

Granulation du piègeur

L'un des objectifs du projet MACH³ consiste à formuler des mortiers fluides qui incorporent le piègeur sous forme agglomérée. Cela doit permettre de limiter l'effet filler obtenu si le piègeur est utilisé sous forme de poudre. Si les agglomérats ou granules sont suffisamment poreux, ils sont également susceptibles d'augmenter la porosité et sa fraction accessible au gaz.

Par exemple, dans [Agostini et al. 2010], les granulats légers utilisés pour formuler des mortiers sont issus d'un traitement par agglomération de sédiments marins. La Figure II-1 ci-dessous montre que la présence de ces granulats en proportion de plus en plus grande (33, 66 ou 100% de remplacement du squelette granulaire) augmente significativement la porosité, et diminue de façon concomitante la masse volumique des mortiers réalisés. Ces granulats sont eux-mêmes très poreux (45 à 64 %).

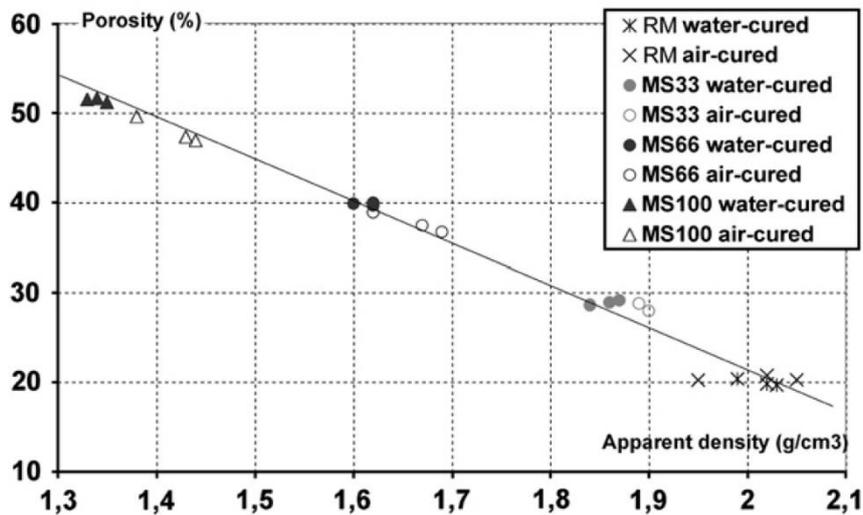


Figure II-1 : Porosité mesurée par saturation à l'eau en fonction de la masse volumique apparente pour des mortiers substitués par des granulats légers (substitution du sable) à 0% (RM), 33% (MS33), 66% (MS66) et 100% (MS100) en volume.

Ce chapitre est donc dédié à l'étude de granulation du piègeur. Concrètement, l'objectif est de modifier la poudre pour pouvoir l'employer sous forme de granules poreux, au sein de mortiers.

L'état de l'art qui suit permet de dégager une démarche concrète adaptée, pour mettre au point ces granules. Le protocole retenu est présenté, ainsi que les matériaux utilisés, puis les résultats aux deux échelles de granulation : grande échelle pour la mise au point avec le simulant MnO₂, et petite échelle avec le piègeur.

1. Etat de l'art sur la granulation

Le terme granulation [Cordier 2000], [Gauthier 2003] ou agglomération définit une méthode permettant d'assembler des solides divisés en un produit plus gros appelé « agglomérat » ou « granulé ». Plusieurs types de procédés sont utilisés en pratique.

Parmi les méthodes de granulation les plus fréquentes, il faut distinguer celles par voie sèche (compaction), par voie humide, l'agglomération sélective et l'agglomération thermique. Ce sont les propriétés de la poudre de départ et l'usage final souhaité qui vont orienter le choix de la méthode à utiliser.

La voie sèche est utilisée lorsque le produit ne supporte ni l'humidité, ni le séchage. Ce procédé nécessite l'utilisation de liants ou d'agglutinants sous forme de poudres sèches. Il fait partie des procédés par application d'une contrainte comme le compactage, à l'aide de presses ou de rouleaux compresseurs.

La granulation par voie humide se décompose en plusieurs étapes, qui ont lieu simultanément : le mouillage de la poudre par une phase liquide (solvant et liant), la croissance des granulés et le séchage des granulés. Les procédés associés à cette méthode sont le malaxage humide, l'atomisation, l'extrusion ou encore le lit fluidisé.

L'agglomération sélective consiste à ajouter à un solide, en suspension dans un liquide, un autre liquide, immiscible avec le premier et qui va mouiller les solides et les rassembler. L'agglomération thermique consiste à former une pâte humide de particules, et à l'introduire dans un four afin d'obtenir des agglomérats brûlés.

1.1. Cas particulier de la granulation par voie humide

Dans notre cas, on s'intéresse plus particulièrement à la granulation par voie humide, car il s'agit de la méthode correspondant le mieux aux caractéristiques de nos poudres : elles supportent l'humidité, ne nécessitent a priori pas de sélectivité et risquent d'être endommagées par un traitement thermique. L'idée retenue pour faire des granules dans MACH³ est d'agglomérer la poudre avec de l'eau et le même ciment qui servira ensuite pour faire les mortiers.

La granulation par voie humide consiste à agglomérer des poudres à l'aide d'un liquide de mouillage. Les différentes étapes de la granulation par voie humide sont les suivantes. Elles peuvent être réalisées simultanément ou non selon le procédé :

- La première étape consiste à mélanger les matières premières (poudres) sans phase liante, afin d'obtenir une répartition homogène de chaque composant, en l'occurrence le piègeur et le ciment.
- Le mouillage du mélange se fait ensuite à l'aide d'une solution liante. Cette étape permet de créer des liaisons entre les particules. En première approche, on pourra utiliser de l'eau, également utile pour l'hydratation du ciment.
- La granulation en elle-même consiste à mélanger la poudre à suffisamment de liquide jusqu'à atteindre une structure granuleuse. Diverses méthodes de mélange existent pour réaliser cette étape.
- Le procédé se termine par un séchage ou une cure pour consolider les granules.

1.2. Liaisons particulières formées au cours de la granulation humide

Il est utile de connaître la nature et la force des liaisons résultant du procédé d'agglomération, pour comprendre les mécanismes mis en jeu, ainsi que les propriétés des produits formés (taille, distribution, dureté ...).

Ces mécanismes ont lieu au cours de l'agglomération entre particules et liant et résultent de cinq types d'interaction généralement concomitantes **[Cordier 2000] [Hoummady 2017]** :

- les ponts solides correspondent à des liaisons formées soit par frittage (à chaud ou sous pression), soit par des réactions chimiques ou par le dépôt de particules colloïdales. Ces réactions ont lieu dans un système suffisamment humide.
- les forces d'attractions entre les particules solides. Il s'agit généralement des forces de Van der Waals, des forces électrostatiques et/ou magnétiques. Ce sont des forces qui n'agissent qu'à faible distance mais elles sont cependant fortes.
- les forces d'adhésion/cohésion. Ces forces sont prépondérantes dans le processus d'agglomération. Ce sont des forces que l'on observe à l'interface solide/liquide quand on utilise des liants visqueux. Les molécules sont attirées par les petites particules afin de former une couche d'absorption.
- les forces d'interfaces ou ponts liquides. Elles sont généralement impliquées lors de l'utilisation de liquides très visqueux. Les liaisons entre agglomérats s'effectuent par des ponts liquides formés à partir de l'eau libre ou la condensation capillaire. Les forces de cohésion qui interviennent durant la granulation humide sont principalement dues aux ponts liquides qui se développent.
- les liaisons d'emboîtement. Ces liaisons résultent de la forme, de la rugosité des particules, il s'agit d'un emboîtement de particules de matière les unes avec les autres.

1.3. Mécanismes de formation et croissance des grains en granulation humide

Sous l'action de l'eau ou d'autres liquides de mouillage, on peut distinguer trois états du granulé : l'état pendulaire, funiculaire ou capillaire (voir Figure II-2) **[Cordier 2000] [Gauthier 2003] [Hoummady 2017]**.

En partant de l'état pulvérulent, l'état pendulaire (ou nucléation) est celui dans lequel la quantité de liquide de mouillage est la plus restreinte. On observe l'apparition des premiers points de contacts entre les particules, des ponts liquides fragiles et peu nombreux. Ces premières associations de particules sont appelés des noyaux, d'où le terme de nucléation (constitution des futurs grains).

L'état funiculaire est décrit comme l'état intermédiaire entre l'état pendulaire et capillaire, où l'on constate une augmentation de la quantité de liquide de mouillage qui entraîne l'augmentation de ponts liquides. Cette augmentation renforce la structure. A cette étape, on constate un grand nombre de petits granules de tailles très différentes.

Et pour finir, l'état capillaire est l'état que l'on cherche à obtenir en granulation humide. Il correspond à l'étape de grossissement des noyaux soit par coalescence (noyaux qui entrent

en collision pour former un noyau plus gros) ou enrobage (dépôts successifs de particules sur des noyaux déjà formés). Le dépassement de l'état capillaire doit être évité pour ne pas atteindre l'état gouttelette (excès de liquide de mouillage) [Cordier 2000] [Barkouti 2013].

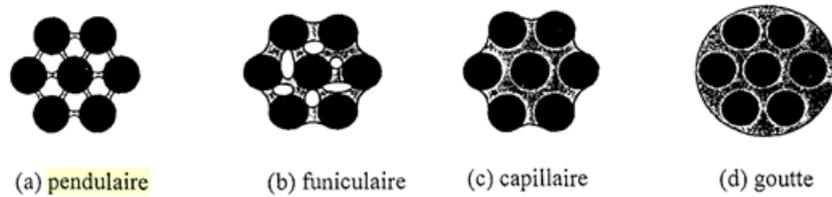


Figure II-2 : Différents états d'agglomérats liquides selon la quantité d'eau introduite [Gauthier 2003]

1.4. Dispositifs de mélange en granulation humide

On distingue trois types de dispositifs de mélange, par agitation mécanique, par roulement ou par lit fluidisé.

Les appareils dits mélangeurs fonctionnent par agitation mécanique (généralement avec une pale ou un fouet), en permettant le mélange de la poudre et de la phase liquide tout en contrôlant la croissance des granulés.

Les tambours roulants fonctionnent par roulement : sous l'effet de la rotation du bol contenant les matières premières, les particules roulent les unes sur les autres et s'agglomèrent (Figure II-3).

La méthode du lit fluidisé consiste à granuler la poudre comme suit : la poudre à granuler est placée dans un récipient à fond perforé au travers duquel passe un courant d'air qui la maintient en fluidisation, puis la phase liante est pulvérisée sur la poudre ; les granulés formés sont ensuite séchés par un courant d'air chaud. En pratique, il est possible d'avoir recours à différents types de granulateurs (voir quelques exemples dans le Tableau II-1 ci-dessous).

