement for the blended mixes and SCM samples, anhydrous, were measured by quantitative XRD (Table 5.2).

Table 5.1 Chemical composition of cement and SCMs

Oxide	Percentage in weight (wt%)								
	OPC	FC	SF	LCLL	Calcined LCLL	Q	FA-E	FA-PA	GGBS
SiO ₂	19,2	2,2	96,5	37,2	38,8	91,2	58,5	58,5	38,6
Al ₂ O ₃	4,7	0,4	0,5	36,3	36,6	4,9	19,6	20,9	10,3
Fe ₂ O ₃	3,61	0,14	0,45	7,36	8,59	1,72	5,89	7,23	2,13
CaO	61,5	53,6	0,4	3,0	4,0	0,6	5,5	3,6	35,7
MgO	2,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,0	2,0	2,0	8,8
SO ₃	3,98	0,10	0,08	0,06	0,12	0,00	0,21	0,14	2,08
K ₂ O	1,06	0,13	0,66	0,77	0,79	0,10	1,91	2,35	0,78
Na ₂ O	0,25	0,02	0,11	8,23	8,03	1,09	1,03	1,10	0,43
TiO ₂	0,25	0,01	0,00	0,75	0,78	0,10	0,82	0,90	0,56
P ₂ O ₅	0,14	0,01	0,10	0,12	0,10	0,01	0,58	0,21	0,04
V ₂ O ₅	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01	0,04	0,69	0,11
LOI at 1000° C	2,6	42,9	0,6	5,7	1,1	0,0	3,6	2,9	0,1

The LCLL is composed of crystalline materials such as corundum, albite, nepheline, quartz and anorthite with low content of amorphous. An additional treatment by calcination was added to validate its impact on LCLL reactivity. To achieve this treatment, LCLL was calcined at 1050°C in a muffle furnace for 30 minutes followed by a rapid air cooling at room temperature. Calcination temperature was selected according to a previous study on synthetic ashes with a comparable composition (Wang *et al.*, 2017). The calcination of LCLL did not affect its chemical composition but it decreased the loss of ignition from 1% to 5%. However, in this case, the calcination changes considerably LCLL's phase composition by decreasing albite, nepheline, quartz and anorthite content. Calcination greatly increases the amorphous, content from 6% to 75%.

Table 5.2 Major mineralogical compositions of OPC and SCM. (*: Aluminium oxide silicate, **: Calcium magnesium aluminum silicon oxide)

Phase	OPC	FC	SF	LCLL	Calcined LCLL	Q	FA-E	FA-PA	GGBS
C₃S	63,4	-	-	-	-	-	-	-	-
C₂S	7,3	-	-	-	-	-	-	-	-
C₃A	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-
C₄AF	13,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Quartz	0,1	0,3	0,3	6,7	2,4	98,5	5,5	10,0	-
Corundum	-	-	-	14,5	8,4	-	-	-	-
Albite	-	-	-	20,2	0,9	-	-	-	-
Nepheline	-	-	-	18,7	3	-	-	-	-
Anorthite	-	-	-	11,8	5,4	1,1	-	-	-
Graphite	-	-	-	6,9	3,6	-	-	-	-
Mullite	-	-	-	3,8	-	-	-	0,3	-
Hematite	-	-	-	2,6	-	-	0,4	0,3	-
Magnetite	-	-	-	4,2	-	-	-	-	-
Calcite	2,2	97,2	-	-	-	-	-	-	-
Dolomite	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-
AS*	-	-	-	-	-	-	6,1	3,3	-
CMAS**	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8
Amorphous	-	-	98,9	5,9	74,9	-	87,9	86,2	93,1

For each material studied, the particle size distribution (PSD) was measured using Malvern Mastersizer by laser diffraction granulometry with isopropanol as dispersant. The particle size distributions are presented in Figure 5.1a. Each material was ground with a planetary grinder to reach a d_{50} around 10 to 20 μm . Due to its particle size, silica fume was not ground.

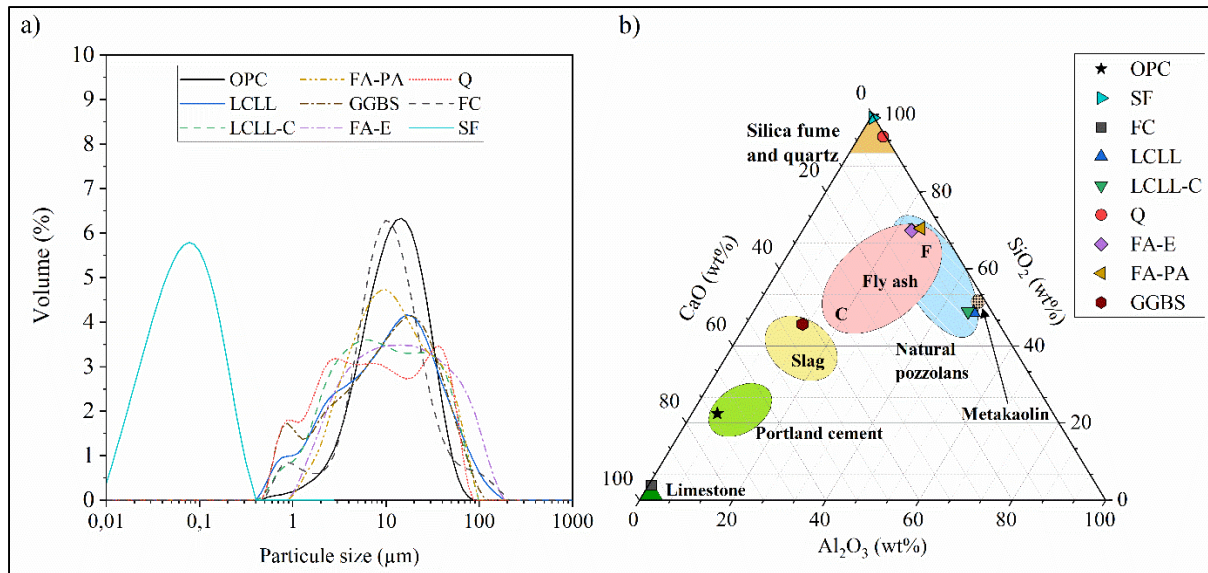


Figure 5.1 a) Particle size analysis by laser granulometry b) CaO-SiO₂-Al₂O₃ ternary diagram of cement and SCMs.

5.5.2 Methods

5.5.2.1 Mortar

The target replacement level of cement by SCMs was set at 20% in weight as adequate to observe the contribution of SCMs in cement. The value was chosen according to Donatello, Tyrer et Cheeseman (2010), and to remain consistent with Frattini tests. The procedure used was based on ASTM C109-16a (ASTM International, 2016). Control mortar cubes were prepared by mixing 2915 g graded Ottawa sand, 1060 g GU type cement and 514 mL water according to the ASTM C305-14 (ASTM International, 2015a). For each mix, the Portland cement and SCM were dry mixed inside a micro-Deval apparatus for 15 minutes with 1500 g of charge (steel balls) to ensure homogeneous mixing. To avoid differences in the particles size, each sample was prepared in the same manner including the 100% cement reference. The different mixes were tested at 1, 7, 28 and 112 days to evaluate the strength activity index through time. To keep a constant water/binder ratio of 0,485 and a constant flow of 110 ± 5 (ASTM International, 2010), about 5 to 15 mL of polycarboxylate super plasticizers was used.

5.5.2.2 Frattini

The Frattini test evaluates portlandite saturation in a supernatant solution of a hydrated Portland cement and a pozzolanic test material by measuring the $[\text{OH}^-]$ and $[\text{Ca}^{2+}]$ concentrations (Donatello, Tyrer et Cheeseman, 2010 ; Tironi *et al.*, 2013). The preparation process requires to create a mix of 16 g of Portland cement and 4 g of SCM with 100 mL of distilled water. Samples were then left for 8 days, in a sealed plastic bottle, in an oven at 40°C. After 8 days, samples were filtered through a 0,2 μm syringe filter. In this study the OH⁻ concentration was measured by titration against dilute HCl with methyl orange indicators. Calcium concentration was measured by ICP-OES Agilent 5110 at 317,9 nm from a 1000 ppm calcium standard. The test was carried out to evaluate the pozzolanic reactivity. However, this test is not sufficient to compare inert or hydraulic reactivity.

5.5.2.3 R³: Heat release, CH consumption

Initially, this model was developed to study the reactivity of calcined clay and its use was extended to other SCMs (Avet *et al.*, 2016). Nowadays, the R³ model is a non-standardized method used to evaluate the reactivity of SCMs in a paste composed of 33,33 g of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 11,11 g of SCM, and 5,56 g calcite (CaCO_3) in a solution of 60 mL of deionized water with 0,24 g of KSO_4 and 1,20 g KOH (Li *et al.*, 2018). Such chemical composition has the advantage to recreate the chemical behavior of limestone cement, without cement particles. This allowed to study the reactivity of SCMs alone, without chemical activity of cement particles.

For this study, the R³ system measurement focuses on heat released at 7 days measure by isothermal calorimetry and portlandite consumption. These two tests were selected to plot the calcium hydroxide consumption versus heat released and determine the type of reactivity of tested materials according to the method proposed by (Suraneni *et al.*, 2019). Isothermal calorimetry at 40°C was carried out to measure the heat release of the R³ systems for 7 days. For each calorimetry test, initial and final baselines were recorded for 180 minutes. The

portlandite consumption was measured by TGA analyses. Samples were retrieved from the R³ calorimetry ampoules, were carefully rolled in adhesive tape to minimize glass contamination and were broken to collect the paste inside. The hydration of the samples was stopped by solvent exchange as described by Snellings *et al.* (2018) and Scrivener, Snellings et Lothenbach (2016). For each test, 50 mg of anhydrous sample was introduced in the crucible. The weight loss was recorded from 30 to 950°C with a heating rate of 10°C/min in a protective nitrogen atmosphere at a flow rate of 50 mL/min. The portlandite weight loss was determined by using the tangent method described by Scrivener, Snellings et Lothenbach, (2016) and the portlandite consumption was calculated as g/ 100 g SCM according Eq. 5.1 (Li *et al.*, 2018).

$$m_{CH,consumption} = 100 \times \frac{(m_{0,CH,ignited} - m_{CH,ignited})}{m_{0,SCM,ignited}} \quad (5.1)$$

where $m_{0,CH,ignited}$ and $m_{0,SCM,ignited}$ are respectively the initial portlandite content and SCM content in the R³ mix on the ignited basis. The residual CH ($m_{CH,ignited}$) (g/ 100 g ignited base) in the R³ mixes was calculated according Eq. 5.2:

$$m_{CH,ignited} = 100 \times \frac{\Delta m_{H_2O,CH} \times 74.09}{18,02 \times m_{950}} \quad (5.2)$$

where $\Delta m_{H_2O,CH}$ is the weight loss of the sample for portlandite using the tangent method, and m_{950} is the weight of the sample at 950°C.

5.5.2.4 X-ray diffraction

The R³ mixes were analyzed by XRD to identify the minerals phases precipitated by the reaction of the tested materials in the R³ paste. XRD data were collected using Cu K-alpha radiation on Bruker D8 Advance diffractometer operated at 40 kV 40 mA. Measurements were made with a flat-plate Bragg-Brentano geometry incident beam and receiving Soller slits of 0,04 rad were used. The incident beam divergence slit was fixed at 0,26° (0,5 mm). A beam knife was used to reduce air scattering and a receiving anti-scatter slit of 1,10° (2,5 mm) was positioned in the diffracted beam path. A Lynxeye 1D linear position-sensitive X-ray detector

with a length of $2,951^{\circ}2\theta$ was used for data acquisition. During measurements, the samples were spun around the vertical goniometer axis at 15 rpm to improve particles statistics and measured over an angular range of 5 to $70^{\circ}2\theta$ with a $0,020^{\circ}2\theta$ step size. With an accumulated time per step of 0,50 s, total measurement time was of 28 min per scan. The amorphous content was measured by a ZnO external standard. The mass absorption coefficient was corrected by calculations from the XRF oxide composition, and the bound water content from the TGA measurement.

5.5.2.5 Mercury intrusion porosimetry

The influence of each tested materials on the pore structure and the porosity were measured by mercury intrusion porosimetry (MIP). Cylindrical specimens of cement paste composed of 80% cement and 20% SCM in weight with a water/binder ratio of 0,485 were cured under water for 28 days. These samples were sawn under cutting oil using a wheel saw to obtain a 1,5 mm thick slide with a weight between 1 to 1,5 g. The selection of the drying method is an important impact on MIP results (Gallé, 2001 ; Mindess, Young et Darwin, 2003 ; Moukwa et Aitcin, 1988 ; Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). For example, Oven drying show increased the total volume percolated, freeze-drying and vacuum drying show a similar percolated volume with some change in the pore's distribution. In this study, the solvent exchange method was selected as method to dry the sample because it seems the most adapted technique (Ma, 2014 ; Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). However, this technique is not entirely be representative of the porosity in an undried material.

The slides were broken in 4 parts and rinsed in isopropyl alcohol to remove the excess of cutting oil. The water in the pores was removed by immersing the samples in 150 mL of methanol for 7 days before a vacuum drying at 40°C . The MIP tests were performed with a Micromeritics Autopore IV 9500 which determines pore sizes in the range of 3 nm to 50 μm (corresponding to a 0,014 MPa–225 MPa range of applied pressure) in step mode with a contact angle of 130° . However, due to to limitations such as the ink bottle effect, the pore model, and the restriction to the open porosity, the true pore structure cannot be described by

MIP. However, the technique is still valuable in making comparative assessments of the pore size changes (Diamond, 2000 ; Moro et Böhni, 2002 ; Abell, Willis et Lange, 1999 ; Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016).

5.5.2.6 Determination of rheological properties

The influence of tested materials on the rheological properties were studied on cement pastes composed of 64.0 g of cement, 16 g of SCMs and 38.8 g of distilled water. The mixing procedure was completed following the ASTM C1738, the paste obtain with this standard is expected to have rheological properties analogous to a concrete without its aggregates (ASTM International, 2014 ; Ferraris, Obla et Hill, 2001). The rotational speed and torque were measured with the 3D printed geometry recommended by the NIST on the Anton Paar MCR 302 rheometer equipped with a CC27 cup and a C-PTD 200 temperature controller. The 3D geometry is a double spiral spindle with a diameter of 25 mm and is 55 mm long from the bottom to the top of the spiral. The geometry was 3D printed in EOS StainlessSteel CX and was calibrated according to the NIST recommendations with the SRM 2493 (Ferraris *et al.*, 2015 ; Olivas *et al.*, 2017).

The cement pastes were tested 15 minutes after the contact water/cement. The test consists in an up-curve of 18 measurements from 0.1 rpm to 100 rpm and a down curve of 23 measurements from 100 rpm to 0.1 rpm. Each measurement is a step during 15 s until the stabilization of the torque. The shear stress τ , the shear rate $\dot{\gamma}$ and the apparent viscosity μ are calculated thanks to the following equations where N and Γ are respectively the rotational speed and the torque. (Eq. 5.3, Eq. 5.4, Eq. 5.5) The parameters $K\tau$ and $K\mu$ are determined by the calibration of 3D printed geometry with the SRM 2493.

$$\tau = K\tau \times \Gamma \quad (5.3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{K\tau}{K\mu} \times N \quad (5.4)$$

$$\mu = K\mu \times \frac{\Gamma}{N} \quad (5.5)$$

By considering the Bingham model, the yield stress τ_0 and the plastic viscosity μ are respectively estimated as the y-intercept and the slope of the linear regression of the curve $\tau = f(\dot{\gamma})$ where $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$ in agreement with the publication of the NIST (Olivas *et al.*, 2017).

5.5.2.7 Scanning electron microscopy

The influence of LCLL and calcined LCLL on the microstructure of the cement paste. Cylindrical specimens of cement paste cured under water were sawn under cutting oil using a wheel saw to obtain a 1 mm thick slide. The slides were rinsed in isopropyl alcohol and immersed in 100 mL of isopropyl alcohol for 48 h. After this procedure, the samples were vacuum dried and vacuum impregnated with low viscosity epoxy resin to solidify the internal microstructure. To ensure good quality BSE image, samples were first ground using a SiC paper of 600 grit and polished with 9 μm , 3 μm , 1 μm diamonds paste using deodorized petrol as lubricant. To avoid contamination from previous polishing steps, the samples were cleaned in isopropyl alcohol using an ultrasonic cleaner after each step. The samples were scanned with a Hitachi TM3030 tabletop SEM microscope equipped with a backscattered electron detector under an accelerating voltage of 15 kV.

5.5.2.8 R³ thermodynamic modelling

Thermodynamic modelling was carried out using GEMS-PSI (Kulik, Berner et Curti, 2004) base on Gibbs energy minimization. This software allows computing equilibrium speciation of dissolved species, the quantity and the composition of solid phases. The thermodynamics data for aqueous species and hydration products were respectively taken from the PSI-Nagra (Hummel *et al.*, 2002) and CEMdata18 (Lothenbach *et al.*, 2019). In this study, thermodynamic modelling was used to calculate the heat released based on calcium hydroxide consumption on the R³ paste at 40°C with reactive silica, reactive alumina and inert materials. These models are respectively presented as CaO-SiO₂-KOH, CaO-Al₂O₃-KOH, and CaO-KOH systems.

5.6 Results

5.6.1 Mortar

The results of compressive strength and relative strengths Portland cement and Portland blended cements are respectively presented in Figure 5.2 and Figure 5.3. For each specimen tested, the relative compressive strength (RCS) was calculated from the following equation:

$$RCS = \frac{R_{100\text{Cement}}^{i\text{ days}} - R_{20\text{SCM}}^{i\text{ days}}}{R_{100\text{Cement}}^{i\text{ days}}} \quad (5.6)$$

where $R_{100\text{Cement}}^{i\text{ days}}$ and $R_{20\text{SCM}}^{i\text{ days}}$ are respectively the compressive strength at i-days of the unblended cement reference and of blended cement with SCM.

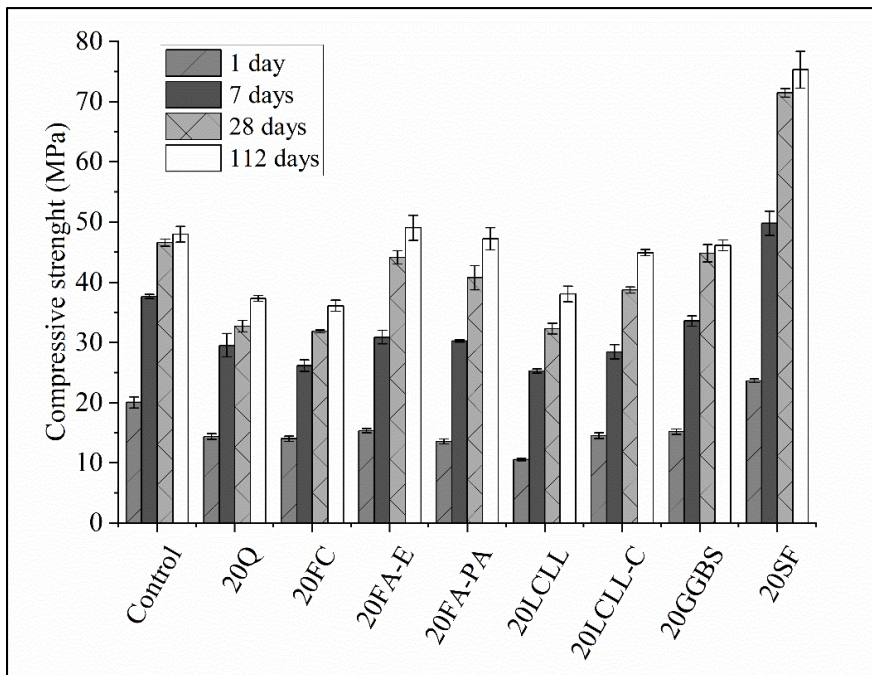


Figure 5.2 Compressive strength of mortar with 20% of SCM replacement at 1, 7, 28 and 112 days (mean values and standard deviation bars).

As for a 20% replacement, a dilution effect appears and it is equivalent to an increase of the water to cement ratio from 0,485 to 0,610, which causes a reduction of compressive strength (Cyr, Lawrence et Ringot, 2005 ; Li *et al.*, 2018). This effect can be observed in the mortars containing inert materials like ground quartz (Q). In this study, the addition of 20% of quartz causes a reduction of 20–30% in compressive strength from 1 to 112 days. Also, quartz mortar has a relative strength lower than 20%. When a pozzolanic or a latent hydraulic material is incorporated to blended cement, the increase of relative strengths above 20 % is attributed to the reaction of active phases to form more hydrated products. According to Figure 5.2, silica fume exhibits highly reactive properties. Therefore, the compressive strength is always significantly higher than Portland cement. For GGBS and fly ashes, the compressive strength results are similar or closer to Portland cement mix. However, these samples show some difference in relative compressive strength.

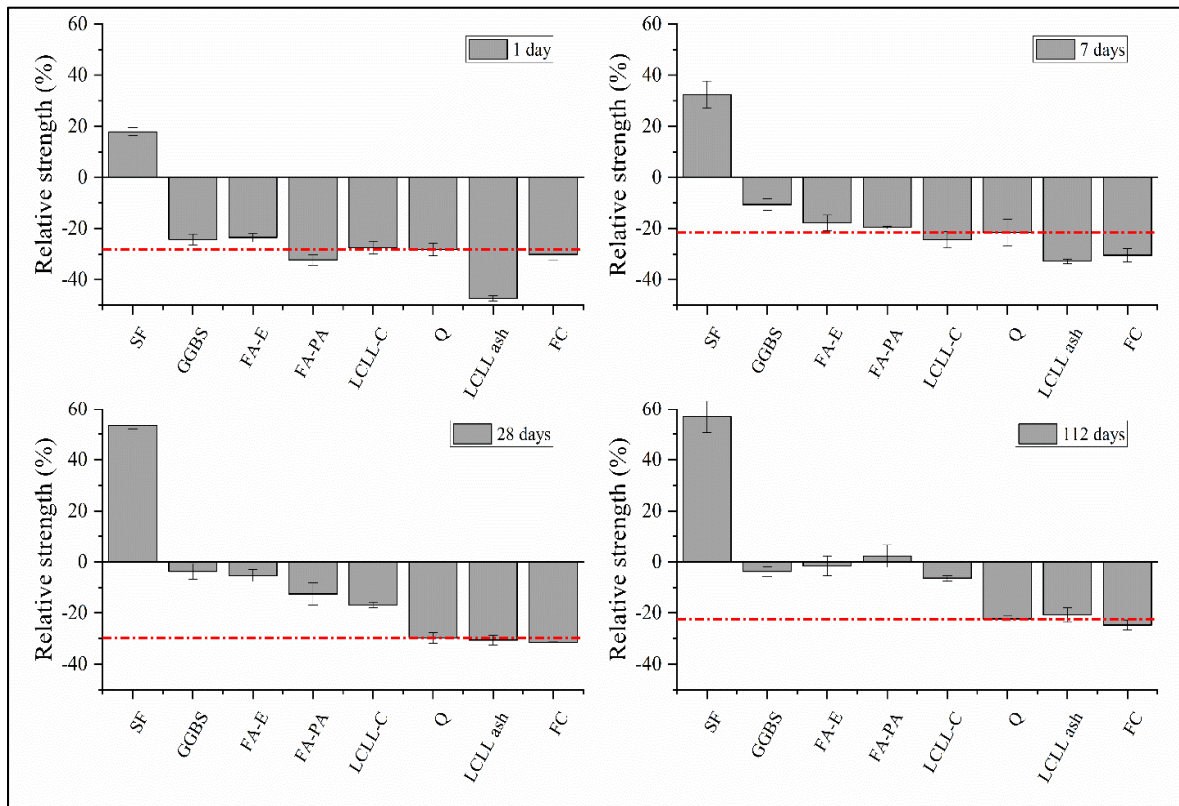


Figure 5.3 Relative compressive strength of mortar samples with SCM at 1, 7, 28 and 112 days. The red line refers to the quartz reference mortar sample.

As shown in Figure 5.3, the relative strength of GGBS is greater than all the other SCMs from 1 to 28 days. This difference is clearly visible at 7 and 28 days and then decreases at 112 days to reach a value equal or lower to other reactive SCMs. For the fly ashes (FA-E and FA-PA), an absence or a low reactivity is observed at 1 and 7 days. These reactivities are still lower than GGBS blended cement at 28 days, but, the reactivities are equivalent or higher than Portland cement and GGBS blended cement at 112 days due to the pozzolanic reactions. For inert SCMs like limestone filler, the compressive strength remains lower or equivalent to the compressive strength of quartz blended cement with a decrease around 20-25%, for all the days tested due to the dilution effect. Similar results were obtained by Li *et al.*, (2018) ; Donatello, Tyrer et Cheeseman (2010) ; and Tironi *et al.*, (2013).

Considering the results obtained with the other SCMs, it is possible to compare LCLL and calcined LCLL blended cements' reactivities against them. For calcined LCLL, the reactivity is closer to a low reactive fly ash, with inert behavior at 1 and 7 days and a reactivity lower or equivalent to a fly ash at 28 and 112 days. On the other hand, the LCLL shows an inert behavior in blended cement, similar to quartz from 28 to 112 days. Moreover, the results at 1 and 7 days for relative compressive strengths show a significant decrease of about 10% more than quartz blended cement. These results indicate an effect of the LCLL on the hydration of cement in the first days, creating a delay on hydration at one and seven days. This delay is probably due to the presence of carbonaceous materials in LCLL as already observed for hydration of cement (Dutta, Bordoloi et Borthakur, 1995) and fly ash (Wesche, 1991).

5.6.2 Frattini

The results of the Frattini tests allow calculating the calcium reductions. These are calculated by considering the ratio of the vertical distance of data point to the lime solubility curve and from the lime solubility curve to the zero point at the given $[\text{OH}^-]$. The European standard EN 196-5 (British Standard Euronorm, 2005) only provides $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solubility data at 40 °C for $[\text{OH}^-]$ between 35 and 90 mmol/L. In this last $[\text{OH}^-]$ range, the theoretical maximum $[\text{Ca}^{2+}]$ concentration is calculated by using the formula given in the European's norm according to the following equation:

$$[Ca^{2+}] = \frac{350}{[OH^-] - 15} \quad (5.7)$$

The results (Figure 5.4a) indicate that samples containing 80% Portland cement and 20% of test SCM, show pozzolanic activity for FA, SF, whereas quartz (Q) and limestone filler (FC) are inactive.

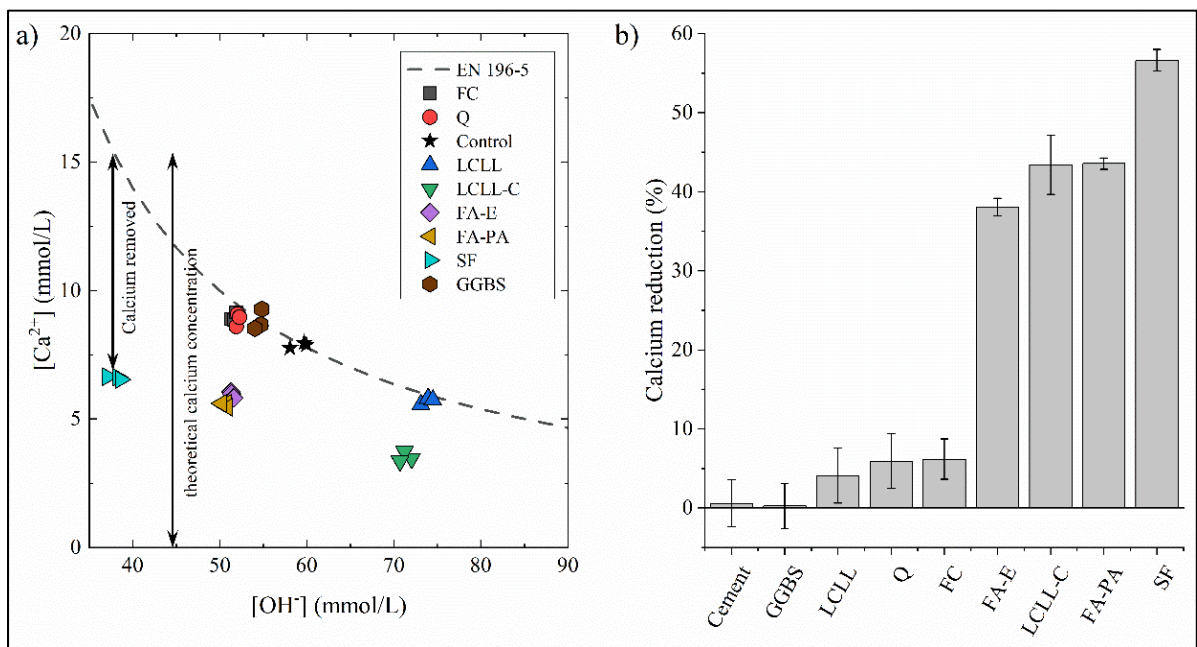


Figure 5.4 a) Frattini results for the different SCM studied. The dashed line refers to the max CaO content according to the EN-196-5 European standard and b) calcium reduction form Frattini test for each SCM tested.

For each SCM sample, the difference in calcium concentration was calculated for each sample between the theoretical maximum calcium removed from the EN-196 and the observed calcium concentration in the sample. The difference was then quantified as a percentage of the theoretical maximum (Figure 5.4b). These results confirm that quartz powder (Q), limestone filler (FC) and slag (GGBS) are not pozzolanic. Since the GGBS is a hydraulic binder, the low

value of calcium removal for GGBS samples was expected, since this reaction did not consume calcium, as a pozzolanic reaction does (Suraneni *et al.*, 2019).

A strong pozzolanic activity of silica fume (SF) with a 56% calcium removal and fly ashes (FA) with a calcium removal between 38 and 44%. These results are in agreement with others (Li *et al.*, 2018 ; Suraneni et Weiss, 2017 ; Suraneni *et al.*, 2019). As observed in a previous work (Donatello, Tyrer et Cheeseman, 2010), some negative values were observed in particular for GGBS and control, which indicates filtration and/or experimental errors in the titration procedure during the sample preparation or titration. As they recommended, negative results for calcium reductions were normalized to 0 % equivalent calcium removal. For the LCLL and the calcined LCLL (LCLL-C) the results are similar to the mortar test observation. With a low calcium reduction of 4%, unlike quartz and limestone filler, the LCLL fails to show a pozzolanic reactivity. However, the calcined LCLL shows a calcium reduction around 44%, similar to a fly ash. Moreover, the LCLL and calcined LCLL show a high concentration of hydroxyl ions, seen in Fig.4. This can be explained by the high concentration of soluble sodium ions from the LCLL in solution.

5.6.3 R³: Heat release and calcium hydroxide consumption

Heat release is a great indicator of the presence of chemical reactivity since the precipitation of hydrated phases is an exothermic reaction.. Figure 5.5a and 5.5b shows respectively the cumulative heat released and the lime consumption after 7 days at 40°C. However, beyond this time, the signal recorded by the isothermal calorimeter is hardly perceptible from the baseline. After 7 days, the silica fume shows the greatest heat released with 620 J/g of SCM, followed by the GGBS with 440 J/g, and the fly ashes around 247 J/g. The same type of result was obtained for the calcium hydroxide consumption, with values around 212, 70 and 80 g/100 g of SCM for the silica fume, GGBS and fly ashes respectively. GGBS showed a higher heat released than fly ashes despite a lower portlandite consumption. This consumption did not follow the pozzolanic pattern where heat released is expected to be proportional to portlandite consumption. It is then a characteristic of the hydraulic behavior of slag (Suraneni *et al.*, 2019). The heat release and the calcium hydroxide consumption of limestone filler is extremely low

due to its inert behavior. However, the quartz powder showed a significantly higher value than limestone filler, particularly for the calcium hydroxide consumption. Similar results for quartz were observed and are due to the greater solubility of quartz at 40°C and with a high pH from the R³ paste composition (Suraneni *et al.*, 2019 ; Li *et al.*, 2018).

The results of LCLL were unexpectedly higher than limestone filler and quartz powder, with a heat release of 211 J/g and a portlandite consumption of 62 g/100 g. These results were similar to a fly ash which contradicts the mortar and Frattini tests results. However, an expansion of the paste was clearly visible on each R³'s replicate ampoules containing LCLL (Figure 12). This hints for a hydroreactivity causing gas generation in the paste, at 40°C and high pH. On the other hand, the calcined LCLL with a heat release of 284 J/g and the calcium hydroxide consumption of 87 g/100 g, showed reactivity slightly higher than fly ashes. In these R³ samples, no expansion was observed in the ampoules which indicates the absence of hydroreactivity and confirm the reactivity of calcined LCLL. These results are consistent with mortar and Frattini tests.

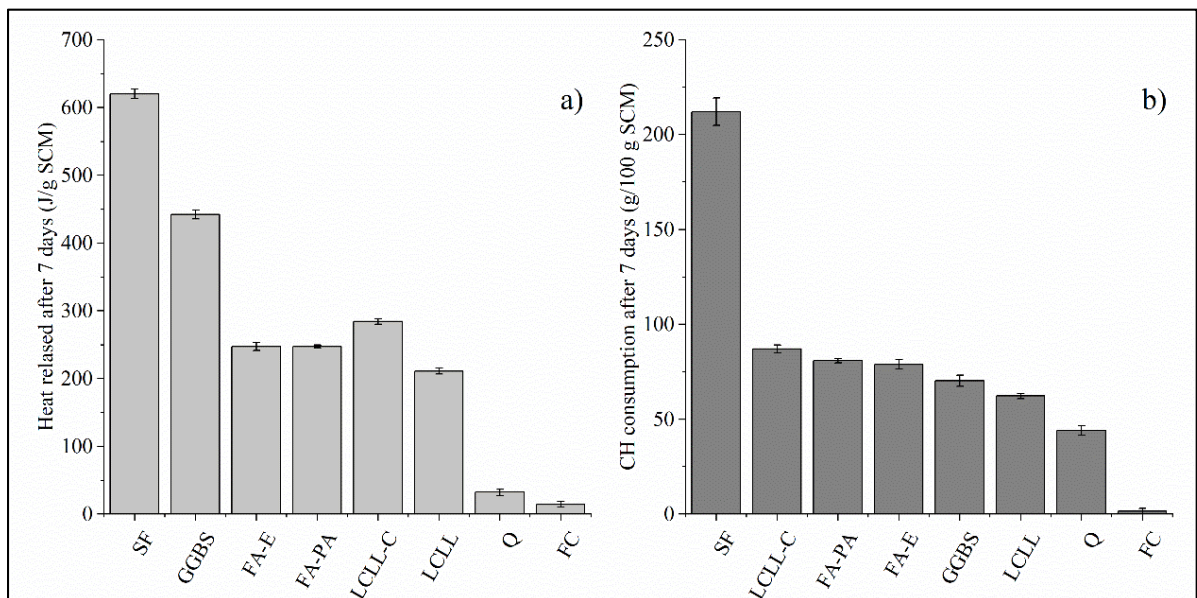


Figure 5.5 a) Heat release and b) calcium hydroxide consumption after 7 days at 40°C.

Figure 5.6 shows the heat release versus calcium hydroxide consumption. According to Suraneni *et al.* (2019), this is a way to classify the tested materials according to their reactivity types known as: inert (quartz, limestone), pozzolanic (fly ashes), highly pozzolanic (silica fume) and hydraulic (slag) materials. For the CaO-SiO₂-KOH, CaO-Al₂O₃-KOH, and CaO-KOH systems, the thermodynamic simulations with GEMS-PSI, respectively, give the following heats of reaction: 279 J/g, 390 J/g and 3,9 J/g per grams of calcium hydroxide (respectively shown by the grey, red, blue dashed lines). The red line represents the linear relationship between the heat released and portlandite consumption for a pozzolanic sample only composed of pure reactive silica. In the same fashion, the grey line represents a pozzolanic sample only composed of pure reactive alumina describing the same tendency.

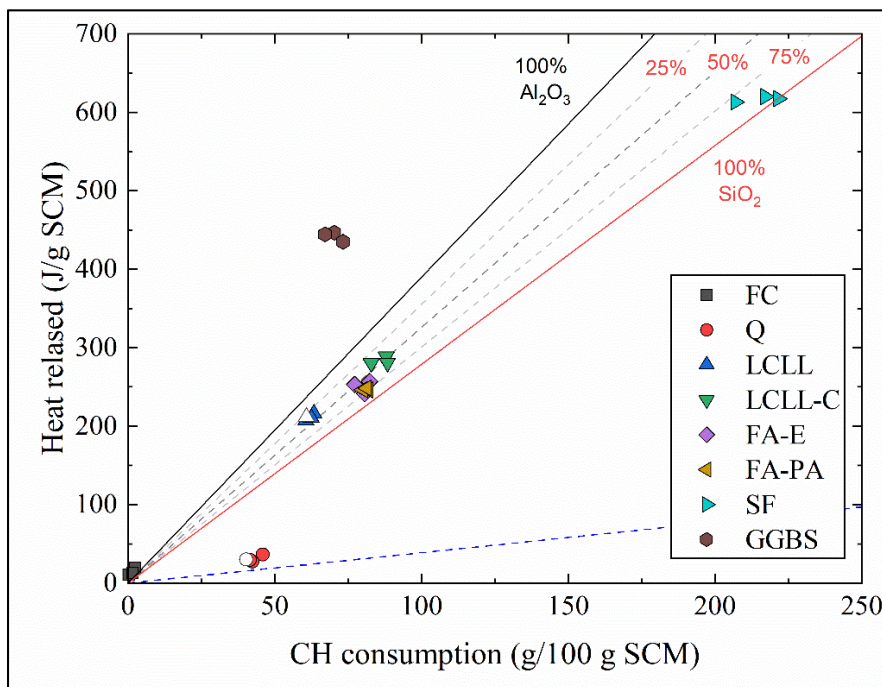


Figure 5.6 R³ test heat released in function of the portlandite consumption for the SCM studied. The grey, red, blue dashed lines refers respectively to the thermodynamically modelling of CaO-SiO₂-KOH, CaO-Al₂O₃-KOH, and CaO-KOH systems calculating with GEMS-PSI

Thermodynamic modelling results are correlated with the experimental results for the R³ paste on fly ashes and silica fume in function of the SiO₂ and Al₂O₃ composition. On Fig.6, the

different reactive silica/reactive alumina ratios are represented with the grey dash lines. For fly ashes the reactive silica and alumina are estimated from the modelling around 75% silica and 25% alumina. These results are confirmed by the silica and alumina content in the raw composition (Table 5.1). In this case, the estimated proportion of reactive silica in calcined LCLL is approximately around 50%. The same reasoning can be applied to LCLL and shows a greater proportion of reactive alumina. However, the values for GGBS samples were not correlated with the thermodynamic modelling since the hydraulic behavior of slag was not simulated in this study with the thermodynamic modelling.

5.6.4 R³: X-ray diffraction

Figure 5.7 shows the XRD diffractograms from the R³ sample extract from the calorimeter ampoules after 7 days at 40°C. For each sample, the hydration reactions were stopped, when solvent exchange is completed. For inert materials, as quartz or limestone, the major phases are still portlandite (calcium hydroxide), calcite and quartz or limestone. Nonetheless, the silica fume samples showed portlandite peaks with a lower intensity, a bump around 30° 2θ and higher intensity from 5 to 7.5° 2θ. This indicates C-S-H formation by consumption of portlandite.

For slag, the presence of reactive alumina with sulfate and carbonate in the paste shows the formation of ettringite (AFt) and hemicarboaluminate (Hc) respectively by the peaks at 9° 2θ and 11° 2θ. Fly ashes show the formation of ettringite (AFt) and monocarboaluminate (Mc) respectively by the peaks at 9° 2θ and 11.7° 2θ (Skibsted et Snellings, 2019 ; Lothenbach *et al.*, 2007 ; Hewlett *et al.*, 2004). Similar results to fly ashes were observed with calcined LCLL, but with a stronger monocarboaluminate (Mc) peak intensity, indicating their higher concentration. However, LCLL shows new peaks between 10 and 11° 2θ but no ettringite was observed. These peaks are attributed to monosulfoaluminate (AFm) and hemicarboaluminate (Hc) phases which contain alumina. In the R³ paste, LCLL is the only alumina source which led to the hypothesis that LCLL released alumina ions in solution in the test conditions (40°C).

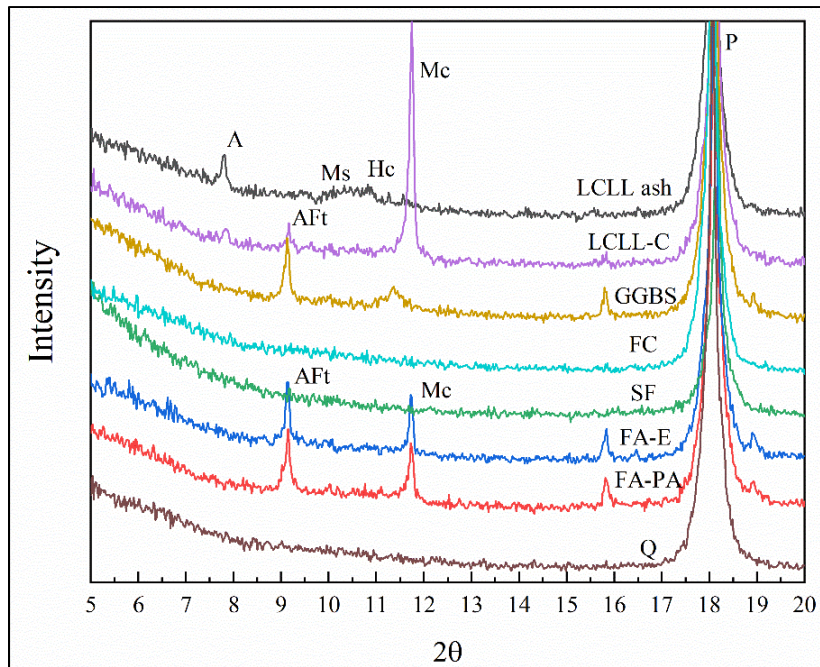


Figure 5.7 XRD spectras on R³ mixes after solvent exchange hydration stoppage. (P:Portlandite, C:Calcite, Q:Quartz, AFt:Ettringite, Mc:Monocarboaluminate, Hc:Hemicarboaluminate)

For each R³ mixes the crystalline compositions were measured by Rietveld analysis. Results are presented Figure 5.8. For inert materials, like the limestone filler, no consumption of portlandite was observed. On the other hand, samples containing quartz showed a low consumption of portlandite, and the formation of amorphous phases. This may also indicate the low reactivity of quartz to form C-S-H in R³ experimental condition. Materials as fly ashes or slag containing reactive silica and alumina, show higher consumption of portlandite. Fly ashes showed an ettringite content around 3,2 to 3,4 g and monocarboaluminate from 2,3 to 3,1 g per 100 g of anhydrous. Slag showed an ettringite content of 3,4 g and hemicarboaluminate of 3,6 g per 100 g of anhydrous. The amorphous content measured in the slag and fly ashes samples, also show an increase between 17 g to 28 g per 100 g of anhydrous. However, these values contain the new amorphous phases formed, as C-S-H, but composed in the majority of unreacted SCM. For samples with silica fume, a higher consumption of portlandite and an important formation of amorphous phases are observed. This indicates a high reactivity with portlandite to form C-S-H which here, compose the major part of the amorphous phases (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016).

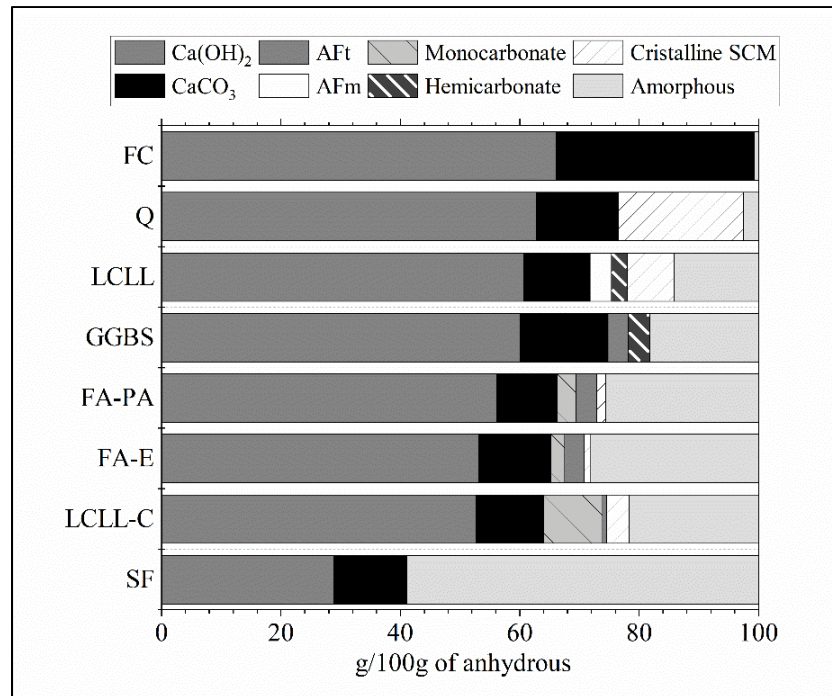


Figure 5.8 R³ mixes composition from quantitative PXRD results after solvent exchange hydration stoppage.

The calcined LCLL samples show a similar trend to fly ashes with a lower ettringite content and a higher monocarboaluminate content. The decrease of ettringite is explained by the high pH of the solution due to soluble alkalis from calcined LCLL. These conditions favored the solubility of carbonates and the precipitation of carbonate phases (Dow et Glasser, 2003). Moreover, even though calcination at high temperature treatment was applied, some stable phases remain hardly reactive, such as corundum or quartz which limits the amount of amorphous generated. Indeed, a lower level of amorphous was observed due to a lower level of reactive silica and alumina in calcined LCLL at 1050°C, as Wang *et al.* (2017). For LCLL, the consumption of portlandite and the formation of new phases, such as monosulfoaluminate and hemicarboaluminate, seen on the R³ test results, are indicators of the possible reactivity of LCLL. However, by considering the crystalline part detected and the amorphous content of LCLL, new amorphous phases, like C-S-H, were not significantly present. This indicates the inert behavior of silicate phases of LCLL as albite or nepheline. The presence of phases

containing alumina tends to confirm the hydroreactivity of LCLL in the R³ test conditions which released ions containing alumina (Kimmerle *et al.*, 1993 ; Øye, 2017).

An iterative thermodynamic simulation was realized from the quantitative XRD data, to evaluate the reaction percentage of LCLL, and validate the observed results from R³ tests. According to the simulations in the R³ conditions, 13% of LCLL reacted during the R³ test. This result is represented by the white triangle on Figure 5.6. This tends to confirm the unexpected reactivity of LCLL during the R³ test due to the hydroreactivity. Moreover, to validate the process, the same modelling was repeated for the quartz R³ sample. The result showed a reaction of quartz about 6%, which is represented by the white dot the Figure 5.6.

5.6.5 Mercury intrusion porosimetry

The Figure 5.9 presents the results of mercury intrusion into cement pastes. In order to limit the number of trials, the second Fly ash (FA-PA) has not been tested. Different porosity and critical pore radius values are observed for the different SCMs. The critical pores radius is defined by the inflection point of the main intrusion seen in the cumulative intrusion curb from raw MIP data. This critical pore radius also appears as the main peak on the differential pore size distribution (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016).

For the Portland cement and the GGBS, the porosities are respectively of 23,9% and 23,5%. However, the critical pore radius is smaller for OPC than GGBS as seen in Chen, Wu et Zhou (2013); and Lin, Wang et Zhang (2018). The silica fume shows a lower porosity than cement, around 21% with a pore entry radius of less than 7 nm. These results are very similar to the literature (Poon, Lam et Wong, 1999 ; Duan *et al.*, 2013 ; Feldman et Cheng-Yi, 1985). The fly ash tested shows greater porosity than the previous around 25% with a critical pore entry radius of 25 nm again, in a similar trend to the literature (Poon, Lam et Wong, 1999 ; Yu *et al.*, 2017). Moreover, the limestone filler and the quartz powder show porosities of 26% and 27% respectively with a similar critical pore entry radius around 20 nm. These results are similar to the literature (Panesar et Francis, 2014 ; Elgalhud, Dhir et Ghataora, 2016 ; Lin, Wang et Zhang, 2018). LCLL stands out by having the highest porosity of 28% with a critical pore entry

radius similar to limestone and quartz filler. In contrast, calcined LCLL has a slightly lower porosity than LCLL with 26% and a similar critical pore radius of 15 nm to GGBS. This shows that the pore diameter of the calcined LCLL mixture is smaller than for the LCLL mixture. However, in the two mixtures containing LCLL or calcined LCLL, the observed porosity is greater than that of Portland cement.