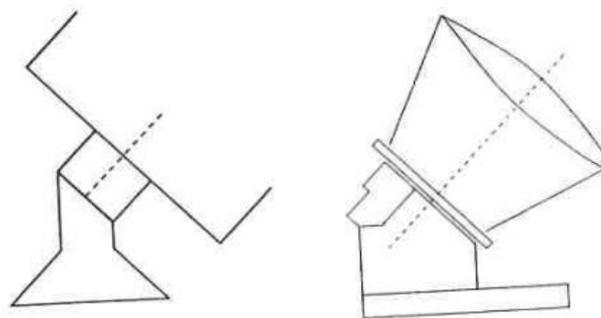


Figure II-3: Schéma représentant un drageoir à gauche et un tambour rotatif à droite [Cordier 2000]

Tableau II-1 : Exemple de différents dispositifs utilisés en granulation par voie humide [Cordier 2000]

TYPE	MODE DE FONCTIONNEMENT	APPAREILS UTILISES	AVANTAGES
Granulateurs par roulement	mélange effectué par glissement dans une cuve mobile	drageoir, assiette granulatrice, tambour rotatif, autres	Pas de cisaillement ou autre action mécanique d'un outil mélangeur sur les granulats
Par agitation mécanique : mélangeurs-granulateurs	système de mélange mécanique (pales ou fouet) et système d'émottage à mouvement rapide	mélangeur-granulateur à taux de cisaillement faible (mélangeur planétaire, mélangeur-malaxeur) ou mélangeur-granulateur à taux de cisaillement élevé	Passage aisé de l'échelle pilote à l'échelle industrielle
Lit fluidisé	mélange, pulvérisation, mouillage, puis séchage	séchoir à lit fluidisé	mélange des poudres, granulation et séchage des granulés sur la même installation, étapes réalisées simultanément ou successivement

1.5. Exemple de l'agglomération en mélangeur-malaxeur

Nous nous sommes intéressés davantage au mélangeur-malaxeur, le laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille en étant déjà équipé (Figure II-4).

En général, un malaxeur est constitué d'une cuve et d'un ensemble d'outils de brassage (pale pleine ou ajourée, fouet, etc.). Il présente un système de mélange mécanique (pale) et un système d'émottage à mouvement rapide. On peut distinguer un malaxeur par la vitesse de son système de brassage qui peut être lente ou rapide, et généralement réglable. Il existe des malaxeurs à fort cisaillement (et vitesse de rotation très élevée) ou à faible cisaillement. Le mélangeur dont nous disposons au laboratoire est assimilé à un mélangeur-granulateur à taux de cisaillement faible (i.e. à faible vitesse) [Cordier 2000], [Barkouti 2013].



Figure II-4 : Exemple du mélangeur malaxeur du laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille

1.6. Paramètres du processus de granulation humide en mélangeur-malaxeur

Les mécanismes d'agglomération ne dépendent pas seulement de l'appareil utilisé mais aussi des paramètres opératoires choisis et des matières premières. Les paramètres influençant l'agglomération au mélangeur sont liés aux caractéristiques de mouillage et à l'intensité d'agitation.

Le contact entre le liant et la poudre peut s'effectuer par un versement du liant ou par une pulvérisation de gouttes. La technique mise en œuvre va influencer sur la croissance et donc sur la taille des granules formés. L'étude [Scott et al. 2000] a montré que le versement, comparé à la pulvérisation de gouttes de liquide, va favoriser la formation de plus gros granules poreux. La taille des gouttes joue un rôle capital quand le liant est distribué au moyen d'une buse de pulvérisation (échelle industrielle), il en est de même pour le débit d'apport du liant. Ces paramètres vont impacter la surface mouillée, la croissance et la taille des granules.

L'intensité d'agitation va également avoir un effet sur la porosité et la forme du granulé. Une intensité rapide va favoriser la dispersion du liant tout en amenant un volume de poudre plus important et entraîner une diminution de la taille des agglomérats [Barkouti 2013]. La teneur en liant, sa viscosité et sa tension superficielle vont aussi être des paramètres de formulation importants dans l'agglomération.

Un protocole particulier a été mis au point par le CEA [Fournel et al. 2011]. Il s'agit d'une boue, c'est-à-dire d'un mélange de poudre agglomérée avec de l'eau, introduite dans le malaxeur en premier, et tournant à petite vitesse (140 tr/min pour un malaxeur normalisé). On vient saupoudrer la boue avec du ciment jusqu'à l'obtention de boulettes (ou granules). La dimension des granules dépend de la vitesse de rotation. Ainsi, les auteurs indiquent qu'avec une vitesse de rotation plus importante, on peut obtenir un diamètre moyen de granules plus faible. Ce protocole n'a pas été testé au laboratoire mais il pourrait être une bonne alternative à la méthode qui consiste à ajouter de l'eau à un mélange de poudres préalablement homogénéisées (piégeur + ciment en particulier).

2. Méthode : protocole de granulation retenu

L'objectif de la granulation est de disposer de granules (1) de taille similaire à un sable normalisé utilisé couramment pour réaliser des mortiers et (2) suffisamment résistantes mécaniquement, pour permettre leur incorporation dans un mortier, en remplacement partiel du sable normalisé.

Pour mettre au point un protocole de granulation efficace, la démarche suivie (Figure II-5) a consisté à travailler tout d'abord à « grande échelle » sur un analogue peu coûteux du piégeur (cendres volantes), dont la réactivité est supposée limitée pour les durées investiguées (24 h à 7 jours de cure). La grande échelle est celle du malaxeur d'un volume de 5 L (Figure II-6 à gauche).

Une étude paramétrique est menée à cette échelle. Elle consiste à faire varier différents facteurs influençant la taille et la résistance des granules. Il s'agit du pourcentage de ciment, du type de ciment, de la quantité d'eau, de la durée de cure des granules avant d'évaluer leur résistance, de la vitesse de malaxage et de la masse de la prise d'essai.

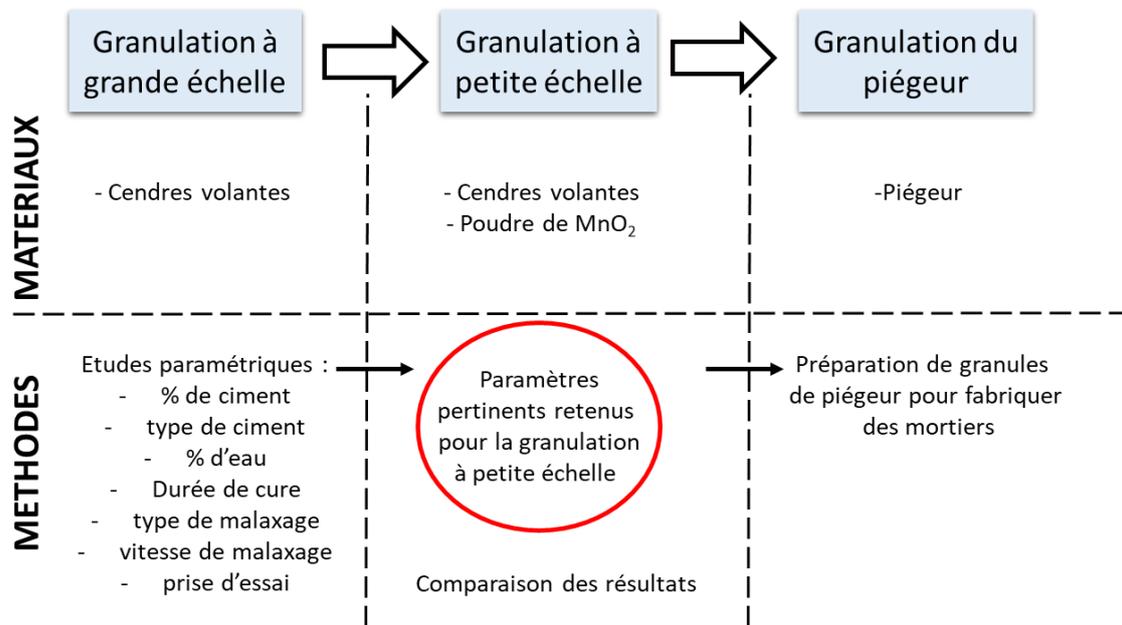


Figure II-5 : Schématisation de la démarche de granulation du piégeur



Figure II-6 : Photographie (a) : des deux malaxeurs (grande échelle à gauche et petite échelle à droite) et (b) : des accessoires des deux malaxeurs (pale de la grande échelle à gauche, pale de la petite échelle au milieu, et fouet de la petite échelle à droite).

Une fois les paramètres optimaux déterminés à la grande échelle, ils sont testés à plus petite échelle, dans un plus petit malaxeur dédié pour cette étude (volume utile de 3,3 L, voir Figure II-6 a à droite). Le travail est tout d'abord mené sur des cendres volantes (CV), afin de comparer l'influence de l'échelle puis sur un second analogue, le MnO_2 . Le passage à plus petite échelle permet de limiter les quantités de granules préparés, et d'éviter un surcoût lors des mises au point. Une fois le protocole de granulation fixé à la petite échelle sur le MnO_2 , on passe au piègeur, en analysant dans quelle mesure le comportement du piègeur est semblable à celui du MnO_2 et des cendres volantes.

2.1. A grande échelle

Avant la granulation, la poudre de CV est séchée à l'étuve à 105 °C jusqu'à stabilisation de sa masse, pendant 2 à 3 jours. On travaille à masse de poudre donnée (700 g en général), mélangée à du ciment Portland pur CEM I (ou CEM V) en proportion donnée (5 à 70 % de la masse totale de poudre). On homogénéise les éléments secs (poudre + ciment) pendant 2 minutes dans le bol du malaxeur à vitesse lente.

La quantité d'eau est optimisée de la façon suivante. Tout d'abord, un essai préliminaire est fait, pour lequel on va jusqu'au début de formation de la pâte, c'est-à-dire qu'on va dépasser l'état capillaire décrit précédemment (voir Figure II-7). Par la suite, on ajoute progressivement de l'eau jusqu'à se placer systématiquement en dessous de la limite de formation d'une pâte. Après l'ajout de l'eau jusqu'à la limite choisie, on continue le malaxage à vitesse lente pendant 2 minutes, puis on arrête le malaxeur : la granulation est finie. Après ce protocole, on conserve le mélange dans un sac étanche, c'est-à-dire en cure endogène, pendant une durée de 24 h, 48 h, 72 h, 96 h ou 7 jours.



Figure II-7 : Photographie d'une pâte faite de 500 g de cendres volantes + 200 g de ciment CEM I avec 200 g d'eau, obtenue après avoir dépassé la limite d'ajout maximum d'eau (dépassement de l'état capillaire) lors d'un essai de granulation.

2.2. A petite échelle

Le malaxeur utilisé est de plus petite taille qu'à la grande échelle (volume de 3,3 L) ; il est muni d'une pale, dont la forme permet un brassage mécanique proche de celui de la grande échelle (voir Figure II-6 b).

Le protocole est identique à celui de la grande échelle. Les CV sont séchées à l'étuve à 105 °C pendant 2 à 3 jours, jusqu'à stabilisation de leur masse. On travaille à masse de CV donnée (100 g en général), et seul le mélange optimisé à grande échelle a été fabriqué, avec le ciment CEM I ou avec le CEM V (voir résultats à la grande échelle en Section 4). Les éléments secs (CV ou MnO₂ + ciment) sont homogénéisés à vitesse moyenne (5 sur une échelle de 1 à 10, équivalente à la vitesse lente du malaxeur de la grande échelle) pendant une durée de l'ordre de deux minutes, puis on rajoute l'eau jusqu'à obtention de granules, et sans atteindre la formation d'une pâte. Après granulation, le mélange est conservé dans un sac étanche (en cure endogène) pendant 24 h. Cette durée est supposée suffisante pour obtenir des granules résistants.

2.3. Critères de mesure de la résistance des granules



Figure II-8 : colonne à tamiser utilisée au laboratoire

Après la cure endogène (de 24 h à 7 jours), la résistance mécanique des granules est évaluée à la grande échelle par tamisage, de la façon suivante :

(1) Pour les mélanges de 5 à 30 % de ciment (% de la masse totale de poudre), la présence d'une quantité de ciment limitée rend a priori les granules plus fragiles. De ce fait, un tamisage manuel est effectué dans un premier temps afin de déterminer leur fragilité réelle. Si les granules restent intacts, il est suivi d'un tamisage à la colonne en mode discontinu, avec une amplitude d'oscillation réglée aux 2/3 du maximum, soit 66 vibrations/min, pendant 4 minutes (Figure II-8). Les tamis correspondant aux classes granulaires du sable normalisé (utilisé pour formuler les mortiers, voir Chapitre 3) sont utilisés dans cette phase. Ses classes granulaires sont : diamètre de grain inférieur à 0,08 mm ; diamètre compris entre 0,08/0,16 mm ; 0,16/0,315 mm ; 0,315/0,63 mm ; 0,63/1,25 mm ; 1,25/2,5 mm. Si les granules résistent à ce protocole, on les soumet au protocole (2) ci-dessous.

(2) Pour les mélanges comprenant entre 40 et 90 % de ciment (% de la masse totale de poudre), le tamisage est fait directement à la colonne à 66 vibrations/min, pendant 4 minutes. Ce protocole est répété 4 fois pendant 4 minutes (soit 16 minutes). Pour cela, seuls les 5 plus

gros tamis (de taille de passant de 6,3, 5, 4, 3,15 et 2,5 mm) sont utilisés pour travailler en une seule étape, la colonne ne permettant pas d'utiliser davantage de tamis en parallèle. On utilise des tamis plus gros que ceux des classes granulaires typiques du sable normalisé, afin d'accélérer la durée du procédé et de pouvoir évaluer davantage de mélanges et la répétabilité des mesures. Les tamis correspondants aux classes granulaires du sable de Leucate sont utilisés sur certains mélanges, et en particulier sur les mélanges les plus prometteurs.

Les granules ne sont pas considérés comme fragiles si la courbe granulométrique reste stable malgré les cycles de tamisage. Après 4 cycles de tamisage à la colonne, pour chaque classe granulaire obtenue par tamisage, on calcule la variation relative de masse par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m_0} (\%) = \frac{m(1) - m(4)}{m(1)}$$

où $m(1)$ est la masse de granules initialement présente dans le tamis et $m(4)$ est la masse de granules contenue dans le tamis concerné après l'étape de tamisage.

La résistance des granules formés est estimée satisfaisante si $\frac{\Delta m}{m_0} \leq 10$ à 20 % pour la classe granulaire considérée. On verra dans le chapitre 3 que l'on va substituer le sable par des granules à classe granulaire donnée, pour limiter les perturbations (et la compacité globale) du squelette granulaire.

3. Matériaux

Cette partie présente les poudres (ciments, cendres volantes CV, oxyde de manganèse et piègeur) utilisés pour l'étude de granulation.

3.1. Origine des poudres : ciments, MnO_2 et piègeur

Le Ciment CEM I utilisé est un ciment Portland pur (fournisseur : Lafarge, usine de Saint Pierre La Cour, France, code produit : 1340SP). Sa nomenclature est CEM I 52,5 R CE CP2 NF (à montée en résistance rapide et teneur en sulfures internes limitée). Il est constitué de 92,8 % de clinker Portland et 1,9 % de constituants secondaires, auxquels sont ajoutés 5,3 % de gypse. La fiche technique du fournisseur est donnée en Annexe 2.

Nous utilisons également un ciment Portland CEM V composé (fournisseur : CCB Cementir Holding, usine de Gaurain-Ramecroix, Belgique), de nomenclature CEM V/A (S-V) 32,5 N LH HSR LA (à montée en résistance normale, faible chaleur d'hydratation, haute résistance aux sulfates et faible teneur en alcalis). Il est fait de clinker, gypse, laitier de haut fourneau et cendres volantes. Ce ciment est obtenu par broyage simultané de 40 à 64% de clinker Portland, de 20 à 25 % de laitier granulé de haut fourneau, 20 à 25 % de cendres volantes et d'une faible quantité de gypse utilisé comme régulateur de prise (voir la fiche technique du fournisseur en Annexe 2).

Le piègeur $\text{Ag}_2\text{O}/\text{MnO}_2$ est un piègeur commercial fourni par l'entreprise A3I (France). Comme elle implique de grandes quantités de matière, l'étude de granulation (puis de formulation) a été réalisée avec deux analogues du piègeur. Il s'agit principalement d'une poudre de MnO_2 commerciale fournie par Merck (référence Manganese (IV) oxyde pour la synthèse n. 8.05958.1000), et d'une poudre de cendres volantes silico-alumineuses (originaires de la centrale thermique de Harnes, Pas-de-Calais).

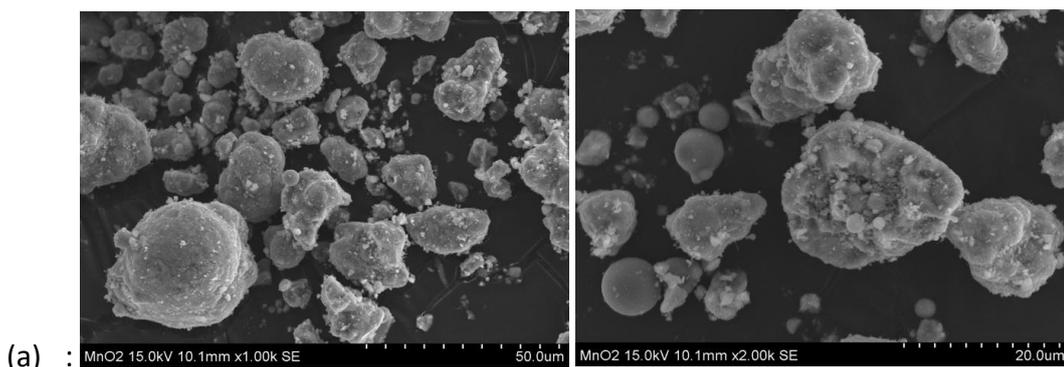
3.2. Caractérisation physique

La caractérisation chimique des poudres est présentée au Chapitre 5, qui étudie les interactions ciment/piégeur. Cette partie caractérise plutôt la morphologie, la taille des grains et la surface spécifique des poudres, parce que ces propriétés vont affecter le protocole de granulation (demande en eau).

3.2.1. Analyse morphologique au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Ces observations ont été faites sur un microscope à balayage JEOL JSM-7800F LV, appareil doté d'une source électronique FEG (Field Emission Gun), en utilisant les deux principaux détecteurs d'électrons : les électrons rétro-diffusés (ou *BackScattered Electron BSE*) et les électrons secondaires (ou *Secondary Electrons SE*). Le mode SE donne une image en relief, de type photographique, des poudres, alors que le mode BSE donne une image en niveaux de gris correspondant aux numéros atomiques des atomes observés. Les poudres sont déposées sur un scotch carbone (conducteur électrique) et métallisées à l'or avant observation.

Les poudres commerciales de MnO_2 et Ag_2O (Figure II-9) ont tout d'abord été observées, y compris au même grossissement (Figure II-9 (b) et (c) x4000). On constate la forme ovoïde, la taille relativement variée des particules de MnO_2 , et la forte rugosité de surface de l' Ag_2O par rapport aux particules de MnO_2 .



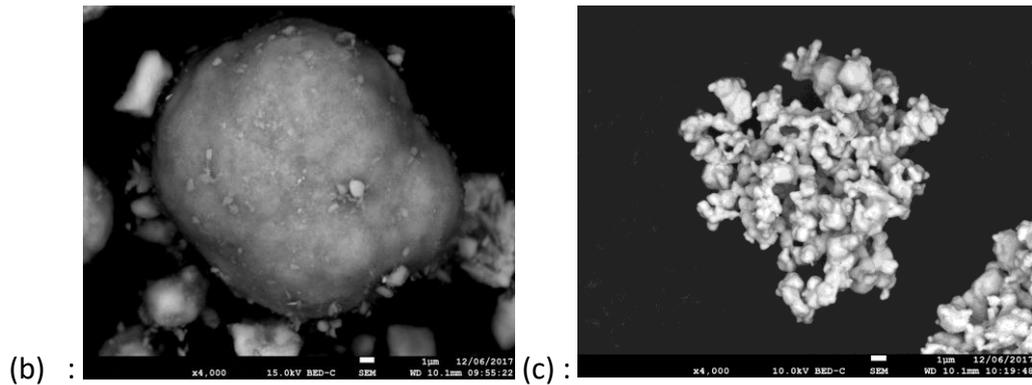


Figure II-9 : Caractérisation de la poudre (a) et (b) : de MnO_2 et (c) : d' Ag_2O au MEB en mode BSE (x1000 en haut à gauche, x2000 en haut à droite et x4000 en bas)

Ces analyses permettent ainsi de caractériser la morphologie des poudres avant fabrication du piègeur, mais aussi celle du piègeur (Figure II-10) et des cendres volantes analogues (Figure II-11).