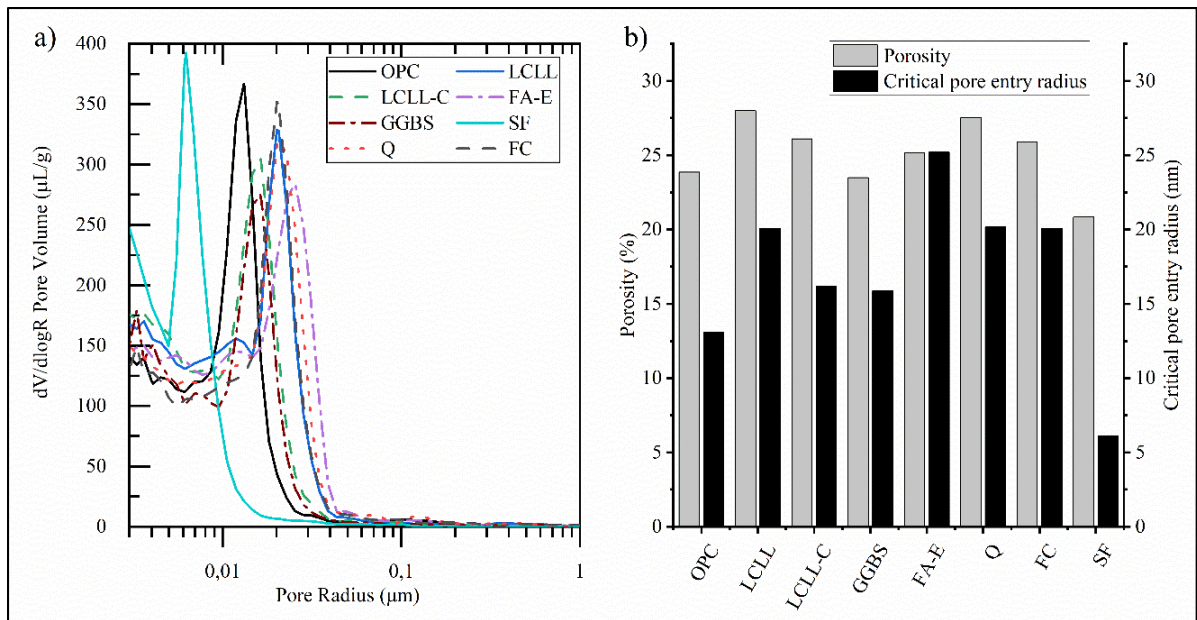


Figure 5.9 a) MIP differential pore size distribution and b) porosity and critical pore radius for the different SCMs tested.

5.6.6 Rheology

The rheological properties were measured for each mixes of cement paste. Figure 5.10 presents the measures in plastic viscosity and the yield stress obtained by a geometric spindle mounted on a rheometer. The measures of LCLL and LCLL-C are compared to Portland cement and other SCMs mixes. OPC shows a plastic viscosity and stress yield of 0,25 Pa.s and 27 Pa respectively. Silica fume shows a plastic viscosity and yield stress greater than all other mixes with 0,38 Pa.s and 72 Pa , as expected due to the size of its particles (Vikan et Justnes, 2007 ; Ferraris, Obla et Hill, 2001). Except for SF and LCLL mixes, all SCMS mixes tested showed

lower or equivalent rheological properties to OPC. Limestone filler shows a plastic viscosity and yield stress of 0,11 Pa.s and 27 Pa respectively, consistent with the literature (Vikan et Justnes, 2007 ; Svermova, Sonebi et Bartos, 2003). Quartz filler has a plastic viscosity of 0,25 Pa.s, similar to cement, but a yield stress inferior to OPC with 21 Pa. Since the yield stress is related to a Power law to flow (Charrier et Ouellet-Plamondon, 2020 ; Roussel, 2012) it is expected that its decrease is linked to a greater flow, which was also observed after the addition of quartz powder in mixes (Tavares *et al.*, 2020 ; Lin, Wang et Zhang, 2018). Adding fly ash or GGBS show a decrease in plastic viscosity, with respectively 0.29 Pa.s, 0.20 Pa.s and 0,20 Pa.s for FA-E, FA-PA and GGBS as previously seen in the literature (Jiang *et al.*, 2020 ; Thiagarajan, Mapa et Kushwaha, 2018).

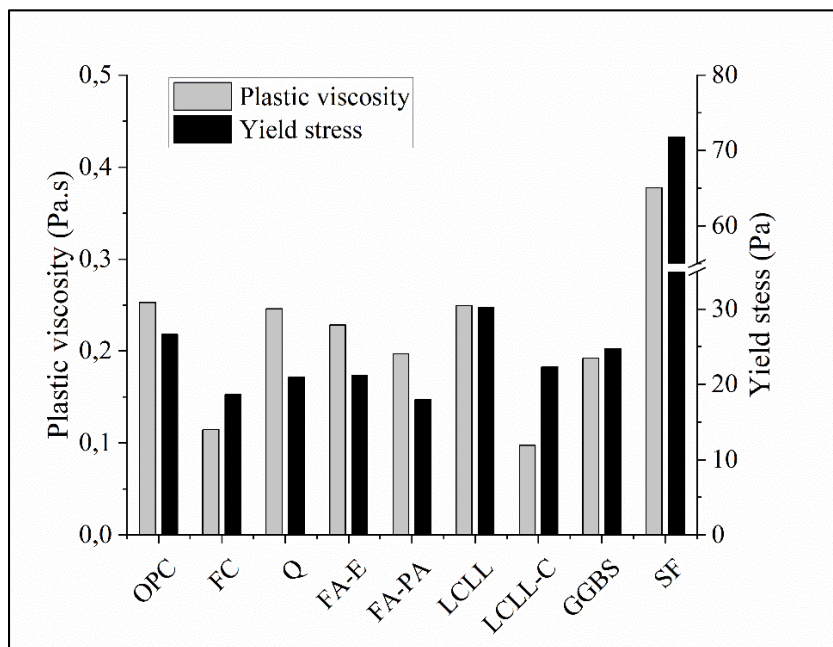


Figure 5.10 Plastic viscosity and yield stress on cements paste

Here, the LCLL has a plastic viscosity similar to cement and quartz powder with 0,25 Pa.s. However, its yield stress is higher than other cement and SCMs mixes, with 30 Pa this suggests that adding LCLL would increase the flow due to its higher content in graphite which increases its water demand. This has also been observed in fly ashes: since FA-E has a greater LOI than FA-PA it also has a greater yield stress due to its high carbonaceous content. This is also

confirmed by LCLL-C which has a yield stress of 22 Pa. After calcination it has a lower LOI which entails a lower yield stress. Moreover, its plastic viscosity is also the lowest observed, with 0,1 Pa.s.

5.6.7 SEM-BSE

Samples of cement pastes containing 20% LCLL and 20% LCLL-C were observed at 28 days and 1 year. The Figure 5.11 presents BSE scanning electron images of LCLL and LCLL-C grains.

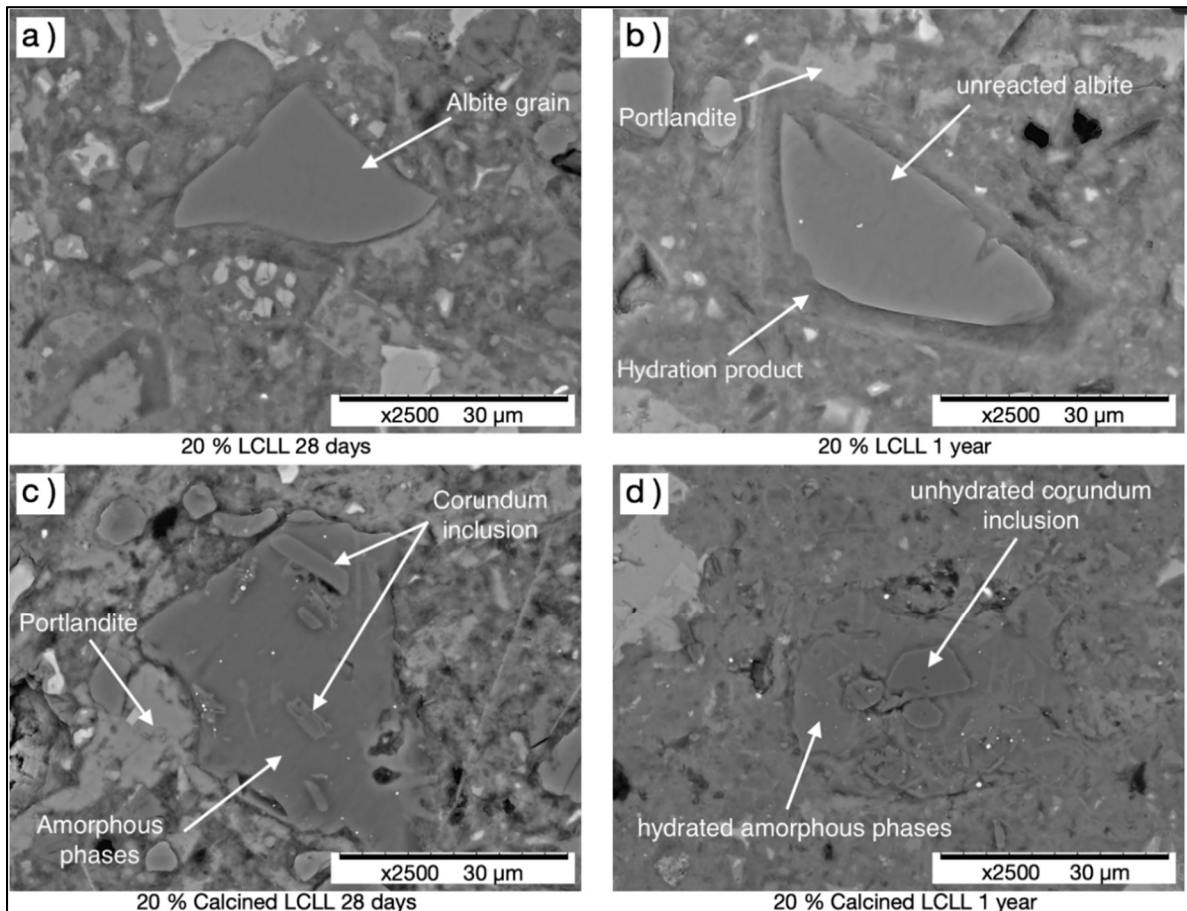


Figure 5.11 SEM BSE observation of LCLL and LCLL grains after 28 days and 1 year of hydration

After 28 days, the grains of LCLL-C and LCLL show no signs of hydration. It is important to note the difference in shape between the grains of LCLL and calcined LCLL. The grains of LCLL are heterogeneous composed of the different phases of the LCLL while the grains of LCLL calcined are grains comprising several phases fused together. After 1 year, the grains of LCLL partially hydrated are observed in the periphery while the grains of LCLL calcined are fully hydrated with the exception of the corundum grains which compose it. Moreover, no portlandite was observed around the hydrated calcined LCLL grain, suggesting a pozzolanic reaction. This confirms the low reactivity of LCLL even after 1 year and the increase in reactivity of LCLL after calcination at 1050°C.

5.7 Discussion

5.7.1 LCLL reactivity

According to the previous mortar and Frattini tests, the reactivity of LCLL can be considered equivalent to an inert material in cement, similar to quartz. This result was expected since important quantities of low reactivity phases composed LCLL, such as corundum, quartz, albite and nepheline. The SEM observation of LCLL also confirms the low reactivity of LCLL grains in cement after 1 year. Moreover, the SEM observation shows LCLL monophasic grains with angular edges. The lower compressive strength of the early age of hydration observed on mortars can be explained by the presence of carbonaceous materials in LCLL. Similar effects were observed by Dutta, Bordoloi et Borthakur (1995). However, as observed on MIP results, the porosity and the critical pore radius are more important in LCLL containing cement paste which explain the lower compressive strength (Chen, Wu et Zhou, 2013). Moreover, hydroreactivity occurred during R^3 tests due to its higher temperature increase necessary for improving kinetics of pozzolanic reactions. This turn LCLL into a reactive material. From the crystalline part detected by XRD and the raw composition of LCLL, it is possible to calculate the remaining LCLL content in the R^3 paste after 7 days. This result gives a LCLL content of about 19% and a new amorphous material of about 2,5%. This result is similar to that obtained with quartz powder and indicates the inert behavior of silicate phases of LCLL such as albite or nepheline. The presence of phases containing alumina tends to confirm the hydroreactivity

of LCLL in the R^3 test conditions by releasing ions containing alumina (Kimmerle *et al.*, 1993 ; Øye, 2017). This hypothesis seems to be consistent with the Figure 5.7 of R^3 results for LCLL, where the phases induced by the hydroreactivity seem to show a higher proportion of reactive alumina. These reactions are followed by the generation of gases in the paste, which leads to paste expansion as shown Figure 5.12.

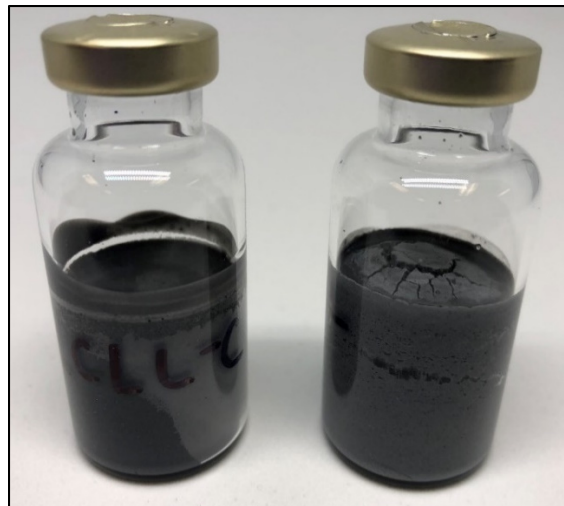


Figure 5.12 Ampoules of R^3 samples with LCLL (right) and calcined LCLL (left) after 7 days testing

However, in this study, no expansion was observed on mortar specimens. Temperature and chemistry, particularly pH, are key parameters to induce hydroreactivity and expansion. A low hydroreactivity can explain the higher porosity in cement, however other parameters such as the higher carbonaceous materials content or the particle shape can also affect the porosity. Among the previous possibilities, carbonaceous materials presence would explain better the higher porosity in LCLL containing mixes. Such results were also observed with FA-E MIP results. The carbonaceous materials content also entail change on the rheological behavior of mix containing LCLL. The presence of a high content of graphite might have increased the yield stress and the viscosity of cement paste, but the high concentration of LCLL in free alkalis, in particular sodium, can also explain this observation (Grzeszczyk et Kucharska, 1990). Moreover, the shape of LCLL grains seems to explain the difference of rheological

behavior between LCLL and fly ash. With an angular shape LCLL grains tends to increase the yields stress and the plastic viscosity. Contrary, rounded fly ash particles tend to decrease the same properties (Aïtcin et Flatt, 2015). Consequently, we can expect that mixes containing LCLL will have a greater water demand and a smaller slump or flow.

In these conditions, the use of LCLL as SCM can be motivated by an alternative stabilization in concrete as a filler. In this context, optimized packing method can make it useful. However, further tests must be done to confirm the absence of hydroreactivity or durability concerns with the cement, water and aggregates used.

5.7.2 Calcined LCLL reactivity

Calcination appears as an interesting solution to improve the reactivity of LCLL in cement. In R^3 , Frattini, and mortar test, calcined LCLL shows reactivity similar to that of a fly ash. However, the results in compressive strength shows a lower efficiency than fly ash. This efficiency difference was explained by the higher crystalline phase content and the lower quantity of reactive silica in calcined LCLL. But this lack of silica could be compensated by a higher concentration of reactive alumina which allows the precipitation of additional aluminate phases to densify the cementitious matrix. This is confirmed by MIP results showing a lower porosity and a lower critical pore diameter indicating a smaller porosity size than non-calcined LCLL. SEM observations also confirm the higher reactivity of calcined LCLL with almost complete reacted grains. In contrast to non-calcined LCLL, the LCLL-C grain contains different melted phases which enhances the reactivity of the grains with more chemical species available. In terms of chemical composition, the calcined LCLL is closer to calcined clay. As previously studied on calcined clay, the addition of sulfate or carbonates allow the formation of new phases as ettringite, monocarboaluminate and hemicarboaluminate (Avet *et al.*, 2016).

This effect was clearly visible on the R^3 test for calcined LCLL with ettringite and monocarboaluminate. In comparison to fly ashes, calcined LCLL showed a higher formation of monocarboaluminate. This preferential precipitation occurs in R^3 mixes due to both the high CO_3/SO_4 ratio in the paste and the higher pH of the solution caused by the alkalis released by

LCLL (Dow et Glasser, 2003 ; Palomo, 2012 ; Feng, Miao et Bullard, 2016). Moreover, the calcination cancelled the delay on compressive strength development in the early days of hydration observed with raw LCLL. This observation tends to confirm the effect of carbonaceous residues in LCLL on the setting time as already observed with fly ash blended cement (Wesche, 1991). The decreased of carbonaceous residues in LCLL-C also demonstrate lower yield stress and plastic viscosity, which indicate a lower water demand. However, the very low plastic viscosity of LCLL-C can entail some concern about segregation in concrete, in particular with big aggregate (Roussel, 2012). The high alkali content of LCLL is a significant advantage, since it decreases the liquid formation temperature and the energy needed for calcination (Wang *et al.*, 2017). This allows the formation at high temperature of glass materials rich in sodium similar to soda-lime glass already used in cement (Shi et Zheng, 2007).

The calcination improves significantly the reactivity of LCLL and allows a possible use in concrete as a reactive SCM to replace part of cement. However, high temperature calcination requires specific industrial processes with higher energetic, environmental and financial impacts. With a lower calcination temperature than cement, the replacement of a part of cement by calcined LCLL could reduce the same previously stated impacts. Moreover, incorporating calcined LCLL and its important reactive alumina amount to models based on calcined clay limestone cement as LC³ by additions of non-calcined carbonates or sulfate. These cements could further reduce the environment and energetic impacts without affecting the blended cement performance (Scrivener *et al.*, 2018). Further investigations must be done to evaluate the real environment and energetic impacts of calcined LCLL in cement.

5.8 Conclusion

Based on the presented results, the following concluding remarks can be drawn:

- The valorization of treated SPL in cementitious materials, offers new opportunities for aluminum and cement industries to decrease the environmental impact of their materials by reusing a local waste and avoiding landfill.

- LCLL is not reactive in cement. Hydroreactivity and expansion due to gas generation can happen depending on the chemistry or the temperature of hydration of the binder. This hydroreactivity releases aluminates in solution which precipitates aluminates phases conferring to LCLL a low reactivity.
- Use of LCLL as filler in cement is possible. However, to avoid expansion or durability concerns, preliminary tests must be realized to evaluate the compatibility of LCLL with cement, aggregates and water. Moreover, the presence of graphite in non-calcined LCLL tends to entail delay in the setting time.
- The calcination of LCLL at 1050°C significantly improves the reactivity in cement. Calcined LCLL reactivity shows similarities to a calcined clay with highly reactive alumina. Hydroreactivity concerns are not observed with calcined LCLL due to the high temperature destruction, evaporation or incorporation in new phases, of hydro-reactive compounds. More investigation of the reactivity of LCLL with temperature is needed.
- The replacement of a part of cement by calcined LCLL could reduce the environmental and energetic impacts of blended cement. This lower impact of LCLL is due to its lower calcination temperature than cement and the valorization of a treated hazardous material.
- More investigation must be done in the future to understand the conditions which lead hydro-reactivity and its impact on durability. For calcined LCLL, more investigation must be done to evaluate the chemistry and aluminum incorporation in hydrated cement phases such as C-S-H.

5.9 Acknowledgments

The authors are grateful to NSERC CRD grant program (CRDPJ 515485 – 17), CRITM consortium, Rio Tinto and Ciment Québec Inc. for their financial support for this project.

CHAPITRE 6

IMPROVEMENT OF TREATED SPENT POT LINNING REACTIVITY IN CEMENTITIOUS MATERIAL BY CALCINATION

Victor Brial¹, Hang Tran², Luca Sorelli², David Conciatori², Claudiane Ouellet-Plamondon¹

¹Department of Construction Engineering, École de Technologie Supérieure, Canada

² Department of Civil and Water Engineering, Université Laval, Canada

1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article publié dans « Developments in the Built Environment », novembre 2022

6.1 Avant-propos

Les résultats de l'objectif spécifique 2 ont confirmé que le LCLL Ash avait un comportement inerte similaire à celui d'une poudre de quartz. Des essais exploratoires menés lors de l'article précédent ont montré qu'une calcination préalable du LCLL Ash permettait de le rendre réactif de manière pouzzolanique. Ces observations ont ouvert la voie à un nouvel objectif spécifique sur l'amélioration de la réactivité du LCLL Ash. Cependant, la calcination à haute température nécessite une forte consommation d'énergie, tout en entraînant une augmentation des émissions environnementales. Pour ce faire, l'impact de la température de calcination sur la réactivité a été étudié à travers le sous-objectif 3.1. Une étude a donc été menée afin d'identifier la température idéale de calcination, c'est dire la plus basse température permettant d'obtenir un maximum de réactivité.

6.2 Résumé

Le LCLL Ash est un résidu inerte non dangereux obtenu à partir du traitement de SPL issu de la production d'aluminium primaire par traité à l'aide du processus Low Caustic Leaching and

Liming. Broyé sous forme de poudre fine et calcinée, le LCLL Ash a montré un comportement pouzzolanique dans le ciment. L'effet de la température de calcination sur la réactivité du LCLL Ash calciné a été étudié à l'aide de l'indice d'activité de résistance à la compression, d'essais de Frattini et d'essais RILEM R³, suivis d'une analyse par DRX. À des températures de calcination inférieures à 800°C, les résultats obtenus pour le LCLL Ash calciné et non calciné étaient similaires, avec une réactivité plus faible et la présence d'une hydroréactivité due à la présence d'alcali soluble. À 800°C, la formation de néphéline a provoqué une absorption d'alcalis, et une réactivité légèrement inférieure à celle du ciment à 112 jours. Au-delà de 800°C, le LCLL Ash calciné a montré une meilleure amorphisation des phases et une réactivité accrue, similaire à une cendre volante. Enfin, aucun retard d'hydratation ni hydroréactivité n'a été observé avec le LCLL Ash calciné à partir de 800°C.

6.3 Abstract

Treating spent pot lining by the Low Caustic Leaching and Liming (LCLL) process creates an inert non-hazardous residue called LCLL Ash. Ground as a fine powder and calcined, LCLL Ash showed a pozzolanic behavior in cement. The effect of the calcination temperatures on LCLL Ash reactivity was studied by compressive strength activity index, Frattini tests, and RILEM R³ tests, followed by XRD analysis. When calcinating LCLL Ash at temperatures below 800°C, no differences in reactivity were seen between calcined and non-calcined LCLL Ash. At 800°C, the formation of nepheline caused an alkalis uptake, showing a slightly lower reactivity of LCLL Ash than cement at 112 days. Beyond 800°C up to 1200°C, calcined LCLL Ash manifested better amorphization of phases and increased reactivity, similar to cement at 112 days. Finally, neither delay on hydration nor hydroreactivity was observed with calcined LCLL Ash starting at 800°C.

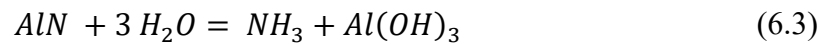
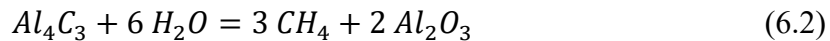
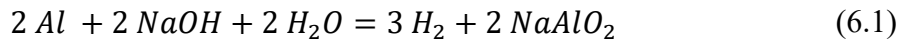
Keywords: Low Caustic Leaching Liming, Treated Spent Pot Lining, Blended cement, Hazardous Waste, Aluminum, Supplementary Cementitious Materials

6.4 Introduction

Reducing greenhouse gas emissions to limit the effects of global warming is one of the greatest challenges of the 21st century. The production of cement for the construction industry is one of the main sources of anthropogenic CO₂ emissions, which represents 5-8% of annual global CO₂ emissions (Friedlingstein *et al.*, 2020 ; Lehne et Preston, 2018). Numerous optimizations have been carried out on cement production processes to reduce the energy consumption of cement factories and to make them less polluting. These efforts have led to a decrease of about 42% in energy consumption between 1950 and 2000 (Van Oss et Padovani, 2003). However, around 750 kg to 950 kg of CO₂ is emitted to produce 1 ton of Portland clinker, with 60% due to unavoidable decarbonation reactions (Strazza *et al.*, 2011 ; Hewlett et Liska, 2019 ; WBCSD, 2016). The use of supplementary cementitious materials (SCM) to reduce the amount of cement in concrete and the overall environmental impact is currently one of the preferred solutions (Kajaste et Hurme, 2016 ; Shanks *et al.*, 2019 ; WBCSD et IEA, 2009). Most conventional SCMs are usually comprised of industrial byproducts or wastes, such as fly ash or blast furnace slags (Hewlett et Liska, 2019 ; Tokyay, 2016). Besides decreasing the carbon footprint of concrete, SCMs can also improve its properties, allow a better use of non-conventional wastes and reduce landfill content (Agrawal, Sahu et Pandey, 2004). However, the increasing use of renewable energy has led to a decrease in the availability of certain SCMs such as coal fly ash. Therefore, to produce environmentally friendly concrete, new sources of SCMs compatible with cement must be found.

Spent pot lining (SPL) is a hazardous industrial waste issued from the primary aluminum industry, and generated by the aluminum electrolytic tanks lining consisting of carbon and refractory bricks. Each ton of primary aluminum generates about 22 kg of SPL (Birry, Leclerc et Poirier, 2016), which represents a volume of 70 000 tons of SPL in Canada annually. These quantities remain important from a local perspective for regions associated to the treatment of SPL due to its hazardous nature. SPL is considered hazardous as contact with water may lead to the generation of explosive gases according to Eqs. (6.1) to (6.3) (Øye, 2017 ; Jawi *et al.*, 2020 ; Broek et Øye, 2018) and the leaching of cyanide and fluoride (Kimmerle *et al.*, 1993 ;

Broek et Øye, 2018 ; Øye, 2017). The reaction of SPL and water is called hydreactivity. Prior to treatment, SPL is separated into two parts: the cathode providing a carbon-rich material and the electrolytic tanks containing refractory materials. This separation step optimizes the valorization process by creating rich carbonaceous materials that can be used as fuel and mineral materials that would generally be landfilled after treatment.



Different ways of recovering SPL in the cement industry have been studied in order to avoid burying. Using the SPL as a raw material without pretreatment despite its hazardous character is common in cement plants in Europe, Asia, Middle East, and Brazil (Broek et Øye, 2018 ; Jawi *et al.*, 2020 ; Nunez, 2020 ; Personnet, 1999). One advantage to the addition of SPL in the raw meal that has been observed is a drop of 20-100°C from the initial clinkerization temperature following an increase in the fluoride content in the raw meal. Additionally, a linear relationship has been found between a temperature drop and an increase in the SPL replacement percentage. (Gomes *et al.*, 2005 ; Jawi *et al.*, 2020). This lower clinkerization temperature can decrease fossil fuel consumption and the CO₂ emissions respectively by 4% and 1%. The SPL addition percentage in the raw meal is, however, limited to between 0,2% and 0,75% to avoid durability issues caused by alkali-silica reactions attributed to the high sodium content of the SPL (Broek et Øye, 2018 ; Gomes *et al.*, 2005 ; Jawi *et al.*, 2020 ; Nunez, 2020). Moreover, due to SPL's high percentage of fluoride, this practice is currently not allowed in the North American cement industry.

Developed in the early 2000, in Quebec, a pyrometallurgical treatment of SPL generate a by-product called glass frit (Fares, 2008). This compound's reactivity was similar to that of a latent hydraulic binder, and it behaved similarly to slag (Fares, 2008 ; Laldji et Tagnit-Hamou, 2016). The mechanical properties of binary GF mixtures were similar to those of unblended mixes. Moreover, glass frit exhibited better durability performance against freezing thaw, chloride permeability, and against alkali-silica reaction (Laldji et Tagnit-Hamou, 2016 ; Nova Pb inc., 2004). The Low Caustic Leaching & Liming (LCL&L) process, developed by Rio Tinto in the

early 1990s, treat SPL to generate an inert material through a hydrometallurgical process. The refractory rich second cut of SPL changes into a grey LCLL Ash powder (an inert material) after treatment by the LCL&L process (Birry et Leclerc, 2016). Currently, the SPL treatment plant in Jonquière (Quebec) is the only plant in the world using the LCL&L process. The resulting grey powder (LCLL Ash) from the LCL&L process is constituted by a majority of silica and aluminum oxides, with minor fractions of sodium, and iron oxides. The present article is the continuation of a more global project studying use of treated SPL by LCL&L process as cementitious materials. In the first part of the project, the use of LCLL Ash in cement was studied by Brial *et al.* (2021), who found that it behaved much like an alkaline filler thanks to its significant concentration of low-soluble phases such as nepheline or albite. Moreover, in some conditions, depending on the temperature, chemistry, and pH, LCLL Ash provokes hydro-reactivity, which generates gas. However, after an additional calcination at 1050°C, LCLL Ash's reactivity in cement is significantly improved, and it turns into a pozzolanic material, which is similar to what is seen with fly ashes, but without hydro-reactivity. In addition, due to the high availability of reactive alumina in calcined LCLL Ash, new hydrated phases, such as carboaluminate phases, may precipitate.

Mineral materials are often calcined to enhance their reactivity, as is commonly the case on clay or shale, where that is done to create reactive SCMs (Ambroise, Murat et Péra, 1985 ; Mather, 1958 ; Murat, 1983). This process may seem counter-intuitive when developing CO₂ emission reduction initiatives, but it does effectively reduce the carbon impact of cement. As an example, a lower carbon footprint is achieved by blending conventional cements with calcined shale or calcined clay (Scrivener *et al.*, 2018). The emission reductions are associated with the use of blending materials having a lower calcination temperature than clinker, as well as with an absence of calcite decarbonation (Miller *et al.*, 2018 ; Scrivener *et al.*, 2018).

This article aims to explore a potential approach to a circular economy between two industries known for their high environmental impacts. This process would favor the use of local wastes from the aluminum industry into the cement industry and create more sustainable binder for concrete production. This article is part of the project on the valorization of treated SPL by

LCL&L process. The goal of this article is to analyze and understand the effect of calcination temperatures on the reactivity of LCLL Ash in cement. Hence, the aim is to answer the following questions:

- How does calcination improve LCLL Ash reactivity?
- What is the optimum calcination temperature of LCLL Ash?

To answer these questions, an evaluation of the effect of calcination temperature ranging from 600°C to 1200°C on LCLL Ash was performed. For each calcination temperature of LCLL Ash tested, the mineralogical composition was analyzed by quantitative XRD Rietveld analysis to determine the phase change throughout the calcination process. Then, the reactivity of the calcined LCLL Ash at different temperatures was studied using the same methodology as Brial *et al.* (2021) with, mortar compressive strength Frattini, R³ tests and quantitative Rietveld X-ray diffraction.

6.5 Materials and methods

6.5.1 Materials

For the present work, Rio Tinto provided LCLL Ash from their treatment plant in Jonquière, QC, Canada. An Portland cement (PC, type GU provided by Ciment Québec, St Basile, QC, Canada) was used to prepare samples for Frattini tests and mortar mixes. A quartz powder, named Q, made by grinding graded Ottawa sand was used as a reference sample. The sample was used as a reactivity comparator against the calcined LCLL Ash.

Table 6.1 Chemical composition of cement and SCMs

Percentage in weight (wt%)												
Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	LOI
PC	19,17	4,69	3,61	61,52	2,4	3,98	1,06	0,25	0,25	0,14	0,01	2,62
LCLL Ash	37,18	36,29	7,36	3,04	0,38	0,06	0,77	8,23	0,75	0,12	0,03	5,72
Q	91,4	4,94	1,72	0,55	0,04	0	0,1	1,09	0,1	0,01	0,01	0

The oxide composition of cement used for the blended mixes, for the LCLL Ash and for the quartz powder was measured by X-ray fluorescence (XRF) in fused glass beads after a loss of ignition at 1000°C for 30 minutes. The oxide compositions of Portland cement, LCLL Ash and quartz powder are shown in Table 6.1. About 37% and 36% of silica and alumina content were respectively found in the LCLL Ash sample, indicating a composition similar to that of a calcined clay. More specifically, about 8% of sodium oxide was found in LCLL Ash, showing a higher alkali content than conventional clay but lower than glass powder (Mejdi *et al.*, 2019). X-ray powder diffraction (XRD) with Rietveld analysis was used to analyze the mineralogical composition of the materials. The amorphous content was determined with a zincite (ZnO) external standard. The quantitative composition from XRD analysis of the cement, the LCLL Ash and the quartz powder are presented in Table 6.2.

Table 6.2 Major mineralogical compositions in weight of PC, LCLL Ash and quartz powder

Phase	PC	LCLL Ash	Q
C₃S	63,3	-	-
C₂S	8,5	-	-
C₃A	3,6	-	-
C₄AF	11,3	-	-
Quartz	0,1	10,3	98,4
Corundum	-	13,7	-
Albite	-	8,5	-
Nepheline	-	20,9	-
Anorthite	-	12,2	1,2
Graphite	-	7,2	-
Mullite	-	3,4	-
Hematite	-	2,3	-
Magnetite	-	4,3	-
Fluorite		1,7	
β-Alumina		7,2	
Calcite	2,4	-	-
Amorphous	-	5,9	-

LCLL Ash is mainly consisting of crystalline phases such as albite, nepheline, corundum, quartz and anorthite with a content in amorphous phases about 6%. As previously studied by Brial *et al.* (2021), the high content of crystalline phases gives LCLL Ash an inert behavior in cement which explains the additional treatment by calcination to increase LCLL Ash reactivity. Moreover, XRD results showed that sodium is mainly incorporated as plagioclase with low solubility in aqueous phases such as albite.

6.5.2 Methods

6.5.2.1 Calcined LCLL Ash preparation

Raw LCLL Ash was initially ground with a Fritsch Pulverisette 9 vibrating cup mill in 100 g batches for 2 min 30 s at a speed of 1000 rpm. The ground samples were calcined for 2 h in a Nabertherm N11/H high temperature furnace from 600°C to 1200°C with a step of 50°C. Three 200 g samples of ground LCLL Ash were calcined in individual 300 mL alumina crucibles at each calcination temperature. The samples were removed from the furnace at high temperature and cooled by air quenching on a metallic plate until reaching room temperature. The calcined LCLL Ash obtained from the 3 crucibles were mixed together and ground with the same vibrating cup grinder at different grinding times until a d_{50} of around $10 \pm 1,5 \mu\text{m}$ was obtained. The particle size distribution (PSD) of each calcined LCLL Ash mix was measured by laser diffraction granulometry using a Malvern Mastersizer 3000 and using isopropanol as dispersant. To obtain the grinding time, a first estimate was made arbitrarily at 60 s using LCLL ash calcined at 1200°C. The particle size was checked by laser diffraction particle size analysis and the grinding adjusted by adding or subtracting 30 s. Then a new sample was ground with the new grind time and the new control. For samples with a grinding time less than 30 s, the grinding time was adjusted with an interval of 5 s. The particle size distributions and the grinding time are respectively presented in Figure 6.1a and 6.1b.

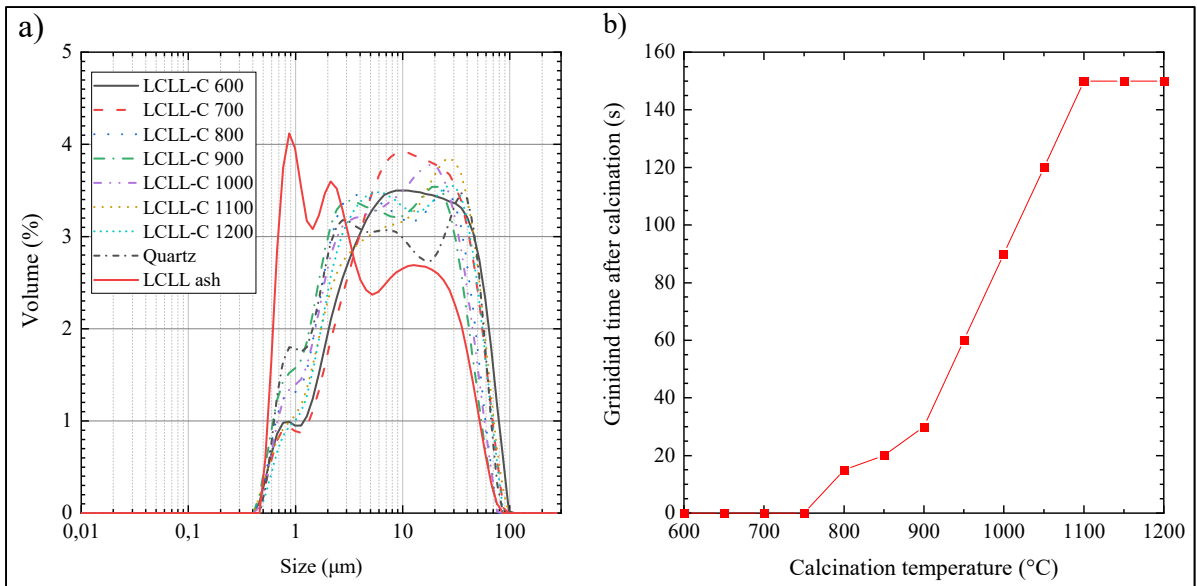


Figure 6.1 a) Particle size analysis by laser granulometry; b) Secondary grinding time as a function of the calcination temperature

6.5.2.2 Mortar

The same methods as Brial *et al.* (2021) were used to evaluate mortar compressive strength. The mortar mixes were prepared and tested respectively according to ASTM C305 (ASTM International, 2015a) and ASTM C109 (ASTM International, 2016) standards with a water binder ratio of 0,485 and replacement of cement by 20% of tested materials. After 24 h, the samples were demolded and placed in a moisture room at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ with relative humidity level of not less than 95%. At 1, 7, 28 and 112 days, the samples were tested to evaluate the mixes' strength activity index. For more information about the protocol used, refer to. Brial *et al.* (2021).

6.5.2.3 Frattini

Frattini tests allow to quantify the pozzolanic reactivity by measuring calcium reductions. The samples were prepared and analyzed with the same methods as Brial *et al.* (2021). For each material, 3 samples were prepared by mixing 100 mL of distilled water with 4 g of tested

materials and 16 g of Portland cement. The samples were left in a sealed plastic bottle in an oven at 40°C. After 8 days, the calcium and hydroxyl ions concentration were respectively analyzed by ICP-OES and titration after a preliminary filtration with a 0,2 µm syringe filter. The quantification of pozzolanic reactivity is based on the ratio between the distance of each sample data point to the lime solubility curve given by the European standard EN 196-5 (British Standard Euronorm, 2005). This lime solubility curve is dependent of the hydroxyl (OH⁻) concentration and is given by the European standard for hydroxyl concentration between 35 and 90 mmol/L according to Eq. 6.4:

$$[Ca^{2+}] = \frac{350}{[OH^{-}] - 15} \quad (6.4)$$

6.5.2.4 R³: Heat release and portlandite consumption

The R³ tests were initially developed to quantify in limestone cement the reactivity of calcined clay. However, due to their ability to quantify other types of reactivity as hydraulic reaction, these tests were extended to other SCMs. The specific of these tests is the R³ which recreates adequately the chemical composition of a limestone cement without cement grains. This allows the study of the reactivity of the tested materials without interference from the cement phases. The composition of the R³ paste is given by Li et al and is made of 33,33 g of portlandite (Ca(OH)₂), 11,11 g of SCM, and 5,56 g calcite (CaCO₃) in a 60 mL solution of deionized water with 0,24 g of KSO₄ and 1,20 g KOH (Li *et al.*, 2018). In the R³ system, the reactivity was determined by measuring the portlandite consumption and the heat released at 7 days by isothermal calorimetry. Heat released was then plotted against the calcium hydroxide consumption and the type of reactivity of tested materials was determined according to the method described in Suraneni *et al.* (2019). Isothermal calorimetry tests were carried out at 40°C and each test had initial and final baselines recorded for 180 minutes. TGA analyses allowed measuring the portlandite consumption. To this end, samples retrieved from the R³ calorimetry ampoules were first carefully rolled in adhesive tape to minimize glass contamination, and then broken to collect the paste. The hydration of the samples was stopped by solvent exchange as executed by Snellings *et al.* (2018) et Scrivener, Snellings et Lothenbach (2016). Each TGA test was done on 50 mg of an anhydrous sample introduced in

the crucible. Weight loss in the sample was recorded from 30 to 950°C through a heating rate of 10°C/min in a protective nitrogen atmosphere at a flow rate of 50 mL/min. The portlandite weight loss was determined by the tangent method described by Scrivener, Snellings et Lothenbach (2016), while the portlandite consumption was calculated as g/ 100 g SCM according to the method proposed by Li *et al.* (2018).

6.5.2.5 X-ray diffraction

To identify the phase phases which occurred during calcination, calcined LCLL Ash at different temperatures were analyzed by XRD. Moreover, to identify the new phases precipitated during the test R³, the same samples used in the R³ portlandite consumption test were also analyzed by quantitative XRD. For these tests, data were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer operated at 40 kV and 40 mA using Cu K-alpha radiation. The R³ paste samples were prepared by solvent exchange. The calcined LCLL Ash and hydrated R³ paste sample analyzed by Rietveld analysis according to the same methods as Brial *et al.* (2021). In both cases, the amorphous content was determined with a zincite external standard corrected with the mass absorption coefficient. For more information about the parameters used to record XRD data, refer to Brial *et al.* (2021).

6.6 Results

6.6.1 Calcined LCLL Ash composition

Figures 6.2a and 6.2b show the composition of calcined LCLL Ash as a function of the calcination temperature measured by quantitative XRD analysis. The mineralogical composition was measured after cooling and grinding. Due to technical difficulties in observing and quantifying iron-rich phases by XRD, they were counted with the amorphous content. In accordance with Wang *et al.* (2017), the main reactions at high temperature took place between the four main oxides, namely, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O and CaO, according to the following equations:

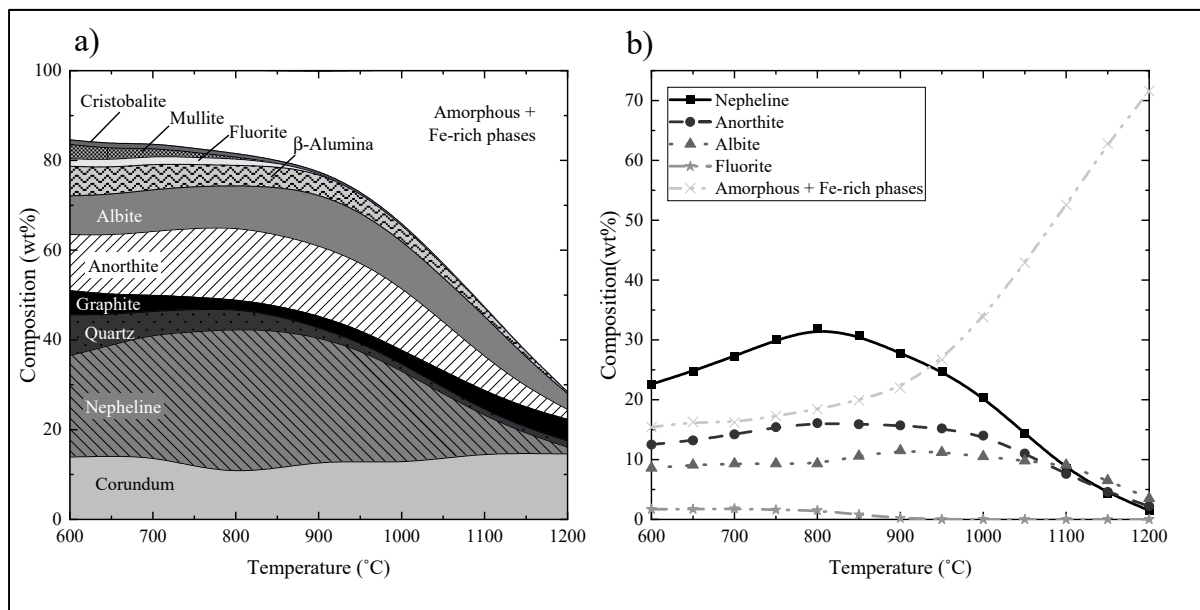
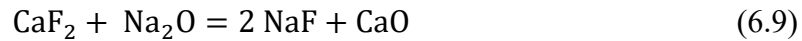
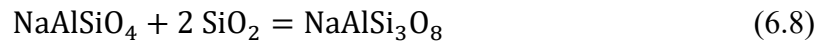
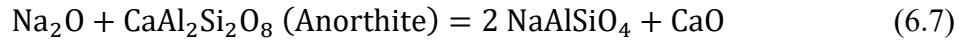


Figure 6.2 XRD quantitative analysis of calcined LCLL Ash after cooling

From 600°C to 800°C, a slight increase in the formation of amorphous phases can be seen. However, changes in the mineralogical composition are also visible. Nepheline and anorthite concentrations increase by about 10% and 3,5% respectively. Conversely, a 4,5% and 3% decrease in the concentration of quartz and corundum, respectively, as well as the complete disappearance of mullite and fluorite are observed. According to Eq. 6.6, the formation of nepheline is attributable to the reaction between beta-alumina, quartz and alumina. Similarly, the increase in anorthite is possibly attributed to the reaction of the mullite with calcium oxide (Li *et al.*, 2012 ; Wu *et al.*, 2009). This calcium oxide can only come from the transformation of fluorite into sodium fluoride (NaF) through the high presence of available sodium. From

850°C to 1200°C, a significant increase seen in the formation of amorphous phases is attributed to the fusion of a portion of the minerals in the mix.

For the mineral phase, an increase in the quantity of albite can be seen from 850°C to 900°C. This increase is due to the transformation of nepheline, according to Eqs. 6.5 and 6.8. However, the amount of albite also decreases from 950°C due to the creation of amorphous phases. The same decrease in concentration is observed for all the phases in LCLL Ash, apart for corundum, which shows an increase in concentration of about 3%. Similar results were obtained by Wang *et al.* (2017) and Chen *et al.* (2016) for a mixture containing 10% Na₂O.

6.6.2 Mortar

Compressive strength and relative strength results for mortar samples are respectively presented in Figures 6.3 and 6.4. The relative compressive strength (RCS) of each mortar mix was calculated with the following equation:

$$RCS = \frac{R_{100\text{ cement}}^{i\text{ days}} - R_{20SCM}^{i\text{ days}}}{R_{100\text{ cement}}^{i\text{ days}}} \quad (6.10)$$

where the compressive strength of the Portland cement reference and of blended cement with 20% of tested materials at i-days are respectively $R_{100\text{ cement}}^{i\text{ days}}$ and $R_{20SCM}^{i\text{ days}}$.

A decrease of 30% to 20% in compressive strength is respectively observed on the mortar samples containing 20% of quartz, at 1 and 112 days. This reduction can be explained by a dilution effect similar to an increase from 0,485 to 0,610 of the water/binder ratio (Cyr, Lawrence et Ringot, 2005 ; Li *et al.*, 2018). If a reactive material is incorporated into blended cements, there is an increase in relative strengths to levels higher than quartz due to the hydration of reactive phases which precipitate more hydrates.

According to Figure 6.3, LCLL Ash calcined at 600°C and 700°C exhibits a lower compressive strength than Portland cement and quartz mortars, with no improvement at 1 and 7 days as

compared to LCLL Ash. Therefore, at 28 and 112 days, the compressive strength of LCLL Ash calcined at 600°C and 700°C increased to reach a value significantly higher than that of quartz, but lower than that of Portland cement. For LCLL Ash calcined from 800°C to 1200°C, the compressive strength results at 1 and 7 days are similar or closer to those of the quartz reference mix. However, these mixes showed values higher than those of quartz and close to those of PC mortar at 28 and 112 days.

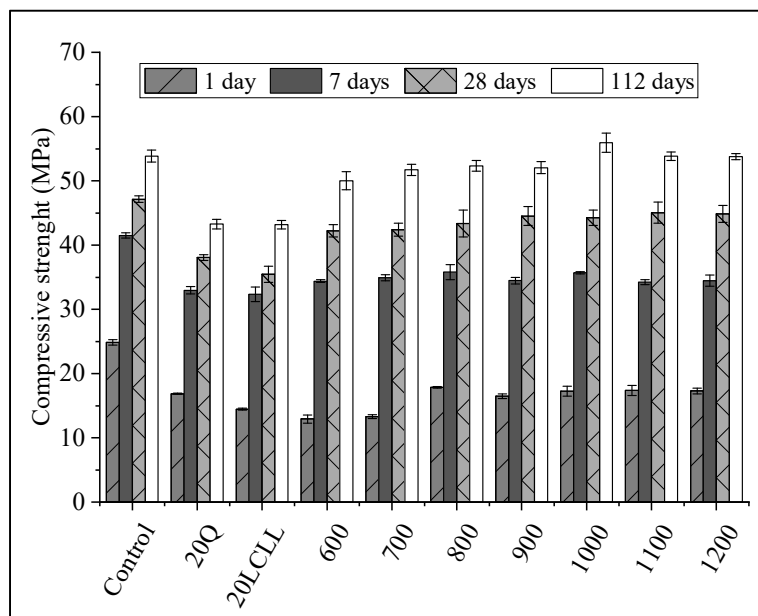


Figure 6.3 Compressive strength of mortar with 20% of calcined LCLL Ash replacement at 1, 7, 28 and 112 days (mean values and standard deviation bars)

As shown in Figure 6.4, the tested mortars containing quartz powder showed a reduction around 20% to 30% in compressive strength on all the testing days, due to the dilution effect already observed by Li *et al.* (2018), Donatello, Tyrer et Cheeseman (2010), Tironi *et al.*(2013). The relative strength at 1 day of LCLL Ash is lower than the value for quartz by 12%. An even greater delay in gain of compressive strength is observed for LCLL Ash calcined at 600°C and 700°C. More than 20% reduction in compressive strength is observed compared to quartz. Calcination at this temperature seems to have increased the delay of LCLL Ash at 1 day. The causes of this delay are not well understood, but they could stem from the presence of graphite in LCLL Ash, as has already been reported for cement (Dutta, Bordoloi et

Borthakur, 1995) and fly Ash (Wesche, 1991) hydration, or by the high free alkali concentration (Hewlett et Liska, 2019).

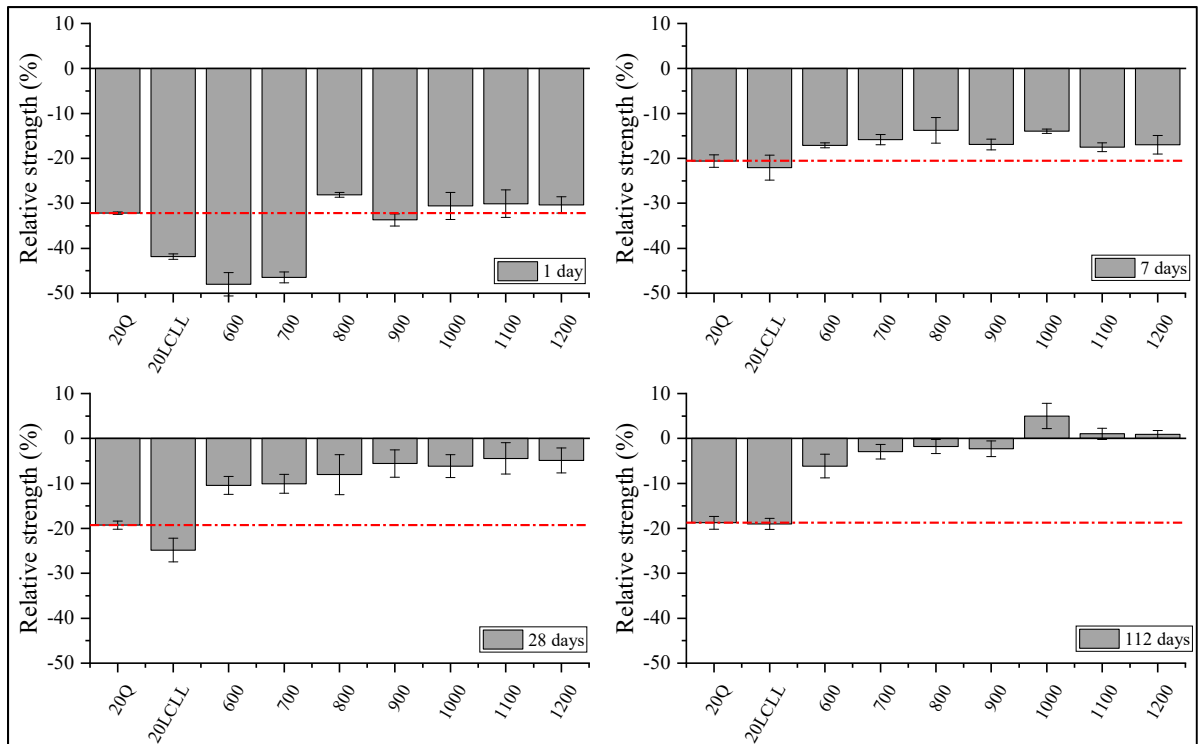


Figure 6.4 Relative compressive strength of mortar samples with calcined LCLL Ash at 1, 7, 28 and 112 days. The red line refers to the quartz reference mortar sample

For the mixture calcined at 800°C, a slightly higher relative strength of 5% was observed. On the other hand, higher calcination temperatures gave results similar to those obtained with quartz, but superior to non-calcined LCLL Ash, which confirms the absence of reactivity and delays for these mixtures. At 7 days, the mixture of non-calcined LCLL Ash somewhat approximates the quartz results, with a reduction of about 20% in compressive strength. For all the other mixtures, observed values were slightly higher to the quartz reference by a little less than 5%. At 28 days, all the calcined mixtures showed relative strengths that were clearly superior to non-calcined LCLL Ash and to the quartz reference, which indicates the presence of reactive phases in the calcined LCLL Ash. Mixtures calcined at 900°C to 1200°C show greater reactivity with less significant reductions, around 5% and 10% for mixtures calcined at

600°C and 700°C. At 112 days, LCLL Ash calcined at 1000°C to 1200°C shows comparable or better results than Portland cement. Mixtures calcined from 700°C to 900°C showed a 5% slight reduction as compared to Portland cement. On the other hand, the mixture calcined at 600°C showed a reduction of around 7,5%. These results confirm the inert behavior of LCLL Ash and the pozzolanic behavior of calcined LCLL Ash previously observed by Brial *et al.* (2021). Considering these results, with a calcination of 2 h, the minimum temperature required to improve LCLL Ash reactivity is 1000°C.

6.6.3 Frattini

Figure 6.5a and 6.5b show, respectively, the calcium concentration as a function of the HO⁻ ion concentration and the calcium reduction measured for LCLL Ash calcined at different temperatures.

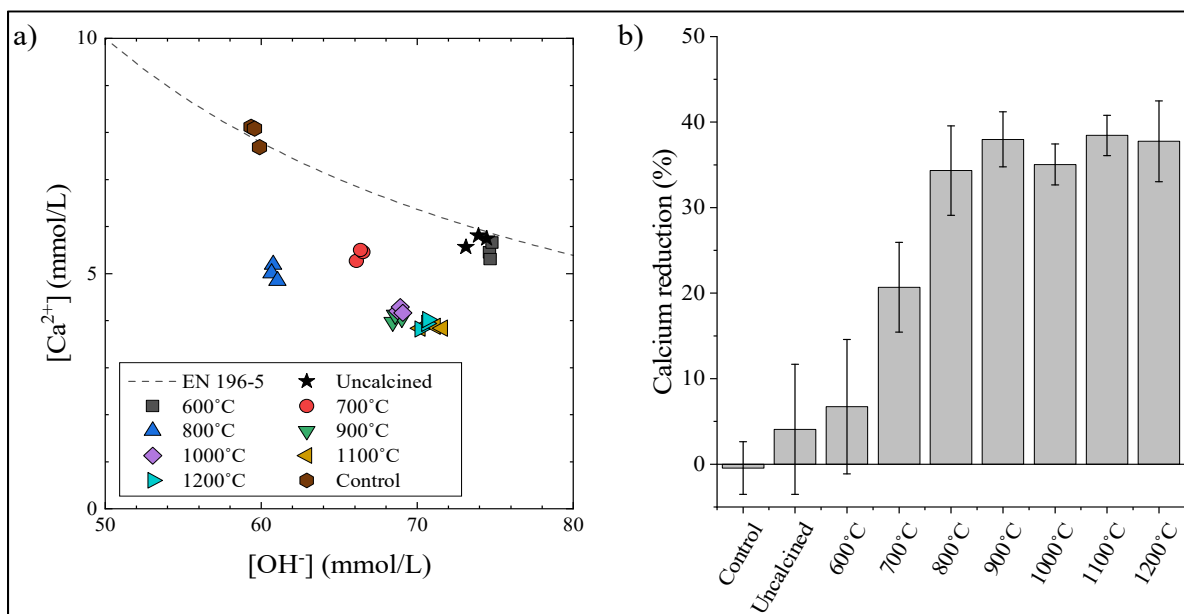


Figure 6.5 a) Frattini results for the different calcination temperatures tested. The dashed line refers to the max CaO content according to the EN-196-5 European standard and b) calcium reduction from Frattini test for each calcination temperature tested

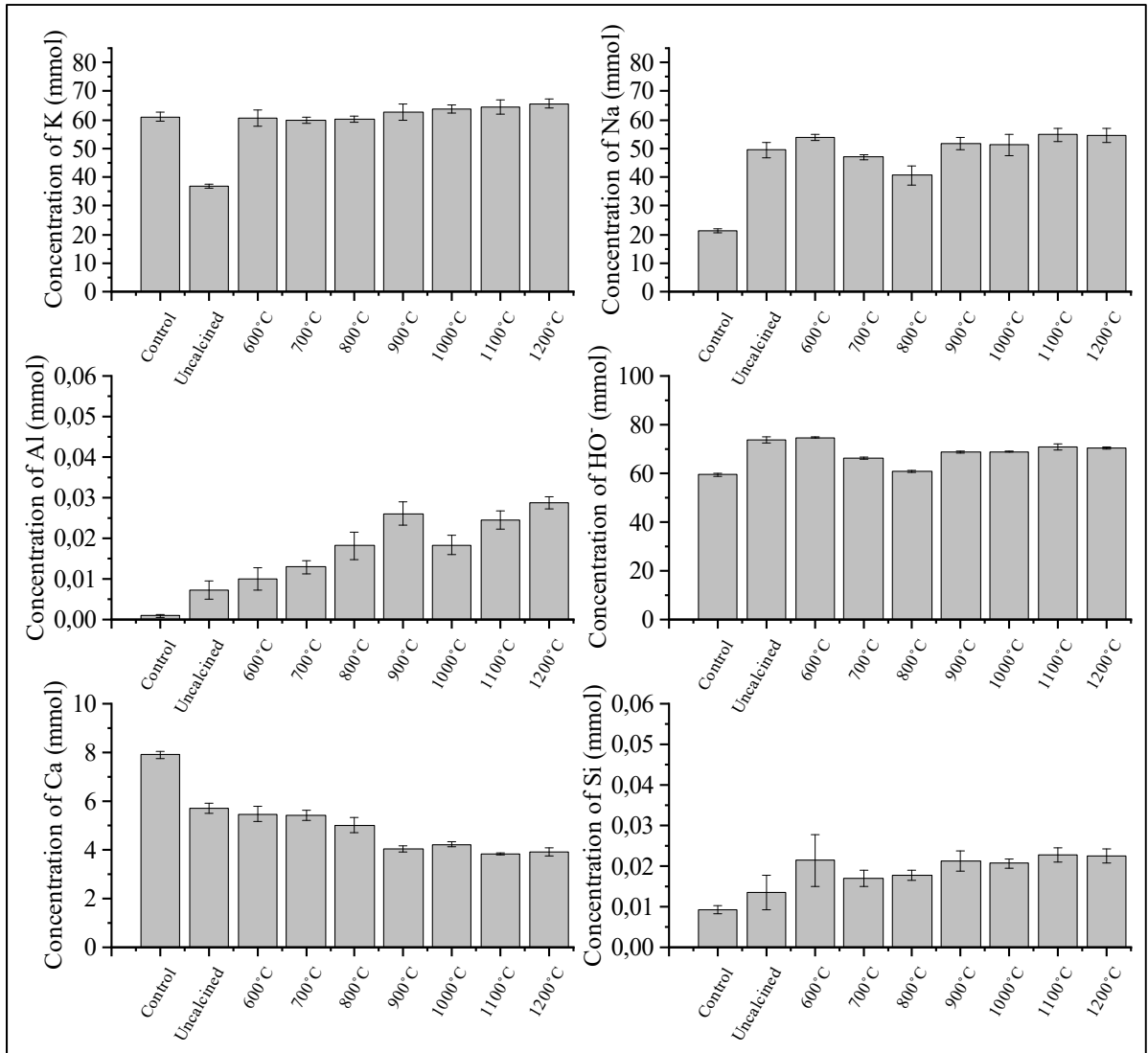


Figure 6.6 Concentrations in the Frattini solution measured by ICP-OES

As for the control containing 100% Portland cement, the non-calcined LCLL Ash and the LCLL Ash calcined at 600°C are at the same level on the calcium saturation curve given by the European standard. This indicates an absence of pozzolanic reactivity. On the other hand, for calcination temperatures ranging from 700°C to 900°C, an increase in reactivity vs. control is observed until a plateau is reached at around the 40% reduction level in calcium for higher calcination temperatures. This observation confirms the pozzolanic reactivity of calcined LCLL Ash starting at 700°C. Comparable results were observed for the non-calcined and

calcined mixture at 1050°C by Brial *et al.* (2021). In addition, variations are observed in the concentration of HO⁻ ions as a function of the calcination temperature. From 600°C to 800°C, a decrease in the concentration of HO⁻ ions is observed, but the concentration increases with an increase of the calcination temperature.

The composition of the solutions was also analyzed by ICP to determine the concentrations of K, Na, Al, and Si. The results of the ion concentration analysis are presented in Figure 6.6. The potassium concentration for the different calcination temperatures remains similar. However, it is noted that the addition of LCLL Ash increases the concentration of sodium ions by more than 2-fold. However, the sodium concentration decreases at 800°C and increases again at higher calcination temperatures. This observation explains the variation in pH of the solution as a function of temperature. For Si and Al, an increase in concentration with the calcination temperature is observed, which confirms the better solubility and the increase in reactivity of the calcined LCLL Ash as a function of the calcination temperature.

6.6.4 R³: Heat release and calcium hydroxide consumption

The cumulative heat released and lime consumption obtained after placing the R³ paste 7 days at 40°C are respectively shown in Figure 6.7a and 6.7b. After 7 days, the quartz powder reference showed a weak release of heat of around 25 J/g of SCM, with the portlandite consumption being slightly greater than 30 g/100 g of SCM. The consumption of portlandite by quartz has already been observed in the literature, and is due to a higher pH in the R³ paste solution and the greater solubility of quartz at 40°C (Li *et al.*, 2018 ; Suraneni *et al.*, 2019). However, the low heat released confirms the inert behavior of quartz in the R³ system. Non-calcined LCLL Ash and LCLL Ash calcined at 600°C show similar heat outputs, with 210 J/g SCM. A similar result was also obtained for the consumption of portlandite, with results around 62 g/100 g of SCM. Unlike the Frattini results, these two mixtures do not seem to show an inert behavior in the R³ test. However, as in Brial *et al.* (2021), the presence of hydroreactivity was observed for these mixtures. In fact, under the conditions of the R³ test, with a temperature of 40°C and a higher pH, the hydroreactivity causes the generation of gas and heat in the paste.

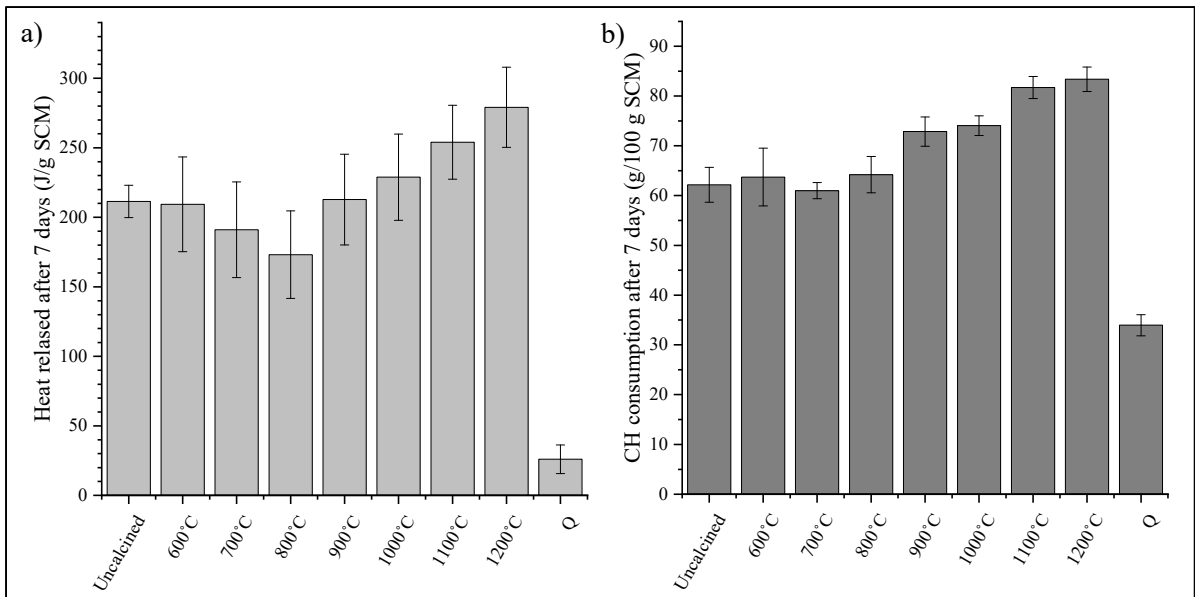


Figure 6.7 a) Heat release and b) calcium hydroxide consumption after 7 days at 40°C

At 700°C, the heat released begins to decrease around 180 J/g of SCM, reaching a minimum value for LCLL Ash calcined at 800°C with 170 J/g of SCM. For portlandite consumption, the same trend is observed for calcination temperatures from 600°C to 800°C, where portlandite consumption levels similar to those of non-calcined LCLL Ash are seen. In addition, the expansion of the paste is still present at 600°C and 700°C, but no trace of expansion is visible at 800°C. For temperatures above 800°C, the heat released increases as the calcination temperature increases, with values of 210, 230, 250, and 275 J/g of SCM for the calcination temperatures of 900, 1000, 1100 and 1200°C, respectively. The same trend is observed for the consumption of portlandite going from around 70 g/100 g of SCM at 900°C to more than 80 g/100 g of SCM for the mixture calcined at 1200°C. This shows a greater reactivity at these calcination temperatures, similar to the observations made during the Frattini and mortar tests.

Figure 6.8 presents the portlandite consumption versus the heat release after 7 days. As shown already by Suraneni et al. (Suraneni *et al.*, 2019), such a relationship can support the classification of the materials tested in function to their types of reactivity: pozzolanic, strongly

pozzolanic, hydraulic, and inert. For the quartz powder reference, an inert behavior is clearly identifiable by a low quantity of heat released and a low consumption of portlandite.

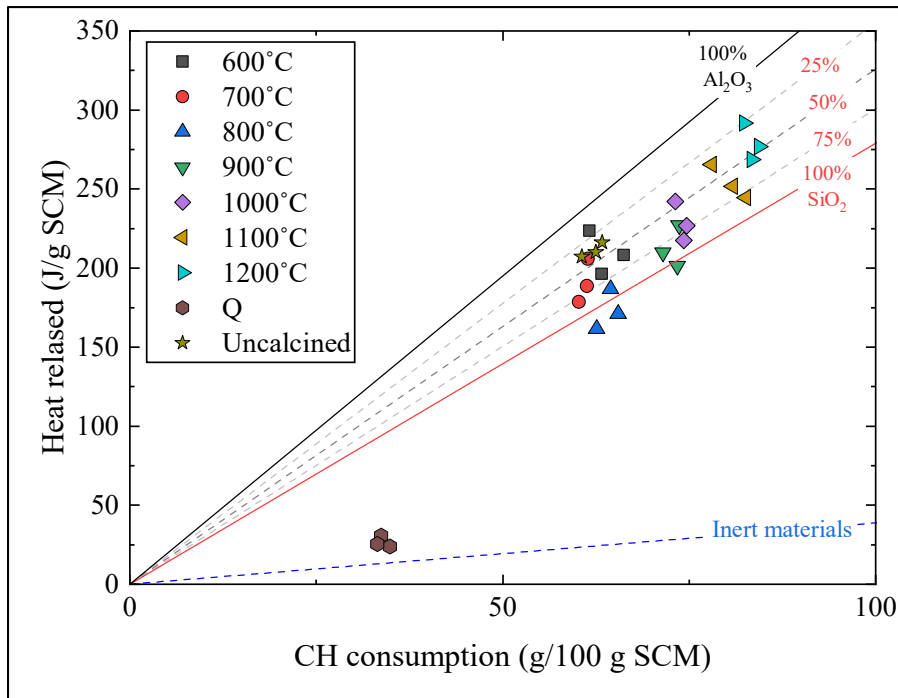


Figure 6.8 R³ test heat released as a function of portlandite consumption for the calcination temperatures studied

In the case of LCLL Ash, calcination behaviors at 600°C and 700°C are similar to those of non-calcined LCLL Ash. However, the presence of hydroreactivity cannot support a pozzolanic behavior in these samples as the Eqs. (6.1) to (6.3) are exothermic and leads to release aluminum ions in the solution allowing the precipitation of new phases. From 800°C, the calcination temperature increase tends to increase the pozzolanicity, with a large quantity of heat released and a greater consumption of portlandite.

Thermodynamic simulations on an R³ system by Brial *et al.* (2021) were plotted for CaO-SiO₂-KOH (red line), CaO-Al₂O₃-KOH (black line) and CaO-KOH (blue dotted line) systems. The lines in Figure 6.8 show the linear relationship between the portlandite consumption and the heat release of a simulated pozzolanic sample composed only of reactive silica, reactive alumina, and of an inert material respectively represented by the red line, the gray line and the

blue dotted line. From these curves, it is possible to predict the ratios of reactive silica/alumina in the pozzolanic materials tested (Brial *et al.*, 2021). For non-calcined and calcined LCLL Ash at 600°C, a reactive SiO₂/Al₂O₃ ratio of 50%/50% is observed. This ratio is similar to the oxide composition of LCLL Ash. From 600°C to 800°C, this ratio drops from around 60%/40% at 700°C to around 100%/0% at 800°C. This decrease can be attributed to the decrease in hydroreactivity that occurs. Beyond 800°C, the reactive SiO₂/Al₂O₃ ratio increases again with the calcination temperature to reach a ratio similar to that of the LCLL Ash, which seems to indicate an optimized reactivity of the calcined LCLL Ash.

6.6.5 R³: X-ray diffraction

Figure 6.9 presents the XRD data obtained for the R³ samples extracted from the calorimetry ampoules. As for portlandite consumption tests, the hydration was stopped by solvent exchange. For the inert quartz powder reference, the major phases were portlandite, calcite and quartz. For non-calcined LCLL Ash, peaks between 10 and 11° 2θ were observed and are respectively associated to monosulfoaluminate (AFm) and hemicarboaluminate (Hc) (Skibsted et Snellings, 2019 ; Lothenbach *et al.*, 2007 ; Hewlett *et al.*, 2004). Since LCLL Ash is the only material composed of alumina in the R³ paste, we can assume that LCLL Ash released in solution of the paste alumina ions, probably due to hydroreactivity as already reported by Brial *et al.* (2021). At 600°C, the same AFm and Hc peaks are visible for calcined and non-calcined LCLL Ash. A new peak at 11,7° 2θ is also observed for the LCLL Ash calcined at 600°C, showing the precipitation of monocarboaluminate (Mc). At 700°C, the peaks of monosulfoaluminate (AFm) and hemicarboaluminate (Hc) phases decrease, but the intensity of the monocarboaluminate peak is stronger, indicating its higher concentration. A new low intensity peak is also visible around 9° 2θ, which shows the formation of ettringite (AFt). At 800°C, an increase in AFt and Mc peaks continues to be observed, indicating a higher precipitation of these phases. However, no evidence of AFm and Hc are visible. For higher calcination temperatures, from 900°C to 1200 °C, the AFt peak disappears and only a strong Mc peak is observed. The intensity of the Mc peak also increases as the calcination temperature

increases. Similar results were observed for non-calcined LCLL Ash and LCLL Ash calcined at 1050°C by Brial *et al.* (2021).

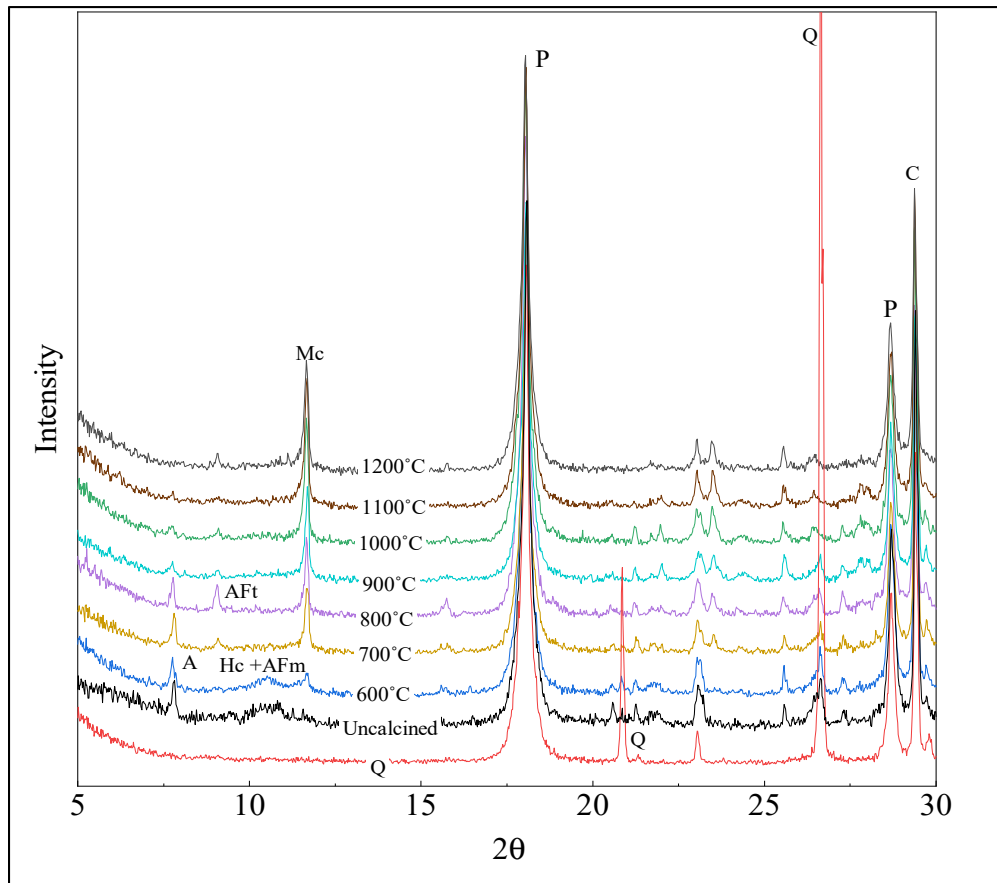


Figure 6.9 XRD spectra on R³ mixes after solvent exchange hydration stoppage (P: Portlandite, Q: Quartz, AFt: Ettringite, Mc: Monocarboaluminate, Hc: Hemicarboaluminate; A: Na-β Alumina)

Figure 6.10 shows the crystalline compositions of each R³ mix were analyzed by Rietveld quantitative analysis. For the quartz powder reference, formation of amorphous phases and a low consumption of portlandite were observed. This may be related to the lower solubility of quartz, and hence the decreased likelihood of precipitating C-S-H in R³ experimental conditions. For non-calcined LCLL Ash, indicators of a plausible LCLL Ash reactivity were observed. The portlandite consumption and the precipitation of phases, such as, are indicators of possible LCLL Ash reactivity. Additionally, the presence of hemicarboaluminate or monosulfoaluminate confirms the hydro reactive character of LCLL Ash in the R³ paste as the

release of ions containing alumina is associated with reactive compounds (Kimmerle *et al.*, 1993 ; Øye, 2017). However, LCLL Ash is composed of many crystalline phases that are hardly detectable by Rietveld analysis as they are heavily diluted in the R³ paste. Therefore, they are erroneously perceived as amorphous which limits the likelihood of detecting new amorphous phases associated to reactivity, like C-S-H. This confirms the inert behavior of non-calcined LCLL Ash due to the high concentration of low-soluble phases such as nepheline.

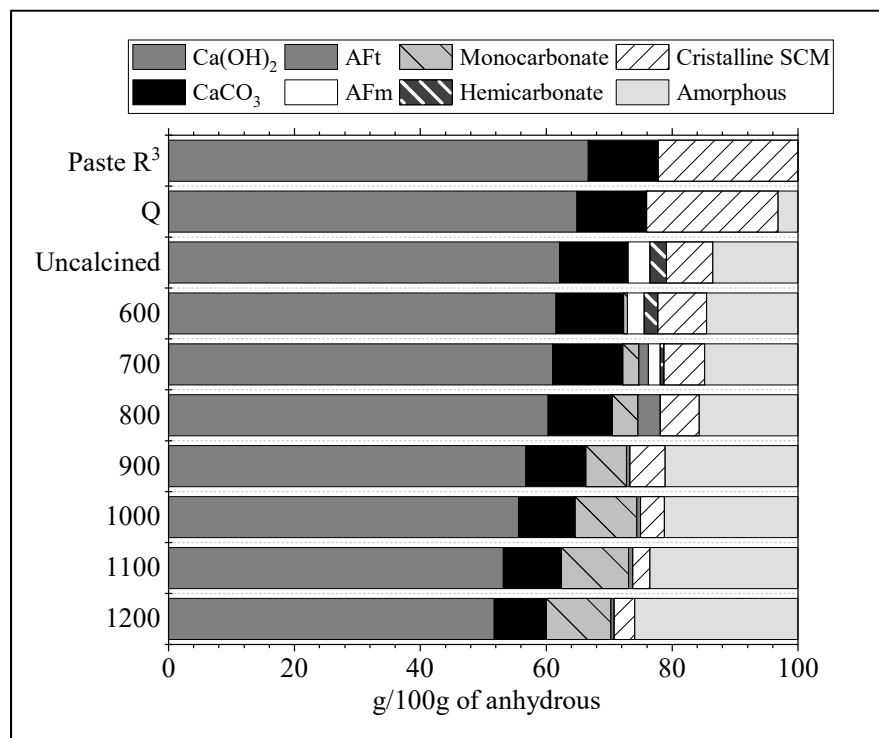


Figure 6.10 R³ mix compositions from quantitative PXRD results after solvent exchange hydration stoppage

For LCLL Ash calcined at 600°C, results similar to those obtained with non-calcined LCLL Ash were seen. At 700°C, new phases start to precipitate, with 1,5 g/100 g of ettringite and 2,5 g/100 g of monocarboaluminate. However, the amorphous content and the portlandite content remain similar to those of uncalcined LCLL Ash. At 800°C, only ettringite and monocarboaluminate precipitate, and their concentrations increase to 3,5 g/100 g and 4,1 g/100 g of anhydrous, respectively. For higher calcination temperatures (900°C to

1200°C), the monocarboaluminate concentration increases from 6,5 g/100 g of anhydrous to 10,3 g/100 g of anhydrous indicating a higher solubility of aluminum containing phases. Moreover, the amorphous content also increases from 21 g/100 g to 26 g/100 g of anhydrous. In addition, the decreased of portlandite proportion indicates the precipitation of new phases like C-S-H (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016).

6.7 Discussion

During LCLL Ash calcination, the chemical transformations occurring are similar to reactions seen at high temperatures in coal gasifiers (Li *et al.*, 2012 ; Wu *et al.*, 2009) and during refractory corrosion in electrolytic tanks (Luneng *et al.*, 2019). The chemical behavior of LCLL Ash at high temperature can be described according to three main phases, namely, nepheline, albite and anorthite. While at an individual level, these phases have very high melting point temperatures, the presence of a eutectic between them can lower the melting temperature of the mix (Lambotte et Chartrand, 2013 ; Utlak et Besmann, 2018). The phase diagram (Figure 6.11a) illustrates the presence of a eutectic for the Albite/Nepheline system. If we consider that all of LCLL Ash's sodium is found in the slag, the $\text{SiO}_2/\text{NaAlO}_2$ molar ratio of the LCLL Ash is located at the level of the eutectic point, which may explain the creation of amorphous phases at lower temperatures, as the melting temperature of the mix is located at approximately 1080°C. However, phases such as albite persist even at 1200°C, which would not seem possible just by looking at the diagram, but because the calcined LCLL Ash has been cooled by air quenching, certain phases, such as albite or nepheline, can be recrystallized. Water quenching could probably have produced a greater quantity of amorphous due to an increased cooling rate in that context (Wang *et al.*, 2017). The presence of a large amount of sodium is therefore an advantage for calcination since it facilitates the creation of amorphous phases at lower temperatures (Wang *et al.*, 2017 ; Chen *et al.*, 2016). This allows keeping the calcination temperatures of LCLL Ash lower than that of cement, which places it at a competitive advantage in terms of greenhouse gas emissions.

Calcination leads to a change in the mineralogy of LCLL Ash, allowing the identification of three main types of behavior. From 600°C to 700°C, calcined LCLL Ash retains a composition

similar to its non-calcined counterpart. Therefore, according to all the observations made, since the mineralogy is similar in both cases, the reactivity behavior is similar to that of non-calcined LCLL Ash in the cement. After calcination at 600°C, Frattini's test shows a calcium reduction similar to non-calcined LCLL Ash. This calcium reduction slightly increased with calcination at 700°C. Similar results are observed for the tests of mortar or on the R³ tests. However, the delay effect at 1 day observed on mortars for non-calcined LCLL Ash (Brial *et al.*, 2021) is greater on mixtures calcined at 600°C and 700°C. One of the hypotheses explaining this delay would be the high concentration of rapidly soluble alkalis present in the LCLL Ash which perturb the hydration of C₃A, as shown by Odler et Wonnemann (1983) and Grzeszczyk et Kucharska (1990). Despite having similar alkali concentrations between LCLL Ash calcined at 600, 700°C and at a range of 900°C to 1200°C according to Frattini solutions results, no retarding effect was seen in mixes calcined at a range of 900°C to 1200°C. In addition, the mixtures calcined at 600°C and 700°C also showed hydroreactivity during the R³ test. This indicates that calcining at temperatures below 800°C modifies the solubility of the alkalis, making them more quickly available in the water of the mixture. As shown in Figure 11b, one hypothesis explaining this would be the transformation of β-alumina into more thermodynamically stable NaAlO₂ having a molar ratio of 72% of Al₂O₃ and being more rapidly soluble in water.

At 800°C, an increase in the proportion of nepheline allows capturing Na₂O in a less soluble phase, which stabilizes a portion of the alkalis. This results in a decreased pH and alkali concentration in the solution. Further, it seems to slightly speed up the setting of compressive strength at 1 day. From a chemical perspective, the hydroreactivity is no longer visible on the R³ samples. This also presents phases, such as ettringite, not observed on mixtures with higher alkali concentrations. The presence of ettringite is due to the lower concentration of sodium in the solution, as observed by Clark et Brown (2000).

Beyond 800°C, the proportion of the different phases decreases significantly to form more amorphous phases. This trend can be explained by using a binary SiO₂/Na₂O diagram, where the presence of slag occurs around 850°C (Lambotte et Chartrand, 2013 ; Utlak et Besmann,

2018). However, the strong decrease in the quantity of nepheline indicates that a portion of the alkalis will end up in the amorphous phases. This will cause an increase in the concentration of soluble alkalis in the porous solution. However, unlike the mixtures calcined at 600°C and 700°C, no delay is observed in the compressive strength at 1 day, which confirms the slower release of the alkalis in the solution. Moreover, from 900°C to 1200°C, an increase in reactivity is observed with the increase in the calcination temperature. However, a maximum seems to be reached at 1000°C, particularly for tests on mortars and Frattini tests. This maximum is not observed, though, for the R³ tests. XRD analysis of R³ pastes showed that a calcination temperature above 900°C provokes a preferential precipitation on monocarboaluminate (Mc). This phenomenon is due to the high CO₃/SO₄ ratio in the R³ pastes and to alkalis released by LCLL Ash in the solution, which increased the pH (Dow et Glasser, 2003 ; Feng, Miao et Bullard, 2016 ; Palomo, 2012). The R³ tests were especially developed to study the reactivity of calcined clay in LC³ mix. The high content of CO₃ available in this mix makes calcining LCLL Ash at 900°C a better option for making the LC³ mixture (Scrivener *et al.*, 2018).

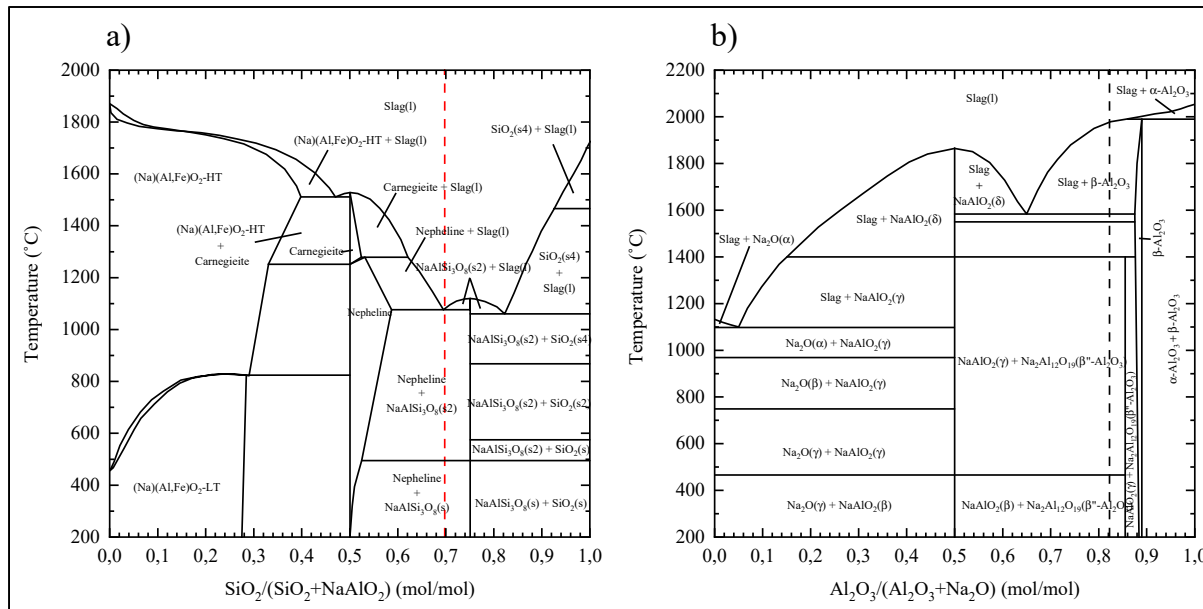


Figure 6.11 SiO₂/NaAlO₂ phase diagrams from FACT Database Bale *et al.*, 2016
The red dotted line represents the LCLL Ash molar ratio if all the sodium is present under NaAlO₂ and the black dotted line represents the molar ratio Al₂O₃/Na₂O in LCLL Ash

As for calcined clays, calcination enhances the LCLL Ash reactivity at temperatures above or equal to 800°C. Moreover, industrial processes requiring high calcination temperatures are necessary to adequately calcine LCLL Ash which has major impacts on the energetic, environmental and financial perspective. Decreasing the temperature of calcination used in conventional Portland cement clinker production, and using a certain percentage of calcined LCLL Ash to replace cement, could further reduce the environmental impacts. From the earlier observations, two calcination temperatures can be distinguished. At 800°C, the reactivity is slightly lower than the Portland cement at 112 days. However, a portion of the alkalis is captured by nepheline during calcination, which decreases the concentration of alkalis in the porous solution. Calcined at 1000°C, LCLL Ash showed maximum performance with Portland cement. However, the higher concentration in the pore solution alkali ions, like sodium ions, could be problematic for durability due to gel formation with reactive aggregates. In addition, as shown in Figure 1b, calcining at 1000°C requires more grinding energy than LCLL Ash calcined at 800°C. Thus, due to its higher calcining temperature and longer grinding time, LCLL Ash calcined at 1000°C will use more energy despite its optimal performance at that temperature.

These results open a new way to sustainably use aluminum SPL by the LCL&L process and with an addition calcination. Despite its optimal calcination temperatures at 800°C or 1000°C, the production of calcined LCLL Ash can reduce the carbon footprint of concrete due to the lower calcination temperature than Portland cement clinker, and the absence of calcite decarbonation. The world production of primary aluminum produces approximately 1.6 million tons of SPL. In the event that all available SPL globally is transformed through the LCL&L industrial process, approximately 480 000 tons of LCLL Ash can be produced. However, these quantities remain relatively low compared to the world production of slag or calcined clay (UN Environment *et al.*, 2018). Moreover, the existence of other SPL processing methods further decreases the volume of LCLL Ash generated. Despite having less impact on the global level of green gas emissions, the main problems associated to SPL, impact the local regions that manage the production of primary aluminum. Indeed, because of the dangerous nature of SPL, spaces for indoor storage and complex transport operations are required.

Therefore, the great benefits of using LCLL Ash are primarily seen locally, as it limits the landfill of a hazardous material. Additionally, since 100% of the electricity is produced from renewable energies, in regions such as Quebec, no local fly ashes are produced, which requires importation. In this case, even if the production of LCLL Ash remains low at the global level, environmentally friendly opportunities can exist at a local level like Quebec. This industrial by-product is interesting in area with less clay and conventional SCM readily available.

6.8 Conclusion

The following concluding remarks can be drawn from the results found in this paper:

- The use of treated SPL by the LCL&L process for the production of cementitious materials creates new collaborative partnerships between the cement and aluminum industries to lower their environmental impact by reusing a local residual material and reducing landfilling.
- LCLL Ash calcined at temperatures below 800°C exhibited reactivity lower than cement. However, the hydroreactivity causing expansion due to gas generation can occur as a function of the alkali's concentration or the hydration temperature of hydration. At the same time, aluminate ions are released in the pore solution by hydroreactivity, precipitating aluminate phases that may seem to slightly increase LCLL Ash's reactivity.
- Calcination at 800°C forms more nepheline, which decreases the alkali concentration in the pore solution. From this temperature, no hydroreactivity is observed, and the reactivity is slightly lower than for the reference Portland cement.
- The calcination of LCLL Ash from 900°C to 1200°C improves significantly its reactivity in cement. Moreover, hydroreactivity is not observed with calcined LCLL Ash at these temperatures. A maximum reactivity was reached by calcining at 1000°C.
- Replacing a portion of cement by calcined LCLL Ash could decrease the energetic and environmental impacts of blended cement to produce more sustainable binder. Treating this hazardous material allows considering LCLL Ash as an alternative to decrease the calcination temperature of cement, provide new ways of valorization, and favors circular economy.

6.9 Acknowledgments

The authors are grateful to the NSERC CRD grant program (CRDPJ 515485 – 17), CRITM consortium, Rio Tinto and Ciment Québec Inc. for their financial support for this project.

CHAPITRE 7

EFFECT OF FLUORITE ADDITION ON THE REACTIVITY OF A CALCINED TREATED SPENT POT LINING IN CEMENTITIOUS MATERIALS

Victor Brial¹, Hang Tran², Luca Sorelli², David Conciatori², Claudiane Ouellet-Plamondon¹

¹Department of Construction Engineering, École de Technologie Supérieure, Canada

² Department of Civil and Water Engineering, Université Laval, Canada

1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article accepté avec révision dans « CEMENT », décembre 2022

7.1 Avant-propos

Les résultats du sous-objectif 3.1 sur l'impact de la température de calcination sur la réactivité du LCLL Ash ont permis d'identifier deux températures de calcination appropriée. Cependant, des solutions ont été recherchées pour tenter de réduire davantage la température de calcination du LCLL Ash. Les recherches sur l'utilisation du SPL non traité dans le ciment ont montré que la présence de fluor permettait de réduire la température de calcination des ciments Portland. L'addition d'un produit permettant de réduire le point de fusion du LCLL Ash a donc été retenue comme méthode. La fluorite étant un sous-produit du procédé LCL&L, il a donc été choisi de l'utiliser afin d'augmenter sa valorisation, tout en favorisant l'économie circulaire. À travers la création du sous-objectif 3.2, une étude a été menée afin d'évaluer l'influence de l'ajout de fluorite sur la réactivité du LCLL Ash calciné à 800°C et 1000°C.

7.2 Résumé

Le traitement des brasques traitées par le processus Low Caustic Leachinig and Liming (LCL&L) génère un résidu inerte non dangereux appelé LCLL Ash et un sous-produit de

fluorite. Broyé en une fine poudre, le LCLL Ash calciné a montré un comportement pouzzolanique dans le ciment. L'effet de la température de calcination et de l'ajout de sous-produits de fluorite sur la réactivité du LCLL Ash a été étudié par l'intermédiaire de l'indice d'activité de résistance à la compression, des essais de Frattini et d'essais RILEM R³ suivis d'une analyse par DRX quantitative. À 800°C, la formation de néphéline a provoqué une absorption du sodium, et le LCLL Ash a montré une réactivité légèrement inférieure avec 10 % d'ajout de fluorite. À 1000°C, le LCLL Ash/Fluorite calciné a montré une meilleure amorphisation des phases et une réactivité croissante due aux réactions entre la fluorite et l'oxyde de sodium. Contrairement au LCLL Ash LCLL, aucun retard d'hydratation ou d'hydroréactivité n'a été observé avec le LCLL Ash/Fluorite calciné.

7.3 Abstract

Treating Spent pot lining by the low caustic leaching and liming process generates an inert nonhazardous residue called LCLL Ash and a fluorite byproduct Calcined LCLL Ash that is ground into a fine powder demonstrates pozzolanic behavior in cement. The effect of the calcination temperature and fluorite byproduct addition on the reactivity of LCLL Ash was studied by the compressive strength activity index, Frattini test and RILEM R³ tests followed by X-ray diffraction analysis. At 800 °C, the formation of nepheline causes alkali uptake, the LCLL Ash showed a slightly lower reactivity with 10% fluorite addition. At 1000 °C, calcined LCLL Ash/Fluorite showed a better amorphization of phases and increasing reactivity due to reactions between fluorite and sodium oxide. Unlike LCLL Ash, no delay in hydration or hydroreactivity was observed with calcined LCLL Ash/Fluorite.

Keywords: Low Caustic Leaching Limning, Treated Spent Pot Lining, Blended Cement, Hazardous Waste, Aluminum, Supplementary Cementitious Materials

7.4 Introduction

Cement is the largest manufactured product on Earth by mass. The cement industry is a major emitter of greenhouse gases and is responsible for approximately 5-8% of global CO₂

emissions (Friedlingstein *et al.*, 2020 ; Lehne et Preston, 2018). With the aim of many countries to reach carbon neutrality by 2050, reducing greenhouse gas emissions from this industry is inevitable. Due to the industry's high energy consumption, the cement manufacturing process has already been optimized for economic and environmental reasons (for example, using a dry process and precalciner) (Hewlett et Liska, 2019 ; WBCSD et IEA, 2009 ; Taylor, Tam et Gielen, 2006 ; UN Environment *et al.*, 2018). However, emissions from the manufacturing process represent only approximately 40% of emissions. The remaining 60% cannot be reduced because they are a result of calcite decarbonation (Strazza *et al.*, 2011 ; Hewlett et Liska, 2019). One of the best options for reducing the carbon footprint of concrete is the use of supplementary cementitious materials (SCMs) or fillers to replace part of the cement in the concrete (UN Environment *et al.*, 2018). SCMs are mostly byproducts or residual materials from other industries, such as silica fume or granulated blast furnace slag (GBFS). However, apart from calcined clays and fillers, the availability of SCMs remains quite limited due to logistics, chemical and mineralogical composition, contamination, or even local availability constraints (UN Environment *et al.*, 2018). This is particularly the case in Quebec, Canada, which does not have locally produced GBFS., kaolin or fly ash since electricity is produced by hydraulics.