Les analyses, du piègeur plus particulièrement, ont été réalisées en mode BSE. En effet, dans ce mode, les électrons rétrodiffusés sont plus nombreux pour les atomes ayant des numéros atomiques élevés que pour les atomes faits d'éléments légers. Cette particularité facilite l'identification des phases. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé sont plus claires que celles comportant des éléments plus légers, et c'est ce contraste qui nous a permis de différencier l'argent du manganèse. Cette méthode a montré qu'à de faibles grossissements (x200 et x950), on observe de l'argent présent de façon seulement ponctuelle sur les zones analysées, sélectionnées de façon aléatoire sur la surface (Figure II-10). L'argent n'est pas dispersé sur l'ensemble des grains du MnO_2 . Cette observation n'a a priori pas de conséquences pour la granulation. Elle ne sera reprise qu'au chapitre 5 qui concerne le piégeage.

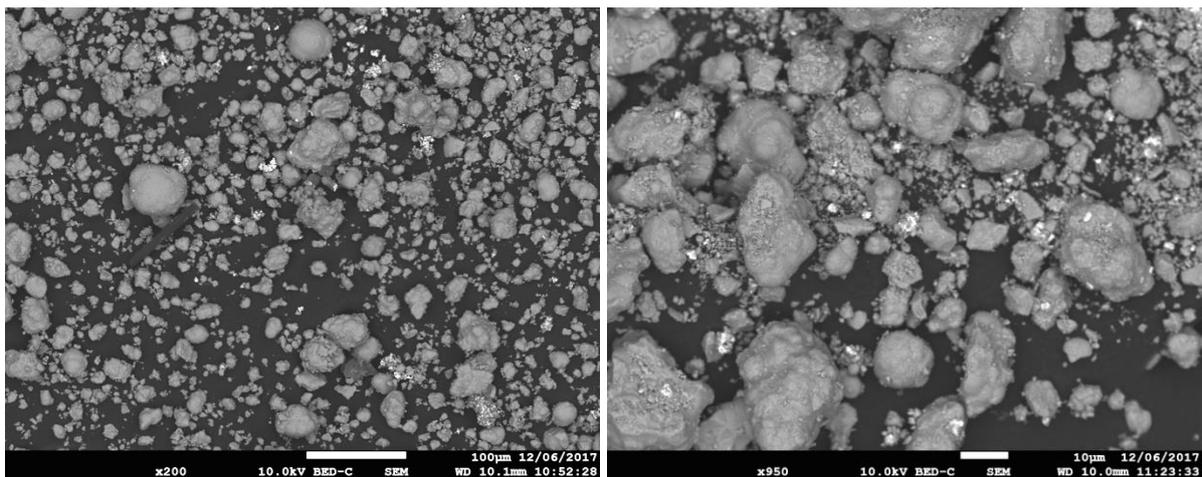


Figure II-10 : Caractérisation du piègeur au MEB, en mode BSE; les grains d'argent apparaissent avec un niveau de gris plus clair que le MnO_2 (grossissements x200 et x950).

A titre de comparaison, les CV (Figure II-11) sont, pour la très grande majorité, assimilables à des sphères alors que le piègeur (Figure II-10) est majoritairement caractérisé par les

particules de MnO_2 (Figure II-9) de forme beaucoup moins régulière que les CV. Pour ces grossissements proches (x200 et x350 ou x950 et x800), les tailles de particules semblent similaires. Les distributions de taille de grain sont déterminées de façon plus précise dans ce qui suit.

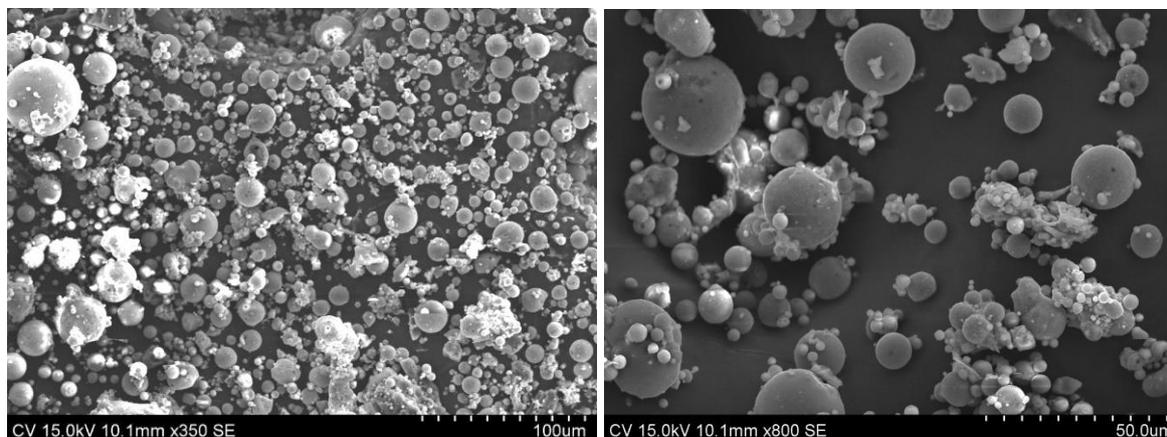


Figure II-11 : Caractérisation des cendres volantes de Harnes au MEB, en mode SE (grossissements x350 et x800). Les zones plus claires sont liées à des effets de charge électronique, pas à une différence de numéro atomique de la matière observée.

3.2.2. Analyses granulométriques

Les cendres volantes et le MnO_2 , principaux analogues du piègeur, ont été caractérisés par granulométrie laser, en dispersion dans l'eau ultrapure (Figure II-12). Les résultats montrent une distribution très proche, avec un diamètre moyen $d_{50} = 19,0$ microns $\pm 0,5$ pour le MnO_2 et 20 microns ± 1 pour les cendres volantes. Cette méthode n'a pas été poursuivie davantage, parce qu'une agglomération des poudres s'est probablement produite.

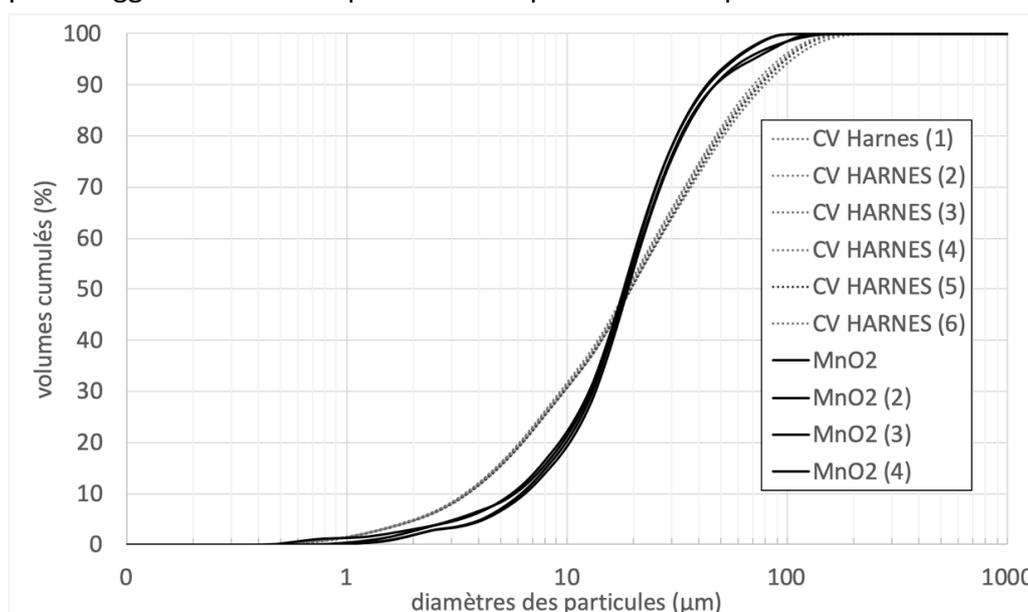


Figure II-12 : Résultats de granulométrie laser des poudres de MnO_2 et de cendres volantes - faits dans l'eau ultrapure ; les différentes courbes correspondent chacune à un essai différent.

Par la suite, la distribution granulométrique des poudres est déterminée par morpho-granulométrie, voir Figure II-13. Les analyses sont effectuées avec un appareil MorphologiG3 (Malvern Panalytical), avec un mm³ de matière dans le SDU (pour *Sample Dispersion Unit*) avec 3 bars d'argon pour la dispersion de la poudre, et un temps de dépôt de 1 minute. La poudre est observée par imagerie 2D à un grossissement x50, et la surface de chaque grain est mesurée. Ce protocole garantit une meilleure dispersion des grains que la granulométrie laser dans un liquide.

Les résultats sont présentés en aire cumulée à la Figure II-13 ; ils suivent la même tendance, bien qu'avec des valeurs légèrement inférieures, lorsqu'ils sont représentés en nombre. L'analyse du ciment CEM I conduit aux paramètres de distribution granulométrique suivants : $d_{10} = 3,6 \mu\text{m}$, **$d_{50} \text{ (CEM I)} = 9,9 \mu\text{m}$** et $d_{90} = 25,7 \mu\text{m}$ (en nombre : $d_{10} = 1,9 \mu\text{m}$, $d_{50} = 5,3 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 15,4 \mu\text{m}$). Le ciment CEM V a une granulométrie très proche de celle du CEM I, avec des tailles de grains : $d_{10} = 3,9 \mu\text{m}$, **$d_{50} \text{ (CEM V)} = 12,1 \mu\text{m}$** et $d_{90} = 33,5 \mu\text{m}$ (en nombre : $d_{10} = 1,5 \mu\text{m}$, $d_{50} = 5,7 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 16,6 \mu\text{m}$). Ces valeurs sont usuelles pour les ciments [Lawrence et al. 2005].

La poudre de MnO₂ ($d_{10} = 3,2 \mu\text{m}$; **$d_{50} \text{ (MnO}_2) = 9,7 \mu\text{m}$** ; $d_{90} = 17,5 \mu\text{m}$ et en nombre : $d_{10} = 1,4 \mu\text{m}$; $d_{50} = 4,5 \mu\text{m}$; $d_{90} = 12,7 \mu\text{m}$) a une distribution granulaire proche de celle du piègeur ($d_{10} = 4,5 \mu\text{m}$; **$d_{50} \text{ (piégeur)} = 13,8 \mu\text{m}$** ; $d_{90} = 32 \mu\text{m}$ et en nombre : $d_{10} = 1,0 \mu\text{m}$; $d_{50} = 5,9 \mu\text{m}$; $d_{90} = 20,1 \mu\text{m}$). Ce dernier a une granulométrie légèrement plus grossière que celle du MnO₂, du fait du protocole de fabrication subi.

Les cendres volantes utilisées comme analogues au MnO₂ et au piègeur ont une distribution granulométrique du même ordre avec les valeurs : $d_{10} = 6,0 \mu\text{m}$; **$d_{50} \text{ (CV)} = 12,2 \mu\text{m}$** ; $d_{90} = 24,4 \mu\text{m}$ (et en nombre : $d_{10} = 4,0 \mu\text{m}$; $d_{50} = 8,7 \mu\text{m}$; $d_{90} = 20,4 \mu\text{m}$).