Thanks to the high availability of hydroelectricity, Quebec is a major producer of primary aluminum, with a production volume of 2,47 million tons in 2018 (Natural Resources Canada, 2019). The production of primary aluminum in electrolytic tanks generates hazardous wastes that are subsequently treated but are not currently preventable. Among these residual materials is the spent pot lining (SPL), which results from the end of life of the cathode and the refractory of the electrolytic cells. SPL is a hazardous material due to its leachable fluoride and cyanide, as well as its hydroreactivity, which results in the generation of explosive gases (Kimmerle *et al.*, 1993 ; Broek et Øye, 2018 ; Øye, 2017). Therefore, SPL must be treated before disposal in a landfill. Different solutions are currently used to treat or upgrade SPL. Before its treatment, the SPL can, if necessary, be separated into two parts: the first cut is rich in carbon materials from the cathode, and the second cut is rich in vitrified refractory material. SPLs can be treated by pyro-metallurgical or hydrometallurgical means (Pawlek, 2018). However, the majority of

pyrometallurgical treatment processes have been abandoned, leaving only two hydrometallurgical processes (Holywell et Breault, 2013).

Developed in the 1990s, the low caustic leaching and liming (LCL&L) process is one of only two hydrometallurgical treatment methods for SPL treatment (Birry, Leclerc et Poirier, 2016 ; Kimmerle *et al.*, 1993). As shown in the diagram in Figure 7.1, the SPL is ground and then water leached in a low caustic solution to neutralize the hydroreactivity and add fluorides and cyanides into the solution. The solid part is then filtered out to obtain an inert residue. The treatment of the second cut after this water leaching stage allows us to obtain a residue rich in silica, alumina, iron oxide and sodium called LCLL Ash. The recovered solution is then treated at high temperature and pressure to destroy the cyanides. The remaining NaF-rich solution is then evaporated to obtain solid NaF. The NaF is then mixed with a lime solution to transform the NaF into fluorite and regenerate the caustic solution. Following this operation, a calcium fluoride byproduct (CF) with a content of approximately 85% fluorite is obtained. This CF is then mostly recovered to produce AlF_3 , which will be reused in the electrolysis smelters as a bath additive (Birry, Leclerc et Poirier, 2016). Currently, the only facility treating SPLs using the LCL&L process is in Jonquière, Quebec.

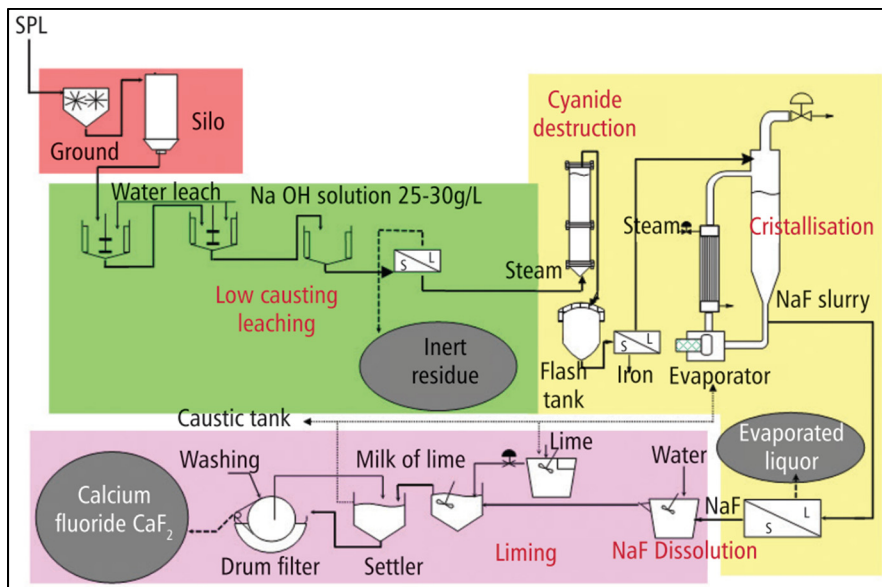


Figure 7.1 LCL&L process diagram
Taken from Birry, Leclerc et Poirier (2016)

Different solutions have been studied to valorize SPLs in the cement industry. In the 1990s, trials were carried out in France to mix untreated SPLs with raw meal from a cement plant (Personnet, 1999). The high clinkerization temperature destroys the cyanides, and the high concentration of calcium and silica uptakes the fluorine. The use of SPLs in the kiln reduces the consumption of fossil fuels by up to 4% and reduces the overall CO₂ emissions by 1%. These decreases in energy and emissions are due to a decrease in the clinkerization temperature of 20 to 100°C according to the SPL replacement percentage (Gomes *et al.*, 2005 ; Jawi *et al.*, 2020). However, the replacement of raw meal with SPL material must be limited to between 0,2% and 0,75% to avoid durability concerns caused by alkali-silica reactions attributed to the high sodium content of SPLs (Broek et Øye, 2018 ; Gomes *et al.*, 2005 ; Jawi *et al.*, 2020 ; Nunez, 2020).

This article is the third part of a global project studying the potential of treated SPL by LCL&L process as cementitious materials. The use of the second cut SPL treated by the LCL&L process, called LCLL Ash, in cement production has also been studied in the first part of this project (Brial *et al.*, 2021 ; Tran *et al.*, 2022). LCLL Ash showed filler behavior with a retarding effect due to the presence of soluble alkalis. However, after calcination at 1000°C, LCLL Ash exhibited pozzolanic behavior similar to that of fly ash. Calcined LCLL Ash also exhibited phase changes in the hydration products. Due to its high content of available alumina, LCLL Ash precipitated more carboaluminate phases (Brial *et al.*, 2021).

Calcining mineral products to improve their performance in cements is a common method used to improve clays or shales (Hewlett et Liska, 2019 ; Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, 2003). However, this method may seem counterintuitive because of its energy demand. Nevertheless, the calcination temperatures of clay shales are much lower than the clinkerization temperature of cement. In addition, most of the CO₂ emissions from cement result from the decarbonation of calcite. Replacing a part of the clinker with a material calcined at a lower temperature and without decarbonation leads to a reduction in the carbon footprint of this blended cement (Seraj *et al.*, 2015 ; Cancio Díaz *et al.*, 2017).

The objective of this article (third part of the project) is to demonstrate the potential of the circular economy by using residual materials (LCLL Ash and CF) from the aluminum industry as additives in the cement industry. This could possibly avoid landfilling and reduce the carbon impact of blended cement with calcined LCLL-ash/CF. This article aims to study and understand the effect of the addition of fluorite on the reactivity of LCLL Ash calcined at 800°C and 1000°C. The following questions will be answered:

- How do fluorite addition and calcination improve the reactivity of LCLL Ash?
- What is the optimum fluorite content to improve the reactivity of LCLL Ash after calcination at 800°C and 1000°C?

To answer these questions, the effect of the addition of fluorite on the mineralogy of the LCLL Ash/CF mixture after calcination at 800 °C and 1000 °C was evaluated. For each percentage of added fluorite tested, the mineralogical composition was analyzed by quantitative XRD Rietveld analysis to determine the phase changes. Then, the reactivity of the calcined LCLL Ash/CF mixtures was studied using the same methodology of Brial *et al.* (2021) with Frattini, mortar compressive strength, R^3 test and quantitative X-ray diffraction.

7.5 Materials and methods

7.5.1 Materials

The LCLL Ash and CF were obtained from the Rio Tinto treatment plant based in Jonquière, QC, Canada. Portland cement (Type GU, Ciment Québec, St Basile, QC, Canada) was used to prepare the Frattini and mortar samples. The calcined LCLL Ash/CF reactivity was compared to that of a quartz powder reference, named Q, that was made by grinding graded Ottawa sand. The Ottawa sand was ground with a Fritsch Pulverisette 9 vibrating cup mill in 100 g batches for 2 min 30 s at a speed of 1000 rpm.

The chemical compositions of the cement, LCLL Ash, fluorite byproduct (CF) and quartz powder were measured by X-ray fluorescence (XRF) after loss of ignition. The chemical compositions of Portland cement, LCLL Ash, CF, and quartz powder are shown in Table 7.1.

The composition of LCLL Ash is similar to a low calcium fly ash or a calcined clay with an important silica and alumina content. However, LCLL Ash shows a higher alkali content than clay or fly ash, as approximately 8% of its weight is sodium oxide. The CF composition could be found by considering together the results found for 98.8% calcium oxide, 65.6% of fluoride, in addition to traces of sulfate and aluminate. However, this concentration of calcium oxide cannot reflect its real proportion as it is overestimated due to accounting for the calcium in the calcium oxide form, and not as the CaF₂ form. In consequence, this CaO content measured by XRF is incorrect, as oxygen is not found within CaF₂. The CaF₂ content was measured by XRD as presented Table 7.2. The CF exhibits a fluorite concentration about 86.6% which is coherent with the XRF results.

Table 7.1 Chemical compositions of the cement and materials tested

Oxide	Percentage in weight (wt%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	F	LOI
OPC	19,17	4,69	3,61	61,52	2,4	3,98	1,06	0,25	0,25	0,14	0,05	2,62
LCLL Ash	37,18	36,29	7,36	3,04	0,38	0,06	0,77	8,23	0,75	0,12	0,63	5,72
CF	-	0,64	-	98,8	-	0,5	-	-	-	-	65,6	4,62
Q	91,4	4,94	1,72	0,55	0,04	0	0,1	1,09	0,1	0,01	0,01	0

The mineral phase compositions of the materials were measured by X-ray powder diffraction (XRD) and Rietveld analysis. The amorphous content was determined with a zincite (ZnO) external standard. The quantitative mineralogical compositions of the cement, the LCLL Ash, CF and quartz powder are presented in Table 7.2. The LCLL Ash is mainly composed of crystalline phases, such as corundum, albite, nepheline, quartz and anorthite, in addition to the lower content of amorphous phases. As previously studied in Brial *et al.* (2021) and Tran *et al.* (2022), because of the high content of crystalline phases in LCLL Ash, it displays a behavior similar to that of fillers in cement. An additional calcination treatment is then necessary to increase the LCLL Ash reactivity.

Table 7.2 Major mineralogical compositions in weight of the OPC, LCLL Ash and quartz powder

Phase	OPC	LCLL Ash	CF	Q
C₃S	63,2	-	-	-
C₂S	7,6	-	-	-
C₃A	3,7	-	-	-
C₄AF	11,9	-	-	-
Quartz	0,1	10,9	-	97,8
Corundum	-	14,2	-	-
Albite	-	9,1	-	-
Nepheline	-	21,4	-	-
Anorthite	-	11,6	-	1,8
Graphite	-	6,2	-	-
Mullite	-	3,7	-	-
Hematite	-	2,9	-	-
Magnetite	-	4,7	-	-
Fluorite		1,8	86,9	
β-Alumina		6,8		
Calcite	2,5	-	7,6	-
Anhydrite	-		0,6	-
Amorphous	-	5,8	-	-

7.5.2 Methods

7.5.2.1 Calcined LCLL Ash/CF preparation

A 100 g mix of raw LCLL Ash and CF powder was initially ground in a Fritsch Pulverisette 9 vibrating cup mill for 2 min 30 s at a speed of 1000 rpm. The added CF content was tested with a replacement of LCLL Ash from 0% to 20% with 2,5% increments for XRD analysis. Otherwise, all remaining tests were carried out with 0%, 5%, 10%, 15%, and 20% CF replacement. The samples were named in the form X LCLL Y CF Z, where X, Y and Z refer to the percentage of LCLL Ash, the percentage of CF and the calcination temperature, respectively. For each mix, 3 samples of 200 g ground LCLL Ash/CF were calcined for 2 h in

a high-temperature Nabertherm N11/H furnace at 800°C to 1000°C. The calcination temperature were selected according to Brial *et al.* (2022) who identified two optimal calcination temperature of LCLL Ash of 800 °C to 1000 °C. The samples were removed from the furnace at high temperature and cooled by air quenching on a metallic plate until they reached room temperature. The calcined LCLL Ash/CF obtained from the 3 crucibles were mixed together and ground with the same vibrating cup grinder for 20 s and 90 s for the mixes calcined at 800°C and 1000°C, respectively. The objective of the second grinding was to obtain the same d_{50} of approximately 10 μm to limit the effect of the granulometry. Each calcined LCLL Ash/CF mix were analyzed using a Malvern Mastersizer 3000 by laser diffraction granulometry using isopropanol as dispersant to measure the particle size distribution (PSD). The results of the particle size distribution of the calcined mix is presented in Figure 7.2.

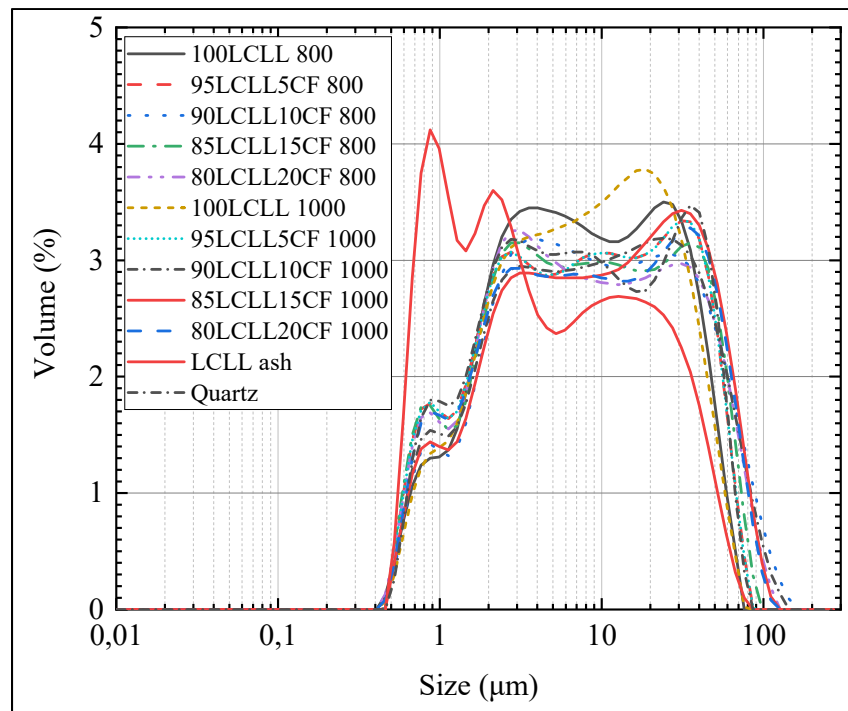


Figure 7.2 Particle size analysis by laser granulometry.

7.5.2.2 Motar

The reactivity of the mixes was first analyzed by measuring the compressive strength of the mortar with a replacement of 20% of the cement by calcined LCLL Ash/CF and a water/binder ratio of 0,485. The mortar was prepared according to the ASTM C109 (ASTM International, 2016) standard and with the same method as Brial *et al.* (2021). Mortar mixes were tested at 1, 7, 28 and 112 days.

7.5.2.3 Frattini

To characterize the pozzolanic reactivity of the calcined LCLL Ash/CF mixes, Frattini tests were carried out. This test determined the pozzolanic reactivity of SCMs by evaluating calcium consumption by comparing the calcium concentration to the lime solubility curve (British Standard Euronorm, 2005) for a given concentration of hydroxyl ions. Samples were prepared by mixing 16 g of Portland cement and 4 g of SCM with 100 ml of distilled water. The samples were left in sealed plastic bottle and placed in an oven at 40°C for 8 days. The sample was analyzed with the same method as Brial *et al.* (2021) by measuring the concentration of calcium and hydroxyl ions respectively by ICP-OES and titration after filtration with a 0,2 µm syringe filter. In addition, the concentrations of Al, Na, K, and Si in the supernatant solution were also measured by ICP-OES. For more information, refer to Brial *et al.* (2021).

7.5.2.4 R³: Heat release and portlandite consumption

The R³ methods were initially developed to study the reactivity of calcined clay in limestone calcined clay cement (LC³). These methods can be extended to evaluate the reactivity of other SCMs. There are several R³ tests to access SCM reactivity. As for Brial *et al.* (2021), this article analyzed the reactivity of tested SCMs by measuring the heat released and the portlandite consumption respectively measured by isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. The R³ paste was obtained by mixing 33,33 g of calcium hydroxyl, 11,11 g of tested SCM, and 5,56 g calcium carbonate in a solution of 60 mL made of distilled water with 1,20 g of KOH and 0,24 g of K₂SO₄ (Avet *et al.*, 2022). This chemical composition

of this paste allows to recreate the chemistry of limestone cement without cement phases. Isothermal calorimetry was carried out with a TA TamAir calorimeter to measure for 7 days the heat release by the R³ paste at 40°C. For each calcined LCLL Ash/CF sample tested, the R³ paste was mixed at 1600 rpm in a plastic tube, and 16 g of paste was introduced in a calorimetry ampoule. The portlandite consumption was measured by a Perkin Elmer STA8000 TGA analyzer following a hydration stoppage by solvent exchange. The R³ testes were realized and analyzed according the same method as Brial *et al.* (2021). For more information on the parameters used, refer to Brial *et al.* (2021).

7.5.2.5 X-ray diffraction

To identify the mineral phase transformations during calcination, mixes of calcined LCLL Ash/CF were analyzed by XRD. Moreover, to evaluate the influence of calcination temperature and fluorite replacement on the precipitated phases during the test, R³ mixes were also analyzed by quantitative XRD. In both cases, data were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer using Cu K-alpha radiation operated at 40 kV and 40 mA. The sampled were prepared by solvent exchange and analyzed by Rietveld analysis according to the same methods as Brial *et al.* (2021). The amorphous content was determined with a zincite external standard corrected with the mass absorption coefficient. For more information about the parameters used to record XRD data, refer to Brial *et al.* (2021).

7.6 Results

7.6.1 Calcined LCLL Ash/fluorite composition

Figures 7.3a and 7.3b show the compositions of the calcined LCLL Ash/CF samples at 800°C and 1000°C, respectively, as a function of CF addition. The mineralogical composition was measured by quantitative XRD analysis after cooling and grinding. However, iron-rich phases were counted with the amorphous content due to technical difficulties in observing and quantifying these phases by XRD.

Due to its composition, the main reactions at high temperature will take place between the main three oxides SiO_2 , Al_2O_3 , and Na_2O according to the following equations:

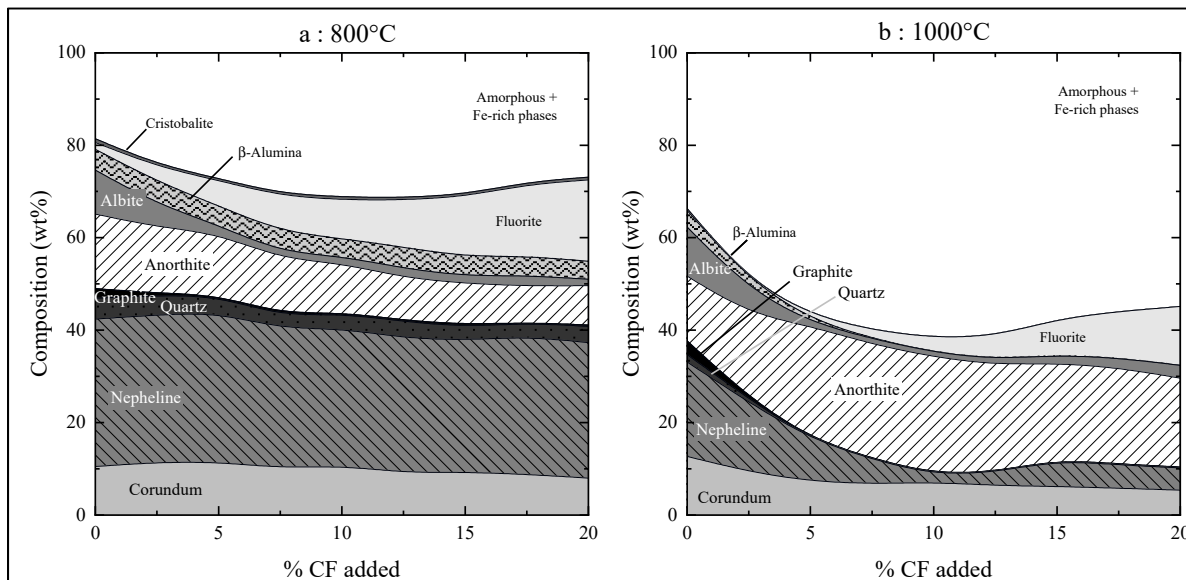
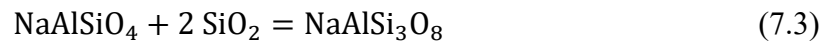


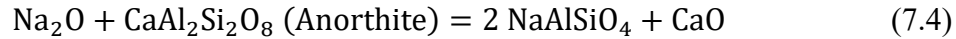
Figure 7.3 XRD quantitative analysis of calcined LCLL Ash after cooling a) at 800 °C and b) at 1000 °C

The calcination of LCLL Ash at 800 °C without the addition of fluorite showed significant changes in the mineralogy with an increase in the amount of amorphous material from 5% to 20%. In addition, great increases in nepheline and anorthite are also observed, with concentrations increasing from approximately 21% to 30% and from 12% to 16%, respectively. These increases are accompanied by decreases in the corundum, quartz and β -alumina contents of 4%, 6% and 3%, respectively, which indicates the formation of albite and nepheline according to Eqs. 7.1 and 7.2. Similar results have been observed by Wang *et al.* (2017) and Chen *et al.* (2016) for a mixture containing 10% Na_2O .

The addition of CF will lead to the formation of a greater amorphous phase content. Similar observations were made by Wang *et al.* (2019) and Zhang, Liu et Jiang (2020). This increase reached a maximum amorphous content between 19%, without adding CF, to 31% when the CF addition ranged between 10 and 12,5%. When the CF addition was more than 12,5%, the amorphous phase content decreased. The decrease observed here is due to the addition of CF, which decreases the concentration of LCLL Ash in the mixture and increases the concentration of fluorite. The addition of CF also greatly affects the concentration of albite, which is rich in silica, which decreases in concentration from 10% without CF addition to 2% with a CF replacement of 5% to 20%. In addition, the nepheline concentrations remain stable at approximately 30% despite the decrease in the concentration of LCLL Ash, which indicates an increase in nepheline formation upon the addition of CF. This increase is possibly attributed to the equilibrium between nepheline and albite according to Eqs. 7.2 and 7.3. On the other hand, the formation of anorthite and beta-alumina does not seem to be affected by the addition of CF.

Calcined at 1000 °C, the LCLL Ash without the addition of CF shows a more important generation of amorphous content than the LCLL Ash calcined at 800°C, as an increase of 20% to 35% in weight was observed. Calcination also shows significant changes in mineralogy, as a 10% decrease in nepheline concentration compared to calcination at 800°C was observed. This decrease is accompanied by an increase in the concentrations of albite, anorthite and corundum, with concentrations of 10,6%, 14% and 12,7%, respectively. A strong decrease in quartz and beta-alumina is also observable with respective decreases of 8% and 4%. Similar results were obtained by Wang *et al.* (2017) and Chen *et al.* (2016). The addition of CF to the mixture calcined at 1000°C further increased the formation of amorphous material, which reached a maximum of 62% for CF additions of 10% and 12,5%. This maximum amorphous content is similar to the observations made for the mixture at 800°C. Beyond 12,5% CF, the dilution of LCLL Ash increases, which leads to a decrease in amorphous phase formation. With the addition of CF ranging from 0% to 10%, the concentrations of albite, nepheline, quartz, corundum and Beta-alumina greatly decreased, which led to the creation of amorphous structures. However, the anorthite concentration reached a maximum level when an addition

of 10% CF was used. At concentrations beyond 10%, anorthite remained the major phase. Moreover, the absence or low concentration of fluorite for additions of 0% to 10% CF seems to indicate that the fluorite reacted by providing CaO to the formation of anorthite according to Eq. 7.4 (Li *et al.*, 2012 ; Wu *et al.*, 2009).



7.6.2 Mortar relative strength

The compressive strength and relative strength results of tested mixes are presented in Figures 7.4 and 7.5, respectively. The replacement of 20% of cement by an inert material generates a dilution effect that is equivalent to a water/binder ratio increase from 0,485 to 0,610 causing a porosity increased and a compressive strength decreased (Cyr, Lawrence et Ringot, 2005 ; Li *et al.*, 2018). According to Figure 7.4, this effect is visible from 1 to 112 days the replacement of 20% quartz with a reduction of approximately 30 to 20% in compressive strength, respectively. LCLL Ash/CF mixes calcined at 800°C and 1000°C exhibit lower compressive strength than Portland cement and quartz mortars, with similar results to LCLL Ash at 1 day. At 7 days, all the mixes showed compressive strengths similar to that of quartz at approximately 32 MPa. However, the 90LCLL10CF mix calcined at 1000 °C exhibits a higher compressive strength than quartz but a lower compressive strength than cement. After 28 days, all the calcined mixes reach compressive strengths between 40 MPa and 45 MPa, which are higher than quartz and LCLL Ash but lower than the Portland cement reference. Only 90LCLL10CF calcined at 1000°C showed a compressive strength similar to that of the OPC reference. The same trends were observed at 112 days. For each mix, the relative compressive strength (RCS) was calculated according to the following Eq. 7.5:

$$RCS = \frac{R_{100 \text{ cement}}^{i \text{ days}} - R_{20SCM}^{i \text{ days}}}{R_{100 \text{ cement}}^{i \text{ days}}} \quad (7.5)$$

where $R_{100 \text{ cement}}^{i \text{ days}}$ and $R_{20SCM}^{i \text{ days}}$ are the compressive strength of the cement reference at i-days and the blended cement with calcined LCLL Ash/CF or Q at i-days, respectively.

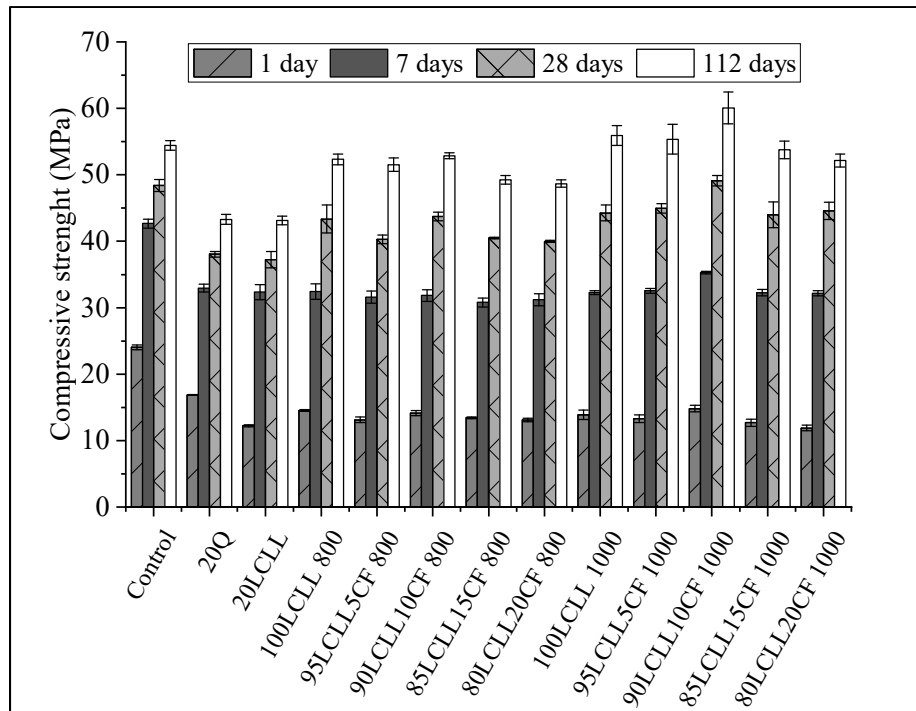


Figure 7.4 Compressive strength of mortar with 20% calcined LCLL Ash replacement at 1, 7, 28 and 112 days (mean values and standard deviation bars)

As shown in Figure 7.5, the mortar mix containing quartz exhibits a decrease of approximately 20% to 30% in compressive strength for all days tested. Similar observations were made by Li *et al.* (2018), Donatello, Tyrer et Cheeseman (2010), and Tironi *et al.* (2013) and confirm the dilution effect for inert materials. The relative 1-day strength of LCLL Ash is 10% lower than the value of quartz. However, similar results to quartz were observed for LCLL Ash calcined at 800°C and 1000°C without CF addition. Similar results were observed by Brial *et al.* (2021) for LCLL Ash calcined at 1050°C. The delayed increase in compressive strength of LCLL Ash can be explained by the high concentration of soluble alkalis (Odler et Wonnemann, 1983) or the presence of carbonaceous material (graphite), comparable to fly ash (Wesche, 1991 ; Dutta, Bordoloi et Borthakur, 1995). However, the origin of this delay is currently not well understood. A longer delay is observed for all mixes containing LCLL Ash/CF calcined at 800°C and 1000°C. The drop in compressive strength is proportional to the addition of CF. As this decrease is not observed in the mixtures of calcined LCLL Ash without CF, the addition

of fluorite is responsible for this delay. Indeed, the research of Guo *et al.* (2012) and Odler et Abdul-Maula (1980) showed that the presence of F⁻ ions causes delays in the hydration of C₃S and C₃A.

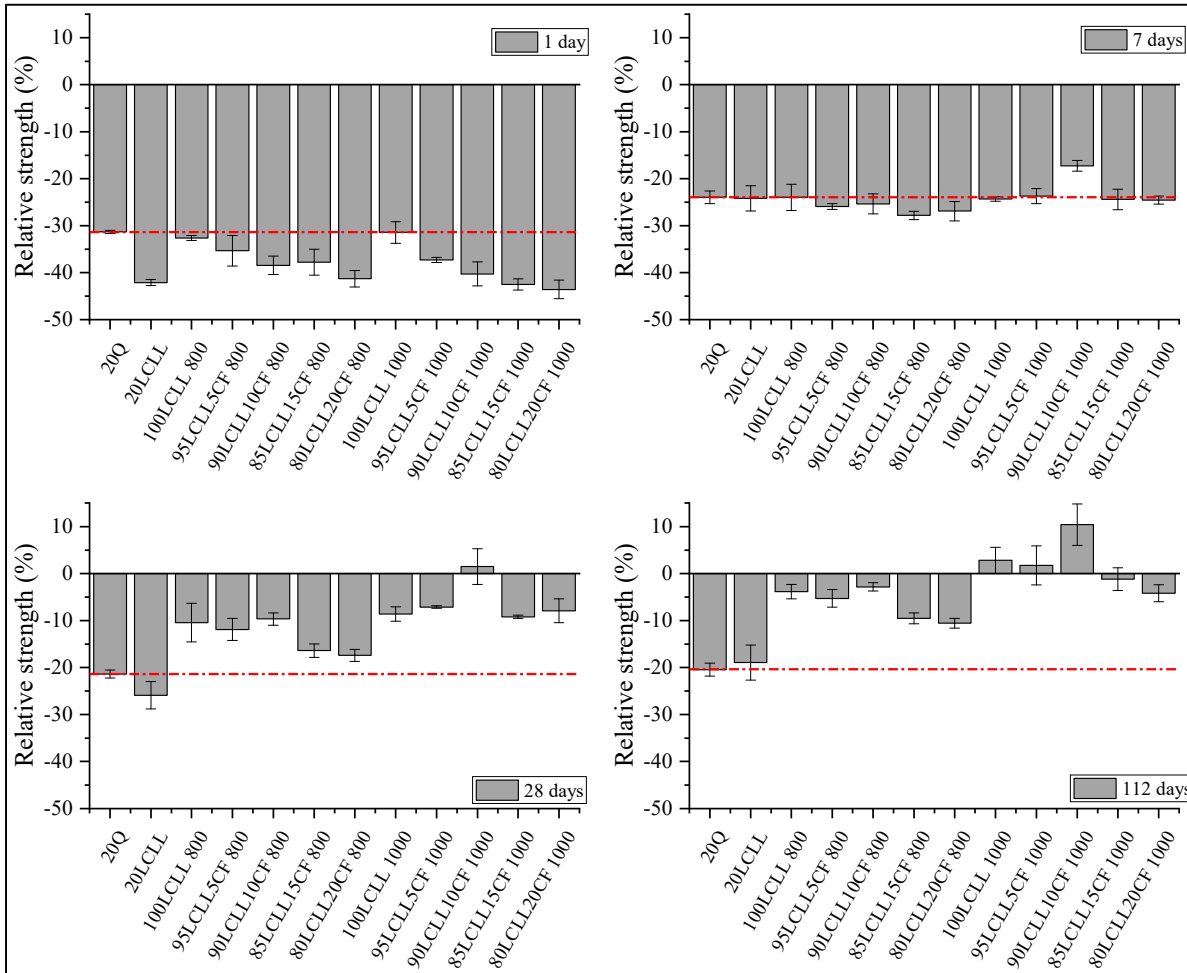


Figure 7.5 Relative compressive strength values of mortar samples with calcined LCLL Ash at 1, 7, 28 and 112 days
The red line refers to the quartz reference mortar sample

At 7 days, the mix of LCLL Ash/CF calcined at 800 °C exhibited a reduction of approximately 25% in relative compressive strength, similar to quartz. Mix 90LCLL10CF calcined at 1000°C showed slightly higher relative compressive strength values than the quartz reference, indicating a beginning of reactivity. For all the other mixes, values similar to quartz were observed. The calcined LCLL Ash and calcined LCLL Ash/CF mixes showed a decrease of

approximately 10% in the relative compressive strength after 28 days. However, these values are higher than those of noncalcined LCLL Ash and quartz, which indicates the presence of reactive phases. The LCLL Ash/CF samples calcined at 800°C with CF additions of 15% and 20% showed a reduction in the relative compressive strength of 15%. These values are lower than those of LCLL Ash calcined at the same temperature. On the other hand, the mixture containing 10% CF calcined at 1000°C showed a resistance similar to that of the mortar containing 100% Portland cement. At 112 days, the LCLL Ash exhibits nonreactive behavior with a compressive strength reduction similar to that of quartz. For the mixes calcined at 800°C, a slightly lower reduction in the compressive strength of approximately 5% was observed for mixes with 0%, 5% and 10% CF. However, the mixes containing 15% and 20% CF showed lower results, with a reduction in compressive strength of approximately 15%. The mixes calcined at 1000°C showed results for CF additions from 0% to 10% similar to or higher than that of Portland cement. Nevertheless, a decrease in relative strength was observed for mixes calcined at 1000°C containing 15% and 20% CF. These results confirmed previous observations regarding the mineralogy of calcined LCLL Ash/CF, with an optimum reactivity reached at 10% replacement of LCLL Ash by CF. Moreover, LCLL Ash/CF calcined at 1000°C showed higher reactivity than mixes calcined at 800°C. Nevertheless, CF additions higher than 10% exhibit a decrease in compressive strength, indicating a lower reactivity.

7.6.3 Frattini tests

The results of the Frattini tests are presented Figures 7.6a and 7.6b. These figures show the calcium concentration as a function of the OH⁻ ion concentration and the calcium reduction measured for LCLL Ash/CF mixes calcined at 800°C and 1000°C, respectively. As did in Brial *et al.* (2021), the lime solubility curve given by the European standard EN 196-5 (British Standard Euronorm, 2005)

As shown in Figure 7.6a and 7.6b, the results of the Portland cement reference, quartz powder, and LCLL Ash samples are close to the lime saturation curve. These results indicate an absence or low consumption of portlandite, which reflects an absence of pozzolanic reactivity. Similar

results were observed by Brial *et al.* (2021). Calcination at 800°C allows a strong increase of approximately 35% in calcium reduction, indicating a strong increase in the pozzolanic reactivity of LCLL Ash calcined at 800°C. However, the addition of CF will cause a gradual decrease in calcium reduction, which will reach a minimum with mixtures containing 15% and 20% CF.

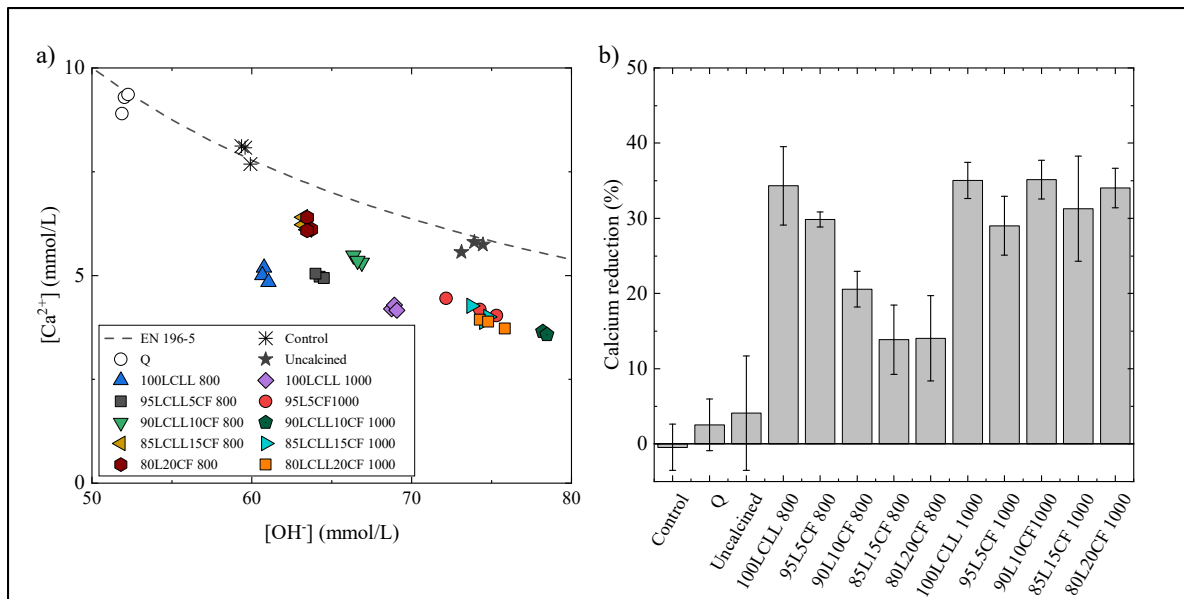


Figure 7.6 a) Frattini results for the different calcination temperatures tested and b) calcium reduction from the Frattini test for each calcination temperature tested
The dashed line refers to the max CaO content according to the EN-196-5 European standard

For mixes calcined at 1000°C, similar calcium reductions of approximately 30-35% were observed for all CF concentrations. These results confirm the pozzolanic behavior of the mixtures of LCLL Ash/CF calcined at 1000°C. However, no optimum percentage of CF was identified for the mixtures calcined at 1000°C according to this test. In addition, changes in the concentration of hydroxyl ions are observed with the evolution of the CF addition and the calcination temperature. Mixtures calcined at 1000°C show higher hydroxyl concentrations than mixtures calcined at 800°C. Despite this difference, the two calcination temperatures exhibit a similar trend of increasing hydroxyl concentration for the mixture with 10% CF, then a decrease for the mixtures with 15% and 20% CF additions.

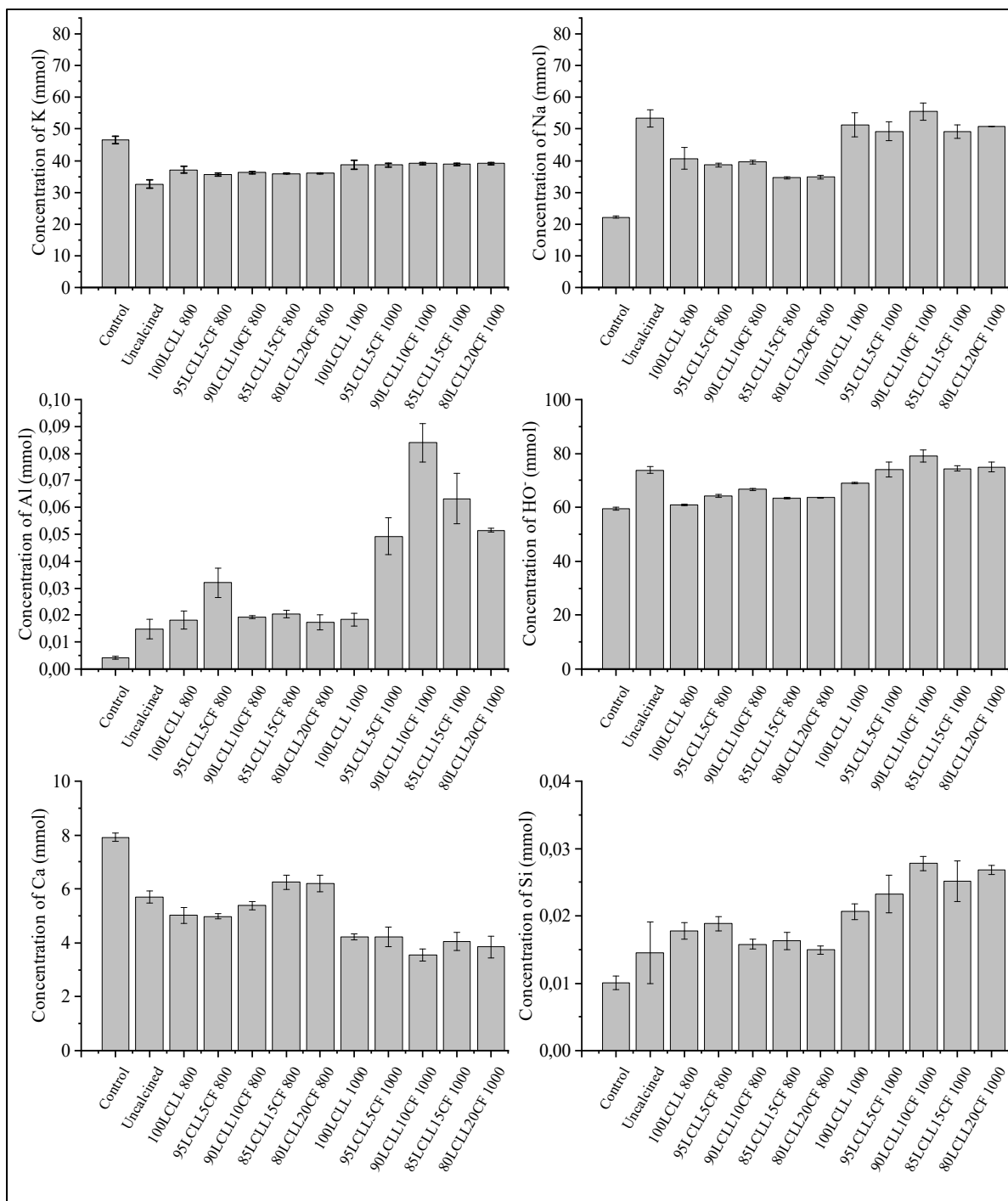


Figure 7.7 Concentration in the Frattini solution measured by ICP-OES

The compositions of the solutions were also analyzed by ICP to determine the concentrations of K, Na, Al, and Si. The results of the ion concentration analysis are presented in Figure 7. The K concentrations showed a lower value for the mixes with LCLL Ash or calcined LCLL Ash/CF. As cement is the main source of potassium, this potassium decrease is attributable to the replacement of 20% of the cement. The evolution of the hydroxyl ion concentration shows a similar trend to that of the sodium ion concentration. An increase in the sodium concentration is observable for the uncalcined LCLL mix. Similar trends were observed for the aluminum and silicon concentrations. The addition of noncalcined LCLL Ash causes a slight increase in Al and Si. Calcination at 800°C will increase the concentrations of available Al and Si. However, a greater increase is observable for the mixture with 5% CF. Finally, the mixes calcined at 1000°C showed higher concentrations of available Al and Si than the mixes calcined at 800°C. In particular, the aluminum concentrations were 2 to 3 times higher. In addition, the mix with 10% CF showed the highest Al and Si concentrations. These results confirm the better solubility and the reactivity increase with the calcination temperature but also for a CF addition of approximately 5 to 10%.

7.6.4 R³: Heat release and calcium hydroxide consumption

The cumulative heat release results by R³ paste are shown in Figure 7.8a. The majority of the reactions of dissolution or hydration are exothermic; therefore, the analysis of the heat released allows us to evaluate the presence of reactivity (Hewlett et Liska, 2019). The heat measured mainly reflects the reaction of the material tested (Avet *et al.*, 2016). However, to improve the chemical kinetics, the R³ test was carried out at 40 °C. After 7 days, the quartz reference showed a weak heat release of approximately 25 J/g of SCM, which confirms its inert behavior (Suraneni *et al.*, 2019).

A strong release of heat was observed for the uncalcined LCLL Ash with values of approximately 210 J/g of LCLL Ash. This result is surprising given the lack of reactivity observed during the tests on mortar and R³. However, signs of R³ paste expansion were observed on each of the ampoules containing uncalcined LCLL Ash. This expansion is due to the generation of gases from hydroreactivity reactions. The last traces of hydroreactivity from

the SPL reacted through favorable R³ test conditions such as a finer particle size, higher pH and higher temperature than the leaching step of the LCL&L process. Since hydroreactivity reactions are very exothermic, even small amounts of hydroreactive materials can generate enough heat to falsify test results. However, according to Brial *et al.* (2021), this expansion was not observed for the mixtures of LCLL Ash and calcined LCLL Ash/CF, which indicates that the heat released is solely due to the reaction of the tested material. For the LCLL Ash calcined at 800°C, a release of heat of approximately 175 J/g was measured. In addition, for the LCLL Ash/CF calcined at 800°C, similar trends to the Frattini test are observed, such as a decrease in the heat released as the addition of CF increases, particularly for the mixtures with 15% and 20% CF.

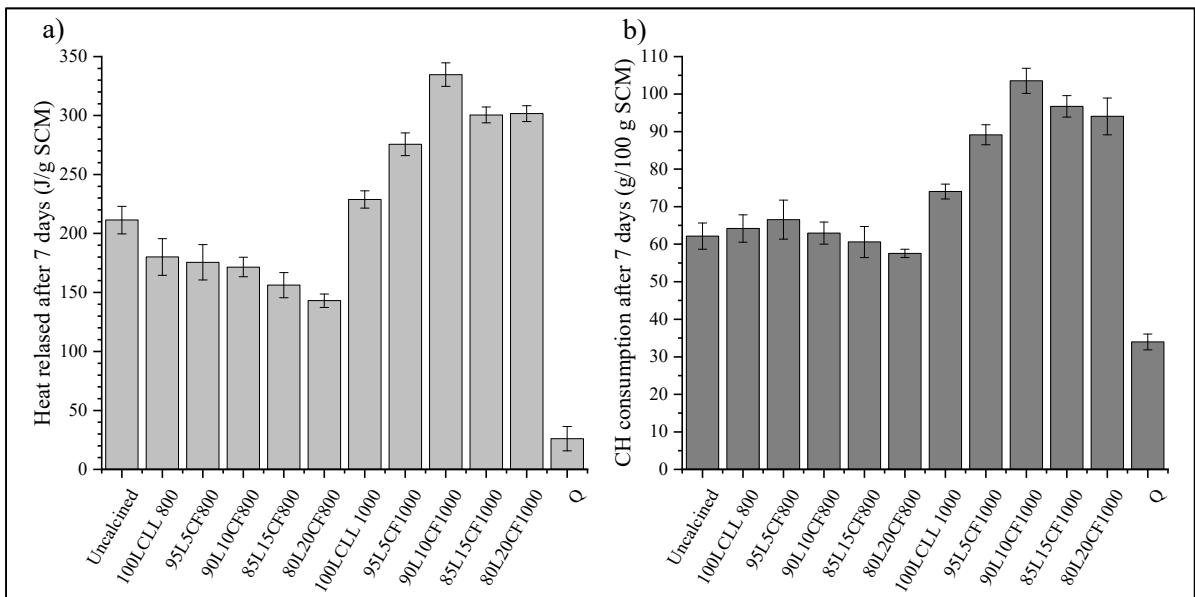


Figure 7.8 a) Heat release and b) calcium hydroxide consumption after 7 days at 40°C

The LCLL Ash calcined at 1000°C exhibited a heat released of approximately 225 J/g of SCM. This result is slightly superior to those of LCLL Ash calcined at 800°C, reflecting an increase in reactivity. Unlike the Frattini tests, a trend similar to the mortar results is observable with the addition of CF. The heat release increases for the 5% and 10% additions of CF, which reach approximately 275 and 325 J/g of SCM, respectively. Beyond 10%, the quantity of heat

released decreases, reaching approximately 300 J/g of SCM with the mixes containing 15% and 20% CF.

On the same samples, the consumption of portlandite was also measured to confirm the pozzolanic behavior observed during the Frattini tests. The portlandite consumption results are shown in Figure 7.8b. Unlike the Frattini test, the quartz powder showed a consumption of portlandite of approximately 30 g/100 g of SCM. This low consumption is due to the higher quartz solubility under the conditions of the R³ test at 40 °C. Similar quartz behavior was observed by Li *et al.* (2018), and Suraneni *et al.* (2019). For the release of heat, the noncalcined LCLL Ash also showed a significant consumption of portlandite, at approximately 62 g/100 g of SCM. However, hydroreactivity reactions release aluminum ions that can lead to hydrated phase precipitation, causing portlandite consumption and heat generation (Broek et Øye, 2018). For the LCLL Ash calcined at 800°C, a consumption of portlandite of approximately 65 g/100 g of SCM was observed. The addition of 5% CF will slightly increase the portlandite consumption; however, for CF additions above 10%, a gradual decrease in portlandite consumption was observed, which reflects a slight decrease in reactivity. The LCLL Ash calcined at 1000°C showed an increase in portlandite consumption compared to the mix calcined at 800°C, which confirms the increase in reactivity with the calcination temperature. The increase in portlandite consumption at 1000°C with the addition of CF was observed until a replacement of 10% CF was reached. These results are consistent with the observations made regarding the mortars and the Frattini tests.

As shown by Suraneni *et al.* (2019), it is possible to plot the heat released versus the consumption of portlandite to classify the SCMs reactivity. Additionally, results of thermodynamic simulations performed by Brial *et al.* on the R³ system with GEMS-PSI (Brial *et al.*, 2021). These simulation study three different systems to represent an SCM composed of 100% reactive silica, 100% reactive alumina and a totally inert SCM. From these curves, it is possible to predict the reactive silica/reactive alumina ratio for the tested pozzolanic materials. The blue dotted line represents the third system with an inert material. The inert behavior of the quartz powder is then clearly identifiable, showing low heat release and average portlandite consumption. The results of the R³ test heat released as a function of portlandite consumption are presented Figure 7.9. The uncalcined LCLL Ash appears to show pozzolanic reactivity.

However, as explained above, these results are mainly due to the hydroreactivity phenomenon of LCLL Ash under R^3 conditions. In addition, comparison of uncalcined LCLL-ash with thermodynamic models seems to indicate a reactive silica/alumina ratio of approximately 30%/70%. This ratio is higher than the oxide composition of LCLL Ash, which confirms the release of aluminum ions in solution with hydroreactivity reactions.

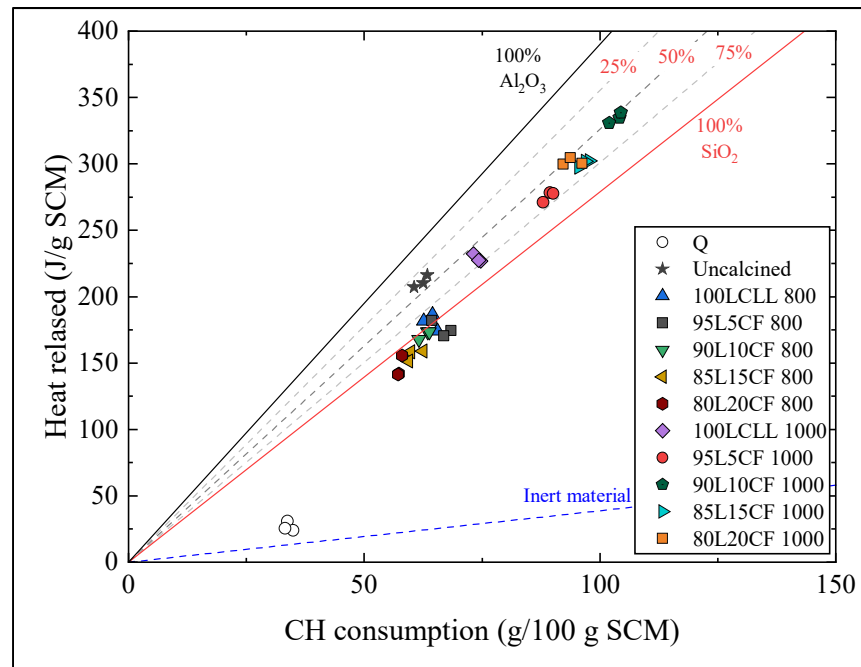


Figure 7.9 R^3 test heat released as a function of portlandite consumption for the calcination temperatures studied

All of the calcined LCLL Ash/CF showed pozzolanic behavior. However, a slight decrease in the reactivity is observable with the increase in the CF addition for the mixtures calcined at 800°C. Moreover, these mixtures showed results slightly lower than the curve of the thermodynamic model of silica, which indicates that the reactive part is rich in silica. For the mixtures calcined at 1000°C, variable levels of reactivity depending on the concentration of CF were observed. The LCLL Ash calcined without the addition of CF shows the weakest reactivity but remains higher than the LCLL Ash calcined at 800°C. In addition, a lower silica aluminum ratio is also observed, which indicates the presence of a greater amount of reactive

aluminum. Additionally, this ratio is similar to the oxide composition of LCLL Ash. With the addition of CF, the reactivity will gradually increase while remaining in the pozzolanic region and reaches a maximum with 10% CF. The reactive silica/alumina ratio will also increase to approximately 50%/50%, which indicates the ever-increasing presence of reactive alumina. However, increasing the addition of CF to 15 to 20% replacement will then slightly decrease the reactivity while keeping the silica/alumina ratio close to 50%/50%.

7.6.5 R³: X-ray diffraction

The diffractograms acquired by XRD on the R³ samples extracted from the calorimetry ampoules are presented Figures 7.10a and 7.10b. The quartz powder reference showed a peak for the major phases contained in R³ paste with portlandite at 18° 2 θ (calcium hydroxide), calcite at 29,4° 2 θ and quartz at 26,6° 2 θ .

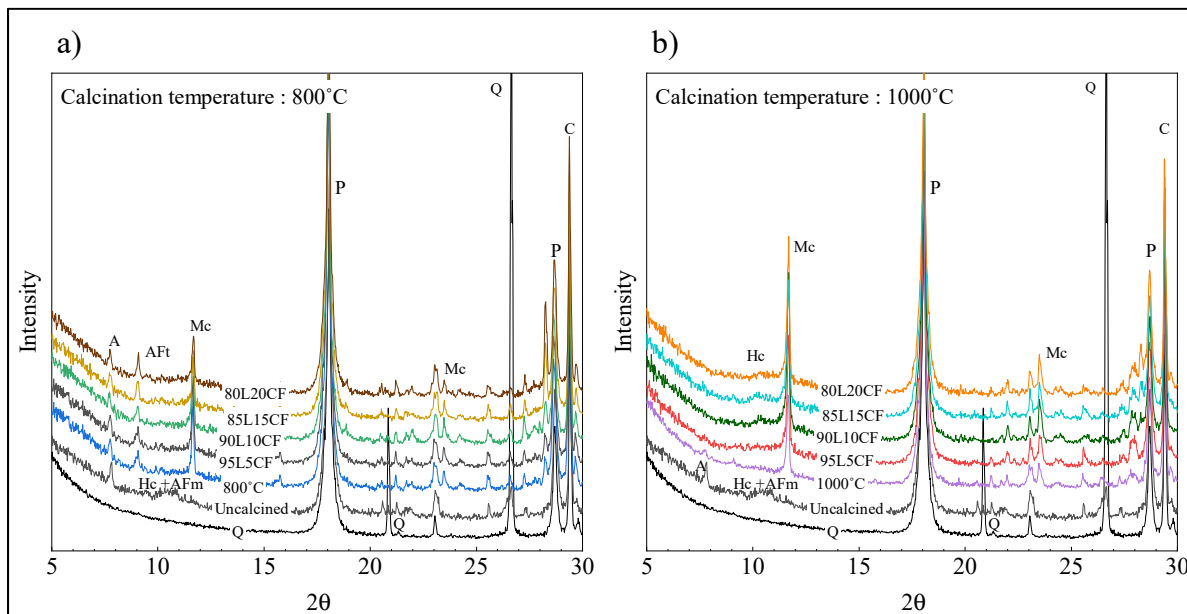


Figure 7.10 XRD spectra of R³ mixes after solvent exchange hydration stoppage (P: Portlandite, Q: quartz, AFt: ettringite, Mc: monocarboaluminate, Hc: hemicarboaluminate; A: Na- β alumina)

For uncalcined LCLL Ash, peaks of monosulfoaluminate (AFm) and hemicarboaluminate (Hc) phases were observed at 10,3° 2 θ and 10,8° 2 θ , respectively (Skibsted et Snellings, 2019 ;

Lothenbach *et al.*, 2007 ; Snellings, Bazzoni et Scrivener, 2014). These phases indicate the presence of reactive alumina in LCLL Ash in the majority released by the hydroreactivity reaction. As shown in Figure 7.10a, both the calcined LCLL Ash and LCLL Ash/CF at 800°C show the formation of ettringite (AFt) with a peak at $9^{\circ} 2\theta$ and monocarboaluminate (Mc) with a peak at $11,7^{\circ} 2\theta$ (Snellings, Bazzoni et Scrivener, 2014 ; Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). This trend remains observable for all CF additions from 5% to 20%. The addition of fluorite does not seem to affect the precipitation of new phases. Figure 7.10b presents the diffractograms for both calcined LCLL Ash and LCLL Ash/CF at 1000°C. Unlike mixtures calcined at 800°C, the presence of AFt is no longer visible. However, an increase in the intensity of the peak of Mc was observed, which indicates a greater concentration of Mc. Moreover, with the increase in the addition of CF, a peak of Hc is visible at $10,3^{\circ} 2\theta$. The presence of Hc seems to indicate a greater quantity of available aluminum and a decrease in the $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (Matschei, Lothenbach et Glasser, 2007a).

For each diffractogram, the crystalline composition of the R^3 hydrated paste was analyzed by Rietveld analysis with an external standard. The compositions of the different mixes are presented in Figure 7.11. The quartz reference shows a slight decrease in portlandite and a small amount of amorphous material. In addition, the crystalline quantity of quartz is estimated to be approximately 21 g/100 g against the 22,2 g/100 g initially mixed in the R^3 paste. These results confirm the low reactivity of quartz under the conditions of the R^3 test, allowing a small quantity of C-S-H to precipitate. For the uncalcined LCLL Ash, a decrease in the amount of portlandite was observed. This decrease is mainly attributable to the precipitation of 2,6 g/100 g hemi-carboaluminate and 3,5 g/100 g AFm due to the presence of aluminum resulting from hydroreactivity reactions. The presence of amorphous minerals is more important than for the quartz powder with 13,5 g/100 g. However, the amount of amorphous material to be measured also considers the unreacted part of the amorphous or unmeasured SCM. There were a great number of phases present in the LCLL Ash, and not all of them could be identified and quantified. For the different percentages of CF added, the LCLL Ash/CF calcined at 800 °C shows a composition similar to that of the calcined LCLL Ash. The LCLL Ash calcined at 1000 °C shows a lower ettringite concentration of 0,6 g/100 g and a strong increase in the

amount of monocarboaluminate of 9,8 g/100 g. A decrease in the calcite concentration was also observed. This decrease is due to the great precipitation of monocarboaluminate. In addition, the increase in the amount of amorphous material to 21,2 g/100 g and the decreased portlandite content indicate the precipitation of new phases such as C-S-H (Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). The addition of CF will lead to an increase in the concentration of monocarboaluminate up to a maximum of 12,6 g/100 g with 10% CF. The precipitation of hemi-carboaluminate will also increase to reach approximately 2,4 g/100 g. Moreover, for the same mixture, the greatest increase in amorphous content is also observed, with a value of 24 g/100 g. Beyond 10% CF, the concentrations of monocarboaluminate, hemi-carboaluminate, and amorphous decreased to reach values similar to those in LCLL Ash without the addition of CF.

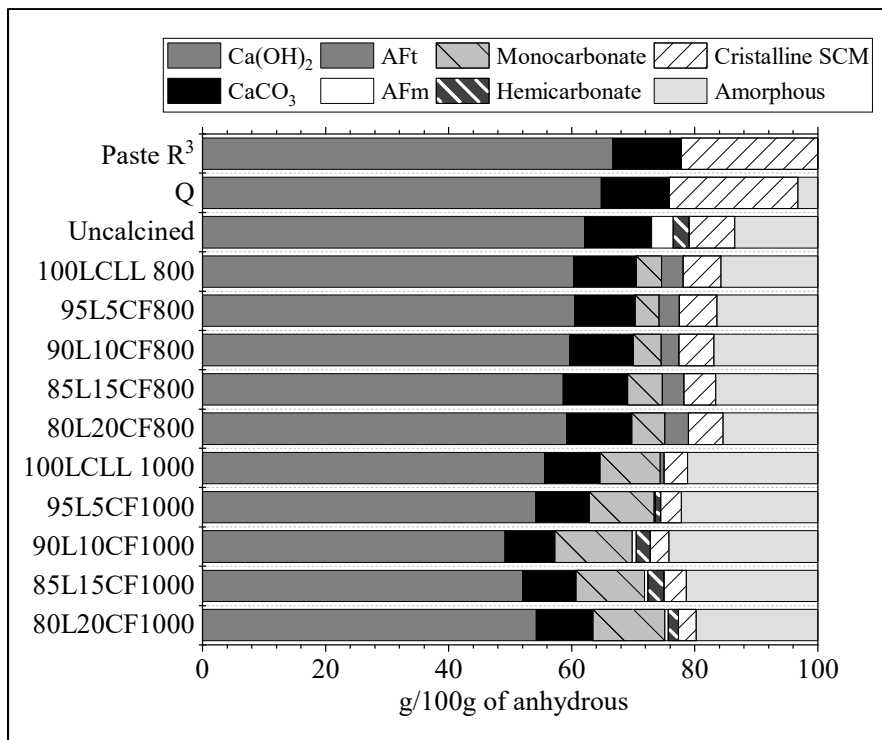


Figure 7.11 R³ mix compositions from quantitative PXRD results after solvent exchange hydration stoppage

7.7 Discussion

7.7.1 Effect of CF addition on LCLL Ash calcination

At high-temperature calcination, the reactions of LCLL Ash can be described according to the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system. Without calcination, the main phases are nepheline, corundum, quartz, albite and β -alumina. Even if these phases only have high melting points, the presence of a eutectic in the nepheline/albite system allows the creation of amorphous materials at lower temperatures (Lambotte et Chartrand, 2013 ; Utlak et Besmann, 2018). With calcination at 800 °C, quartz and β -alumina are less stable. These phases will react with each other to form some of the amorphous phase and with corundum to form more nepheline. Increasing the calcination temperature to 1000 °C allows the generation of more amorphous phases mainly by the reaction between quartz and β -alumina but also by the fusion of phases such as nepheline. However, the formation of albite or anorthite has also been observed, which limits the amorphous phase concentration. The addition of CF increases the calcium concentration within the LCLL Ash/CF mix, which changes the chemical equilibria according to the temperature. However, the incorporation of calcium into the calcined LCLL Ash relies on the reaction between sodium and fluorite according to Eq. 7.6, as follows:



From the quantitative XRD results, it is possible to calculate the amount of Na_2O present in the crystalline phases according to Eq. AV.3. By comparing this value to the total amount in the LCLL Ash/CF mixture, it is possible to deduce the amount of missing Na_2O . Assuming that all of the missing Na_2O has reacted with the fluorite, it is possible to calculate the residual fluorite and compare it to the XRD results. The calculation method is presented in the appendix. As shown in Figures 7.12a and 7.12b, the quantities of fluorite calculated according to Eq. AV.1 are strongly correlated with the values measured by XRD.

These results show the importance of sodium in the reactions between LCLL Ash and fluorite. However, the presence of a slope different from 1 and an intercept different from 0 indicate that all of the Na_2O did not react with the fluorite and is, therefore, found in the amorphous state. It is therefore always possible to calculate the oxide composition of the amorphous phase from XRD data according to Eqs. AV.2 to AV.6. Figures 7.13a and 7.13b show the calculated oxide proportions of the amorphous part as a function of the addition of CF for calcination temperatures of 800 °C and 1000 °C, respectively.

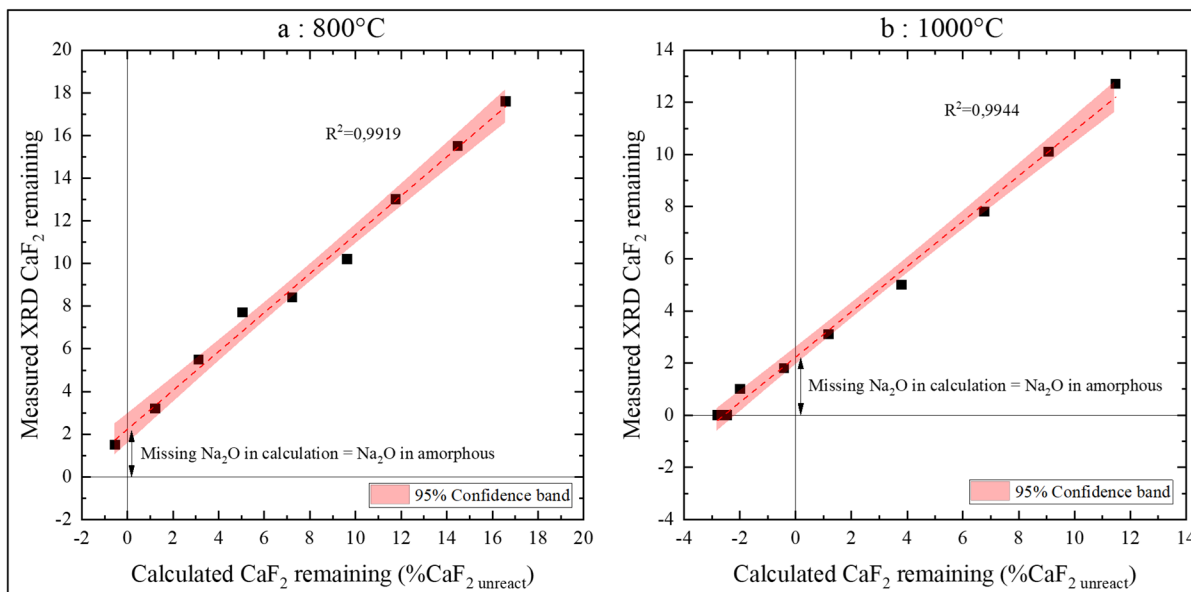


Figure 7.12 Amorphous oxide compositions calculated from quantitative XRD as a function of CF addition at a) 800°C and b) 1000°C

Two systems are observable. At 800 °C, the reaction between the quartz and part of the β -alumina will allow the formation of approximately 20% amorphous phase, which is mainly rich in silica. However, approximately 80% of the Na_2O mass is taken up by the formation of nepheline, which is more stable at this temperature (Wang *et al.*, 2017). As Na_2O becomes less available, the reaction between Na_2O and fluorite becomes weaker, and less CaO is produced. The low concentration of CaO and the temperature of 800 °C therefore limit the formation of anorthite (Merkit, Toplan et Toplan, 2018). However, the excess fluorite will force the reaction of the remaining Na_2O to generate NaF and CaO , which will remain in the amorphous phase. This allows a better incorporation of aluminum into the amorphous phase and increases the

amorphous phase concentration. When the CF content is above 12,5%, the dilution of LCLL Ash by CF decreases the Na_2O concentration, limits the formation of CaO , and limits the incorporation of aluminum in the amorphous phase.

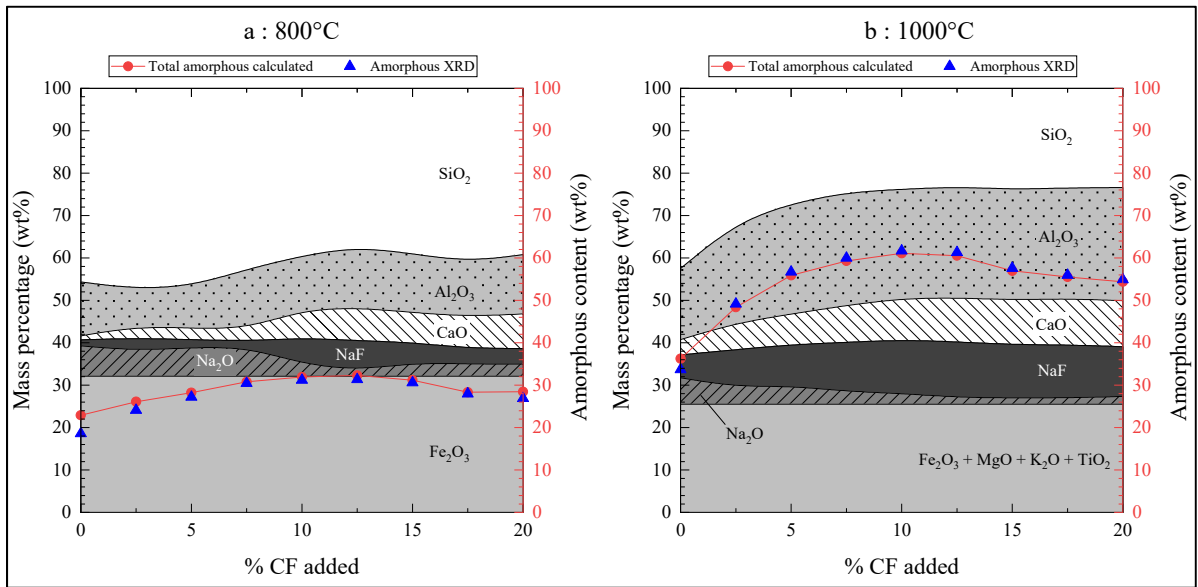


Figure 7.13 Amorphous oxide compositions calculated from quantitative XRD as a function of CF addition at a) 800 °C and b) 1000 °C

At 1000 °C, the destabilization of nepheline causes the generation of more sodium, silica and alumina in the amorphous phase. The higher concentration of Na_2O promotes the reaction with fluorite and allows more CaO to be produced. At this temperature, part of the calcium will then react with the nepheline and allow the formation of anorthite, which is more stable at 1000 °C (Merkit, Toplan et Toplan, 2018 ; Wu *et al.*, 2009 ; Li *et al.*, 2012). However, this reaction also regenerates Na_2O (Eq. 7.4), allowing the incorporation of more fluorite. With the addition of CF, the strong presence of nepheline then allows more Na_2O to react with fluorite. This promotes the creation of an amorphous structure by incorporating more aluminum and calcium (Zhang, Liu et Jiang, 2020). However, for the mixtures calcined at 800 °C, mixes containing over 12.5% CF dilute the LCLL Ash, leading to a reduction in the quantity of sodium available, as it was entirely transformed into NaF . This limits the CaO supply and allows an increase in the amount of nepheline or albite, as shown in Figure 7.3.

7.7.2 Effect of CF addition on the calcined LCLL Ash reactivity

Changes in the mineralogical composition of calcined LCLL Ash/CF caused by the addition of CF will affect the reactivity. The first impact on reactivity stems from the availability of CF influencing the amorphous content through the reaction between fluorite and Na₂O. At 800°C, most of the Na₂O is present as nepheline; however, nepheline, albite and anorthite have solubilities similar to quartz when present in a basic medium (Yuan *et al.*, 2019 ; Crundwell, 2017 ; Chou et Wollast, 1985), which limits the reactivity of the LCLL Ash. Analysis of the Frattini's test solution shows that the formation of nepheline reduces the amount of rapidly soluble alkalis. Given the high alkali concentration of LCLL Ash, capturing sodium in a less soluble phase could be interesting to limit the risks of alkali-aggregate reactions (Hewlett et Liska, 2019). The addition of CF slightly increases the quantity of amorphous material by allowing a better incorporation of aluminum and calcium. However, the amorphous part is mainly rich in silica, which promotes pozzolanic-type reactions to precipitate C-S-H. However, as shown by XRD tests on R³ pastes, some of the aluminum will react to form ettringite or monocarboaluminate (Matschei, Lothenbach et Glasser, 2007a). From Figure 7.9, it is possible to graphically measure the SiO₂/Al₂O₃ ratio of the tested mixes and compare them to the SiO₂/Al₂O₃ ratio of the XRD results (Figure 7.13). These ratios are presented in Figure 7.14. Without the addition of CF, the SiO₂/Al₂O₃ ratio shows a preferential silica reaction. However, the addition of CF will increase the SiO₂/Al₂O₃ ratio beyond 100% starting at an addition of 5 % CF, which is impossible. Since the measurements are made graphically, they can be explained by the partial reactivity due to the small quantity of amorphous materials available. Increasing the addition of CF to the calcined LCLL Ash at 800°C has little effect on the reactivity of the calcined LCLL Ash/CF mixture. In addition, the increase in CF replacement dilutes the LCLL Ash and reduces the quantity of silica and aluminum available. This dilution effect with the addition of CF leads to a drop in the reactivity of the mixture. Similar results are observed for the mortar tests, Frattini tests and R³ tests. Moreover, mortar tests on mixes calcined at 800°C and 1000°C show an increase in the setting delay with increasing CF addition. With the increase in the amount of fluorite, the presence of fluoride ions delays the

hydration reactions of C_3S and C_3A , which causes this delay (Hewlett et Liska, 2019 ; Mirtchi, Lemaître et Munting, 1991 ; Guo *et al.*, 2012).

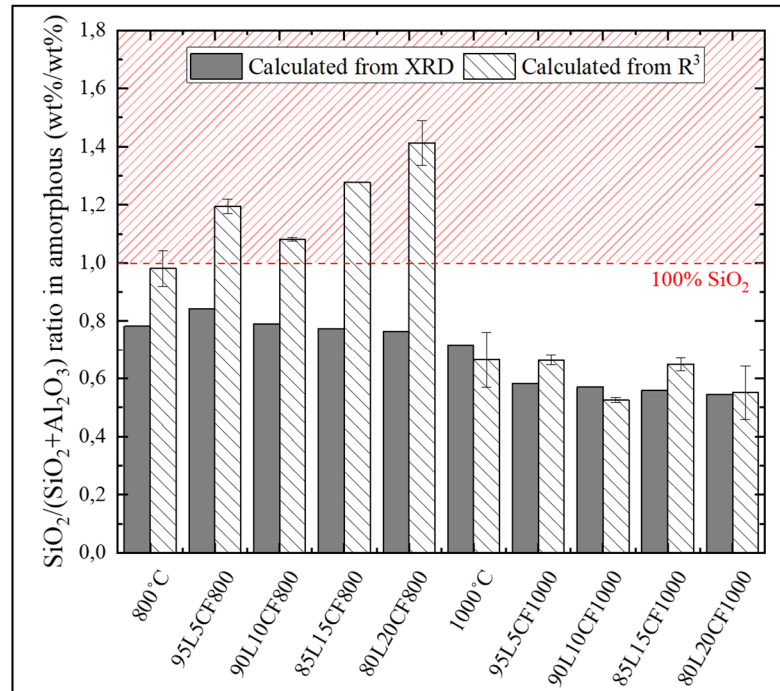


Figure 7.14 $SiO_2/(SiO_2+Al_2O_3)$ molar ratio in amorphous calculated from XRD and R³ data

At 1000°C, the highest proportion of Na_2O available increases the amount of amorphous material by enhancing the incorporation of aluminum and calcium. However, for CF additions above 12,5%, the amount of Na_2O available is limited, which decreases the amorphous content. This explains why the optimum amorphous content is created between 10% and 12,5% CF addition. In this case, the reactivity of the calcined LCLL/CF mixture is proportional to the quantity of amorphous material, which further explains why the mixture with 10% CF is the most reactive. In addition, the higher sodium concentration of the amorphous part causes an increase in the concentration of alkalis in the solution and an increase in the pH. This increase in pH will also promote the solubility of the amorphous part and increase the reactivity. Figures 7.13b and 7.14 also show higher proportions of available reactive aluminum. The increase in pH and the large proportion of reactive aluminum favor the precipitation of

monocarboaluminate (Clark et Brown, 2000). Moreover, unlike mixes calcined at 800°C, ettringite did not precipitate due to its lower stability in presence of a higher pH and CO₃/SO₄ ratio environment in the R³ paste (Matschei, Lothenbach et Glasser, 2007a). The similarities between the SiO₂/Al₂O₃ ratios calculated and measured during the R³ tests shown in Figure 7.14 indicate a total reactivity of the amorphous phase of the LCLL Ash/CF mixes calcined at 1000°C. The high concentration of aluminum available with LCLL Ash/CF calcined at 1000°C makes these mixtures a good candidate for the production of LC³-type mixtures (Seraj *et al.*, 2015). These blended cements composed of 50% clinker can be considered as an alternative to reduce the environmental and energetic impacts without affecting the binder performance (Cancio Díaz *et al.*, 2017). Even if the calcination of LCLL Ash/CF requires the temperature to reach 1000°C, this temperature remains lower than the clinkerization temperature of Portland cement. In addition, the absence of calcite in the LCLL Ash/CF mixture would further reduce the carbon impact of blended cements containing calcined LCLL Ash/CF. Finally, in Quebec, which has no clay rich in kaolin produced locally, the use of calcined LCLL Ash/CF would make it possible to produce LC³ mixtures with local materials and to promote the circular economy between the aluminum and cement industries.

7.8 Conclusion

The following concluding remarks can be drawn from the results found in this paper:

- The valorization of treated SPL and fluorite byproducts from the LCLL process in cementitious materials can be an interesting alternative to conventional SCMs to decrease the environmental footprint of the aluminum and cement industries. This can decrease the environmental impacts of their materials by reusing local waste and avoiding the use of landfills.
- The composition of the calcined LCLL Ash/CF mix depends on the reaction between fluorite and Na₂O. At 800 °C, the majority of sodium is present as nepheline, which limits the generation of the amorphous phase; however, at 1000 °C, the destabilization of nepheline allows an increase in the availability of sodium, which then reacts with fluorite to generate increased levels of amorphous materials and anorthite. At both calcination

temperatures, an optimal amorphous content is observed with CF replacements between 10% and 12,5%.

- The reactivity of calcined LCLL Ash/CF mainly depends on the quantity of amorphous material. At 800 °C, the slight amorphous increase causes little change in the reactivity of the LCLL Ash. However, the important concentration of nepheline allows the capture of more alkalis. However, at 1000 °C, the high amorphous content created enhances the reactivity of the LCLL Ash by increasing the formation of CSH and precipitating monocarboaluminate.
- An optimal mix was found, which was an addition of 10% CF to LCLL Ash calcined at 1000 °C.

7.9 Acknowledgments

The authors are grateful to the NSERC CRD grant program (CRDPJ 515485–17), CRITM consortium, Rio Tinto and Ciment Québec Inc. for their financial support of this project.

CHAPITRE 8

AUTRES SOLUTIONS ALTERNATIVES POUR L'UTILISATION DU LCLL DANS LES CIMENTS

Ce chapitre vise à répondre aux sous-objectifs spécifiques 3.3 et 3.4 pour l'amélioration de la réactivité du LCLL Ash comme liant cimentaire. Pour répondre à ces sous-objectifs, cette partie présente les résultats exploratoires réalisés sur l'utilisation de liants ternaires à base de LCLL Ash et à la synthèse de liants alternatifs cuits à plus basse température que le ciment.

8.1 Mise en contexte

Les résultats par rapport à l'impact du LCLL Ash dans le ciment ont montré une présence d'aluminates réactifs. Afin d'améliorer la réactivité du LCLL Ash, il est envisagé de rajouter un troisième matériau au mélange ciment/LCLL Ash afin de profiter de ces aluminates. L'amélioration de la réaction du LCLL Ash a été envisagée à travers un ajout de sulfates, ou avec un ajout de fumée de silice. Ces ajouts ont pour objectifs de permettre la précipitation de phases riches en aluminium comme l'ettringite (AFt) ou les monosulfates/monocarbonates (AFm) pour le premier ou d'améliorer les C-S-H par incorporation d'aluminium pour former de C-A-S-H pour le second. L'addition de sulfates dans le but d'améliorer des ajouts cimentaires riches en aluminium a déjà été étudiée dans la littérature dans le cas des argiles calcinées (Rodriguez et Tobon, 2020 ; Antoni, 2013). De même, des études ont montré que l'ajout de poudre d'alumine à un mélange binaire de fumée de silice et de ciment permettait d'améliorer les propriétés mécaniques des liants (Oltulu et Şahin, 2011 ; Barbhuiya, Mukherjee et Nikraz, 2014 ; Faez, Sayari et Manie, 2020). De plus, de par sa forte concentration en silice, aluminium et fer, les brasques traitées sont utilisées comme ajouts de correction pour la production du ciment (Lafarge Canada, 2020). Cependant, leur forte concentration en alcalis limite cette utilisation afin d'éviter l'augmentation en concentration des alcalis dans le ciment Portland. Le but du sous-objectif 3.4 était d'étudier si l'ajout de calcaire au LCLL Ash lors de

la calcination pouvait directement mener à la production d'un liant alternatif, similaire à un ciment naturel. Les ciments naturels sont des liants hydrauliques, naturellement constitués de calcaires argileux contenant 15 à 40 % de silice, d'alumine et d'oxydes de fer sans mélange ou broyage préalable (Hewlett et Liska, 2019). La production de ce type de ciment est relativement simple et consiste à concasser grossièrement la pierre en larges fragments et à les calciner à des températures aux environs des 800 à 1200°C. Cet intervalle de température est similaire ou légèrement plus élevé que les températures utilisées pour produire de la chaux. Les propriétés hydrauliques de ces liants dépendent de la composition de la roche utilisée et de la présence d'impuretés (Hewlett et Liska, 2019 ; Aitcin, 2007).

8.2 Méthodologie

Pour répondre aux sous-objectifs spécifiques 3.3 et 3.4 portants sur l'amélioration du LCLL Ash dans les mélanges ternaires et pour la synthèse de ciments alternatifs, des essais exploratoires ont été réalisés selon la méthodologie présentée Figure 8.1. Ces objectifs visent respectivement à évaluer l'impact du LCLL Ash.

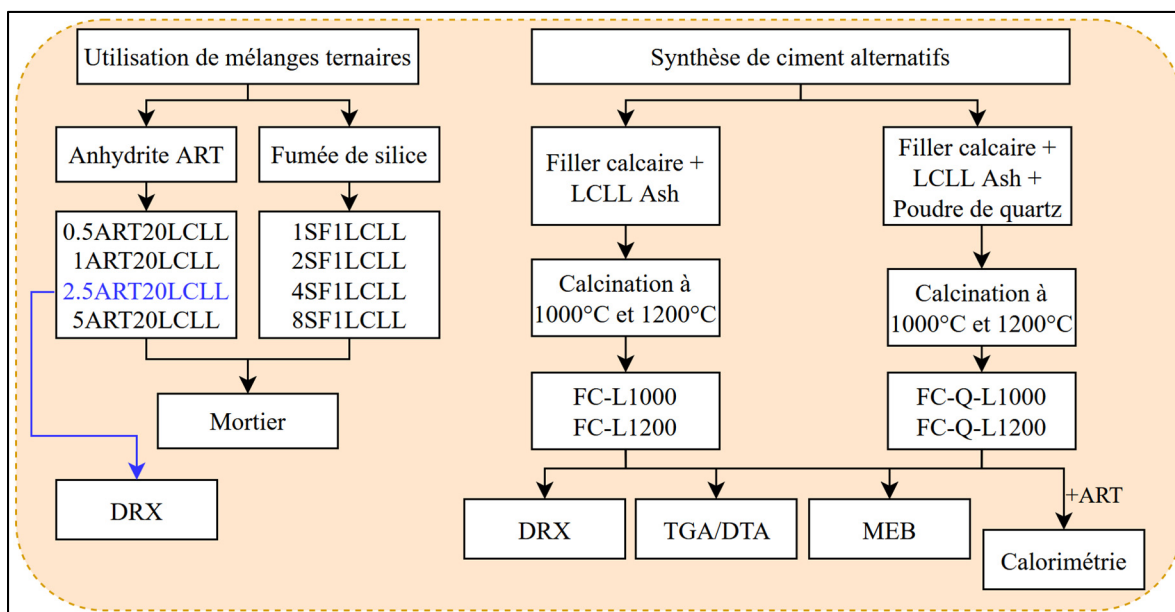


Figure 8.1 Diagramme de la méthodologie employée pour répondre aux sous-objectifs spécifiques 3.3 et 3.4

8.2.1 Mélanges ternaires

Pour créer les mélanges ternaires, il a été décidé d'utiliser de l'anhydrite ART issu des installations de Rio Tinto et de la fumée de silice SF facilement disponible au Québec. Les compositions chimiques de ces matériaux sont respectivement présentées aux sections 2.1.4 et 2.1.3. Des mélanges contenant des proportions en 0,5%, 1%, 2,5% et 5% en masse d'anhydrite ont été testés. Le pourcentage de LCLL Ash a été fixé à 20% en masse et le rapport eau/liant à 0,485. Afin d'analyser uniquement l'impact du LCLL Ash sur les résistances en compression, ces mélanges ont été comparés avec des mélanges contrôle binaire de ciment/ART dotés des mêmes pourcentages d'anhydrite. Pour les mélanges contenant de la fumée de silice (SF), la proportion de LCLL Ash a été maintenue à 1% en masse, et des proportions de fumée de silice 1%, 2%, 4%, et 8% ont été testées. Afin d'analyser uniquement l'impact du LCLL Ash sur les mélanges ternaires ciment/SF/LCLL Ash, ces mélanges ont été comparés avec des mélanges contrôle binaire de ciment/SF avec les mêmes pourcentages d'anhydrite.

Les mélanges de mortier ont été préparés selon l'ASTM C305 (ASTM International, 2015a) avec un rapport eau/liant de 0.485. Afin de garantir un étalement constant, un superplastifiant a été ajouté à l'eau lors du malaxage. Dans le cas des mélanges ternaires avec l'anhydrite, le mélange le plus performant a été analysé par DRX quantitative. Les échantillons de pâte de ciment ont été préparés avec le même rapport eau/liant que les mortiers. Les échantillons de DRX ont été analysés à 1, 3, 7, 14, 28, 56, 112 et 365 jours afin d'évaluer le changement de la composition de la pâte. Les échantillons ont subi un arrêt d'hydratation par échange de solvants avant d'être comparés à un standard externe de zincite selon la méthode présentée section 2.2.2.

8.2.2 Synthèse de ciment alternatif

Les essais sur la synthèse de ciments alternatifs ont été initialement réalisés sur un mélange composé de 30% de LCLL Ash G2 et de 70% de filler calcaire (FC) nommé FC-L. Ces proportions ont été choisies afin de se rapprocher au plus de la composition d'un ciment naturel Prompt. Cependant, l'apport en aluminium du LCLL Ash au mélange est plus important que

pour le ciment Prompt puisqu'il possède un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proche de 1 contre un ratio de 2,6 pour le ciment Prompt. Il a donc été décidé de corriger la composition du mélange avec l'ajout de poudre quartz. Le second système FC-Q-L ainsi obtenu est donc composé de 71,5% de FC, 23,2% de LCLL Ash G2 et de 5,3% de Q. Les propriétés chimiques et minéralogiques des matériaux utilisés sont présentées aux sections 2.1.2 et 3.3.

8.2.2.1 Processus de synthèse des ciments alternatifs

Avant la calcination, les différents matériaux ont été dosés pour obtenir une masse totale de 100 g et ont été mélangés pendant 5 minutes par cobroyage avec le broyeur Pulverisette 9 Fristch. Dû à la limitation du four disponible à 1250°C , il a été choisi de tester des températures de calcination de 1000°C et 1200°C . Environ 150 g d'échantillons ont été placés dans un creuset en alumine de 200 cm^3 et ont été introduits dans le four à 500°C . Les mélanges ont ensuite été chauffés jusqu'à la température de calcination à 300°C/h et maintenus à la température de calcination pendant 5h. Les mélanges calcinés ont ensuite été refroidis rapidement jusqu'à température ambiante par une trempe à l'air sur une plaque d'acier. Enfin, les mélanges ont été broyés afin obtenir une fine poudre avec un Blaine supérieur à $500\text{ m}^2/\text{kg}$. Le processus de synthèse est résumé Figure 8.2.

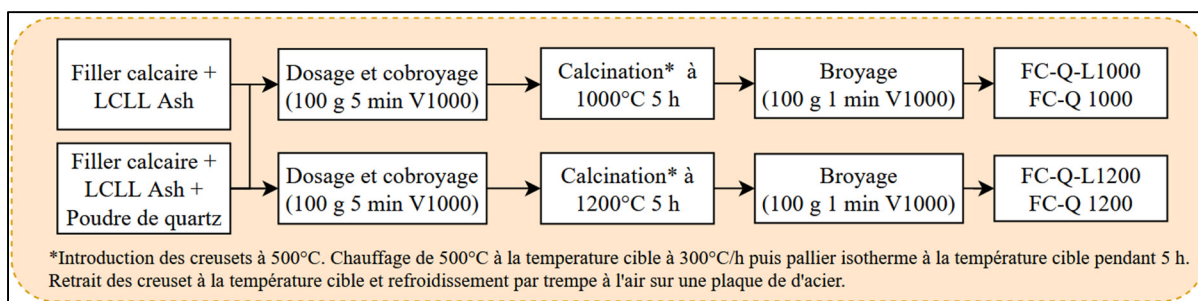


Figure 8.2 Processus de synthèse des ciments alternatifs

Cependant, les équipements disponibles utilisés pour la synthèse de ces ciments naturels, en particulier le broyeur et le four, n'ont pas permis de produire des quantités suffisantes pour réaliser des essais physiques sur les ciments tels que des essais sur mortier ou de temps de

prise. C'est pourquoi la caractérisation de ces deux ciments s'est concentrée sur l'analyse de la minéralogie et de la chimie des liants.

8.2.2.2 Analyses chimiques et minéralogiques des liants

Dans un premier temps, les compositions chimiques des ciments synthétisés ont été calculées à partir des résultats obtenus par XRF des matériaux utilisés. Puis, la composition minéralogique des liants a été déterminée par des analyses de DRX quantitative selon la méthode présentée section 2.2.2.

Afin de mieux comprendre la formation des phases anhydres, les deux mélanges ont été analysés simultanément par ATG et par analyse thermo différentielle (DSC). Pour cet essai, environ 50 mg des mélanges avant calcination ont été placés dans un creuset en alumine. Les échantillons ont été analysés avec un analyseur thermique simultané Perkins Elmer STA8000 de 30°C à 1200°C à 10°C/min avec un flux d'air extra sec de 50 mL/min.

Des observations au MEB ont été réalisées sur les mélanges calcinés à 1000°C et 1200°C afin d'observer la texture des liants formée. Les échantillons ont été réalisés selon la méthode proposée par Stutzman, Feng et Bullard (2016b). Pour ce faire, 3.0 g de résine époxy ont été mélangés au liant jusqu'à l'obtention d'une boule de pâte. Cette boule a ensuite été pressée dans un moule pour échantillons de MEB afin d'obtenir un cylindre. Une fois durci, le cylindre a été découpé à l'aide d'une scie diamantée avec de l'huile de coupe comme lubrifiant. L'échantillon ainsi obtenu a ensuite été poli selon la méthode expliquée à la section 2.2.10.

Enfin, l'ajout de sulfates sur l'hydratation des liants calcinés à 1200°C a été étudié par calorimétrie isotherme. Cette méthode est déjà utilisée dans l'industrie cimentière pour doser la quantité de gypse dans le ciment Portland (Hewlett et Liska, 2019 ; ASTM C1679, 2014 ; Scrivener, Snellings et Lothenbach, 2016). Des proportions de 2%, 3% 4%et 5% d'anhydrite ART ont été ajoutés aux liants FC-Q-L 1200 et FC-L 1200. Ces essais ont été réalisés avec un calorimètre isotherme TamAir de TA Instruments selon le standard ASTM C1679 et un rapport

eau/liant de 0,6. Ce rapport eau/ciment a été choisi, car il s'agit du rapport le plus faible permettant un bon mélange de la pâte dans le calorimètre (in situ). Les échantillons ont été directement mélangés dans le calorimètre à l'aide d'ampoule de type Admix afin d'enregistrer le maximum initial lors du contact entre l'eau et le ciment.

8.3 Utilisation de mélanges ternaires

Cette section présente les résultats exploratoires sur l'amélioration de LCLL Ash à l'aide de mélanges ternaires avec de l'anhydrite ART et de la fumée de silice SF.

8.3.1 Utilisation d'anhydrites en mélange ternaire

Les Figures 8.3 a et b présentent respectivement les résultats de résistance en compression et de résistance en compression relative. Sans addition de LCLL Ash, l'addition d'anhydrite a montré une augmentation de la résistance en compression des mélanges. Cette augmentation est plus marquée avec l'accroissement de l'ajout d'ART. C'est pourquoi les valeurs de résistance relative calculées selon l'équation 3.1 ont été normalisées par rapport à la référence de chaque mélange. Par exemple le mélange 0,5ART20LCLL a été normalisé par rapport aux résultats de mélange 0,5ART.

L'augmentation de la résistance en compression des mélanges sans LCLL Ash semble due à la diminution de porosité de la matrice causée par l'augmentation de la formation d'ettringite. En effet, à partir d'une simulation thermodynamique sur GEMS-PSI (Kulik, Berner et Curti, 2004), il est possible de visualiser l'évolution du volume d'hydrates. La Figure 8.4 montre l'évolution du volume d'hydrates en fonction de l'ajout d'ART sur le ciment utilisé pour réaliser les mortiers. Cette augmentation en volume occupé par les hydrates est expliquée par la précipitation de l'ettringite (AFt). De plus, l'absence de la formation de monosulfate (AFm) indique que l'addition d'anhydrite permet un excès de sulfates.