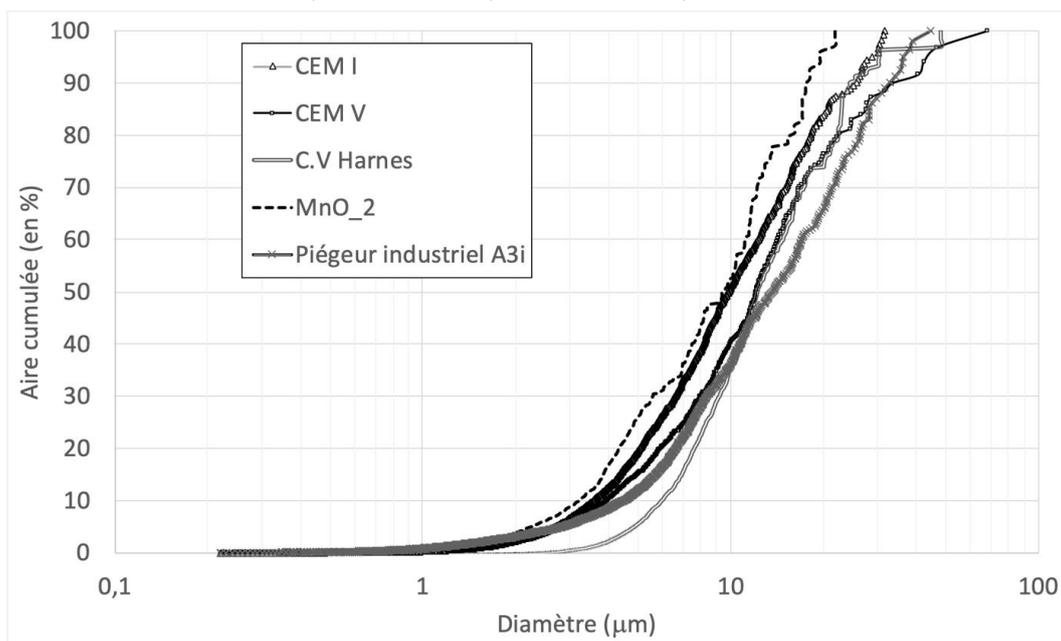


Figure II-13 : Distributions granulométriques du piègeur, du MnO₂, des cendres volantes de Harnes, et des ciments CEM V et CEM I, mesurées par morpho-granulométrie

3.2.3. Surface spécifique

Les analyses sont réalisées avec un appareil d'adsorption d'azote ASAP 2020, de la marque MICROMERITICS. Après l'acquisition des mesures, les informations donnant la quantité d'azote adsorbé en fonction de la pression partielle appliquée sont interprétées selon plusieurs modèles différents, dont le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET), et le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [Thommes et al. 2015], qui consistent à relier le volume des molécules adsorbées à la surface des pores du solide.

Les résultats de surface spécifiques BET et BJH sont résumés dans le Tableau II-2. Les deux approches donnent des valeurs proches et cohérentes entre elles. Pour les ciments, les valeurs S_{BET} mesurées par adsorption d'azote sont de 2.36 et 2.22 m^2/g respectivement. Ce sont des valeurs dix fois plus élevées que celles données par le fabricant avec la méthode de Blaine (voir Annexe 2). En effet, la méthode de Blaine déduit la surface spécifique à partir d'un flux d'air passant au travers d'un volume de grains donné, ce qui ne permet pas un accès optimal aux surfaces développées par les poudres, contrairement à l'adsorption d'azote [Lawrence et al 2005]. Dans ce travail, les valeurs mesurées sont obtenues avec la même méthode (adsorption d'azote) et permettent la comparaison d'une poudre à l'autre. La méthode de Blaine n'a pas pu être mise en œuvre dans les temps impartis pour cette thèse.

Ainsi, le ciment CEM I a une surface spécifique BET très proche du CEM V. Les cendres de Harnes ont une surface S_{BET} proche de celle des ciments (3,87 m^2/g). Les surfaces spécifiques du MnO_2 et du piègeur sont significativement plus élevées, avec des valeurs de 78-80 m^2/g pour le MnO_2 et 57,5-59,5 m^2/g pour le piègeur. Par rapport aux ciments, ces valeurs sont 34-35 fois (respectivement 25-26 fois) plus élevées pour le MnO_2 (respectivement pour le piègeur).

Tableau II-2 : Surface spécifique, mesurée par approches BET et BJH, à partir de mesures d'adsorption d'azote, pour les poudres de ciment CEM I, CEM V, MnO_2 et piègeur

	Ciment CEM I (gris)	Ciment CEM V	Cendres volantes de Harnes	MnO_2	Piégeur MnO_2/Ag_2O
S_{BET} (m^2/g)	2,36	2,22	3,87	77,9-80,2	57,5-59,5
S_{BJH} (m^2/g)	2,45	2,19	4,17	86,6-87,7	67,8-69,8
SS Blaine (m^2/g)	0,477	0,400	-	-	-

4. Résultats de granulation à grande échelle

Des mélanges (ciment + cendres volantes + eau) avec des quantités différentes de ciment et d'eau ont été réalisés afin de déterminer ceux qui présentaient les meilleures résistances mécaniques. La variation de la quantité de ciment dans les granules va de 5 à 70 % (% par

rapport à la masse de cendres volantes CV) et de 25 à 35 % pour l'eau (% par rapport à la masse de CV).

Les résultats sont présentés ci-dessous sous forme de courbe granulométrique cumulée tracée après tamisage à la colonne. La référence est le sable normalisé siliceux de Leucate, utilisé pour la formulation des mortiers.

Par ailleurs, une étude a été menée afin d'accélérer le temps de cure des granules initialement de 7 jours. L'idée était de déterminer si un temps de cure réduit à 24, 48, 72 ou 96 h avait un impact sur la résistance ou la granulométrie des granules (résultats présentés ci-dessous), afin de pouvoir disposer de granules utilisables en formulation sans un temps d'attente trop élevé. Une étude paramétrique préliminaire a aussi été menée afin de déterminer l'impact de la nature du ciment, de la vitesse de malaxage et de la masse d'échantillon mise en jeu lors de la granulation, sur la granulométrie des granules obtenus. Ces résultats ne sont pas présentés car ces paramètres n'influencent pas significativement les caractéristiques des granules les plus utiles pour la formulation des mortiers (classes granulaires 1,25/2,5 mm ou 0,63/1,25mm).

4.1. Etude paramétrique : pourcentage de ciment CEM I

Cette première étude est faite à quantité d'eau constante, évaluée à partir d'une étude préliminaire à 30 % de la masse de CV, afin d'assurer que l'on ne dépasse pas l'état capillaire. Toutes les granules sont maturés pendant 7 jours en conditions endogènes.

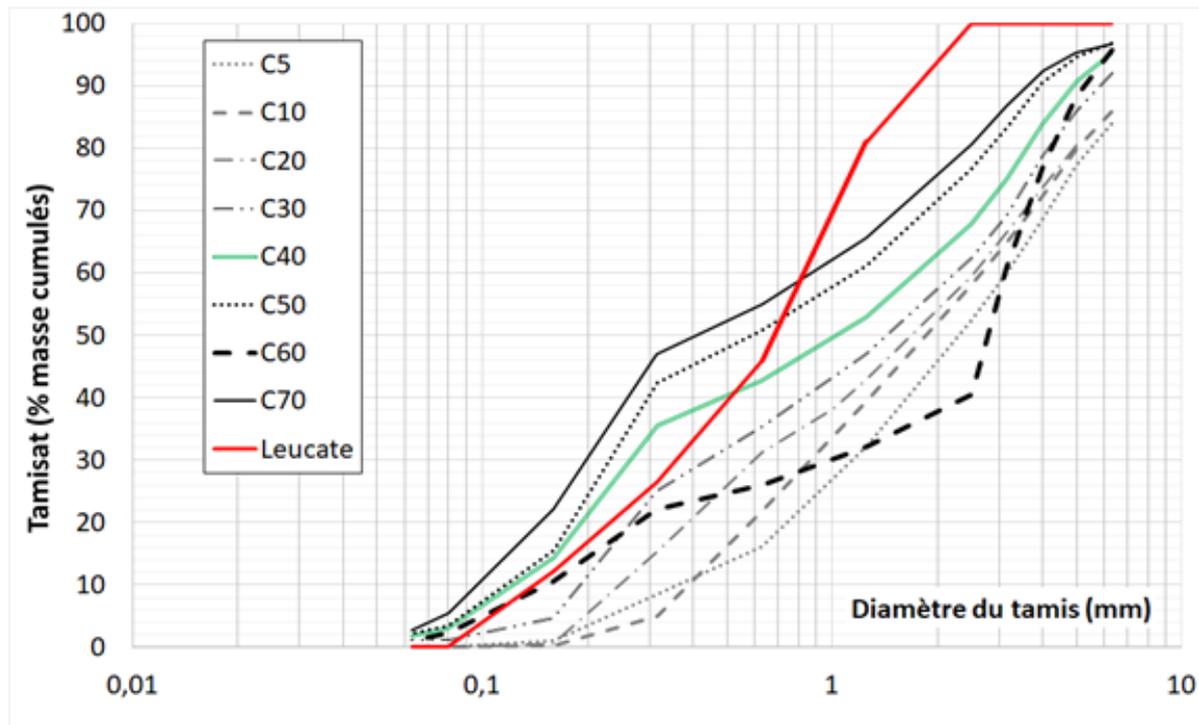


Figure II-14 : Courbes granulométriques des mélanges contenant 30 % d'eau (E=30 %) et une quantité de ciment variant de 5 à 70 % par rapport à la masse de cendres volantes (par exemple, C5 représente l'échantillon comportant 5 % de ciment) obtenues après un tamisage manuel (jusqu'à 30% de ciment) ou un seul tamisage à la colonne (de 40 à 70 % de ciment)

Les courbes granulométriques de la Figure II-14 représentent les mélanges faits avec des pourcentages de ciment variant de 5 à 70 %. Elles sont réalisées après un tamisage manuel (jusqu'à 30% de ciment) ou après un seul tamisage à la colonne (de 40 à 70 % de ciment). Les courbes granulométriques à 40, 50 et 70 % de ciment sont les plus proches de la courbe typique du sable de Leucate. Sinon, à 5, 10, 20, 30, 60% de ciment, il y a beaucoup de grains grossiers, qui correspondent à une agglomération excessive, comme en atteste l'étalement important de la distribution vers la droite (i.e. vers les grains les plus grossiers).

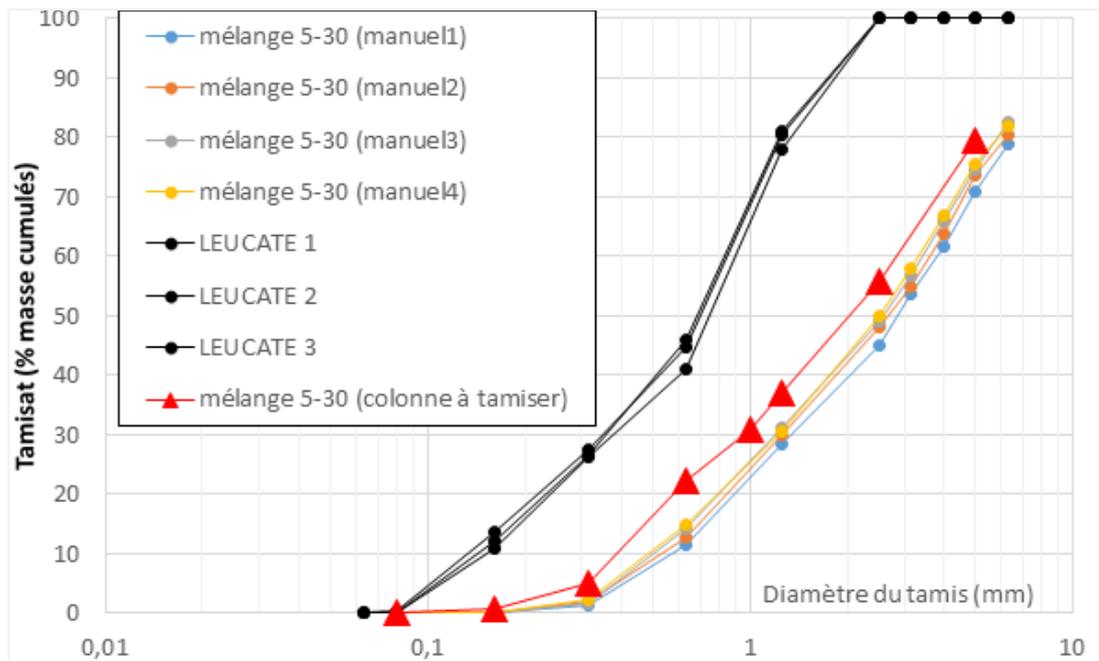


Figure II-15 : Courbes granulométriques du mélange 5 % de ciment- 30 % d'eau après tamisage manuel (4 mélanges différents), suivi d'un tamisage à la colonne, comparé à la courbe granulométrique du sable de Leucate (3 échantillons différents testés à la colonne à tamiser)

Comme le montre l'exemple du mélange à 5 % de ciment de la Figure II-15, pour les mélanges de 5 à 30 % de ciment en masse, la résistance au tamisage à la colonne est insuffisante : les plus gros granules se brisent après un seul tamisage à la colonne. Augmenter la quantité de ciment au-delà de 30 % permet d'obtenir une solidité correcte pour les granules.

Avec les mélanges faits avec une quantité de ciment supérieure ou égale à 40 % de la masse de CV, les tamisages ont été intégralement réalisés à la colonne et répétés 4 fois au total (avec les 5 plus gros tamis seulement) afin d'évaluer de façon plus complète la résistance des granules obtenus.

Le graphique ci-dessous (Figure II-16) présente deux mélanges distincts, faits avec 40 % de ciment et 30 % d'eau. Ils mettent en évidence une excellente répétabilité. Ces mélanges sont faits de granules résistants puisque la courbe granulométrique reste stable malgré les cycles de tamisage.

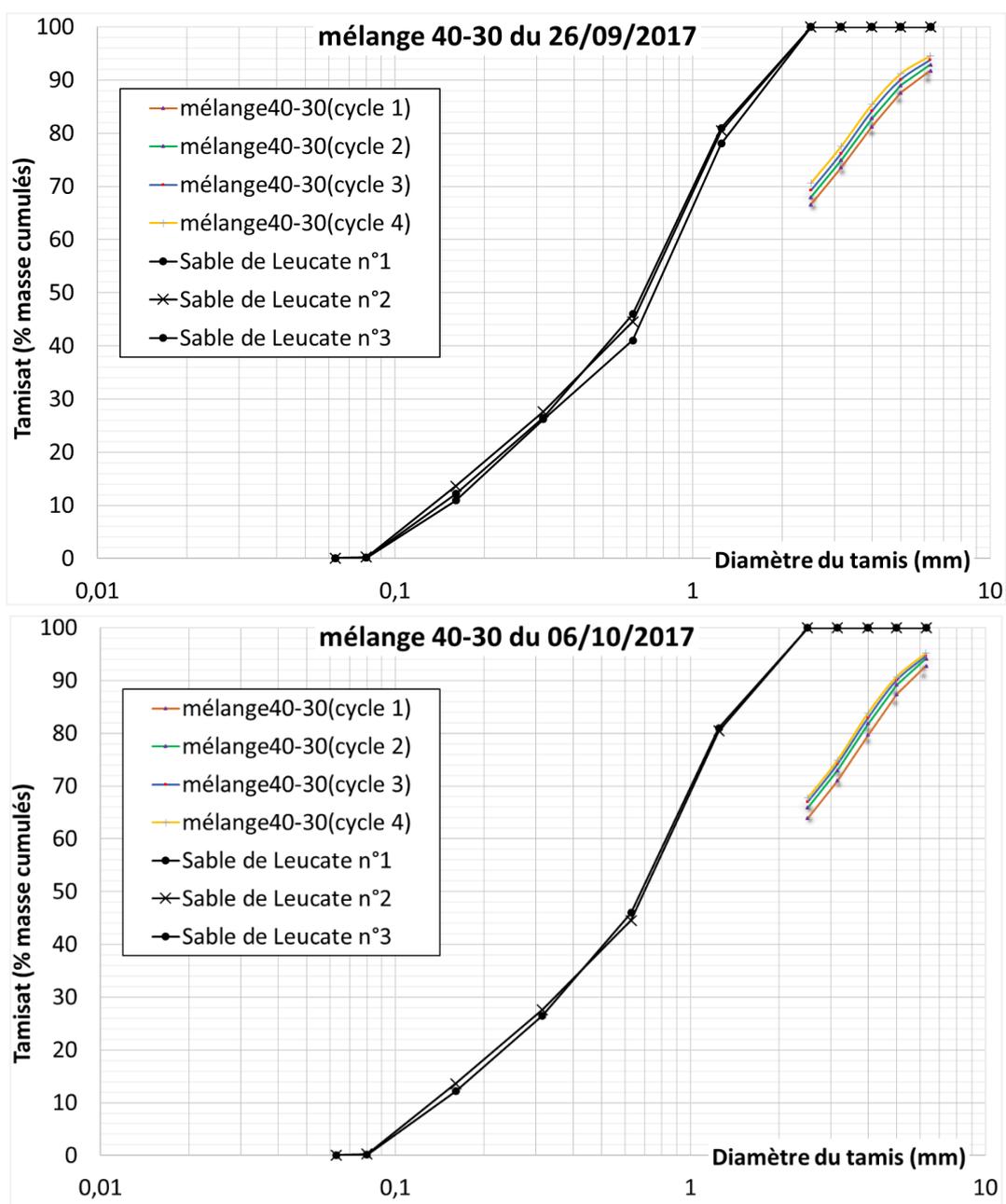


Figure II-16 : Courbes granulométriques de deux mélanges distincts (mélange 1 en haut et mélange 2 en bas) faits avec 40 % de ciment et 30 % d'eau, après 4 tamisages successifs de 4 minutes chacun, comparés à trois échantillons distincts de sable de Leucate (prise d'au moins 1350g).

Plus précisément, pour le mélange 40-30, le calcul de la variation relative de masse entre le premier et le 4^{ème} tamisage $\frac{\Delta m}{m_0}$ montre une bonne répétabilité (Figure II-17), et des valeurs stables (<10 %) pour les classes granulaires dont le diamètre est inférieur à 4 mm.

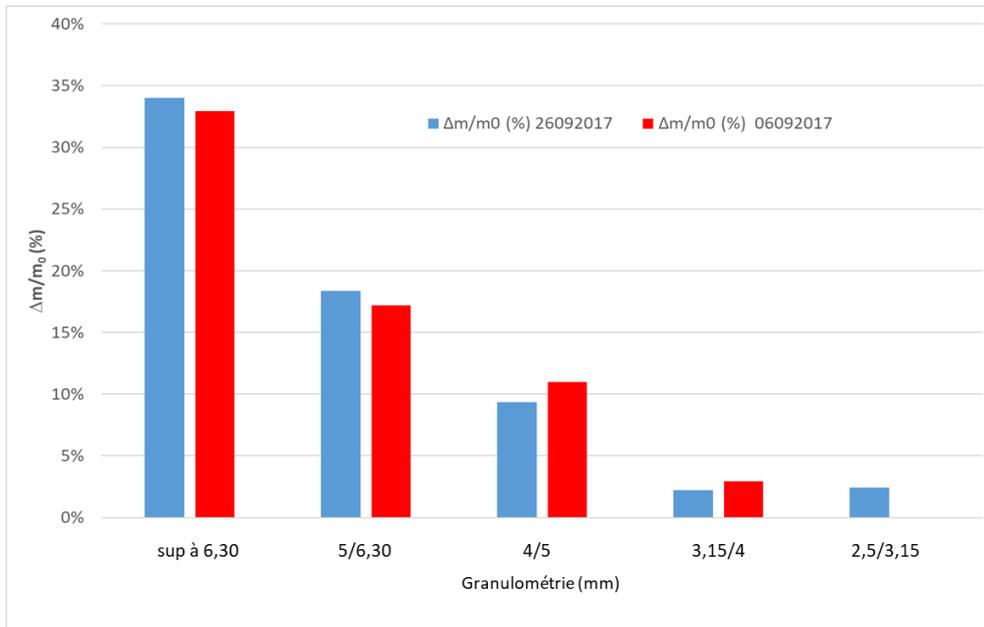


Figure II-17 : Variation relative de masse entre le 1er et le 4ème tamisage à la colonne $\frac{\Delta m}{m_0}$ pour chaque classe granulaire étudiée de deux mélanges distincts à 40 % de ciment et 30 % d'eau

Pour le mélange 50-30, la Figure II-18 montre un $\frac{\Delta m}{m_0}$ trop important (>60 %) pour la classe granulaire supérieure à 6,3 mm d'un des deux mélanges testés, et des valeurs supérieures à 10% pour les classes à 5/6,30 et 4/5 mm. Par ailleurs, la répétabilité des distributions granulométriques pour ce mélange reste correcte mais néanmoins bien moins bonne que pour le mélange 40-30, en particulier dans le cas de la classe granulaire supérieure à 6,3 mm.