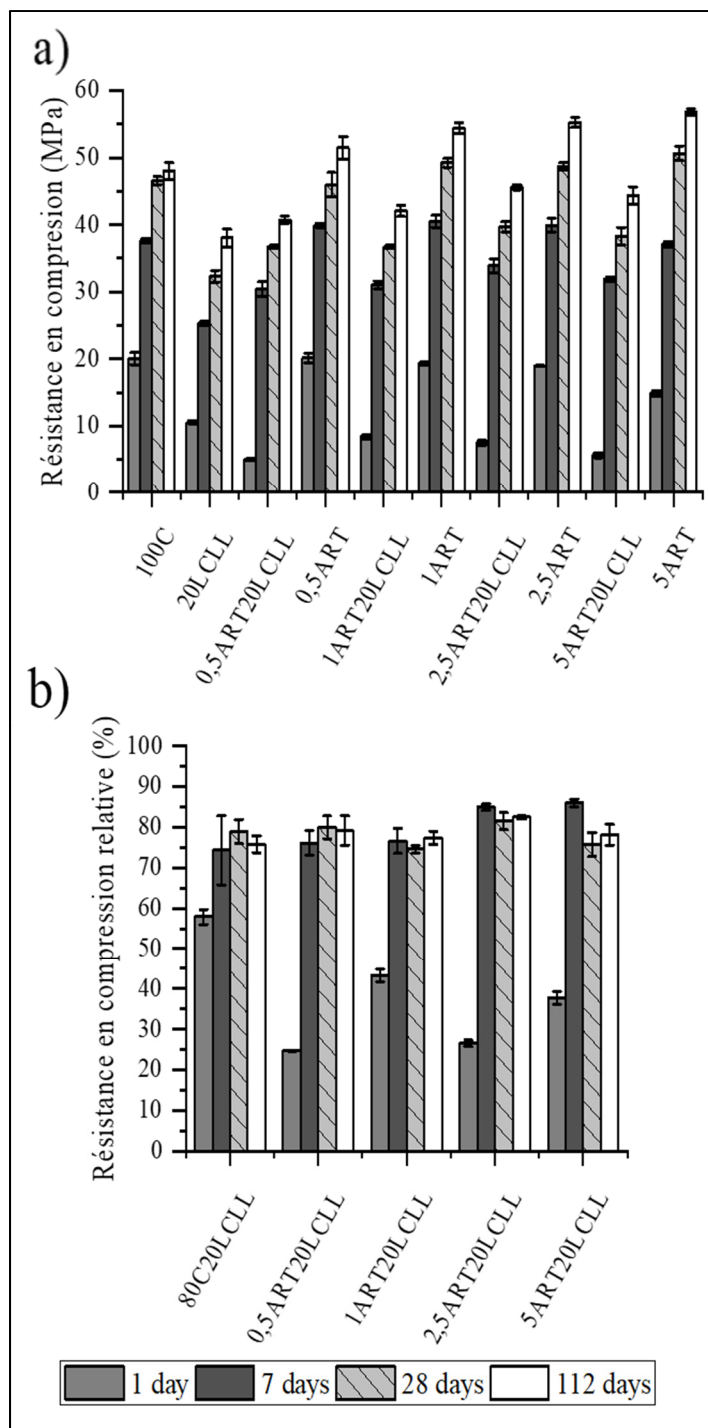


Figure 8.3 Résultats des mortiers LCLL Ash/ART. a) Résistance en compression et b) résistance en compression relative. Le nombre indique le pourcentage dans le mélange avec C (ciment) et ART (anhydrite)

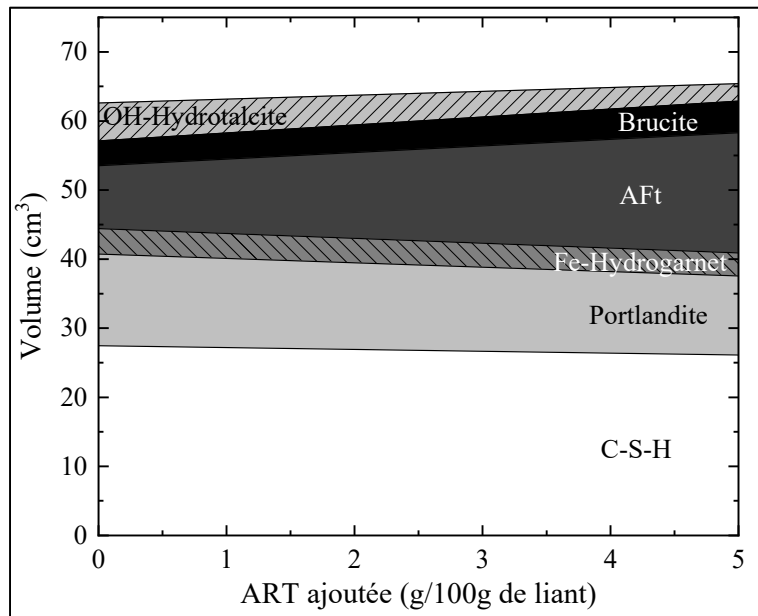


Figure 8.4 Compositions en volume de la pâte de ciment en fonction de l'ajout d'ART simulé avec le logiciel GEMS-PSI

L'augmentation du volume d'hydrates dans une matrice cimentaire déjà durcie permet, dans un premier temps, de densifier la matrice. La densification de la matrice est donc en partie gouvernée par la disponibilité de l'aluminium dans la solution poreuse. Ceci permet d'expliquer les augmentations de résistances en compression sur les mélanges sans LCLL Ash.

À partir des résultats du modèle thermodynamique, il est possible d'estimer la porosité de la pâte. Comme le montre l'annexe III, il est possible de voir que le modèle prévoit une diminution la porosité de la pâte par l'ajout d'anhydrite, ce qui permet aussi d'expliquer les observations sur les résistances en compression. Cependant, la précipitation toujours plus importante d'ettringite va engendrer des contraintes dans la pâte, qui entrainerons un gonflement du mortier (Hewlett et Liska, 2019 ; Horkoss *et al.*, 2016). C'est pourquoi les normes limitent la quantité de SO_3 dans les ciments. Par exemple, l'ASTM C150 (ASTM International, 2020) limite la quantité de SO_3 à 3,5% pour le ciment de type GU. Cependant, comme le montre les résultats de Horkoss *et al.* (2016), cette augmentation survient majoritairement après 150 jours.

Comme le montre la Figure 8.3, une forte diminution de la résistance en compression relative a été observée à 1 jour pour l'ensemble des mélanges composés d'ART et de LCLL Ash. Cette diminution est due à une fragilisation de la pâte à l'état frais causée par une précipitation plus importante d'ettringite AFt due à l'excès de SO_3 disponible (Lerch, 1945 ; Barger *et al.*, 2001). De 7 jours à 112 jours, les résultats en compression relative restent similaires aux résultats obtenus pour le mélange avec du LCLL Ash sans addition d'ART. Ces résultats tendent à confirmer l'absence d'amélioration du LCLL Ash par ajout de sulfates.

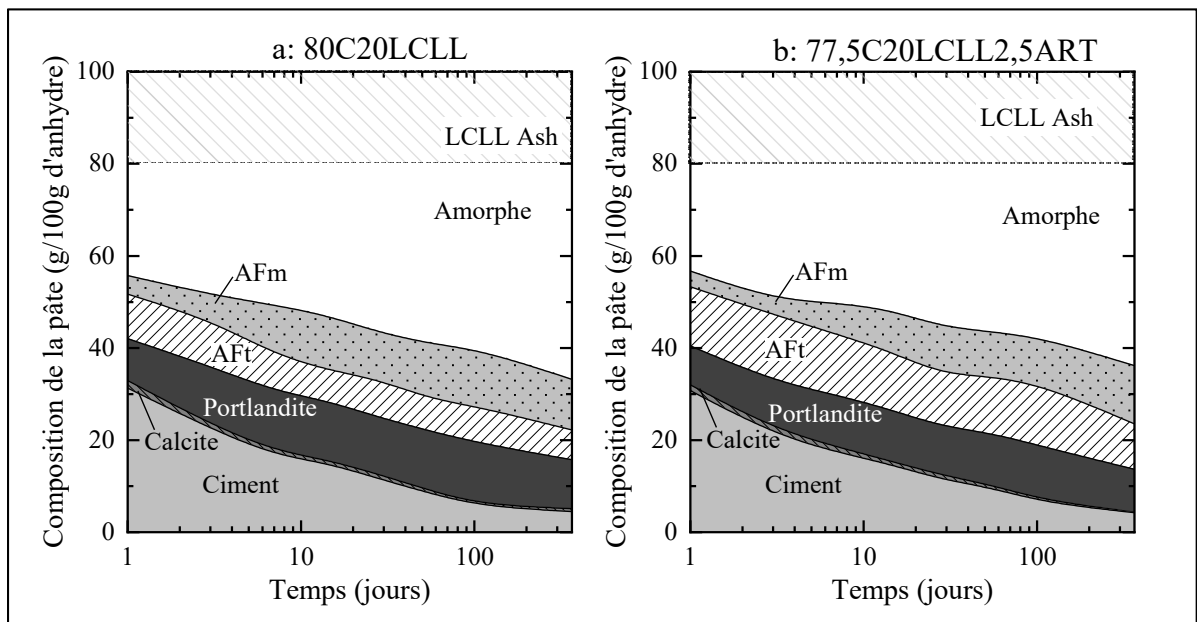


Figure 8.5 Composition de la pâte de ciment hydratée en fonction du temps mesurée par DRX quantitative. a) mélange avec 20 % de LCLL Ash et b) mélange avec 20 % de LCLL Ash et 2,5 % d'ART

Le mélange contenant 2,5ART, ayant montré des résultats très légèrement supérieurs au LCLL Ash sans addition d'anhydrite (ART). C'est pourquoi, ce mélange a été choisi afin d'observer l'impact de l'addition d'ART sur la composition minéralogique du mélange ciment/LCLL Ash. Les Figures 8.5 a et b présentent respectivement les compositions minéralogiques des pâtes de ciment avec 20 % de LCLL Ash sans ART et avec 2,5% d'ART. Les phases du LCLL Ash ne pouvant être mesurées que partiellement par DRX, le LCLL Ash a été comptabilisé avec les

phases amorphes. L'ajout de ART n'a pas semblé causer de changement sur les quantités de ciment ou de calcite au court du temps. Cependant, une diminution de la quantité de portlandite a été observée avec l'ajout d'ART. La présence d'une plus grande quantité de sulfates avec l'addition de ART a montré une plus grande précipitation d'ettringite. Les quantités d'AFm (majoritairement du monocarboaluminate) n'ont pas semblé être influencées par l'ajout d'ART. De plus une légère diminution de la quantité d'amorphes d'environ 3 % a aussi été observée. Il semblerait aussi qu'une plus forte présence d'ettringite puisse indiquer une légère présence d'aluminates soluble dans LCLL Ash. Cependant, cela ne permet pas d'améliorer significativement la réactivité du LCLL Ash dans le ciment.

8.3.2 Utilisation de fumée de silice en mélange ternaire

Le LCLL Ash étant composé de phases semblant montrer une présence d'aluminate réactif, des essais exploratoires ont été menés afin d'observer l'influence d'un faible remplacement en LCLL Ash sur les performances de la fumée de silice. Des études précédentes ont montré que l'addition de poudre de Al_2O_3 dans un mélange de mortier contenant du ciment et de la fumée de silice (SF) permettait l'augmentation de la résistance en compression ainsi que la diminution de la porosité (Oltulu et Şahin, 2011 ; Faez, Sayari et Manie, 2020). C'est pourquoi il a été choisi de réaliser des mélanges de mortier avec 2.5 % de LCLL Ash des concentrations en SF de 1%, 2%, 4% et 8%.

Les Figures 8.6 a et b présentent respectivement les résultats de résistances en compression et les résistances en compression relative des mélanges ternaires ciment/SF/LCLL Ash. Les valeurs de résistance relative calculée selon l'équation 3.1 ont été normalisées, comme pour la section précédente, par rapport à la référence de chaque mélange.

L'ajout progressif de SF au mélange de ciment sans LCLL Ash a montré une augmentation de la résistance en compression. L'effet de l'addition de SF est aujourd'hui bien connu dans la littérature. L'ajout de SF permet de diminuer fortement la porosité des mortiers et ainsi d'augmenter la résistance en compression (Hewlett et Liska, 2019 ; Tokyay, 2016 ; Kurdowski, 2014). Comme le montre la Figure 8.6 b, de faibles augmentations de la résistance

en compression relative ont été observées à 1 jour. Cet effet est principalement dû à l'augmentation du pH en raison de l'apport d'alcalis issus du LCLL Ash, ce qui favorise la dissolution de la fumée de silice. Cependant, de 7 jours à 112 jours, l'ajout de 2,5% de LCLL Ash a montré une diminution de la résistance en compression des mélanges ternaires. Ces résultats confirment l'absence d'amélioration des mélanges ternaires. À la suite de ces résultats, il a été décidé de ne pas poursuivre les essais sur les mélanges ternaires dus à leur absence d'amélioration.

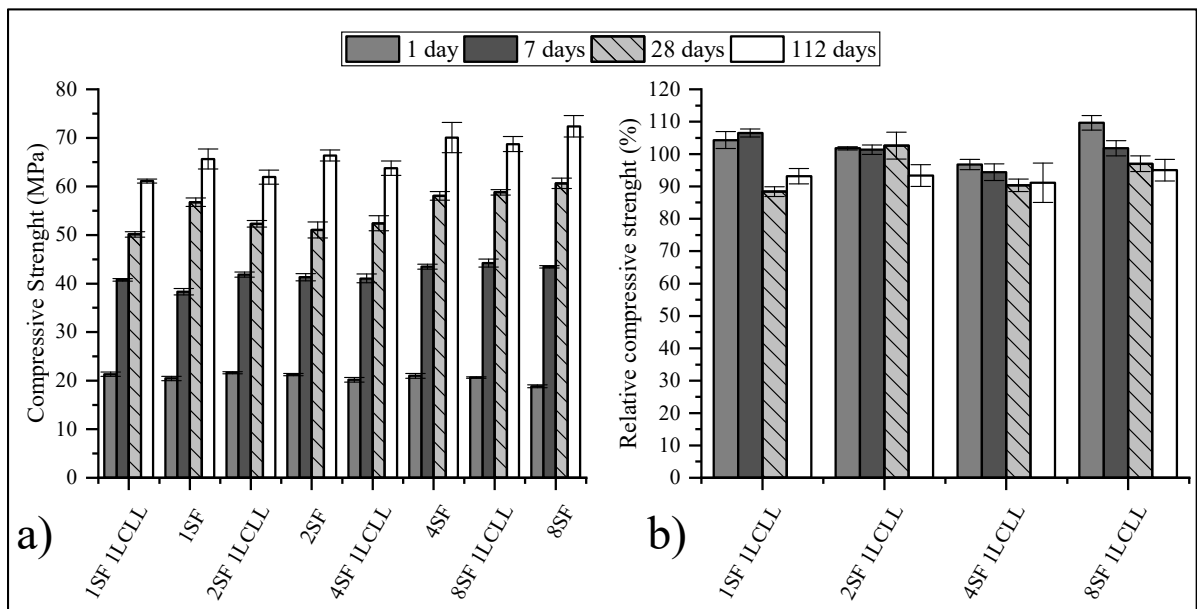


Figure 8.6 Résultats des mortiers de SF/LCLL Ash. a) Résistance en compression et b) résistance en compression relative

Le nombre indique le pourcentage dans le mélange avec SF : fumée de silice, et LCLL : LCLL Ash

8.4 Synthèse de ciments alternatifs

Les compositions chimiques des mélanges de ciment de LCLL Ash proposées ont été calculées à partir des résultats de XRF présentés à la section 2.1. Ces compositions sont présentées dans le Tableau 8.1. À partir des compositions en oxyde, il est possible de calculer trois paramètres utilisés pour caractériser le comportement du mélange lors de la calcination. Ces paramètres

sont le facteur de saturation en chaux (LSF), le ratio de silice (SR) et le ratio d'aluminium/fer (AR) calculé selon Hewlett et Liska (2019). Dans ce tableau, FC, Q et L représentent respectivement le filler calcaire, la poudre de quartz et le LCLL Ash.

Tableau 8.1 Composition en oxyde et paramètres de clinkérisation des ciments alternatifs FC-Q-L et FC-L

	Composition en oxyde calculé (wt%)							Paramètres de clinkérisation		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LSF	SR	AF
FC-Q-L	21,8	12,43	3,04	56,9	0,66	2,68	0,28	0,73	1,41	4,09
FC-L	17,9	15,13	3,63	56,5	0,68	3,26	0,34	0,80	0,96	4,17

Les mélanges FC-Q-L et FC-L montrent des compositions similaires en CaO, autour de 57 %. De par sa proportion plus importante de LCLL Ash, le mélange FC-L est composé d'une plus importante quantité de Al₂O₃ et de Na₂O. Cependant, l'ajout de poudre quartz permet d'augmenter la quantité de SiO₂ de 18 % à environ 22 % pour le mélange FC-Q-L. Au niveau des paramètres chimiques de clinkérisation, les mélanges montrent des LSF à l'environ de 0,7-0,8, ce qui est plus faible que ciment Portland ($\approx 0,96$) ou le ciment Prompt ($\approx 0,9$). Cependant, une diminution du LSF permet une meilleure incorporation du CaO à plus basse température et de réduire l'énergie nécessaire au chauffage (Hewlett et Liska, 2019). De plus, la diminution de la concentration en CaO indique une plus faible présence de calcite dans le mélange initial, ce qui se traduit par une réduction des émissions de CO₂. Une différence plus importante est observée pour le ratio de silice (SR) ayant des valeurs d'environ 1,4 et 1 respectivement pour les mélanges FC-Q-L et FC-L. Ces valeurs sont plus basses que pour les ciments Portland ($\approx 2,5$) ou le ciment Prompt ($\approx 1,8$). Cependant, la littérature montre que la diminution du SR permet une meilleure combinaison de SiO₂ à plus basse température (Hewlett et Liska, 2019). En revanche, le ratio aluminium/fer est plus important sur les mélanges FC-Q-L et FC-L, possédant des valeurs autour de 4 comparé à 1,6 pour les ciments Portland et 2.2 pour le ciment Prompt. Cette différence est due au fort ratio aluminium/fer du LCLL Ash, faisant ainsi du LCLL Ash la seule source d'aluminium et de fer de ces mélanges. Un ratio d'aluminium/fer (AF) important indique que l'Al₂O₃ sera plus difficile à incorporer dans le mélange et nécessitera une température de calcination plus importante (Hewlett et Liska, 2019). La

présence importante d'impuretés comme le Na_2O , ou le MgO va aussi avoir un impact sur les réactions à haute température. Notamment, ces impuretés pourraient permettre de baisser les températures de combinaison des phases. Cependant, le niveau d'alcalis reste très élevé ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ de 2,9% pour FC-Q-L et de 3,5% pour FC-L) par rapport au ciment Portland ($\approx 0,3-1,3\%$) ou Prompt ($\approx 0,9\%$) ce qui pourrait limiter les applications de ces ciments. Un niveau d'alcalis élevé n'est pas prohibé par la norme CSA A3000 (CSA, 2018). Cependant, des essais supplémentaires doivent être menés si les granulats utilisés présentent des risques de réaction alcalis-granulats.

8.4.1 Analyses thermogravimétriques ATG/DTA

Les deux mélanges ont ensuite été analysés par ATG/DTA. La Figure 8.7 présente les courbes de ATG et de DTA des mélanges FC-Q-L et FC-L. Les résultats montrent une diminution de la masse entre 600°C et 900°C . Cette diminution est attribuée à la décarbonatation de la calcite issue du filler calcaire (FC). Les mélanges FC-Q-L et FC-L étant composés tous deux d'environ 70% de calcite, les pertes de masses observées sont similaires.

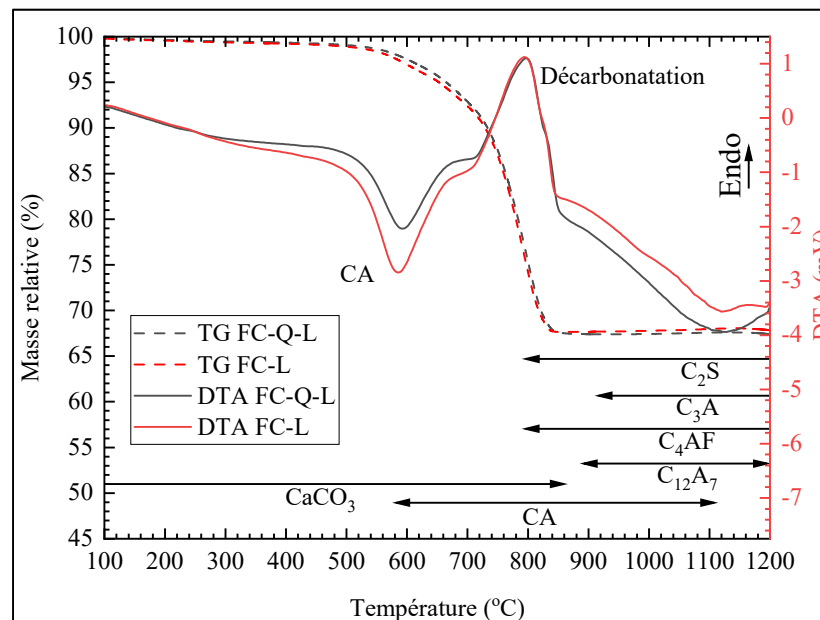
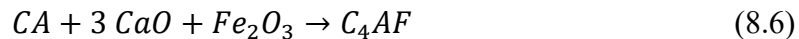
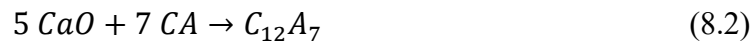


Figure 8.7 Résultats de ATG et DTA des mélanges de ciment FC-Q-L et FC-L

La formation d'aluminates de calcium (CA) est présentée selon l'équation 8.1. La formation de CA débute dès que du CaO est disponible, ce qui indice la présence de Al₂O₃ aisément disponible dans le LCLL Ash. La température de formation du CA est plus faible que les valeurs normalement observées dans la littérature (Labahn et Kohlhaas, 1954). L'origine de ce Al₂O₃ est issue du LCLL Ash, car le pic exothermique CA est plus faible pour le mélange avec le moins de LCLL Ash. CA est relativement peu stable avec l'ajout de CaO, ce qui indique la présence à plus haute température de mayenite (C₁₂A₇) ou de C₃A (Labahn et Kohlhaas, 1954 ; Kurdowski, 2014).



À partir de 850°C jusqu'à 1100°C, l'augmentation de dégagement de chaleur est due à la formation de nouvelles phases comme le C₂S (équation 8.5) et le C₄AF (équation 8.6). La quantité de SiO₂ dans FC-Q-L est alors plus importante, ce qui permet la formation d'une plus grande quantité de C₂S, visible par le pic plus important à 1100°C. Ces résultats ont permis de choisir les températures de calcination de 1000°C et 1200°C qui représente respectivement les températures avant et après le maximum de dégagement de chaleur à 1100°C dû au maximum de formation des phases dans les deux mélanges.

8.4.2 DRX quantitative

Le Tableau 8.2 présente les compositions minéralogiques des mélanges FC-Q-L et FC-L calcinés à 1000°C et 1200°C. Les phases ont été identifiées par DRX à l'aide de la base de données PDF4/+ de l'ICDD. Les mélanges calcinés à 1000°C montrent une composition similaire aux ciments de type bélitique. Ces ciments sont composés d'une majorité de C₂S (belite), à la différence des ciments Portland composés majoritairement de C₃S (alite). Le C₂S

représente respectivement 65,6 % et 51,5 % pour les mélanges FC-Q-L et FC-L. Ce C_2S est majoritairement composé des polymorphes α' et β , ce qui semble indiquer un refroidissement rapide des mélanges (Hewlett et Liska, 2019). Ces mélanges ont été sortis directement du four à 1000°C, ce qui a permis d'éviter la transformation des polymorphes α' et β en polymorphe γ .

Tableau 8.2 Compositions minéralogiques mesurées par DRX quantitative des ciments FC-Q-L et FC-L calciné à 1000°C et 1200°C.

	Composition minéralogique (wt%)								
	C_3S	$C_2S -\alpha'$	$C_2S-\beta$	$C_2S-\gamma$	$C_{12}A_7$	C_3A cubique	C_3A ortho.	C_4AF	CaO
FC-Q-L 1000	0,2	32,5	33,1	0	24,8	0	0,7	2,8	3,7
FC-L 1000	2,6	36,1	15,4	0,2	30,6	0,2	0,8	3,8	8
FC-Q-L 1200	10,1	1,3	47,4	9,1	19,3	1,1	6,8	4,4	0,1
FC-L 1200	11,2	2,2	27,2	12,8	15,3	1,4	24,6	5,0	0,0

De plus, ces ciments sont aussi composés de mayenite ($C_{12}A_7$) avec des quantités respectives de 24,8 % et 30,6 % pour les mélanges FC-Q-L et FC-L. Tel qu'observé lors de l'essai de DTA, dans le mélange FC-L ayant plus d'aluminium disponible, la concentration en mayenite est aussi plus importante. Une tendance similaire est observée pour le C_4AF . Peu ou pas de C_3S ont été observés, car leur formation est peu probable en dessous de 1200°C. De plus, la présence de chaux libre (CaO) indique que la température de calcination n'est pas suffisante pour incorporer l'intégralité du CaO disponible.

Calciné à 1200°C, les mélanges FC-Q-L et FC-L montrent des compositions différentes dont notamment la transformation d'une partie de la mayenite en C_3A . Cette transformation est particulièrement visible pour le mélange FC-L avec plus de 25% de C_3A . De plus, il est important de remarquer que le polymorphe orthorhombique du C_3A est majoritaire dû à une plus grande incorporation de sodium. Cependant, la forme monoclinique n'a pas été observée. Le C_2S reste la phase majoritaire, mais les quantités observées sont plus faibles que pour les mélanges calcinés à 1000°C avec respectivement 58,5 % et 42,2 % pour les mélanges FC-Q-L

et FC-L. En revanche, les polymorphes du C_2S majoritairement observés sont les formes β et γ ce qui caractéristique d'un refroidissement moins rapide que pour les mélanges à 1000°C . En effet, pour des questions de sécurité, ces échantillons ont été sortis du four seulement après avoir atteint 1050°C . De plus, la formation de 10 à 11% de C_3S et la transformation de la mayenite en C_3A ont permis de faire réagir le CaO restant ce qui permet d'expliquer l'absence de chaux libre dans les mélanges calcinés à 1200°C .

8.4.3 Microscopie électronique

Les quatre mélanges obtenus ont été observés au microscope électronique à balayage afin d'observer la texture et la composition des grains de ciment formés. Les Figures 8.8 a, b, c et d montrent des grains des ciments synthétisés.

Les mélanges calcinés à 1000°C montrent des grains de très petite taille ce qui indique une faible combinaison des phases. Comme pour la DRX les phases majoritairement observées sont le C_2S et la mayenite. Cependant, la présence de CaO a été observée. De plus, certaines phases comme le corindon issu du LCLL Ash n'ont pas pu réagir en totalité, ce qui explique la plus faible combinaison du CaO (voir annexe III). Ces observations indiquent que la température de frittage a été atteinte, mais elle n'était pas suffisante pour l'agglomération et la formation de gros cristaux.

En revanche, les mélanges calcinés à 1200°C montrent des grains avec des cristaux de plus grosse taille ce qui indique une meilleure combinaison des éléments à cette température. De plus, le mélange FC-Q-L (image b) montre une majorité de C_2S avec de la mayenite et un peu de C_3A . En revanche, le mélange FC-L (image d) a montré une majorité de C_2S avec de fortes concentrations en C_3A et mayenite. Ces observations confirment les résultats de DRX et de DTA.

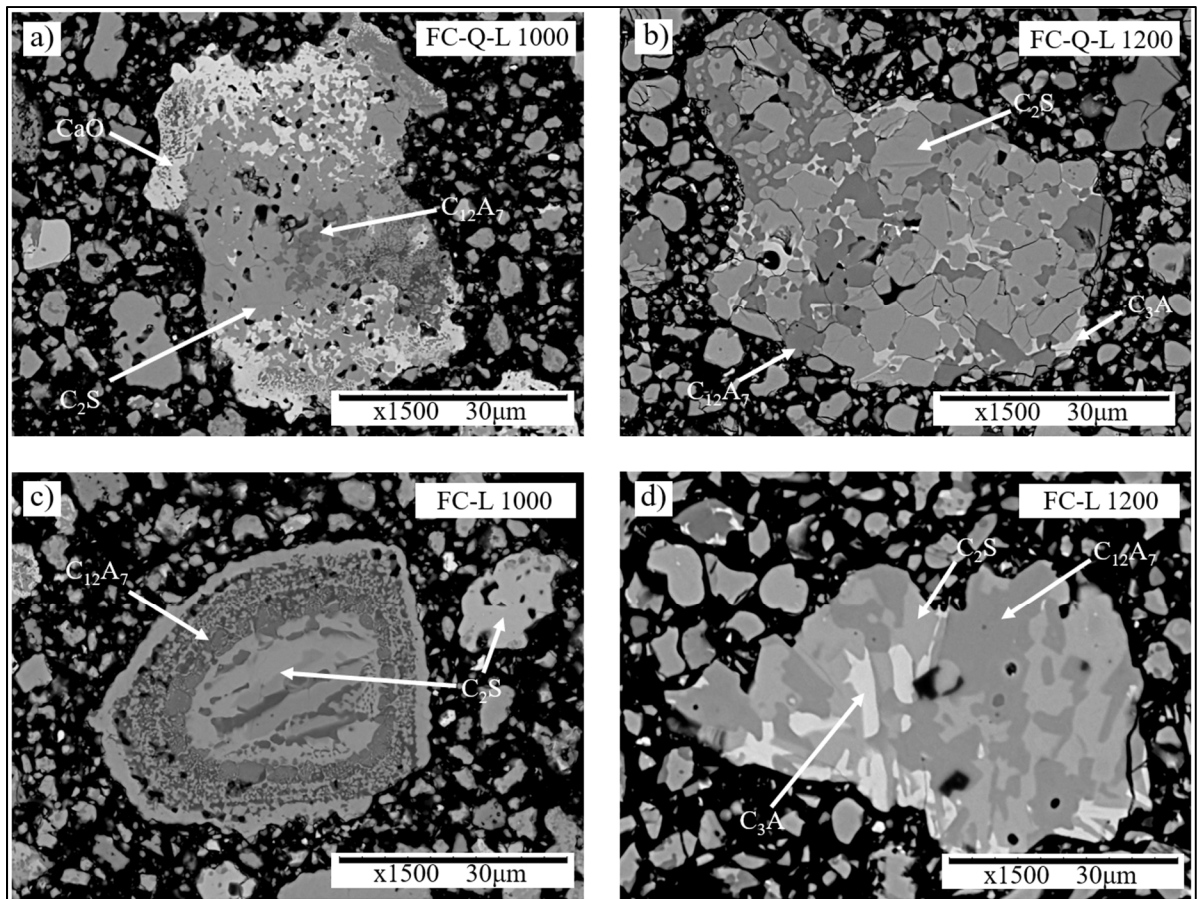


Figure 8.8 Image de microscopie électronique à balayage de grains de ciment anhydre. a) FC-Q-L calciné à 1000°C, b) F-Q-L calciné à 1200°C, c) FC-L calciné à 1000°C, et d) FC-L calciné à 1200°C.

8.4.4 Dosage en anhydrite ART par calorimétrie

Puisque les mélanges FC-Q-L et FC-L calcinés à 1200°C ont montré une meilleure incorporation du CaO et une meilleure texture des grains (combinaison des phases) par rapport aux autres, ceux-ci ont été analysés par calorimétrie isotherme. Ces essais ont été réalisés afin d'évaluer le dosage en sulfates optimal pour un meilleur contrôle de la prise. Pour ces essais, l'anhydrite ART a été utilisée avec des pourcentages de 2%, 3%, 4% et 5%. Ces dosages ont été choisis afin de ne pas dépasser le maximum de 3 % de SO₃ permis par le standard ASTM C10 pour les ciments naturels (ASTM International, 2019b). Cette méthode est normalement

utilisée pour le ciment Portland afin de caractériser leur dosage optimal en sulfates. Cependant, des essais complémentaires sur mortier comme la résistance en compression ou la mesure de l'expansion sont aussi nécessaires pour déterminer ce dosage. Or, les équipements utilisés pour la synthèse des ciments FC-Q-L et FC-L n'ont pas permis de produire des quantités suffisantes pour réaliser des mortiers. Ainsi, seuls les essais par calorimétrie isotherme ont pu être réalisés.

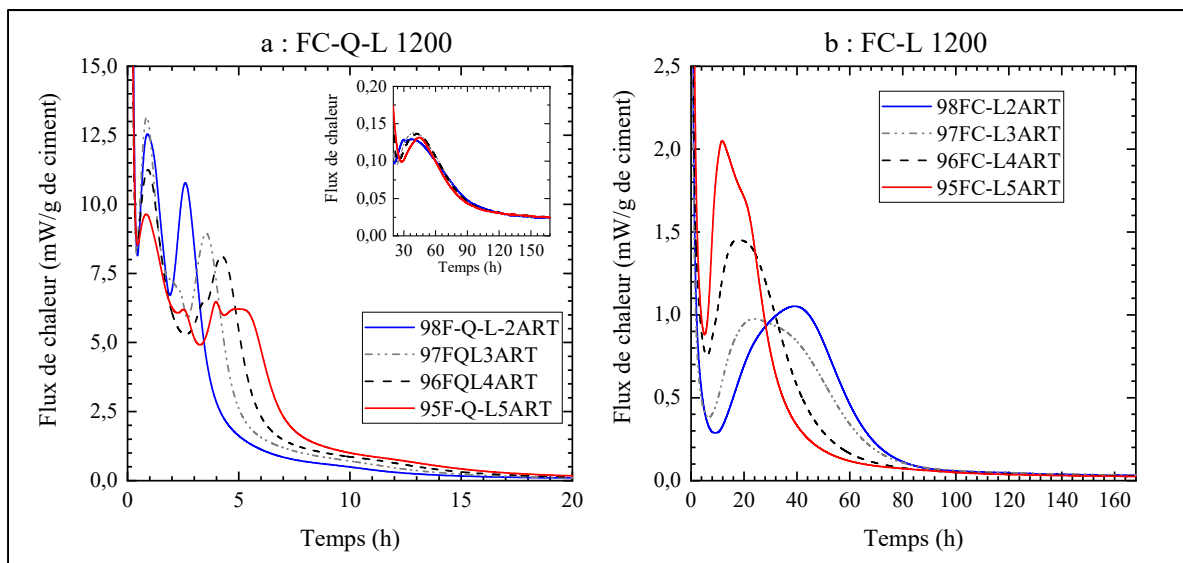
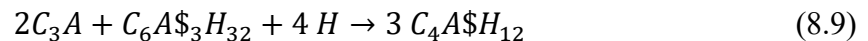
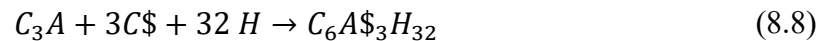
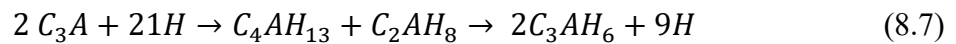


Figure 8.9 Résultats des flux de chaleur en fonction de la quantité de sulfates ajoutée pour les ciments FC-Q-L (a) et FC-L (b) calcinés à 1200°C

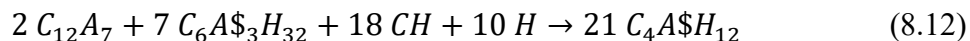
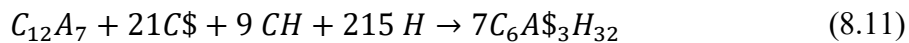
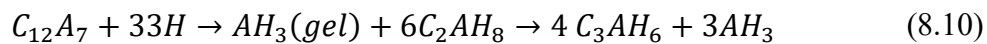
Les Figures 8.9 a et b présentent respectivement les courbes de calorimétrie en fonction de la quantité de sulfates ajoutée pour les ciments FC-Q-L et FC-L calcinés à 1200°C. Puisque leurs compositions chimiques sont différentes d'un ciment Portland, leurs courbes de calorimétrie ont aussi montré des tendances très différentes. De plus, ce type de ciment alternatif n'a jamais été étudié dans la littérature ce qui rend complexe l'analyse de ces courbes. Le ciment FC-Q-L a montré une prise rapide due aux phases aluminates ainsi qu'une réaction de la bélite plus tardive. Ce comportement est similaire à celui d'un ciment naturel (Gosselin, Scrivener et Feldman, 2011). Pour le ciment FC-L 1200, une hydratation beaucoup plus lente a été observée. Cependant, une diminution du retard des réactions d'hydratation a été observée avec l'augmentation de l'apport en ART.

L'analyse de l'hydratation du ciment Portland a montré que les réactions d'hydratations sont gouvernées par l'hydratation du C_3S et du C_3A (Hewlett et Liska, 2019 ; Emeritus, 1998). De manière similaire, il est possible de supposer que les réactions d'hydratation des ciments alternatifs sont gouvernées par l'hydratation du C_3A et du $C_{12}A_7$, car il y a peu ou pas de C_3S à l'origine. Sans source de sulfates, la réaction de C_3A entraîne une prise éclair du ciment selon l'équation 8.7 (Emeritus, 1998). L'ajout de gypse permet de réguler cette réaction en précipitant de l'AFt selon l'équation 8.8 (Emeritus, 1998). Cependant, la quantité de sulfates normalement introduits dans le ciment ne permet pas de faire réagir l'ensemble du C_3A en AFt. Une réaction entre le C_3A et l'AFt va alors commencer, ce qui va entraîner la transformation de l'AFt en AFm selon l'équation 8.9 (Emeritus, 1998).



Avec un pourcentage de C_3A d'environ 25 % le mélange FC-L va principalement dépendre des réactions ci-dessus. L'ajout de sulfates dans le mélange FC-L semble permettre une accélération de la prise du ciment. Cependant, pour le mélange FC-L avec 2% d'ART le maximum de chaleur est observé après plus de 40 heures suivant le contact eau/ciment, ce qui est beaucoup plus lent que le ciment Portland. Ce fort retard laisse supposer que 2% d'ART ne sont pas suffisant pour permettre un contrôle de la prise éclair. Les analyses de chaleur totale dégagée présentées à la Figure A III-3b semblent confirmer cette hypothèse puisqu'un fort dégagement de chaleur survient juste après le mélange de l'eau et du ciment. L'augmentation de l'ajout de sulfates semble permettre un meilleur contrôle de la prise éclair en accélérant les réactions d'hydratation. Cependant, les résultats de Quennoz et Scrivener (2012) ont montré une tendance inverse pour l'hydratation du C_3A , soit un accroissement du retard avec l'augmentation de la quantité de gypse. Cette observation indique que le C_3A seul ne permet pas d'expliquer le mécanisme d'hydratation.

De plus, l'hydratation de la mayenite ($C_{12}A_7$) doit aussi être prise en compte. Comme pour le C_3A , l'hydratation de la mayenite avec l'eau donne lieu à une prise éclair selon l'équation 8.10 (Edmonds et Majumdar, 1988). Sur le modèle de l'hydratation des C_3A on peut alors supposer que cette réaction peut être contrôlée par additions de sulfates. L'hydratation de la mayenite en présence de sulfates a peu été étudiée, car cette phase n'est pas ou peu présente dans le ciment Portland ou les ciments naturels. Sur le modèle du C_3A , on suppose alors que l'hydratation de la mayenite en présence d'un excès de sulfates permet la précipitation d'AFt selon l'équation 8.11. De même, lorsque les sulfates sont en quantité limitée, il est possible de supposer que la mayenite puisse réagir avec l'ettringite déjà formée pour précipiter de l'AFm selon l'équation 8.12.



À la différence du C_3A , l'hydratation de la mayenite semble nécessiter une plus grande quantité de sulfates (Damidot et Rettel, 2003), ce qui laisse supposer que l'AFt doit être transformé en totalité en AFm (Matschei, Lothenbach et Glasser, 2007b). De plus, la quantité limitée de sulfates ajoutée dans les ciments par rapport à la quantité de C_3A et $C_{12}A_7$ laisse supposer que l'ettringite sera entièrement transformée en AFm. L'impact de l'ajout d'ART sur la composition de la pâte de ciment hydraté a été étudié théoriquement à l'aide de modèles thermodynamiques réalisés sur GEMS-PSI (Kulik, Berner et Curti, 2004). La modélisation thermodynamique est présentée Figure A III-4b à annexe III. Les résultats montrent que seul de l'AFm est précipité à long terme. La transformation mieux contrôlée de l'AFt en AFm avec l'ajout de sulfates semble s'expliquer par l'intermédiaire des maximums de chaleur observés avec la précipitation d'AFt (1^{er} pic) qui est très rapidement transformée en AFm (2nd pic).

Pour le mélange FC-Q-L 1200, la forte présence de mayenite ($C_{12}A_7$) par rapport à la quantité de C_3A permet de penser que son hydratation va contrôler la prise du ciment (Damidot et Sorrentino, 1997). Comme pour le ciment FC-L, l'impact de l'ajout d'ART sur la composition de la pâte de ciment FC-Q-L hydraté a été étudié théoriquement à l'aide de modèles

thermodynamiques. Les résultats de la modélisation sont présentés Figure A III-4a à annexe III. Les modélisations ont montré que l'hydratation du ciment FC-Q-L avec 2% d'ART semble produire majoritairement du C_3AH_6 , ce qui indique que la réaction de la mayenite avec l'eau est majoritaire. Cette explication permet de comprendre les deux maximums observés Figure 8.9 a, similaires à l'hydratation de la mayenite sans sulfates (He et Li, 2018). Le premier maximum de la courbe bleu Figure 8.9a est donc associé à la formation de C_2AH_8 selon l'équation 8.10, tandis que le second pic est associé à la formation de C_3AH_6 (He et Li, 2018 ; Damidot et Sorrentino, 1997). En revanche, l'augmentation de l'addition de sulfates semble diminuer l'intensité du premier pic, c'est à dire la formation de C_2AH_8 . De plus, l'addition de sulfates semble retarder et changer la forme du second pic. Ce changement semble indiquer que le second pic n'est pas attribué à la formation de C_3AH_6 , mais majoritairement à la précipitation d'Aft puis sa transformation immédiate en AFm.

Cependant, le manque de connaissances dans la littérature sur l'hydratation des ciments naturels contenant de fortes teneurs en mayenite ne permet pas de confirmer les mécanismes réactionnels. De plus, les faibles capacités de synthèse n'ont pas permis de produire des quantités suffisantes pour approfondir les recherches sur ces mécanismes. Des essais complémentaires seraient nécessaires afin de comprendre et valider les modèles thermodynamiques. En particulier, de la DRX in situ permettrait de comprendre la précipitation des phases au cours du temps au jeune âge. Cependant, ce type d'analyse n'est pas disponible à l'ÉTS, ce qui n'a pas permis d'approfondir ce sujet.

8.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre les essais exploratoires pour améliorer le LCLL Ash dans des mélanges ternaires ou pour la synthèse de ciments alternatifs ont été étudiés.

L'addition de sulfates sous forme d'ART a montré une amélioration des résultats en compression au jeune âge (112 jours et moins) des mortiers avec et sans LCLL Ash. Cette amélioration est principalement due à la précipitation plus importante d'Aft qui permet de densifier la matrice cimentaire. Cependant, l'ajout d'anhydrite au LCLL Ash, n'a pas permis

d'augmenter la réactivité de ce dernier malgré la faible présence d'aluminium réactif. L'ajout d'un faible pourcentage de LCLL Ash à de la fumée de silice n'a pas permis d'améliorer les performances des mélanges ternaires. Même si de légères augmentations de la résistance en compression ont été observées à 1 jour ou 7 jours, cette différence peut s'expliquer par l'apport important d'alcalis au mélange permettant une meilleure solubilité de la fumée de silice.

L'utilisation du LCLL Ah dans des liants alternatifs a montré des résultats plus prometteurs. Cependant, le rapport Si/Al proche de 1 et une forte concentration en alcalis du LCLL Ash limitent son utilisation dans un liant cuit à basse température tel que le ciment Portland (environ 800-1000°C). Pour ces essais deux formulations FC-Q-L et FC-L calcinées à 1000°C et 1200°C ont été testées. Calcinés à 1000°C ces ciments sont similaires à des ciments bélitiques avec une forte concentration en mayenite et environ 4 % à 8 % de CaO libre. Calcinés à 1200°C, ces ciments restent majoritairement composés de bélite et de mayenite. En revanche, le ciment FC-L a montré une importante proportion de C₃A à travers sa plus grande disponibilité en aluminium et alcalis. Les observations au MEB ont montré que les ciments calcinés à 1000°C étaient composés de grains de petite taille faiblement combinés. En revanche, les mélanges calcinés à 1200°C ont montré une meilleure combinaison des phases. La forte présence d'aluminates dans ces ciments sous forme de C₃A et de mayenite a nécessité l'ajout de sulfates sous forme de gypse pour limiter la prise éclair. L'impact de l'ajout de sulfates sur les ciments FC-Q-L et FC-L calcinés à 1200°C a été étudié par calorimétrie isotherme. Le ciment FC-Q-L semble montrer une prise rapide gouvernée par l'hydratation de la mayenite et une prise plus tardive de la bélite. Cependant, l'augmentation de l'ajout de sulfates a permis de contrôler la réaction d'hydratation de la mayenite pour former de l'AFm. Le ciment FC-L semble montrer une hydratation gouvernée par le C₃A et la mayenite. Ayant une concentration importante en aluminates, ce ciment nécessite une plus grande quantité de sulfates pour limiter la prise éclair. Pour ce ciment, l'augmentation de l'ajout de sulfates a permis une meilleure régulation de la prise éclair en accélérant les réactions d'hydratation. Néanmoins, les quantités synthétisées n'ont pas permis de réaliser suffisamment d'essais pour valider les modèles thermodynamiques proposés pour comprendre les mécanismes d'hydratation. L'étude de la synthèse de liant alternatif à partir de LCLL Ash sera approfondie

dans un futur projet de recherche sur la valorisation des matières résiduelles issues de l'industrie de l'aluminium.

CONCLUSION

Le travail de recherche de cette thèse avait pour objectif principal de valoriser les brasques traitées, produites par le procédé LCLL Ash, en tant que liant cimentaire pour limiter l'impact environnemental des bétons et favoriser l'économie circulaire.

Le premier objectif spécifique de cette thèse était de caractériser du LCLL Ash dans le ciment. Pour ce faire, le LCLL Ash a été caractérisé selon les méthodes cimentières (sous-objectif 1.1). Ce sous-objectif a permis de montrer que le LCLL Ash est une poudre minérale composée de néphéline, d'albite, de quartz, de corindon et de graphite. Cependant, des opérations de broyage supplémentaires après traitements sont nécessaires afin d'avoir une granulométrie conforme aux standards cimentiers. En se basant sur l'étude préliminaire réalisée sur le béton (Sacristan, 2019), l'impact de l'utilisation du LCLL Ash dans le ciment Portland a ensuite été évalué (sous-objectif 1.2). Contrairement aux analyses préliminaires, malgré son contenu en aluminium, le LCLL Ash n'a pas semblé montrer de réactivité pouzzolanique ou hydraulique. La composition chimique des phases du LCLL Ash entraîne une mise en solution du sodium qui déstabilise les réactions d'hydratation. Cette augmentation du pH affecte en particulier l'hydratation du C_3A , et déstabilise la précipitation d' AFt au profit de l' AFm . L'ajout de LCLL Ash a aussi montré un effet retardateur qui semble principalement dû aux alcalis et à la présence de carbone. À l'inverse des ajouts cimentaires conventionnels, l'augmentation de la finesse du LCLL par broyage a montré une augmentation du retard de prise avec une perturbation de l'hydratation des aluminates. Ces effets sont dû à une à plus grande concentration en sodium de la pâte. L'effet filler a été constaté avec l'augmentation du broyage et une finesse plus importante du LCLL Ash. Cependant, l'accélération induite par l'effet filler reste négligeable devant le retard de prise dû aux alcalis.

Pour répondre aux interrogations soulevées par l'impact de la présence de graphite dans le ciment, l'influence de faibles additions de carbone (jusqu'à 2% en masse) dans le ciment a été étudiée (sous-objectif 1.3). Pour ce faire, différents matériaux carbonés ont été ajoutés aux ciments pour évaluer leurs impacts sur l'hydratation. Ces investigations ont permis de mettre en évidence de manière générale un effet accélérateur sur l'hydratation à faible dosage. L'effet

accélérateur observé a permis une meilleure nucléation des hydrates au jeune âge et a entraîné une diminution de la porosité. Cependant, le manque de corrélation entre les performances et la cristallinité ou la taille des particules laisse suggérer que des phénomènes chimiques à la surface des grains sont responsables de ces changements. La performance serait alors due aux propriétés de chimisorption des matériaux de carbone. Le graphite industriel, tel que celui contenu dans le LCLL Ash, a montré une diminution de la porosité conjuguée à une augmentation de la teneur en air. Ces augmentations ont entraîné à leurs tours, une diminution des performances mécaniques dans des proportions inférieures à celles observées pour le LCLL Ash. Ces résultats tendent à confirmer que la présence de carbone n'explique pas à elle seule les retards de prise observés avec le LCLL Ash et confirme aussi l'importance des alcalis sur la déstabilisation des réactions d'hydratations.

Afin de lever les doutes quant à l'utilisation du LCLL Ash dans le ciment, la réactivité du LCLL Ash a été étudiée en profondeur à l'aide de méthodes avancées. La calorimétrie isotherme et la mise en place de nouvelles méthodes d'analyses ont permis de répondre à l'objectif spécifique 2 sur la réactivité. Le LCLL Ash n'a pas montré de réactivité dans le ciment. De plus, en fonction de la chimie ou de la température, un phénomène d'hydroréactivité entraînant une expansion de la pâte due à la génération de gaz a été observé. Cependant, cette hydroréactivité libère des ions aluminium en solution qui précipitent en phases aluminates, et confère au LCLL Ash un semblant de réactivité. L'utilisation de LCLL comme filler dans le ciment reste néanmoins possible à condition d'effectuer des essais préliminaires pour éviter des problèmes de dilatation ou de durabilité. De plus, la présence de graphite dans le LCLL Ash tend à retarder le temps de prise. Devant ces résultats, un traitement supplémentaire par calcination a été effectué. La calcination du LCLL Ash à 1050°C a amélioré de manière significative sa réactivité dans le ciment. Le produit ainsi obtenu a présenté un comportement similaire à une argile calcinée avec une importante proportion d'aluminates réactifs. Les problèmes d'hydroréactivité et de retard de prise n'ont pas été observés avec le LCLL calciné en raison de l'oxydation du graphite à haute température, ou de l'incorporation dans de nouvelles phases responsables de l'hydroréactivité. La solution de la calcination s'est donc imposée comme nécessaire afin d'augmenter le potentiel de valorisation du LCLL Ash dans le ciment. Cet objectif spécifique a aussi permis la mise en place de nombreuses méthodes

d'analyses comme la DRX quantitative ou la modélisation thermodynamique. Ces méthodes ont pu être validées par comparaison à d'autres méthodes, et par l'intermédiaire de références disponibles dans la littérature.