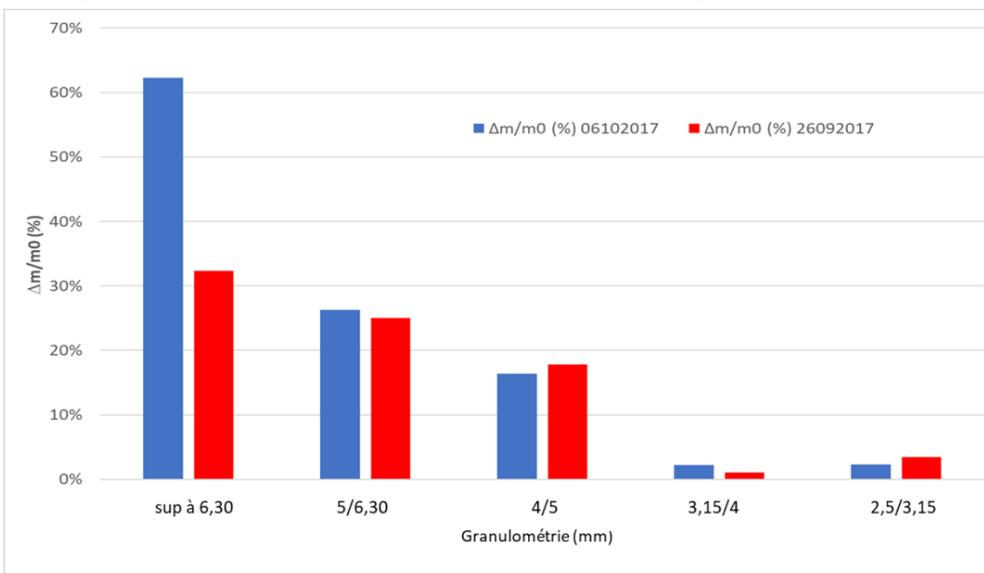


Figure II-18 : Variation relative de masse entre le 1er et le 4ème tamisage à la colonne $\frac{\Delta m}{m_0}$ (exprimée en %) pour chaque classe granulaire étudiée de deux mélanges distincts à 50 % de ciment et 30 % d'eau. Le diamètre de tamis est exprimé en mm suivant l'axe des abscisses.

Le mélange à 60 % de ciment et 30 % d'eau permet d'obtenir des granules résistants, avec une bonne répétabilité, mais comme il nécessite davantage de ciment que le mélange 40-30 qui présente des propriétés similaires, il n'a pas été retenu.

Pour le mélange à 70 % de ciment et 30 % d'eau, la Figure II-19 montre que les tamisages endommagent progressivement les granules, en diminuant leur taille (la distribution des progressivement décalée vers la gauche). Ce mélange n'a donc pas non plus été retenu pour l'étape de formulation des mortiers.

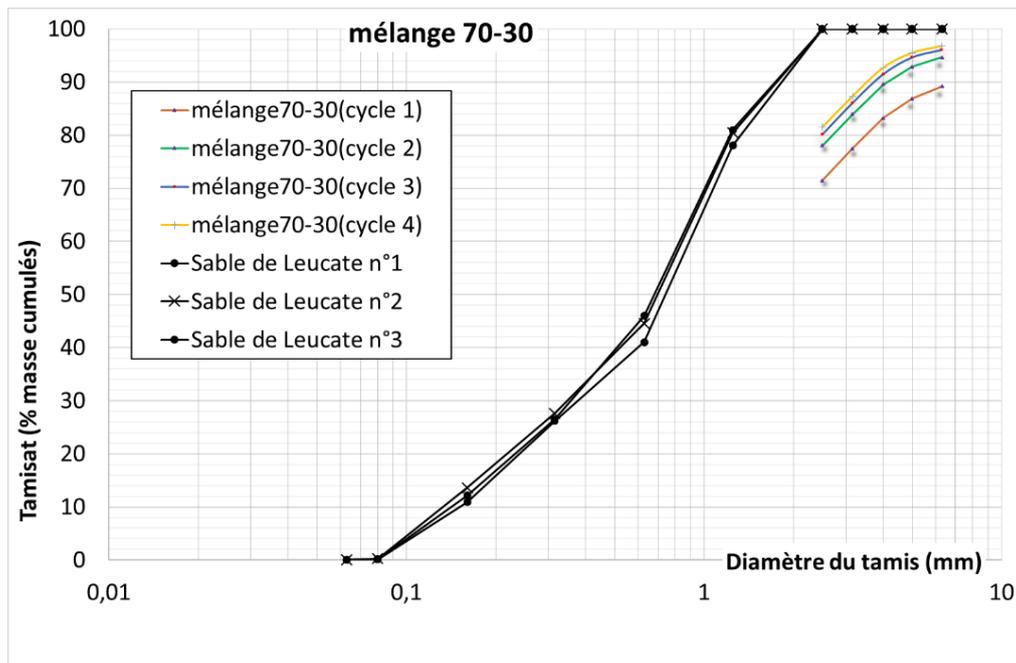


Figure II-19 : Exemple de spectres granulométriques d'un mélange faits avec 70 % de ciment et 30 % d'eau

En conclusion, à ce stade, on estime que la granulation présente un bon compromis entre la résistance des granules et la quantité de ciment utilisée, pour le mélange 40 % ciment – 30 % d'eau. Nous avons donc décidé de poursuivre le travail avec ce mélange.

4.2. Etude paramétrique : pourcentage d'eau

Cette partie utilise les tamis correspondant à la distribution granulométrique du sable de Leucate et l'ensemble des mélanges est mûri pendant 7 jours.

Les courbes granulométriques de la Figure II-20 représentent les mélanges contenant 40 % d'eau et des pourcentages d'eau variant de 30 à 35 % (30, 32 et 35 %), afin d'évaluer si le mélange 40-30 est un optimum local, ou s'il est intéressant d'augmenter légèrement la quantité d'eau (ce qui facilite la prise du ciment). On limite l'augmentation de la quantité d'eau afin de ne pas dépasser l'état capillaire (i.e. afin de ne pas faire une pâte).

Ainsi, la figure II-20 montre que plus la quantité d'eau est importante dans le mélange, plus on crée de gros granules, avec le décalage de la courbe granulométrique du mélange vers la droite. L'augmentation de la quantité d'eau, bien que ne dépassant pas la limite de l'état capillaire, ne permet donc pas d'obtenir des granules mieux situés dans la gamme de

distribution granulométrique du sable normalisé. On conservera donc le mélange 40-30 pour la suite de l'étude.

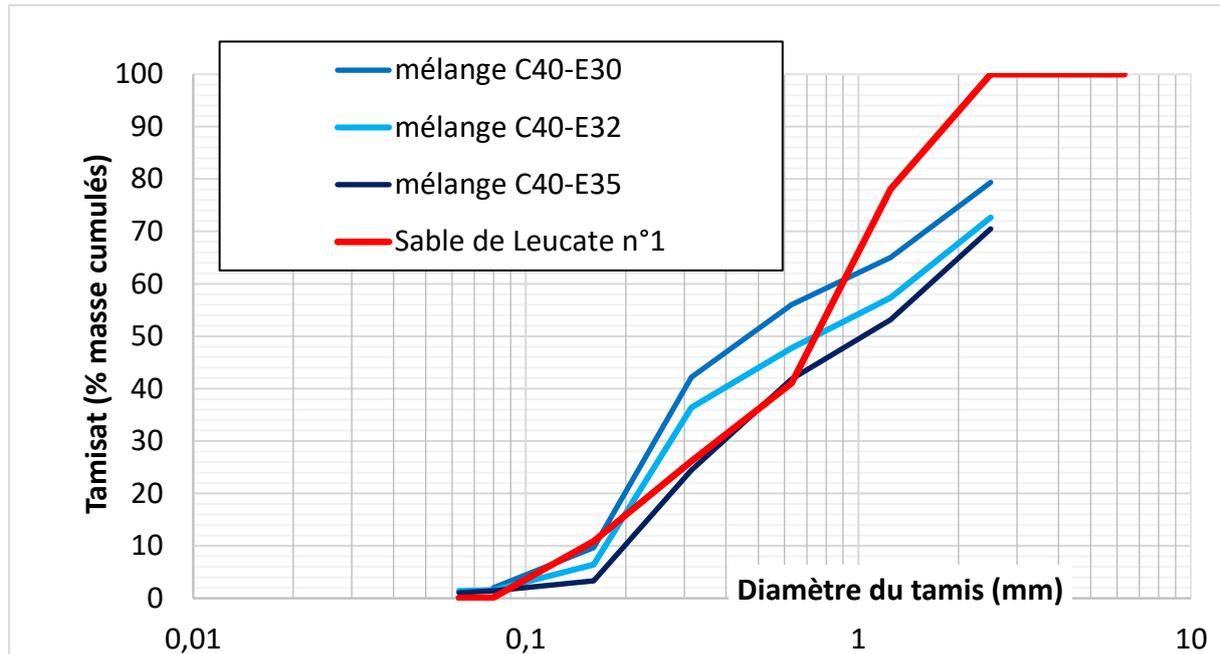


Figure II-20 : spectres granulométriques des mélanges contenant 40 % de ciment (C40) et une quantité d'eau variant de 30 à 35 % par rapport à la masse de cendres volantes (E30 représente l'échantillon comportant 30 % d'eau).

4.3. Etude de l'accélération du protocole de tamisage : effet du temps de cure

Afin de disposer de granules en grande quantité, sans temps d'attente trop long, voire rédhibitoire au stade de l'exploitation industrielle à venir, le protocole de mise au point de granules a été réduit en modifiant la cure initiale de 7 jours à une cure de 96h, 72h, 48h puis 24h avant tamisage. Les proportions de classes granulométriques sont tracées après un seul cycle de tamisage à la colonne de 16 minutes, à 66 vibrations/min.

La Figure II-21 présente les proportions massiques de refus de six mélanges 40-30 distincts, mis en cure endogène pendant 7 jours (avec la répétabilité présentée précédemment), ou bien pendant 96h, 72h, 48h, ou 24h. Les diamètres de tamis utilisés (refus à 1,25 mm, 0,63, 0,315, 0,16, 0,08 mm et inférieur à 0,08 mm) sont ceux des classes granulaires du sable utilisé pour la formulation de mortiers.

La Figure II-21 montre qu'il n'y a pas de différence significative due au temps de maturation pour la classe granulaire de 0,63/1,25 mm, qui est la classe prépondérante du sable. En effet, dans ce cas, la différence de proportion massique d'une durée de cure à l'autre est de l'ordre du pourcent.

Pour la classe 1,25/2,5 mm, on obtient 34% de granules à 24h, et une valeur identique (à 1 % près) à 7 jours. La tendance est similaire pour la classe 0,63/0,315 mm : on obtient 10 % de granules à 24h ou 7 jours de maturation, et un peu moins (8% +/-1) à 48, 72 ou 96h. Ces différences sont relativement limitées et justifient une diminution du temps de cure pour ces

classes granulaires également : en diminuant le temps de cure à 24h, il reste une proportion significative des granules de plus de 1,25 mm et 0,315/0,630 mm.