Pour améliorer la réactivité du LCLL Ash le plus efficacement possible, les paramètres de calcination ont ensuite été étudiés. L'effet de la température sur la réactivité du LCLL Ash calciné afin de trouver une température de calcination idéale (sous-objectif 3.1) a été étudié. Pour des températures inférieures à 800°C, le LCLL Ash calciné s'est montré moins réactif. De plus, des signes d'hydroréactivité et d'expansion dues à la génération de gaz ont été observés pour ces températures. La calcination à 800°C a montré une capture plus importante du sodium avec la formation de néphéline. À partir de cette température et au-delà, aucune hydroréactivité n'a été observée, et la réactivité a été légèrement inférieure à celle du ciment Portland de référence. La calcination du LCLL Ash de 900°C jusqu'à 1200°C a amélioré significativement sa réactivité dans le ciment. L'hydroréactivité n'est pas observée avec le LCLL Ash calciné à ces températures. Cependant, une réactivité maximale a été atteinte avec une calcination à 1000°C. Ainsi, deux températures de calcination ont pu être identifiées à 800°C avec une réactivité plus faible que le ciment, mais une capture plus importante de sodium et à 1000°C pour une réactivité supérieure à celle du ciment.

La calcination demandant beaucoup d'énergie, la possibilité d'utiliser de la fluorite pour améliorer la réactivité du LCLL Ash calciné à 800°C et 1000°C a été étudiée (sous-objectif 3.2). La calcination de LCLL Ash se fait à des températures inférieures au ciment (environ 1450°C). Cette étude a permis de montrer que la composition du mélange LCLL Ash/Fluorite calciné dépend de la réaction entre la fluorite et le Na₂O. À 800 °C, la majorité du sodium est présente sous forme de néphéline, ce qui limite la génération de la phase amorphe. Cependant, à 1000 °C, la déstabilisation de la néphéline a permis une augmentation de la disponibilité en sodium, qui a ensuite réagi avec la fluorite pour générer des niveaux accrus de matériaux amorphes et d'anorthite. Aux deux températures de calcination, une teneur optimale en amorphe a été observée avec des remplacements de fluorite entre 10% et 12,5%. La réactivité du LCLL Ash/Fluorite calciné dépend principalement de la quantité de matière amorphe. À

800 °C, la légère augmentation en amorphe n'a provoqué que peu de changement dans la réactivité du LCLL Ash/Fluorite calciné. Cependant, la concentration importante de néphéline permet la capture de plus d'alcalis. En revanche, à 1000 °C, la forte teneur en amorphe créée a permis améliorer la réactivité des LCLL Ash/Fluorite calcinée en augmentant la précipitation d'hydrates. Un mélange optimal a été trouvé avec un ajout de 10 % de fluorite calcinée à 1000°C.

Enfin, des essais exploratoires ont été menés pour évaluer les possibilités de valorisation à travers l'utilisation de liants ternaires sans calcination (sous-objectif 3.3) et par la synthèse de liants alternatifs (sous-objectif 3.4). Pour le sous-objectif 3.3, l'addition de sulfates sous forme d'anhydrite a montré une amélioration des résultats en compression au jeune âge des mortiers avec et sans LCLL Ash. Cependant, l'ajout d'anhydrite au LCLL Ash n'a pas permis d'augmenter la réactivité de ce dernier malgré la faible présence d'aluminium réactif. De la même manière, l'ajout d'un faible pourcentage de LCLL Ash à de la fumée de silice n'a pas permis d'améliorer les performances des mélanges ternaires. Cette voie de valorisation a donc été rapidement écartée. En revanche, l'utilisation du LCLL Ash dans des liants alternatifs lors du sous-objectif 3.4 a montré des résultats plus prometteurs. Calcinés à 1000°C et 1200°C ces ciments sont similaires à des ciments bélitiques, dotés d'une forte concentration en mayenite. La forte présence d'aluminates dans ces ciments sous forme de C_3A et de mayenite a nécessité l'ajout de gypse pour limiter la réaction éclair et améliorer l'hydratation.

La réponse aux différents sous-objectifs de cette thèse a permis de caractériser, de comprendre et d'améliorer l'impact du LCLL Ash dans le ciment. Cela a aussi permis d'obtenir, par calcination et ajout de fluorite, un matériau plus réactif avec un fort potentiel de valorisation. Le remplacement dans le béton d'une partie du ciment par du LCLL Ash/Fluorite calciné pourrait réduire les impacts environnementaux et énergétiques des bétons. La valorisation de ces matériaux permettrait de favoriser l'économie circulaire tout en diminuant durablement l'impact environnemental des industries de l'aluminium et du ciment. Selon le principe de l'économie circulaire, de considérer les déchets comme une ressource et non comme un coût, et de trouver des moyens innovants d'améliorer l'environnement et l'économie. Pour l'industrie de l'aluminium, cela signifie d'avoir moins de brasques traitées et de fluorite

synthétique à enfouir. Pour l'industrie du ciment, cela permet d'avoir un ajout cimentaire local à réactivité augmentée. Le volume de production sera relativement petit, ainsi les utilisations devront être ciblées.

RECOMMANDATIONS

Afin de pouvoir approfondir l'évaluation de l'impact du LCLL Ash dans les matériaux cimentaires et de permettre son utilisation à une échelle industrielle, plusieurs recommandations sont proposées pour faire suite à ce travail.

La première recommandation concerne l'étude du LCLL Ash et du LCLL Ash calciné sur la durabilité des matériaux cimentaires, et en particulier du béton. La durabilité des bétons est aujourd'hui l'un des critères les plus importants pour une utilisation industrielle, car elle permet de garantir de meilleures durée de vie des ouvrages. Considérant sa forte concentration en alcalis, le remplacement de ciment par du LCLL Ash (calciné ou non) pourrait favoriser les réactions alcalis-granulats. Il sera donc important de vérifier si, semblable à la poudre de verre, cette forte teneur en alcalis n'est pas ou peu dommageable pour la durabilité. De plus, la présence de graphite dans le LCLL Ash non calciné pourrait aussi être problématique pour le dosage des entraîneurs d'air et sur la qualité du réseau de bulles d'air. Cette problématique est bien connue pour les cendres volantes. Il sera donc intéressant de caractériser les interactions entre le LCLL Ash et les agents entraîneur d'air afin de proposer des corrections de dosage. Ainsi, il sera possible de valider les performances des bétons de LCLL Ash face au gel-dégel. Enfin, la réalisation d'autres essais de durabilité, comme la perméabilité aux ions chlorure, la résistance à la carbonatation, ou encore la résistance à l'écaillage seront aussi nécessaires.

La seconde recommandation porte sur l'amélioration du LCLL Ash avec la réduction de la teneur en alcalis et en graphite en sortie d'usine de traitement. Le LCLL Ash est obtenu par filtration après la phase de lixiviation en milieu basique du traitement LCL&L. Un ou des lavage(s) supplémentaires du LCLL Ash en sortie de traitement pourraient réduire la quantité d'alcalis rapidement soluble dans la solution poreuse. Cependant, en pratique à l'usine de traitement de la brasque ces lavages ont montré une efficacité limitée, car la majorité du sodium est présent sous forme de feldspath alcalin peu soluble. De plus, des lavages supplémentaires pourraient entraîner des complications au niveau du procédé de traitement en générant d'importants volumes d'eau à traiter. D'autres solutions devront être évaluées. Pour le graphite, une meilleure séparation de la partie cathode (first cut: riche en carbone) et de la partie riche

en réfractaires vitrifiées (second cut) lors du débrasquage des cuves électrolytiques pourrait être une solution. Cela permettrait de réduire la présence de graphite, et de limiter le retard de prise des matériaux cimentaires contenant du LCLL Ash. Encore une fois, la faisabilité industrielle devra être validée.

La troisième recommandation concerne la calcination du LCLL Ash. La méthode de calcination proposée dans l'objectif spécifique 3 nécessite un double broyage du LCLL Ash. Ceci requiert une quantité importante d'énergie à cause de la présence de phases avec une grande dureté, comme le corindon. À cette énergie de broyage s'ajoute l'énergie nécessaire à la calcination à haute température. Le traitement de la partie cathode (first cut) du SPL permet d'obtenir un résidu riche en carbone avec un fort pouvoir calorifique. Il pourrait être donc intéressant de ne pas séparer la partie cathode de la partie réfractaire vitrifiée et de les utiliser comme combustible. La cendre ainsi dégagée devrait être riche en silice et alumine. À l'instar des cendres volantes, la cendre obtenue pourrait probablement être valorisable comme un ajout cimentaire. L'avantage de cette méthode serait de valoriser l'ensemble du SPL traité tout en permettant de valoriser son pouvoir calorifique. Cependant, cette technique revient à utiliser un produit similaire au charbon pour la production de chaleur, ce qui entraîne un important dégagement de CO₂. C'est pourquoi, en plus de l'étude de la faisabilité technique et de l'étude de la réactivité de ces cendres, une analyse de l'impact de cette méthode de valorisation sur l'environnement sera nécessaire pour comparer ses performances à la calcination du LCLL Ash.

Enfin, la quatrième et dernière recommandation porte sur l'utilisation du LCLL Ash en cimenterie ou pour la synthèse de ciment alternatif. Le LCLL Ash étant non réactif dans le ciment, et sa calcination nécessitant plus d'énergie. De plus, comme les calcinateurs industriels pour produire du LCLL Ash calciné ne sont pas disponibles à court terme, l'utilisation du LCLL Ash dans la production du ciment semble être la meilleure option. Cette voie de valorisation permet d'utiliser le LCLL Ash comme agent de correction du cru avant la clinkérisation du ciment. Cependant, afin de ne pas augmenter la teneur en alcalis du ciment, les quantités de LCLL Ash utilisées doivent être limitées. Pour ce faire, le LCLL Ash pourrait être dilué avec d'autres sous-produits riches en silice ou en alumine. Durant la réalisation de cette thèse, cette

voie de valorisation du LCLL Ash a été mise au point simultanément avec un partenariat entre Rio Tinto, Geocycle Canada et Lafarge.

De plus, l'utilisation de plus grandes quantités de LCLL Ash semble intéressante pour la synthèse de ciments alternatifs. Ces ciments aux propriétés particulières comme une prise rapide requièrent des températures de calcination inférieures aux ciments Portland. Ils pourraient être utilisés dans la fabrication de liants similaires au ciment Prompt ou à la chaux hydraulique pour produire de bétons sans granulats minéraux, comme le béton de chanvre ou de paille. La présence d'alcalis serait alors moins problématique. Cette technique permettrait de transformer le LCLL Ash en un produit avec une plus forte valeur ajoutée. Des essais exploratoires ont été menés sur la synthèse de ce type de liant durant cette thèse. Cependant, les quantités produites n'ont pas permis d'approfondir les propriétés de ces ciments de LCLL Ash. L'optimisation de la chimie de ces ciments doit être approfondie afin d'obtenir un liant utilisable à l'échelle industrielle.

Enfin, de par les différentes phases qui les composent, la chimie des ciments naturels reste relativement peu étudiée en comparaison du ciment Portland. C'est en particulier le cas des ciments naturels riches en mayenite. L'approfondissement des connaissances des mécanismes d'hydratation de ces ciments serait donc nécessaire au développement de nouveaux liants à base de LCLL Ash ou d'autres matières résiduelles comme les résidus de bauxite.

ANNEXE I

DIAGRAMME DE DÉCISION POUR L'ANALYSE PAR DRX QUANTITATIVE

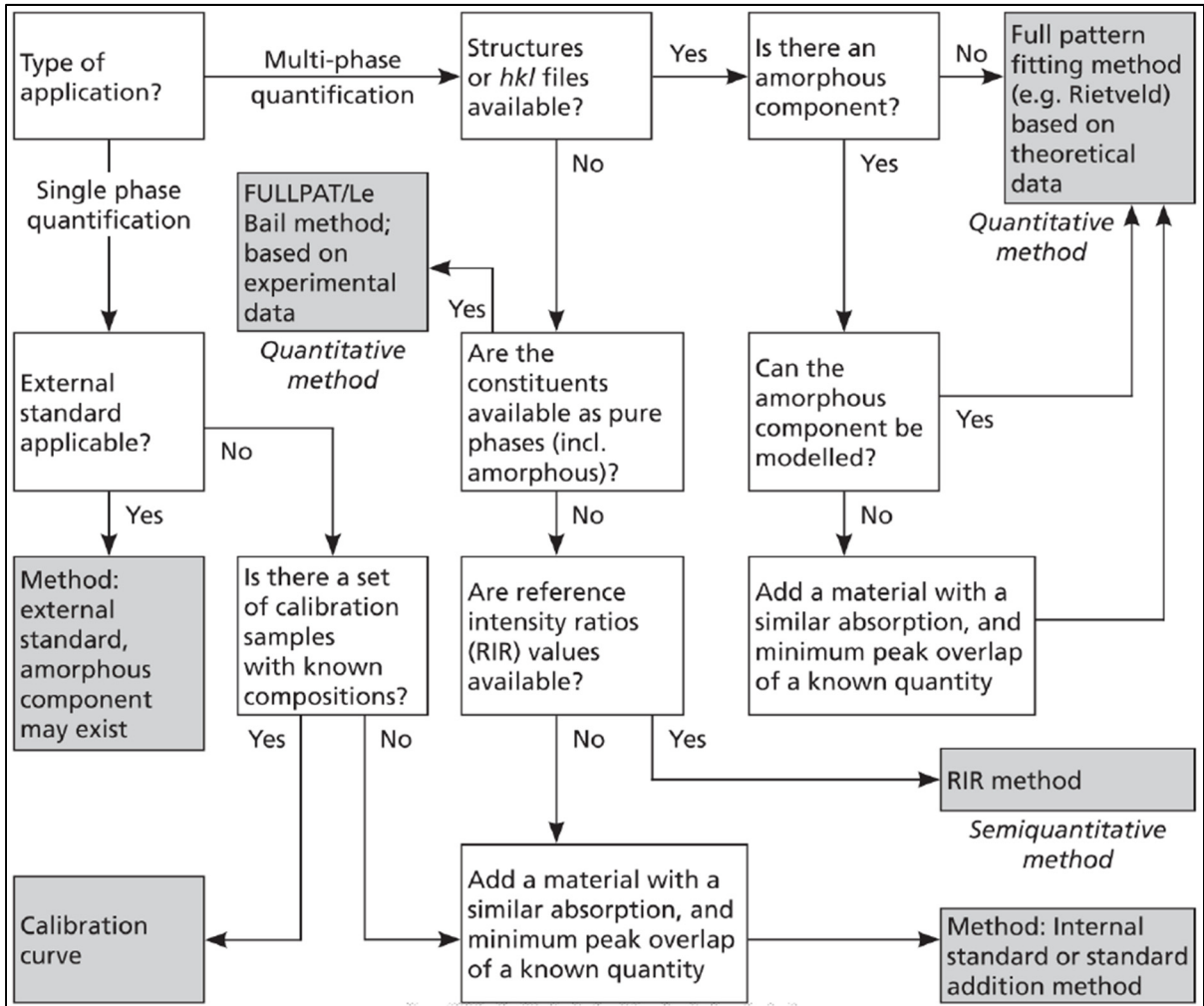


Figure-A I-1 Arbre de décision pour l'analyse quantitative par DRX
Tiré de Ermrich et Opper (2011)

ANNEXE II

TABLEAU D'IDENTIFICATION DES COMPOSÉS PAR ATG

Tableau-A II-1 Tableau d'identification par ATG des principaux hydrates de ciment Portland hydraté

Tiré de Scrivener, Snellings et Lothenbach (2016)

Nom	Formule	Température
Gypsum	CaSO ₄ -2H ₂ O	100-140°C
Hemihydrate	CaSO ₄ -0.5H ₂ O	140-150°C
Portlandite CH	Ca(OH) ₂	460°C
Brucite	Mg(OH) ₂	420°C
Magnésite	MgCO ₃	500-600°C
Calcite	CaCO ₃	600-800°C
C-S-H	(CaO) _x (SiO ₂) _x (H ₂ O) _z	50-600°C
C-S-H --> Wollastonite	CaSiO ₃	800°C
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	100 °C
Hydroxyle d'aluminium	AH ₃	200-400°C
Thaumasite	CaSiO ₃ .CaCO ₃ .CaSO ₄ .15H ₂ O	130-400 / 600-750 °C
Monocarbonate	4CaO.Al ₂ O ₃ .CO ₂ .11H ₂ O	60-200 / 200-300 / 650°C
Sel de Friedel	3CaO.CaCl ₂ .Al ₂ O ₃ .10H ₂ O	140 / 250-400°C
Strätlingite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₂ (OH) ₁₀ .3H ₂ O	200°C
M-S-H	(MgO) _x (SiO ₂) _x (H ₂ O) _z	50-270 / 270-700°C
Hydrotalcite	Mg ₂ Al(OH) ₆ (CO ₃) _{0.5} (H ₂ O) _{1.5}	270 / 400°C
CAH ₁₀	(CaO)(Al ₂ O ₃)(H ₂ O) ₁₀	120°C
Katoite C ₃ AH ₆	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃)(H ₂ O) ₆	320°C
C ₃ ASH	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃)(SiO ₂)(H ₂ O)	340 °C

ANNEXE III

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES SUR LES MÉLANGES TERNAIRES ET LES CEMENTS ALTERNATIFS

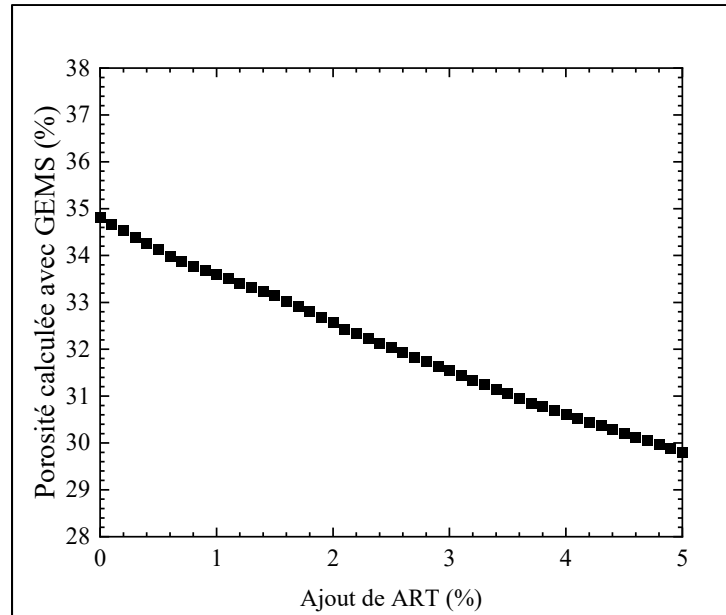


Figure-A III-1 Évolution de la porosité calculée d'après le modèle thermodynamique en fonction du pourcentage d'ART ajouté

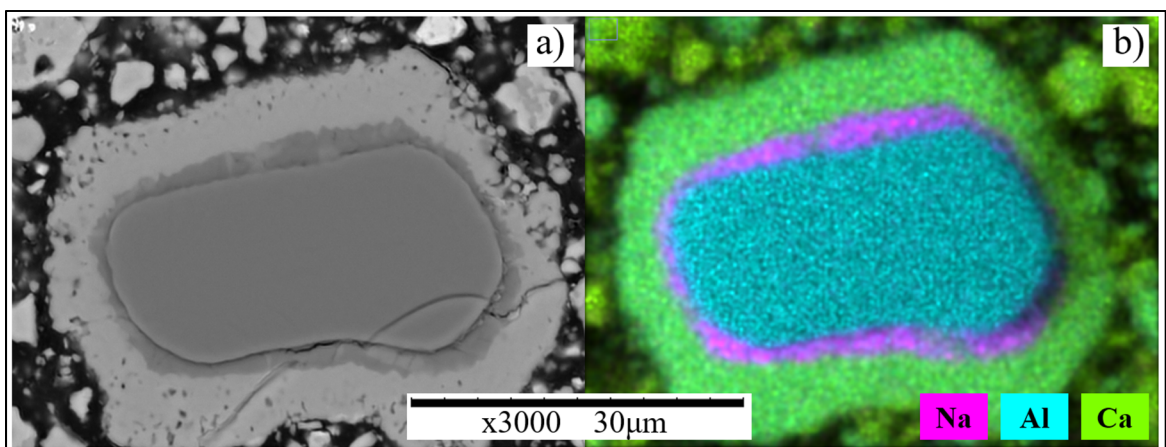


Figure-A III-2 Image par microscopie électronique a) par BSE et b) par EDS d'un grain d'alumine du mélange FC-Q-L calciné à 1000°C

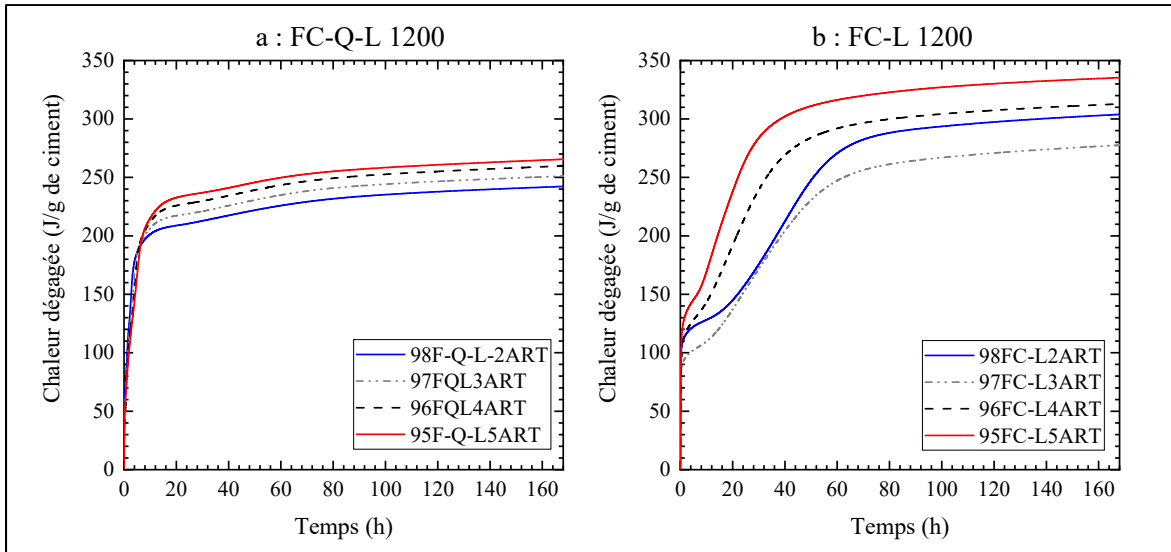


Figure-A III-3 Résultats de chaleur dégagée en fonction de la quantité de sulfates ajoutée pour les ciments FC-Q-L (a) et FC-L (b) calcinés à 1200°C

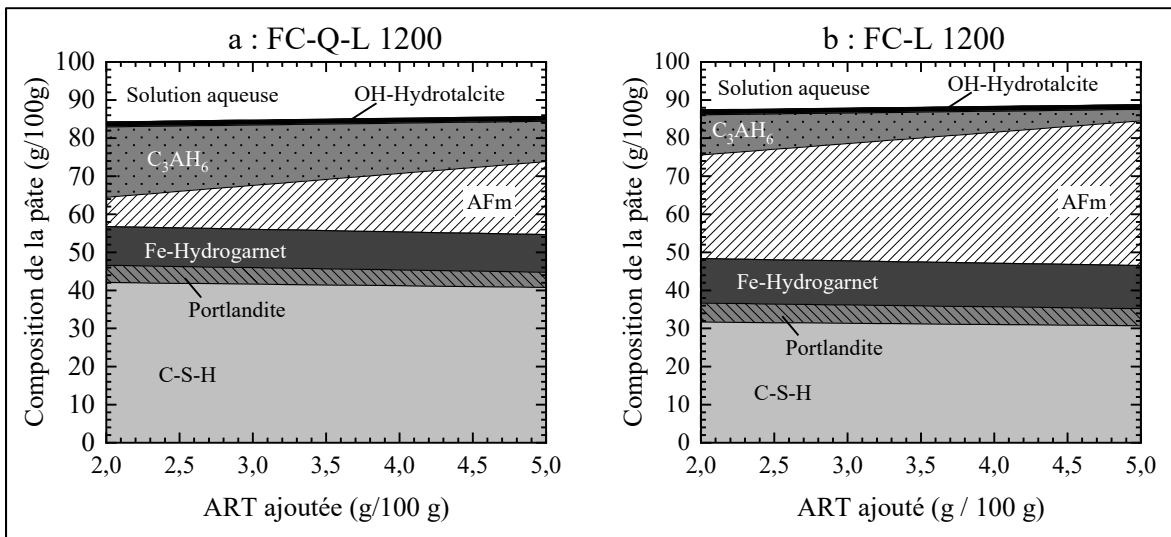


Figure-A III-4 Modélisation thermodynamique de la composition de pâtes hydratées des mélanges FC-Q-L et FC-L calcinés à 1200°C en fonction de la quantité d'anhydrite ART ajoutée. Les modélisations ont été réalisées avec un E/C de 0.6

ANNEXE IV

ANNEXE ARTICLE CHAPITRE 4

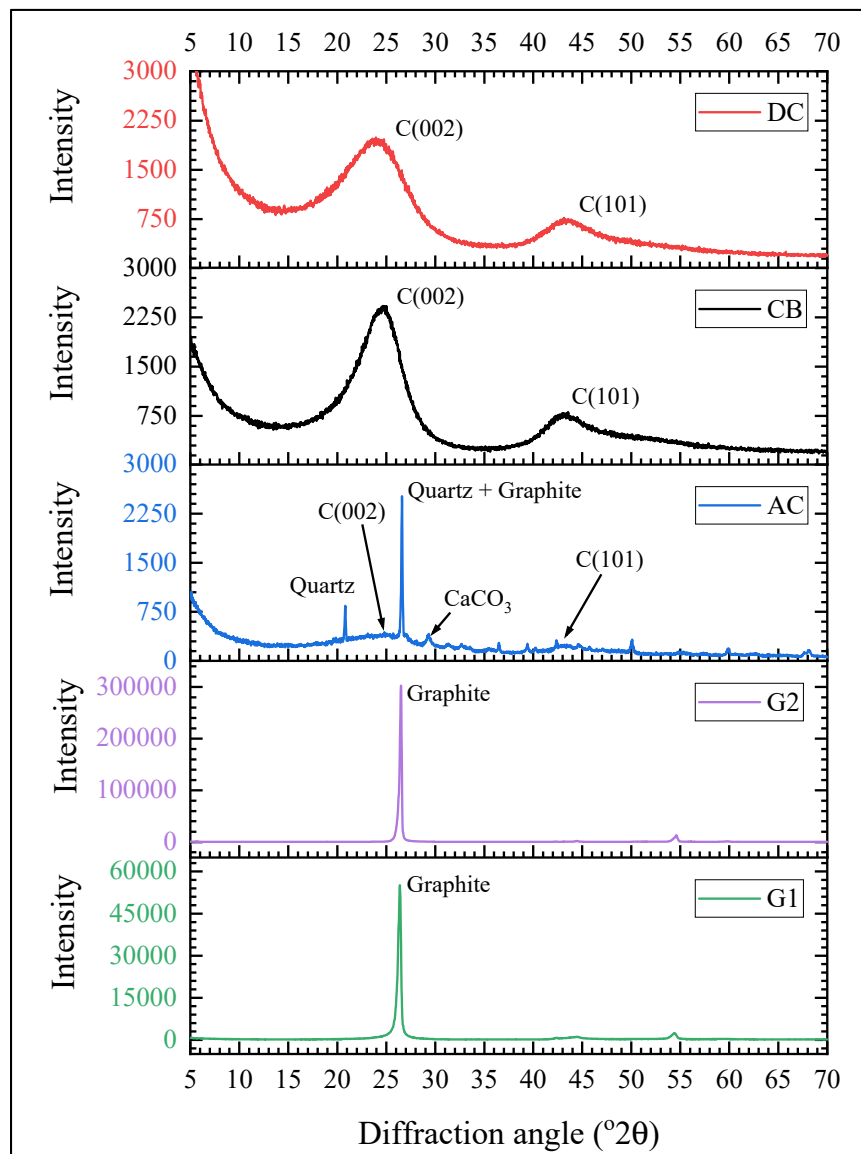


Figure-A IV-1 XRD patterns of carbonaceous materials tested.
The y axis scale has different scale for graphite G1 and G2

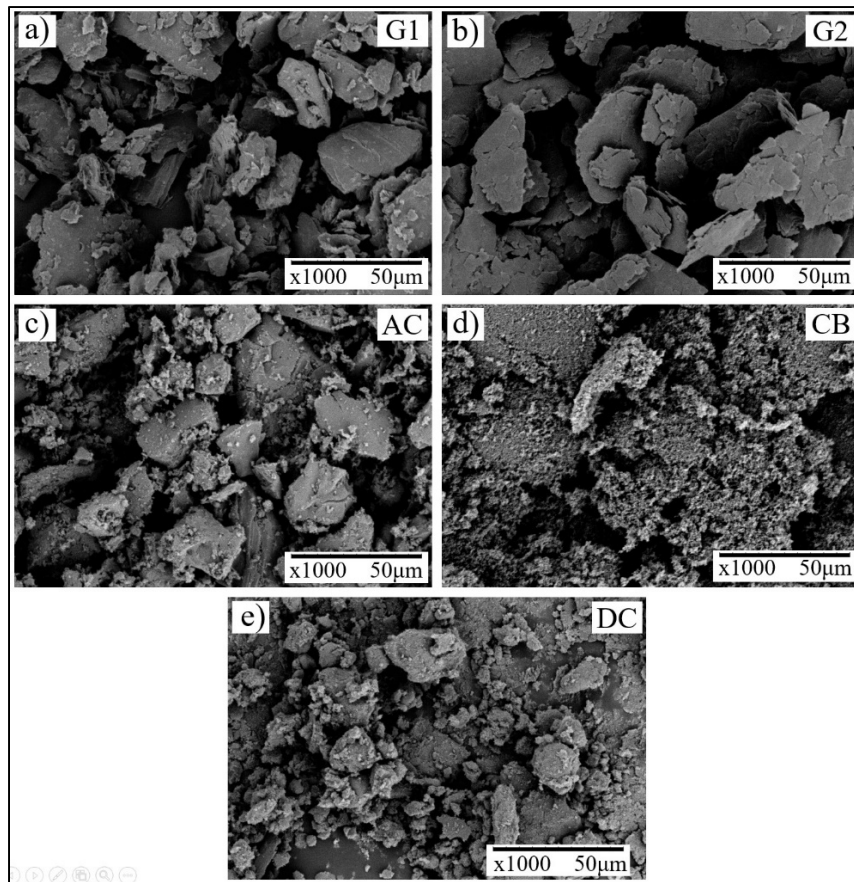


Figure-A IV-2 Secondary electron images of carbonaceous materials grains: a) industrial graphite G1, b) natural graphite G2, c) commercial activated charcoal, d) carbon black, and e) decolorized charcoal

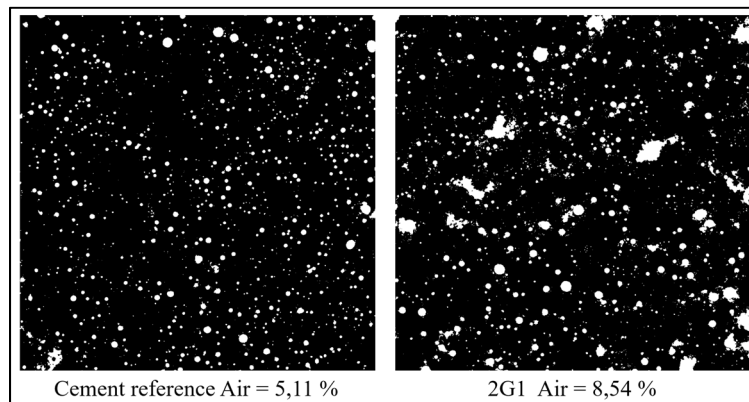


Figure-A IV-3 Binary image of cement mortar (left) and cement with 2% graphite G1 addition (right)

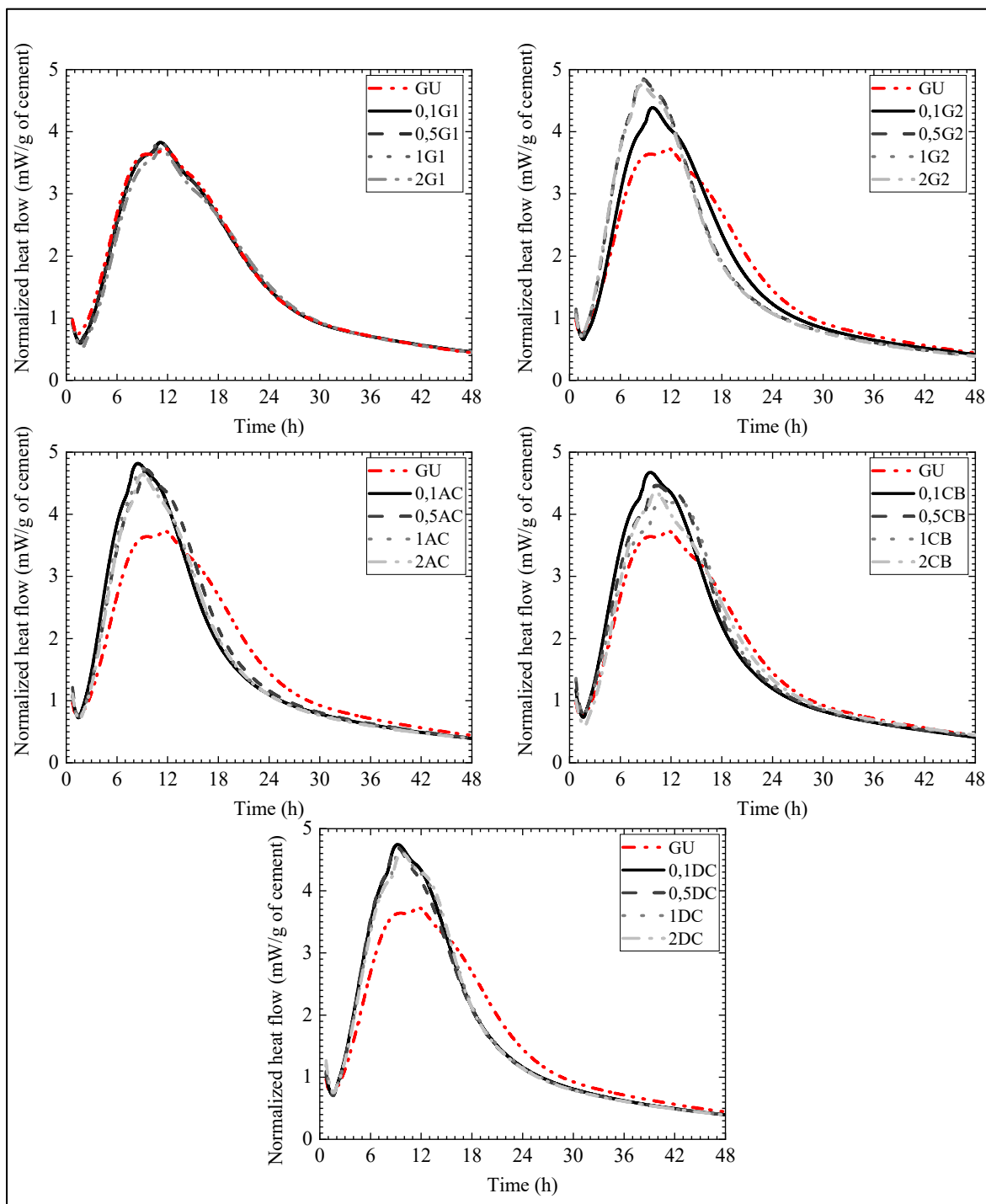
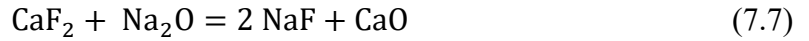


Figure-A IV-4 Isothermal calorimetry curves of cement and cement/carbon pastes

ANNEXE V

ANNEXE ARTICLE CHAPITRE 7

Assuming that all of the Na₂O available in the amorphous phase has reacted according to the following equation:



we can then write the following:

$$\% \text{CaF}_{2_{\text{unreact}}}(p) = \frac{M_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \left[\% \text{CaF}_{2_{\text{CF}}} \cdot p + (1 - p) \% \text{CaF}_{2_{\text{LCLL}}} - \sum_{i=\text{mineral phase}} (\% \text{Na}_2\text{O})_i C_{i,\text{XRD}}(p) \right] \quad (\text{AV.1})$$

where $\% \text{CaF}_{2_{\text{CF}}}$ and $\% \text{CaF}_{2_{\text{LCLL}}}$ are the percentages of CaF₂ in CF and LCLL Ash, respectively, and p is the proportion of CF added to LCLL Ash. $(\% \text{Na}_2\text{O})_i$ is the percentage of sodium oxide in phase i , and $C_{i,\text{XRD}}(p)$ is the percentage of phase i measured by XRD according to the proportion of CF added to p . M_{CaF_2} and $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ are the molar masses of CaF₂ and Na₂O, respectively.

The percentage in mass of oxide X in the amorphous state is calculated according to Eq AV.2 for $X = \text{SiO}_2$ and Al_2O_3 , as follows:

$$\% X_{\text{amorphous}}(p) = (1 - p) \% X_{\text{LCLL}} - \% X_{\text{mineral}}(p) \quad (\text{AV.2})$$

$\% X_{\text{mineral}}(p)$ is the total proportion of oxide contained within the mineral part of calcined LCLL Ash/CF at the proportion p of CF.

$$\% X_{\text{mineral}}(p) = \sum_{i=\text{phase}} (\% X)_i C_{i,\text{XRD}}(p) \quad (\text{AV.3})$$

where $(\% X)_i$ is the percentage of oxide X in phase i , and $C_{i,\text{XRD}}(p)$ is the percentage of phase i measured by XRD according to p , the proportion of CF added.

The Na₂O, NaF and CaO contents in the amorphous phase were calculated according to the following equations:

$$\begin{aligned} \%Na_2O_{amorphous}(p) &= (1-p)\%Na_2O_{LCLL} - \%Na_2O_{mineral}(p) \\ &\quad - \frac{M_{Na_2O}}{M_{CaF_2}} [\%CaF_{2CF} \cdot p + (1-p)\%CaF_{2LCLL} - C_{CaF_2,XRD}(p)] \end{aligned} \quad (AV.4)$$

$$\%NaF_{amorphous}(p) = \frac{2M_{NaF}}{M_{CaF_2}} [\%CaF_{2CF} \cdot p + (1-p)\%CaF_{2LCLL} - C_{CaF_2,XRD}(p)] \quad (AV.5)$$

$$\%CaO_{amorphous}(p) = \frac{M_{CaO}}{2M_{NaF}} \%NaF_{amorphous}(p) + \%CaO_{CF} \cdot p \quad (AV.6)$$

The results from the equations above are presented according to Figure-A V-1 below, where a) represents calcination at 800°C and b) represents calcination at 1000°C.

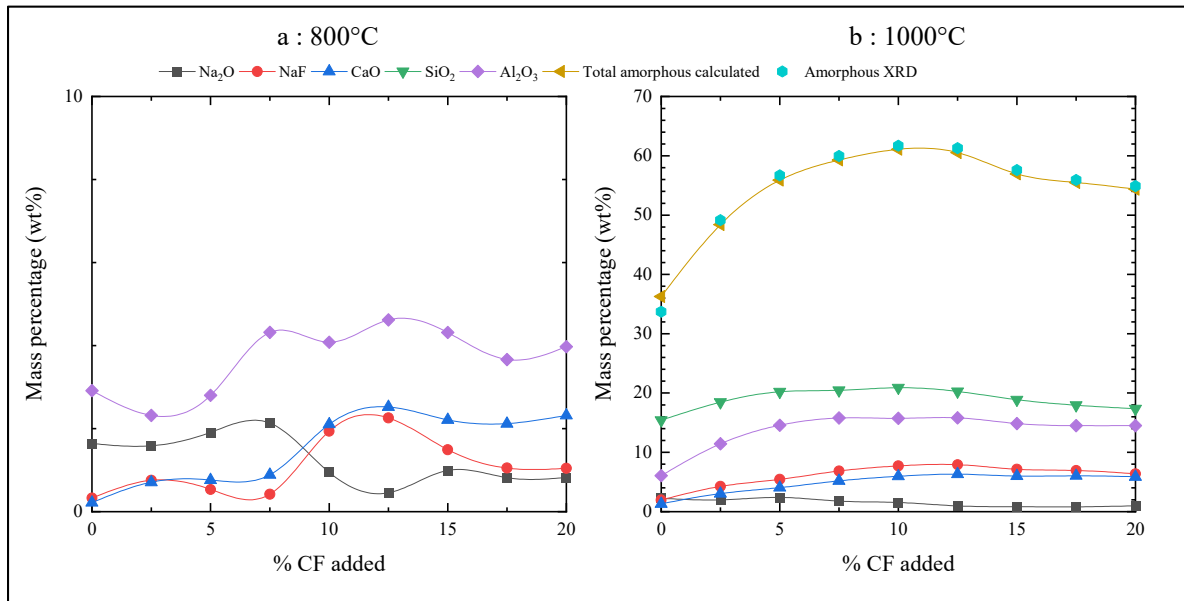


Figure-A V-1 Amorphous oxide composition calculated from XRD data a) at 800°C and b) at 1000°C

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdulfattah, Osayd, Ihab H. Alsurakji, Amjad El-Qanni, Mohammad Samaneh, Mohammad Najjar, Ramez Abdallah et Iyad Assaf. 2022. « Experimental evaluation of using pyrolyzed carbon black derived from waste tires as additive towards sustainable concrete ». *Case Studies in Construction Materials*, vol. 16, n° October 2021, p. e00938. <<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00938>>.
- Abell, A. B., K. L. Willis et D. A. Lange. 1999. « Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 211, n° 1, p. 39-44. <<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5986>>.
- Adu-Amankwah, Samuel, Leon Black, Jan Skocek, Mohsen Ben Haha et Maciej Zajac. 2018. « Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements ». *Construction and Building Materials*, vol. 164, p. 451-462. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.165>>.
- Agrawal, A., K. K. Sahu et B. D. Pandey. 2004. « Solid waste management in non-ferrous industries in India ». *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 42, n° 2, p. 99-120. <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2003.10.004>>.
- Aïtcin, Pierre-Claude. 2007. *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. CRC Press, 1-500 p. <<https://doi.org/10.1201/9781482265767>>.
- Aïtcin, Pierre Claude et Robert J. Flatt. 2015. *Science and technology of concrete admixtures*. 1-613 p. <<https://doi.org/10.1016/C2015-0-00150-2>>.
- Al-Alwan, Asad A.Khedheyer, Mustafa Al-Bazoon, Faten I.Mussa, Hayder A. Alalwan, Mohanad Hatem Shadhar, Malik M. Mohammed et Mohammed Fakhri Mohammed. 2022. « The impact of using rice husk ash as a replacement material in concrete: An experimental study ». *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, n° xxxx, p. 0-6. <<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2022.03.002>>.
- Al-Maqbali, A, S Feroz, Ganesh Ram et H Al-Dhamri. 2016. *Feasibility Study on Spent Pot Lining (SPL) as Raw Material in Cement Manufacture Process*. <www.journalspub.com>.
- Ambroise, J., M. Murat et J. Péra. 1985. « Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals V. Extension of the research and general conclusions ». *Cement and Concrete Research*, vol. 15, n° 2, p. 261-268. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90037-7)>.
- Andrew, Robbie M. 2019. « Global CO2 emissions from cement production , 1928 – 2018 ». *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 11, p. 1675-1710. <<https://doi.org/https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>>.

- Antoni, Mathieu. 2013. « Investigation of cement substitution by combined addition of calcined clays and limestone ». École polytechnique fédérale de Lausanne, 254 p.
- ASTM C1679. 2014. « Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry ». *American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.*, vol. 04, p. 1-15. <<https://doi.org/10.1520/C1679-13.2>>.
- ASTM International. 2016. « C457/C457M-16 - Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete 1 ». *ASTM Standard Book*, vol. 05, p. 1-15. <<https://doi.org/10.1520/C0457>>.
- ASTM International. 2018. « C114-18 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. ». *ASTM Standard Book*, p. 33. <<https://doi.org/10.1520/C0114-18.1.3>>.
- ASTM International. 2010. « C230/C230M – 14 Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement ». *ASTM Standard Book*, p. 4-9. <<https://doi.org/10.1520/C0230>>.
- ASTM International. 2014. « C1738/C1738M-18 Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes ». *ASTM Standard Book*, p. 11-13. <<https://doi.org/10.1520/C1738-11A.2>>.
- ASTM International. 2015a. « C305 – 14 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars ». *ASTM Standard Book*, p. 14-16. <<https://doi.org/10.1520/C0305-14.2>>.
- ASTM International. 2015b. « C1437-15 - Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar ». *ASTM Standard Book*, p. 2. <<https://doi.org/10.1520/C1437-15.2>>.
- ASTM International. 2016. « C109/C109M – 16a Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars Using 2-in . or [50-mm] Cube Specimens) ». *ASTM Standard Book*, n° C109/C109M – 16a, p. 1-9. <<https://doi.org/10.1520/C0109>>.
- ASTM International. 2017. « C1679-17 - Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry ». *ASTM Standard Book*, p. 16. <<https://doi.org/10.1520/C1679-17.2>>.
- ASTM International. 2018. « C191-18 - Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle ». *ASTM Standard Book*, p. 8. <<https://doi.org/10.1520/C0191-18.2>>.
- ASTM International. 2019a. « C618 – 19 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use ». *ASTM Standard Book*, n° C, p. 3-6. <<https://doi.org/10.1520/C0618-19.2>>.

- ASTM International. 2019b. « C10/C10M - Standard Specification for Natural Cement ». *ASTM Standard Book*, vol. 89, p. 3. <<https://doi.org/10.1520/C0010>>.
- ASTM International. 2020. « C150/ C150M-20 Standard specification for portland cement ». *ASTM Standard Book*, p. 1-9. <<https://doi.org/10.1520/C0150>>.
- Avet, François, Xuerun Li, Mohsen Ben Haha, Susan A. Bernal, Shashank Bishnoi, Özlem Cizer, Martin Cyr, Sabina Dolenc, Pawel Durdzinski, Johannes Haufe, Doug Hooton, Maria C.G. Juenger, Siham Kamali-Bernard, Diana Londono-Zuluaga, Alastair T.M. Marsh, Milena Marroccoli, Marusa Mrak, Anuj Parashar, Cédric Patapy, Malene Pedersen, John L Provis, Serge Sabio, Simone Schulze, Ruben Snellings, Antonio Telesca, Michael Thomas, Felipe Vargas, Anya Vollpracht, Brant Walkley, Frank Winnefeld, Guang Ye, Shizhe Zhang et Karen Scrivener. 2022. « Report of RILEM TC 267-TRM phase 2: optimization and testing of the robustness of the R3 reactivity tests for supplementary cementitious materials ». *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 55, n° 3. <<https://doi.org/10.1617/s11527-022-01928-6>>.
- Avet, François, Ruben Snellings, Adrian Alujas, Mohsen Ben et Karen Scrivener. 2016. « Cement and Concrete Research Development of a new rapid , relevant and reliable (R 3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays ». *Cement and Concrete Research*, vol. 85, p. 1-11. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>>.
- Bale, C. W., E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer et M. A. Van Ende. 2016. « FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016 ». *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 54, p. 35-53. <<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>>.
- Banfill, P F G. 1991. « Rheology of Fresh Cement and Concrete ». *Rheology Reviews*, vol. 2006, p. 61-130. <<https://doi.org/10.4324/9780203473290>>.
- Barbhuiya, Salim, Shaswata Mukherjee et Hamid Nikraz. 2014. « Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste ». *Construction and Building Materials*, vol. 52, p. 189-193. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.010>>.
- Barger, G. S., J. Bayles, B. Blair, D. Brown, H. Chen, T Conway et P. Hawkins. 2001. « Ettringite Formation and the Performance of Concrete ». *Portland Cement Association*, n° 2166, p. 1-16.
- Barneyback, R S, Sidney Diamond et West Lafayette. 1981. « Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars ». *Cement and Concrete Research*, vol. 11, p. 279-285.
- Befesa. 2012. « Befesa Salt Slags, full chemical treatment for salt slags and SPL - Consulté le

12 février 2018 ». [<http://www.befesa.com/web/en/prensa/historico_de_noticias/2012/bma_20120522.html#>](http://www.befesa.com/web/en/prensa/historico_de_noticias/2012/bma_20120522.html#>).

- Bernier, Yvon. 1990. « Dans les cales du Pollux ». *Le Quotidien*, (21 mars 1990), p. 3-4.
- Berodier, E. et K. Scrivener. 2014. « Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, n° 12, p. 3764-3773.
- Bhojaraju, Chandrasekhar, Seyed Sina Mousavi, Victor Brial, Michael DiMare et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2021. « Fresh and hardened properties of GGBS-contained cementitious composites using graphene and graphene oxide ». *Construction and Building Materials*, vol. 300, p. 123902. [<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123902>](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123902).
- Birry, By Laurent et Simon Leclerc. 2016. « The LCL & L process ». n° December, p. 2-4.
- Birry, Laurent, Simon Leclerc et Stéphane Poirier. 2016. « the Lcl & L Process : a Sustainable Solution for the Treatment and Recycling of Spent Potlining ». p. 467-472.
- Brial, Victor, Hang Tran, Luca Sorelli, David Conciatori et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2021. « Evaluation of the reactivity of treated spent pot lining from primary aluminum production as cementitious materials ». *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 170, n° March, p. 105584. [<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105584>](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105584).
- Brial, Victor, Hang Tran, Luca Sorelli, David Conciatori et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2022. « Improvement of treated spent pot lining reactivity in cementitious material by calcination ». *Developments in the Built Environment*, p. 100098. [<https://doi.org/10.1016/j.dibe.2022.100098>](https://doi.org/10.1016/j.dibe.2022.100098).
- British Standard Euronorm. 2005. *EN196: Methods of testing cement. Part 5: pozzolanicity test for pozzolanic cement*.
- Broek, Stephan et Harald Arnljot Øye. 2018. « Fundamentals of Managing Spent Potlining (SPL) ». *Travaux 46, Proceedings of 35th International ICSOBA Conference*, p. 817-834.
- Brown, P. W. et J. V. Bothe. 1993. « The stability of ettringite ». *Advances in Cement Research*, vol. 5, n° 18, p. 47-63. [<https://doi.org/10.1680/adcr.1993.5.18.47>](https://doi.org/10.1680/adcr.1993.5.18.47).
- Cancio Díaz, Yudiesky, Sofía Sánchez Berriel, Urs Heierli, Aurélie R. Favier, Inocencio R. Sánchez Machado, Karen L. Scrivener, José Fernando Martirena Hernández et Guillaume Habert. 2017. « Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies ». *Development Engineering*, vol. 2, n° May 2016, p. 82-91. [<https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>](https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001).
- CEAEQ. 2014. « Détermination du pH : méthode électrométrique, MA. 100 – pH 1.1, Rév.

- 3 ». *Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec*, p. 11.
- CEAEQ. 2021. « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie (DR-12-VMC) ». *Ministère de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques*.
- Charrier, Malo et Claudiane Ouellet-Plamondon. 2020. « Testing Procedures on Materials to Formulate the Ink for 3D Printing ». *Transportation Research Record*, vol. 2674, n° 2, p. 21-32. <<https://doi.org/10.1177/0361198120907583>>.
- Chen, Xiao Dong, Ling Xue Kong, Jin Bai, Zong Qing Bai et Wen Li. 2016. « Effect of Na₂O on mineral transformation of coal ash under high temperature gasification condition ». *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 44, n° 3, p. 263-272. <[https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(16\)30015-9](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(16)30015-9)>.
- Chen, Xudong, Shengxing Wu et Jikai Zhou. 2013. « Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar ». *Construction and Building Materials*, vol. 40, p. 869-874. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.072>>.
- Chou, L. et R. Wollast. 1985. *Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite*. *Am. J. Sci.* <<https://doi.org/10.2475/ajs.285.10.963>>.
- Clark, B. A. et P. W. Brown. 2000. « Formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds. Part II ». *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 2, p. 233-240. <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00234-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00234-3)>.
- Crundwell, Frank K. 2017. « On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions ». *ACS Omega*, vol. 2, n° 3, p. 1116-1127. <<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00019>>.
- CSA. 2018. « A3000-18 Compendium des matériaux liants ». p. 316.
- Cyr, M et A. Tagnit-Hamou. 2001. « Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials ». *Materials and Structures*, vol. 34, n° 6, p. 342-350. <<https://doi.org/10.1007/BF02486485>>.
- Cyr, Martin, Philippe Lawrence et Erick Ringot. 2005. « Mineral admixtures in mortars Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration ». vol. 35, p. 719-730. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.030>>.
- Cyr, Martin, Patrice Rivard, Francis Labrecque et Alain Daidié. 2008. « High-pressure device for fluid extraction from porous materials: Application to cement-based materials ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n° 8, p. 2653-2658. <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02525.x>>.

- Damidot, D et A Rettel. 2003. « Effect of Gypsum on Ca and C 12 a 7 Hydration At Room Temperature ». In *11th International Congress on the Chemistry of Cement*. (2003), p. 1855-1865.
- Damidot, Denis et Francois Sorrentino. 1997. « Modification of the Hydration Process From C12a7 To C3a At 20°C ». In *10th International Congress on the Chemistry of Cement. Vol. 2*. (1997), p. 8.
- Dhandapani, Yuvaraj, T. Sakthivel, Manu Santhanam, Ravindra Gettu et Radhakrishna G. Pillai. 2018. « Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3) ». *Cement and Concrete Research*, vol. 107, n° March, p. 136-151. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.005>>.
- Diamond, Sidney. 2000. « Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials ». *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n° 10, p. 1517-1525. <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00370-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00370-7)>.
- Donatello, S., M. Tyrer et C. R. Cheeseman. 2010. « Comparison of test methods to assess pozzolanic activity ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, n° 2, p. 121-127. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>>.
- Dow, C et F P Glasser. 2003. « Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials ». *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 1, p. 147-154. <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00937-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00937-7)>.
- Duan, Ping, Zhonghe Shui, Wei Chen et Chunhua Shen. 2013. « Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete ». *Construction and Building Materials*, vol. 44, p. 1-6. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.075>>.
- Dutta, Dipak K., Dipok Bordoloi et Prakash C. Borthakur. 1995. « Hydration of portland cement clinker in the presence of carbonaceous materials ». *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n° 5, p. 1095-1102. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00104-K](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00104-K)>.
- Edmonds, R.N. et A.J. Majumdar. 1988. « The hydration of 12CaO.7A12O3 at different temperatures ». *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n° 3, p. 473-478. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90082-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90082-8)>.
- Elgalhud, Abdurrahman A., Ravindra K. Dhir et Gurmel Ghataora. 2016. « Limestone addition effects on concrete porosity ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 72, p. 222-234. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.06.006>>.
- Emeritus, Taylor. 1998. « Cement chemistry ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, n° 4, p. 335. <[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00023-7)>.
- Ermrich, Martin et Detlef Opper. 2011. *X-RAY Powder Diffraction for the analyst*, 2nd Editio. PANalytical BV, 1-91 p.

- Faez, Azad, Arash Sayari et Salar Manie. 2020. « Mechanical and Rheological Properties of Self-Compacting Concrete Containing Al₂O₃ Nanoparticles and Silica Fume ». *Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering*, vol. 44, n° s1, p. 217-227. <<https://doi.org/10.1007/s40996-019-00339-y>>.
- Fares, Galal. 2008. « Nouveau système cimentaire : cas de la Fritte de verre ». These de doctorat présenté en Juillet 2008, Université de Sherbrooke, 386 p. <<https://doi.org/10.1177/001088048102200214>>.
- Favier, A. et K. Scrivener. 2018. « Alkali silica reaction and sulfate attack: Expansion of limestone calcined clay cement ». *RILEM Bookseries*, vol. 16, p. 165-169. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_26>.
- Feldman, R.F. et Huang Cheng-Yi. 1985. « Properties of portland cement-silica fume pastes I. Porosity and surface properties ». *Cement and Concrete Research*, vol. 15, n° 5, p. 765-774. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90141-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90141-3)>.
- Feng, Pan, Changwen Miao et Jeffrey W Bullard. 2016. « Factors Influencing the Stability of AFm and AFt in the Ca – Al – S – O – H System at 25 ° C ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 1041, n° 36587, p. 1031-1041. <<https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1111%2Fjace.13971>>.
- Ferraris, Chiara F., Karthik H. Obla et Russell Hill. 2001. « The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete ». *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 2, p. 245-255. <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00454-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3)>.
- Ferraris, Chiara F., Paul E Stutzman, William F Guthrie et John Winpighler. 2015. *Certification of SRM 2492 : Bingham Paste Mixture for Rheological Measurements*.
- Flores Medina, N., María del Mar Barbero-Barrera et Félix Jové-Sandoval. 2018. « Improvement of the mechanical and physical properties of cement pastes and mortars through the addition isostatic graphite ». *Construction and Building Materials*, vol. 189, p. 898-905. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.055>>.
- Fonseca, P. C. et G. W. Scherer. 2015. « An image analysis procedure to quantify the air void system of mortar and concrete ». *Materials and Structures*, vol. 48, n° 10, p. 3087-3098. <<https://doi.org/10.1617/s11527-014-0381-9>>.
- Friedlingstein, Pierre, Michael O'Sullivan, Matthew W. Jones, Robbie M. Andrew, Judith Hauck, Are Olsen, Glen P. Peters, Wouter Peters, Julia Pongratz, Stephen Sitch, Corinne Le Quéré, Josep G. Canadell, Philippe Ciais, Robert B. Jackson, Simone Alin, Luiz E. O. C. Aragão, Almut Arneth, Vivek Arora, Nicholas R. Bates, Meike Becker, Alice Benoit-Cattin, Henry C. Bittig, Laurent Bopp, Selma Bultan, Naveen Chandra, Frédéric Chevallier, Louise P. Chini, Wiley Evans, Liesbeth Florentie, Piers M. Forster, Thomas Gasser, Marion Gehlen, Dennis Gilfillan, Thanos Gkritzalis, Luke Gregor, Nicolas

Gruber, Ian Harris, Kerstin Hartung, Vanessa Haverd, Richard A. Houghton, Tatiana Ilyina, Atul K. Jain, Emilie Joetzjer, Koji Kadono, Etsushi Kato, Vassilis Kitidis, Jan Ivar Korsbakken, Peter Landschützer, Nathalie Lefèvre, Andrew Lenton, Sebastian Lienert, Zhu Liu, Danica Lombardozzi, Gregg Marland, Nicolas Metzler, David R. Munro, Julia E. M. S. Nabel, Shin-Ichiro Nakaoka, Yosuke Niwa, Kevin O'Brien, Tsuneo Ono, Paul I. Palmer, Denis Pierrot, Benjamin Poulter, Laure Resplandy, Eddy Robertson, Christian Rödenbeck, Jörg Schwinger, Roland Séférian, Ingunn Skjelvan, Adam J. P. Smith, Adrienne J. Sutton, Toste Tanhua, Pieter P. Tans, Hanqin Tian, Bronte Tilbrook, Guido van der Werf, Nicolas Vuichard, Anthony P. Walker, Rik Wanninkhof, Andrew J. Watson, David Willis, Andrew J. Wiltshire, Wenping Yuan, Xu Yue et Sönke Zaehle. 2020. « Global Carbon Budget 2020 ». *Earth System Science Data*, vol. 12, n° 4, p. 3269-3340. <<https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>>.

Gallé, C. 2001. « Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying ». *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 10, p. 1467-1477. <[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00594-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00594-4)>.

Gomes, Valério, Paulo Z. Drumond, Jose O.P. Neto et Abraão R. Lira. 2005. *Co-Processing at Cement Plant of Spent Potlining from the Aluminum Industry. Essent. Readings Light Met. Electrode Technol. Alum. Prod.* <<https://doi.org/10.1002/9781118647745.ch142>>.

Gosselin, C, K L Scrivener et S B Feldman. 2011. « Microstructure of roman cements used for architectural restoration ». In *13th International Congress on the Chemistry of Cement*. (2011), p. 1-7.

Greenberg, S. A. et T. N. Chang. 1965. « Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25° ». *Journal of Physical Chemistry*, vol. 69, n° 1, p. 182-188. <<https://doi.org/10.1021/j100885a027>>.

Grzeszczyk, S et L. Kucharska. 1990. « Hydrative reactivity of cement and rheological properties of fresh cement pastes ». *Cement and Concrete Research*, vol. 20, n° 2, p. 165-174. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90069-A](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90069-A)>.

Guo, Chengzhou, Jiaoqun Zhu, Weibing Zhou, Zheng Sun et Wei Chen. 2012. « Effect of phosphorus and fluorine on hydration process of tricalcium silicate and tricalcium aluminate ». *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, vol. 27, n° 2, p. 333-336. <<https://doi.org/10.1007/s11595-012-0462-y>>.

He, Wei, Wenru Hao, Xia Meng, Pengchong Zhang, Xu Sun et Yinlan Shen. 2021. « Influence of Graphite Powder on the Mechanical and Acoustic Emission Characteristics of Concrete ». *Buildings*, vol. 12, n° 1, p. 18. <<https://doi.org/10.3390/buildings12010018>>.

He, Zhen et Yang Li. 2018. « The influence of mayenite employed as a functional component on hydration properties of Ordinary Portland Cement ». *Materials*, vol. 11, n° 10.

<<https://doi.org/10.3390/ma11101958>>.

- Hewlett, Peter C., John Bensted, Robert G. Blezard, Bev Brown, Alain Capmas, Rodney M. Edmeades, Margi Eglinton, Per Fidjestel, Fredrik P. Glasser, Peter Jackson, Eric E. JLachowski, Robert Lewis, Donald E. Macphee, Franco Massazza, Moranville-Regourd Micheline, Ivan Odler, Karen L. Scrivener et Ian Sims. 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 1092 p. <<https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50024-2>>.
- Hewlett, Peter Clive et Martin Liska. 2019. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 5th Editio. Elsevier, 896 p. <<https://doi.org/10.1016/C2013-0-19325-7>>.
- Holywell, George et Raymond Breault. 2013. « An overview of useful methods to treat, recover, or recycle Spent Potlining.pdf ». *The Minerals, Metals & Materilas Society*, vol. 65, n° 11, p. 1441-1451.
- Horkoss, Sayed, Gilles Escadeillas, Toufic Rizk et Roger Lteif. 2016. « The effect of the source of cement SO₃ on the expansion of mortars ». *Case Studies in Construction Materials*, vol. 4, p. 62-72. <<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2015.12.004>>.
- Hu, Jiong, Zhi Ge et Kejin Wang. 2014. « Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times ». *Construction and Building Materials*, vol. 50, n° January, p. 657-663. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.011>>.
- Hummel, By W, U Berner, E Curti, F J Pearson et T Thoenen. 2002. « Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01 / 01 ». vol. 813, p. 805-813.
- Jansen, D, F Goetz-neunhoeffler, B Lothenbach et J Neubauer. 2012. « Cement and Concrete Research The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat fl ow with calculated heat fl ow from QXRD ». *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 1, p. 134-138. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001>>.
- Jawed, Inam et Jan Skalny. 1978. « Alkalies in cement: A review. II. Effects of alkalies on hydration and performance of Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, vol. 8, n° 1, p. 37-51. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90056-X](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90056-X)>.
- Jawi, Mohammad Al, Chun Man Chow, Srinivasa Pujari, Michael Pan, Tanvi Kulkarni, Mohamed Mahmoud, Heba Akasha et Salman Abdulla. 2020. *Environmental Benefits of Using Spent Pot Lining (SPL) in Cement Production*. Springer International Publishing, 1251-1260 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-36408-3_172>.
- Jiang, Dongbing, Xiangguo Li, Yang Lv, Mingkai Zhou, Chenhao He, Wenguang Jiang, Zhuolin Liu et Changjiao Li. 2020. « Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics ». *Construction and*

Building Materials, vol. 232, p. 117228.
<<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117228>>.

Justo-Reinoso, Ismael, Wil V. Srubar, Alejandro Caicedo-Ramirez et Mark T. Hernandez. 2018. « Fine aggregate substitution by granular activated carbon can improve physical and mechanical properties of cement mortars ». *Construction and Building Materials*, vol. 164, p. 750-759. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.181>>.

Kacimi, Larbi, Angélique Simon-Masseron, Abdelhamid Ghomari et Zoubir Derriche. 2006. « Reduction of clinkerisation temperature by addition of salts containing fluorine ». *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 33, n° 8, p. 1090-1097. <<https://doi.org/10.1139/106-047>>.

Kajaste, Raili et Markku Hurme. 2016. « Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost ». *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, p. 4041-4052. <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.055>>.

Kanchanason, V. et J. Plank. 2017. « Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, vol. 102, n° August, p. 90-98. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.002>>.

Karpov, Igor K., Konstantin V. Chudnenko et Dmitri A. Kulik. 1997. *Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms. Am. J. Sci.* <<https://doi.org/10.2475/ajs.297.8.767>>.

Kashmiri, Davood, Farshid Taherpour, Mostafa Namian et Ebrahim Ghiasvand. 2020. « Utilizing Graphite Powder to Improve Concrete Conductivity, Compressive Strength, and Workability ». *Construction Research Congress*, p. 881-888.

Kimmerle, Frank M., Jean-Luc Bernier, V.K. Kasireddy et George Holywell. 1993. « Chemical Recovery from Spent PotLining ». *The Minerals, Metals & Materials Society*, p. 671-685.

Komarneni, Sridhar, Rustum Roy, Della M. Roy, Colin A. Fyfe, Gordon J. Kennedy, Aksel A. Bothner-By, Josef Dadok et A Scott Chesnick. 1985. « ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites ». *Journal of Materials Science*, vol. 20, n° 11, p. 4209-4214. <<https://doi.org/10.1007/BF00552416>>.

Kosmatka, Steven H.; Kerkhoff, Beatrix; and Panarese, William C. 2003. *Design and Control Design and Control of Concrete Mixtures*. 358 p.

Kosmatka, H. Steven, Beatrix Kerkhoff, R. Douglas Hooton et Richard J. McGrath. 2011. *Dosage et contrôle des mélanges de béton, Bulletin d'ingénierie EB 101*.

Kulik, D., Urs R. Berner et E. Curti. 2004. « Modeling chemical equilibrium partitioning with

- the GEMS-PSI code ». *PSI Scientific Report 2003 / Volume IV, Nuclear Energy and Safety*, vol. IV, n° March, p. 109-122. <<http://gems.web.psi.ch/doc/pdf/GEMS-PSI-paper-2004.pdf>>.
- Kurdowski, Wiesław. 2014. *Cement and concrete chemistry*. Springer Netherlands, 1-700 p. <<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7945-7>>.
- L'Hôpital, E., B. Lothenbach, D. A. Kulik et K. Scrivener. 2016. « Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate ». *Cement and Concrete Research*, vol. 85, p. 111-121. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.01.014>>.
- L'Hôpital, E., B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik et K. Scrivener. 2015. « Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates ». *Cement and Concrete Research*, vol. 75, p. 91-103. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>>.
- L'Hôpital, E., B. Lothenbach, K. Scrivener et D. A. Kulik. 2016. « Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) ». *Cement and Concrete Research*, vol. 85, p. 122-136. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.009>>.
- Labahn, Otto et B. Kohlhaas. 1954. *Cement Engineers Handbuch*.
- Lafarge Canada. 2020. « Rio Tinto, Geocycle Canada et Lafarge Canada s'associent pour un projet d'économie circulaire ». <<https://www.riotinto.com/can/news/releases/2020/Rio-Tinto-Geocycle-Canada-et-Lafarge-Canada-sassocient-pour-un-projet-dconomie-circulaire>>. Consulté le 17 décembre 2021.
- Laldji, Said et Arezki Tagnit-Hamou. 2016. « Glass frit concrete as an alternative cementitious material. » <<https://www.researchgate.net/publication/268294095%0AGLASS>>.
- Lambotte, Guillaume et Patrice Chartrand. 2013. « Thermodynamic modeling of the (Al₂O₃ + Na₂O), (Al₂O₃ + Na₂O + SiO₂), and (Al₂O₃ + Na₂O + AlF₃ + NaF) systems ». *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 57, p. 306-334. <<https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.002>>.
- Lehne, Johanna et Felix Preston. 2018. *Making Concrete Change- Innovation in Low-carbon Cement and Concrete*.
- Lerch, William. 1945. « Effet of SO₃ content of cement on durability of concrete ». *R&D Serial No. 0285*, p. 17.
- Li, Chang, Jason H. Ideker et Thanos Drimalas. 2015. « The efficacy of calcined clays on mitigating alkali-silica reaction (ASR) in mortar and its influence on microstructure ». *RILEM Bookseries*, vol. 10, p. 211-217. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_26>.

- Li, Feng Hai, Jie Jie Huang, Yi Tian Fang et Yang Wang. 2012. « Mineral matter transformation of coal ash under gasification atmosphere: A case of Huolinhe lignite ». *Advanced Materials Research*, vol. 347-353, p. 3732-3735. <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.347-353.3732>>.
- Li, Xuerun, Ruben Snellings, Mathieu Antoni, Natalia Mariel Alderete, Mohsen Ben Haha, Shashank Bishnoi, Özlem Cizer, Martin Cyr, Klaartje De Weerd, Yuvaraj Dhandapani, Josée Duchesne, Johannes Haufe, Doug Hooton, Maria Juenger, Siham Kamali-Bernard, Sabina Kramar, Milena Marroccoli, Aneeta Mary Joseph, Anuj Parashar, Cedric Patapy, John L. Provis, Sergio Sabio, Manu Santhanam, Laurent Steger, Tongbo Sui, Antonio Telesca, Anya Vollpracht, Felipe Vargas, Brant Walkley, Frank Winnefeld, Guang Ye, Maciej Zajac, Shizhe Zhang et Karen L. Scrivener. 2018. « Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1 ». *Materials and Structures*, vol. 51, n° 6, p. 151. <<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1269-x>>.
- Lin, Run-Sheng, Xiao-Yong Wang et Gui-Yu Zhang. 2018. « Effects of Quartz Powder on the Microstructure and Key Properties of Cement Paste ». *Sustainability*, vol. 10, n° 10, p. 3369. <<https://doi.org/10.3390/su10103369>>.
- Lin, Youli et Hongjian Du. 2020. « Graphene reinforced cement composites: A review ». *Construction and Building Materials*, vol. 265, p. 120312. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120312>>.
- Liu, Changjiang, Xiaochuan Huang, Yu You Wu, Xiaowei Deng, Zhoulian Zheng, Zhong Xu et David Hui. 2021. « Advance on the dispersion treatment of graphene oxide and the graphene oxide modified cement-based materials ». *Nanotechnology Reviews*, vol. 10, n° 1, p. 34-49. <<https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0003>>.
- Liu, S. H., M. Q. Wu, M. J. Rao, L. H. Li et H. L. Xiao. 2019. « Preparation, Properties, and Microstructure of Graphite Powder-Containing Conductive Concrete ». *Strength of Materials*, vol. 51, n° 1, p. 76-84. <<https://doi.org/10.1007/s11223-019-00052-1>>.
- Lothenbach, Barbara. 2010. « Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems ». *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 43, n° 10, p. 1413-1433. <<https://doi.org/10.1617/s11527-010-9592-x>>.
- Lothenbach, Barbara, Dmitrii A. Kulik, Thomas Matschei, Magdalena Balonis, Luis Baquerizo, Belay Dilnesa, George D. Miron et Rupert J. Myers. 2019. « Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials ». *Cement and Concrete Research*, vol. 115, n° October 2017, p. 472-506. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>>.
- Lothenbach, Barbara, Gwenn Le Saout, Emmanuel Gallucci et Karen Scrivener. 2008. « Influence of limestone on the hydration of Portland cements ». *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 6, p. 848-860. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>>.

- Lothenbach, Barbara, Karen Scrivener et R. D. Hooton. 2011. « Supplementary cementitious materials ». *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 12, p. 1244-1256. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>>.
- Lothenbach, Barbara, Frank Winnefeld, Corinne Alder, Erich Wieland et Peter Lunk. 2007. « Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes ». *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 4, p. 483-491. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.016>>.
- Luneng, Raymond, Søren N. Bertel, Jørgen Mikkelsen, Arne Petter Ratvik et Tor Grande. 2019. « Chemical durability of thermal insulating materials in hall-héroult electrolysis cells ». *Ceramics*, vol. 2, n° 3, p. 441-459. <<https://doi.org/10.3390/ceramics2030034>>.
- Luo, Ting et Qiang Wang. 2021. « Effects of Graphite on Electrically Conductive Cementitious Composite Properties: A Review ». *Materials*, vol. 14, n° 17, p. 4798. <<https://doi.org/10.3390/ma14174798>>.
- Ma, Hongyan. 2014. « Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application ». *Journal of Porous Materials*, vol. 21, n° 2, p. 207-215. <<https://doi.org/10.1007/s10934-013-9765-4>>.
- Maes, P, C Haehnel, P Maes et C Haehnel Etude. 1996. « Etude des phases d ' un clinker par diffractom ´ etrie des rayons X : vers la quantification To cite this version »:
- Malvern Instruments Ltd. 2013. « Wet or Liquid Dispersion Method Development for Laser Diffraction ». p. 1-10. <<http://www.malvern.com/en/support/resource-center/technical-notes/TN130222WetLiquidDispersionMethodDevelopment.aspx>>.
- Mather, B. 1958. « The Partial Replacement of Portland Cement in Concrete ». In *Cement and Concrete*, p. 37-37-38. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959 : ASTM International. <<https://doi.org/10.1520/stp39461s>>.
- Matschei, T., B. Lothenbach et F. P. Glasser. 2007a. « The role of calcium carbonate in cement hydration ». *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 4, p. 551-558. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>>.
- Matschei, T., B. Lothenbach et F. P. Glasser. 2007b. « The AFm phase in Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 2, p. 118-130. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.010>>.
- Mejdi, Mehdi, William Wilson, Mickael Saillio, Thierry Chaussadent, Loic Divet et Arezki Tagnit-Hamou. 2019. « Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich C-S-H ». *Cement and Concrete Research*, vol. 123, n° March, p. 105790. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105790>>.

- Mendoza, Oscar, Carolina Giraldo, Sergio S Camargo et Jorge I Tobón. 2015. « Cement and Concrete Research Structural and nano-mechanical properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) formed from alite hydration in the presence of sodium and potassium hydroxide ». *Cement and Concrete Research*, vol. 74, p. 88-94. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.006>>.
- Meng, Weina et Kamal H. Khayat. 2016. « Mechanical properties of ultra-high-performance concrete enhanced with graphite nanoplatelets and carbon nanofibers ». *Composites Part B: Engineering*, vol. 107, p. 113-122. <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.069>>.
- Merkit, Zafer Yavuz, H. Özkan Toplan et Nil Toplan. 2018. « The crystallization kinetics of CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) glass–ceramics system produced from pumice and marble dust ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 134, n° 1, p. 807-811. <<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7571-6>>.
- Miller, Sabbie A., Vanderley M. John, Sergio A. Pacca et Arpad Horvath. 2018. « Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 ». *Cement and Concrete Research*, vol. 114, n° November 2016, p. 115-124. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>>.
- Mindess, Sidney, J.Francis Young et David Darwin. 2003. *Concrete*, Second Ed. Pearson Education, Inc, 644 p.
- Ministère des Transport du Québec. 2007. « 2.1 Granulats ». *Tome VII Matériaux*, vol. Chapitre 2, p. 1-5.
- Mirtchi, Amir A., Jacques Lemaître et Everard Munting. 1991. « Calcium phosphate cements: effect of fluorides on the setting and hardening of β -tricalcium phosphate-dicalcium phosphate-calcite cements ». *Biomaterials*, vol. 12, n° 5, p. 505-510. <[https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90150-9](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90150-9)>.
- Monteagudo, S. M., A. Moragues, J. C. Gálvez, M. J. Casati et E. Reyes. 2014. « The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases ». *Thermochimica Acta*, vol. 592, p. 37-51. <<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.008>>.
- Moro, F et H. Böhni. 2002. « Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 246, n° 1, p. 135-149. <<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7962>>.
- Moukwa, M. et P. C. Aitcin. 1988. « The effect of drying on cement pastes pore structure as determined by mercury porosimetry ». *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n° 5, p. 745-752. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90098-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90098-1)>.
- Murat, M. 1983. « Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I.

- Preliminary investigation on metakaolinite ». *Cement and Concrete Research*, vol. 13, n° 2, p. 259-266. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90109-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90109-6)>.
- Natural Resources Canada. 2019. « Aluminum Facts ». <<https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/aluminum-facts/20510#L2>>.
- Nova Pb inc. 2004. « Présentation du procédés CalSiFrit ». <<http://142.44.245.8/sections/mandats/alcan-brasque/documents/DM1-1.pdf>>.
- Nunez, Pernelle. 2020. « Sustainable Spent Pot Line Management Guidance ». *Minerals, Metals and Materials Series*, n° February, p. 1225-1230. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-36408-3_168>.
- Odler, I. et R. Wonnemann. 1983. « Effect of alkalies on portland cement hydration ». *Cement and Concrete Research*, vol. 13, n° 4, p. 477-482. <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90005-4)>.
- Odler, IVAN et S. Abdul-Maula. 1980. « Structure and Properties of Portland Cement Clinker Doped with CaF₂ ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, n° 11-12, p. 654-659. <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb09855.x>>.
- Olivas, Alex, Chiara F Ferraris, William L George, Edward J Garboczi et Blaza Toman. 2017. *Certification of SRM 2493 : Standard Reference Mortar for Rheological Measurements*. <<https://doi.org/https://doi.org/10.6028/NIST.SP.260-187>>.
- Olivas, Alex, Michelle A Helsel, Nicos S Martys, Chiara F. Ferraris, William L George et Raissa Ferron. 2016. « Rheological Measurement of Suspensions Without Slippage: Experiment and Model ». *NIST Technical Note 1946*, p. 45.
- Oltulu, Meral et Remzi Şahin. 2011. « Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume ». *Materials Science and Engineering A*, vol. 528, n° 22-23, p. 7012-7019. <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.054>>.
- Van Oss, Hendrik G. et Amy C. Padovani. 2003. « Cement manufacture and the environment, Part II: Environmental challenges and opportunities ». *Journal of Industrial Ecology*, vol. 7, n° 1, p. 93-126. <<https://doi.org/10.1162/108819803766729212>>.
- Øye, Harald Arnljot. 2017. « Discussion of Industrial Spent Pot Lining Treatment ». In *Proceedings of 35th International ICSOBA Conference*. (2017), p. 2-5.
- Palomo, Angel. 2012. « Alkaline Hydration of Tricalcium Aluminate ». vol. 8, p. 1-8. <<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05348.x>>.
- Pane, Ivindra et Will Hansen. 2005. « Investigation of blended cement hydration by isothermal

calorimetry and thermal analysis ». vol. 35, p. 1155-1164. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.027>>.

Panesar, Daman K. et James Francis. 2014. « Influence of limestone and slag on the pore structure of cement paste based on mercury intrusion porosimetry and water vapour sorption measurements ». *Construction and Building Materials*, vol. 52, p. 52-58. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.022>>.

Papanikolaou, Ioanna, Chrysoula Litina, Amir Zomorodian et Abir Al-Tabbaa. 2020. « Effect of Natural Graphite Fineness on the Performance and Electrical Conductivity of Cement Paste Mixes for Self-Sensing Structures ». *Materials*, vol. 13, n° 24, p. 5833. <<https://doi.org/10.3390/ma13245833>>.

Parkhurst, David L. et C.A.J. Appelo. 1999. « User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. » *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, vol. 99, n° 4259, p. 312. <<https://doi.org/10.2307/3459821>>.

Pawlek, Rudolf P. 2016. « Spent potlining: An update ». In *Light Metals 2012*, p. 1313-1317. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48179-1_227>.

Pawlek, Rudolf P. 2018. « SPL: An update ». In *Minerals, Metals and Materials Series*. (2018), p. 671-674. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_86>.

Péra, Jean, Sophie Husson et Bernard Guilhot. 1999. « Influence of finely ground limestone on cement hydration ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 21, n° 2, p. 99-105. <[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(98\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(98)00020-1)>.

Personnet, Pierre B. 1999. « Treatment and Reuse of Spent Pot Lining, an Industrial Application in a Cement Kiln ». In *Essential Readings in Light Metals*, p. 1049-1056. vol. 4. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc. <<https://doi.org/10.1002/9781118647745.ch141>>.

Poon, Chi Sun, Lik Lam et Yuk Lung Wong. 1999. « Effects of Fly Ash and Silica Fume on Interfacial Porosity of Concrete ». *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 11, n° 3, p. 197-205. <[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1999\)11:3\(197\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(1999)11:3(197))>.

Powers, T.C. 1958. « Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Authorized Reprint from American Ceramic Society ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 41, n° 1, p. 7.

Qu, Haojie, Shanshan Qian, Xiao Liu, Ruijun Gao, Ziming Wang, Chunyang Zheng et Zhiyang Zhang. 2022. « Carbon dots as a superior building nanomaterial for enhancing the mechanical properties of cement-based composites ». *Journal of Building Engineering*, vol. 52, n° April, p. 104523. <<https://doi.org/10.1016/j.job.2022.104523>>.

Quennoz, Alexandra et Karen L. Scrivener. 2012. « Hydration of C 3A-gypsum systems ».

- Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 7, p. 1032-1041. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>>.
- Le Quéré, C., R. Moriarty, R. M. Andrew, G. P. Peters, P. Ciais, P. Friedlingstein, S. D. Jones, S. Sitch, P. Tans, A. Arneeth, T. A. Boden, L. Bopp, Y. Bozec, J. G. Canadell, L. P. Chini, F. Chevallier, C. E. Cosca, I. Harris, M. Hoppema, R. A. Houghton, J. I. House, A. K. Jain, T. Johannessen, E. Kato, R. F. Keeling, V. Kitidis, K. Klein Goldewijk, C. Koven, C. S. Landa, P. Landschützer, A. Lenton, I. D. Lima, G. Marland, J. T. Mathis, N. Metzler, Y. Nojiri, A. Olsen, T. Ono, S. Peng, W. Peters, B. Pfeil, B. Poulter, M. R. Raupach, P. Regnier, C. Rödenbeck, S. Saito, J. E. Salisbury, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, J. Segschneider, T. Steinhoff, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, B. Tilbrook, G. R. Van Der Werf, N. Viovy, Y. P. Wang, R. Wanninkhof, A. Wiltshire et N. Zeng. 2015. « Global carbon budget 2014 ». *Earth System Science Data*, vol. 7, n° 1, p. 47-85. <<https://doi.org/10.5194/essd-7-47-2015>>.
- Radio-Canada. 2016. « Oriens technologies à Bécancour se dit menacée de fermeture pour une question de permis ». <<https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/810954/oriens-technologies-becancour-aluminium-start-up>>. Consulté le 14 mai 2021.
- Ramachandran, V. S., R. M. Paroli, J. J. Beaudoin et A. H. Delgado. 2003. « Handbook of thermal analysis of construction materials ». *Thermochimica Acta*, vol. 406, n° 1-2, p. 249. <[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00230-2)>.
- Ramirez-Gutierrez, C. F., R. Arias-Niquepa, J. J. Priás-Barragán et M. E. Rodriguez-Garcia. 2020. « Study and identification of contaminant phases in commercial activated carbons ». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n° 1, p. 103636. <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103636>>.
- Richardson, I. G. 2008. « The calcium silicate hydrates ». *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 2, p. 137-158. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>>.
- Rio Tinto Alcan. 2011. *Projet de construction de l'usine AP-50 Complexe Jonquière à Saguenay- 274-DA4*.
- Rodriguez, Claudia et Jorge I. Tobon. 2020. « Influence of calcined clay/limestone, sulfate and clinker proportions on cement performance ». *Construction and Building Materials*, vol. 251, p. 119050. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119050>>.
- Roussel, Nathan. 2012. *Understanding the rheology of cement*. 373 p.
- Roy, William R. 1996. *Thermodynamics of Natural Systems*. 926 p. <<https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500040042x>>.
- Sacristan, Nancy. 2019. « Évaluation de brasques traitées comme ajout cimentaire dans le béton ». École de technologie supérieure université du québec, 160 p.

- Sato, Hiroyoshi et Michael Grutzeck. 1991. « Effect of Starting Materials on the Synthesis of Tobermorite ». *MRS Proceedings*, vol. 245, p. 235-240. <<https://doi.org/10.1557/proc-245-235>>.
- Scrivener, Karen L. 1988. « The Use Of Backscattered Electron Microscopy And Image Analysis To Study The Porosity Of Cement Paste ». *MRS Proceedings*, vol. 137, p. 129-140. <<https://doi.org/10.1557/proc-137-129>>.
- Scrivener, Karen, Fernando Martirena, Shashank Bishnoi et Soumen Maity. 2018. « Cement and Concrete Research Calcined clay limestone cements (LC 3) ». *Cement and Concrete Research*, vol. 114, n° August 2017, p. 49-56. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>>.
- Scrivener, Karen, Ruben Snellings et Barbara Lothenbach. 2016. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials Edited*. 530 p. <<https://doi.org/10.7693/w120150205>>.
- Seraj, Saamiya, Rachel Cano, Raissa P. Ferron et Maria C.G. Juenger. 2015. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Coll. « RILEM Bookseries ». Dordrecht : Springer Netherlands, 531-537 p. <<https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3>>.
- Shanks, W, C F Dunant, Micha P Drewniok, R C Lupton, A Serrenho et Julian M Allwood. 2019. « How much cement can we do without ? Lessons from cement material flows in the UK ». vol. 141, n° November 2018, p. 441-454. <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.002>>.
- Shi, Caijun, Christian Meyer et Ali Behnood. 2008. « Utilization of copper slag in cement and concrete ». *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 52, n° 10, p. 1115-1120. <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.008>>.
- Shi, Caijun et Keren Zheng. 2007. « A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete ». vol. 52, p. 234-247. <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.01.013>>.
- Siddique, Rafat. 2010. « Utilization of municipal solid waste (MSW) ash in cement and mortar ». *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, n° 12, p. 1037-1047. <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.05.002>>.
- Šiler, Pavel, Iva Kolářová, Tomáš Sehnal, Jiří Másilko et Tomáš Opravil. 2016. « The Determination of the Influence of pH Value of Curing Conditions on Portland Cement Hydration ». *Procedia Engineering*, vol. 151, p. 10-17. <<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.393>>.
- Skibsted, Jørgen et Ruben Snellings. 2019. « Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends ». *Cement and Concrete Research*, vol. 124, n° June, p. 105799. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799>>.

- Snellings, Ruben, Amélie Bazzoni et Karen Scrivener. 2014. « The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis ». *Cement and Concrete Research*, vol. 59, p. 139-146. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.002>>.
- Snellings, Ruben, Jacek Chwast, Özlem Cizer, Nele De Belie, Yuvaraj Dhandapani, Pawel Durdzinski, Jan Elsen, Johannes Haufe, Doug Hooton, Cédric Patapy, Manu Santhanam, Karen Scrivener, Didier Snoeck, Laurent Steger, Sui Tongbo, Anya Vollpracht, Frank Winnefeld et Barbara Lothenbach. 2018. « Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test ». *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 51, n° 4. <<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1237-5>>.
- Strazza, C., A. Del Borghi, M. Gallo et M. Del Borghi. 2011. « Resource productivity enhancement as means for promoting cleaner production: Analysis of co-incineration in cement plants through a life cycle approach ». *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, n° 14, p. 1615-1621. <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.05.014>>.
- Stutzman, Paul E., Pan Feng et Jeffrey W. Bullard. 2016a. « Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy ». *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 121, p. 47. <<https://doi.org/10.6028/jres.121.004>>.
- Stutzman, Paul E., Pan Feng et Jeffrey W. Bullard. 2016b. « Phase analysis of portland cement by combined quantitative X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy ». *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 121, p. 47-107. <<https://doi.org/10.6028/jres.121.004>>.
- Stutzman, Paul et Stefan Leigh. 2002. « Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction Reference Clinkers by Optical Diffraction ». *NIST Technical Note 1441*, p. 44.
- Sugiyama, Daisuke et Tomonari Fujita. 2006. « A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates ». *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 2, p. 227-237. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.09.002>>.
- Suraneni, Prannoy, Amir Hajibabae, Sivakumar Ramanathan, Ying Wang et Jason Weiss. 2019. « New insights from reactivity testing of supplementary cementitious materials ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 103, n° October 2018, p. 331-338. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.017>>.
- Suraneni, Prannoy et Jason Weiss. 2017. « Examining the pozzolanicity of supplementary cementitious materials using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 83, p. 273-278. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.009>>.

- Svermova, Lucie, Mohammed Sonebi et Peter J.M. Bartos. 2003. « Influence of mix proportions on rheology of cement grouts containing limestone powder ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, n° 7, p. 737-749. <[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00115-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00115-4)>.
- Syvitski, J. P.M. 1991. *Principles, methods, and application of particle size analysis*. Cambridge University Press, 1006-1006 p. <<https://doi.org/10.1139/t92-115>>.
- Tavares, Ludmila Rodrigues Costa, Joaquim Francisco Tavares Junior, Leonardo Martins Costa, Augusto Cesar da Silva Bezerra, Paulo Roberto Cetlin et Maria Teresa Paulino Aguilar. 2020. « Influence of quartz powder and silica fume on the performance of Portland cement ». *Scientific Reports*, vol. 10, n° 1, p. 21461. <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-78567-w>>.
- Taylor, Michael, Cecilia Tam et Dolf Gielen. 2006. « Energy Efficiency and CO 2 Emissions from the Global Cement Industry ». *IEA-WBCSD Cement Energy Efficiency Industry Workshop*, n° September, p. 4-5. <http://www.iea.org/work/2006/cement/taylor_background.pdf>.
- Thiyagarajan, Hemalatha, Maitri Mapa et Rakhi Kushwaha. 2018. « Investigation on the Rheological Behavior of Fly Ash Cement Composites at Paste and Concrete Level ». *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, vol. 99, n° 2, p. 295-301. <<https://doi.org/10.1007/s40030-018-0284-9>>.
- Thonstad, Jomar, Pavel Fellmer, Geir Martin Haarberg, Jan Hives, Halvor Kvande et Asmund Sterten. 2001. *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process 3rd ed .pdf*, 3rd editio. Dusseldorf : Aluminium-Verlag, 374 p.
- Tironi, Alejandra, Monica A. Trezza, Alberto N. Scian et Edgardo F. Irassar. 2013. « Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 37, n° 1, p. 319-327. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.002>>.
- Tokuyay, Mustafa. 2016. *Cement and Concrete Mineral Admixtures*. CRC Press, 325 p. <<https://doi.org/10.1201/b20093>>.
- Tran, Hang, Victor Brial, Thomas Sanchez, Luca Sorelli, Claudiane Ouellet-plamondon, Houshang D Alamdari, Mario Fafard, Laurent Birry et Martin Beaulieu. 2022. « Investigation on Microstructure of Cement Pastes Made with a By-Product from Primary Aluminum Production ». In *SP-349: 11th ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete*. (2022), p. 686-695. American Concrete Institute. <<https://doi.org/10.14359/51732781>>.
- Trümer, André et Horst Michael Ludwig. 2015. « Sulphate and ASR resistance of concrete made with calcined clay blended cements ». *RILEM Bookseries*, vol. 10, p. 3-9. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_1>.

- UN Environment, Karen L. Scrivener, Vanderley M. John et Ellis M. Gartner. 2018. « Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry ». *Cement and Concrete Research*, vol. 114, n° June, p. 2-26. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>>.
- Utlak, Stephen A. et Theodore M. Besmann. 2018. « Thermodynamic assessment of the pseudoternary Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ system ». *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, n° 2, p. 928-948. <<https://doi.org/10.1111/jace.15166>>.
- Vikan, Hedda et Harald Justnes. 2007. « Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone ». *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 11, p. 1512-1517. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.012>>.
- Vollpracht, Anya, Barbara Lothenbach, Ruben Snellings et Johannes Haufe. 2016. « The pore solution of blended cements: a review ». *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 49, n° 8, p. 3341-3367. <<https://doi.org/10.1617/s11527-015-0724-1>>.
- Wang, Dengquan, Qiang Wang et Zongxian Huang. 2019. « Investigation on the poor fluidity of electrically conductive cement-graphite paste: Experiment and simulation ». *Materials and Design*, vol. 169, p. 107679. <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107679>>.
- Wang, Xingjuan, Hebin Jin, Liguang Zhu, Ying Xu, Ran Liu, Zhanlong Piao et Shuo Qu. 2019. « Effect of CaF₂ on the viscosity and microstructure of CaO–SiO₂–Al₂O₃ based continuous casting mold flux ». *Metals*, vol. 9, n° 8. <<https://doi.org/10.3390/met9080871>>.
- Wang, Yang, Dongxu Wang, Changqing Dong et Yongping Yang. 2017. « The behaviour and reactions of sodium containing minerals in ash melting process ». *Journal of the Energy Institute*, vol. 90, n° 2, p. 167-173. <<https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.02.007>>.
- Wang, Ying, Lisa Burris, R. Douglas Hooton, Christopher R. Shearer et Prannoy Suraneni. 2022. « Effects of unconventional fly ashes on cementitious paste properties ». *Cement and Concrete Composites*, vol. 125, n° October 2021, p. 104291. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104291>>.
- WBCSD. 2016. « The Cement Sustainability Initiative, Cement Industry Energy and CO₂ Performance, Getting the Numbers Right ». p. 44. <www.wbcscement.org/publications%0A?>.
- WBCSD et IEA. 2009. « Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050 ». p. 36. <<https://doi.org/978-3-940388-47-6>>.
- Wesche, K. 1991. *Fly Ash in Concrete : Properties and Performance*. E & FN SPON, 298 p.

- Wong, H. S. et N. R. Buenfeld. 2009. « Determining the water-cement ratio, cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples ». *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 10, p. 957-965. <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.013>>.
- Wu, Shaopeng, Peng Wang, Bo Li, Ling Pang et Fei Guo. 2014. « Study on mechanical and thermal properties of graphite modified cement concrete ». *Key Engineering Materials*, vol. 599, p. 84-88. <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.599.84>>.
- Wu, Xiaojiang, Zhongxiao Zhang, Guilin Piao, Xiang He, Yushuang Chen, Nobusuke Kobayashi, Shigekatsu Mori et Yoshinori Itaya. 2009. « Behavior of mineral matters in chinese coal ash melting during char-CO₂/H₂O gasification reaction ». *Energy and Fuels*, vol. 23, n° 5, p. 2420-2428. <<https://doi.org/10.1021/ef801002n>>.
- Yu, Zhuqing, Jian Ma, Guang Ye, Klaas van Breugel et Xiaodong Shen. 2017. « Effect of fly ash on the pore structure of cement paste under a curing period of 3 years ». *Construction and Building Materials*, vol. 144, p. 493-501. <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.182>>.
- Yuan, Guanghui, Yingchang Cao, Hans Martin Schulz, Fang Hao, Jon Gluyas, Keyu Liu, Tian Yang, Yanzhong Wang, Kelai Xi et Fulai Li. 2019. « A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs ». *Earth-Science Reviews*, vol. 191, n° October 2017, p. 114-140. <<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.004>>.
- Zhang, Tongsheng, Peng Gao, Pinhai Gao, Jiangxiong Wei et Qijun Yu. 2013. *Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials - An overview. Resour. Conserv. Recycl.* <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.03.003>>.
- Zhang, Xiaobo, Chengjun Liu et Maofa Jiang. 2020. « Effect of fluorine on melt structure for CaO-SiO₂-CaF₂ and CaO-Al₂O₃-CaF₂ by molecular dynamics simulations ». *ISIJ International*, vol. 60, n° 10, p. 2176-2182. <<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-002>>.