Au contraire, la classe granulaire de 0,16/0,315 mm est présente en plus grandes proportions à 24, 48, 72 ou 96h qu'à 7 jours, ce qui signifie qu'on a davantage de granules de petite taille après ces temps de cure. Pour la classe granulaire inf. à 0,08 mm, c'est seulement à 48, et 72h que l'on a davantage de granules qu'à 24h, 96h. Ces variations semblent essentiellement illustrer la variabilité du procédé lui-même, et elles sont les plus significatives pour les plus petits granules.

On constate également que l'agglomération sous forme des plus gros granules (de plus de 1,25 mm et 0,63/1,25 mm) s'accompagne de la formation de granules plus petits, majoritairement de 0,16/0,315 mm et moins. Avec seulement 24h de cure, le procédé mis au point est donc bien adapté pour former des granules, mais plutôt de 0,315/0,630; 0,63/1,25 ou supérieur à 1,25 mm de diamètre. Pour les diamètres plus petits, les proportions ne correspondent pas à celles des granules curés pendant 7 jours.

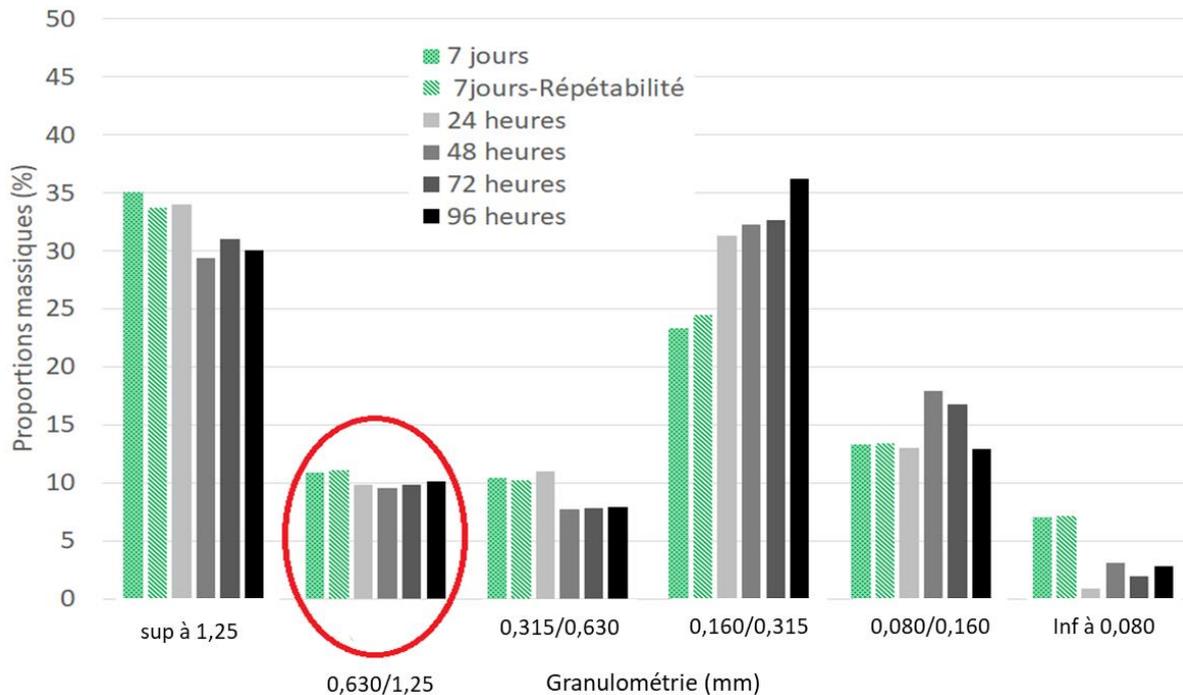


Figure II-21 : Proportions massiques de refus (%) obtenues en fonction de chaque classe granulaire pour des granules ayant subis des cures de durées différentes (24, 48, 72, 96 h et 7 jours)

Après la caractérisation des granules (voir section suivante), nous allons appliquer le protocole de granulation à plus petite échelle au MnO₂ puis au piègeur, afin de déterminer les quantités de ciment et d'eau permettant la formation de granules, et leur résistance au tamisage à la colonne.

5. Caractérisation des granules à grande échelle

Les granules sont caractérisés ici afin de déterminer dans quelle mesure ils sont poreux et vont permettre de contribuer à augmenter la porosité du mortier dans lequel ils vont être incorporés. Les méthodes de caractérisation utilisées sont la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'adsorption d'azote, avec les mêmes appareils et le même protocole que pour la caractérisation des poudres (voir Section 3).

5.1. Morphologie des granules observée par Microscopie Electronique à Balayage

Tous les granules observés ici correspondent au mélange optimal 40-30. Ils ont été mûris au moins 7 jours en conditions endogènes, puis séchés en étuve à 105 °C avant d'être métallisés pour pouvoir être observés au MEB. La préparation de ces échantillons s'est révélée délicate. En effet, malgré une métallisation de l'échantillon au carbone puis à l'or, des effets de charge restent présents et expliquent la qualité moyenne des images. Pour la suite du manuscrit, une autre approche a été suivie, qui a consisté à imprégner les matériaux dans une résine, et à observer une surface finement polie (voir Chapitres 3 et 5).

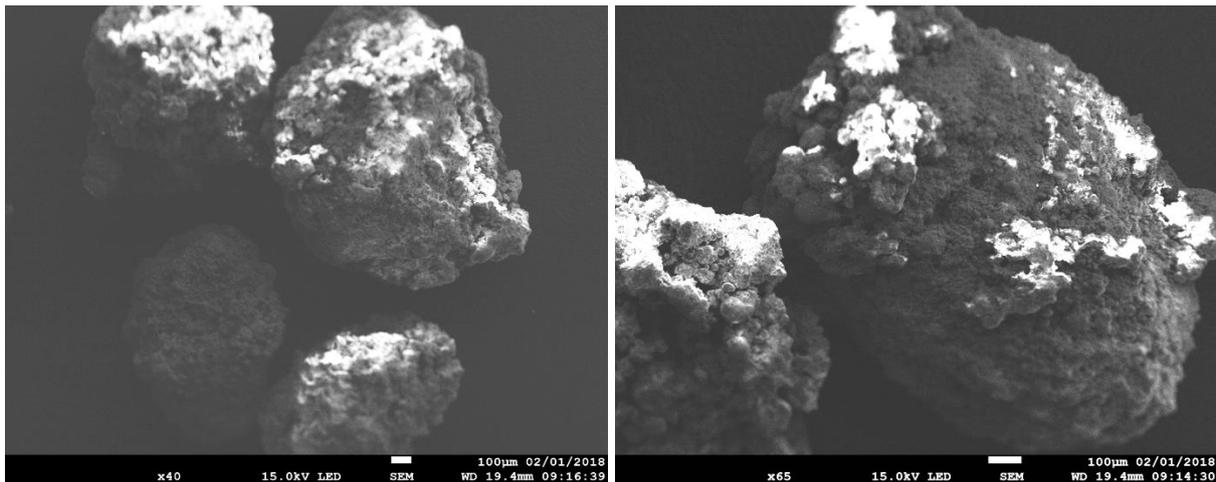


Figure II-22 : Caractérisation des granules de cendres volantes et ciment du mélange 40-30, de diamètre compris entre 0,315 et 0,630mm, par observation au MEB en mode SE (grossissements x40 et x65)

Les granules observés ici ont une morphologie similaire, de forme ovoïde, et ils sont très rugueux (contrairement aux CV seules), voir Figure II-22. On distingue justement à certains endroits des sphères bien agglomérées et lisses, typiques des CV (Figure II-23). Nous avons aussi constaté la présence de fines aiguilles (Figure II-23 bas) qui sont attribuées aux hydrates du ciment Portland (les C-A-S-H) et qui sont formés entre les grains. Ces éléments attestent de la bonne agglomération des poudres et de la prise du ciment Portland, ainsi que d'une rugosité favorable à l'augmentation de la demande en eau dans les mortiers.

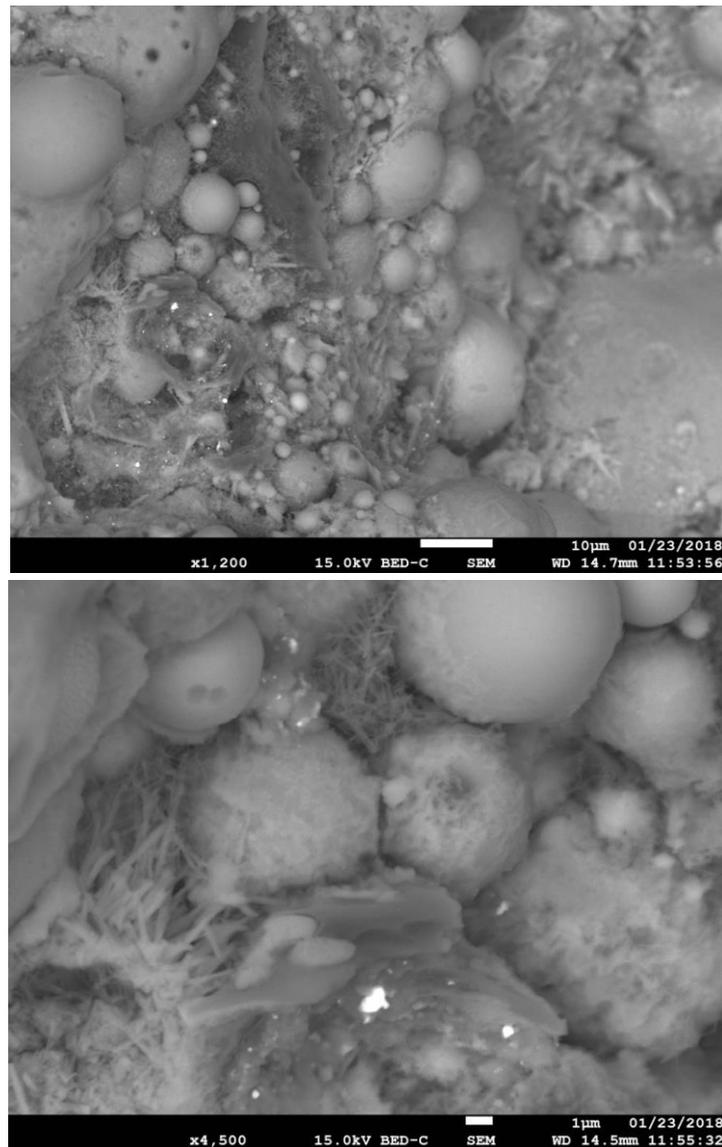


Figure II-23 : Caractérisation des granules (cendres volantes et ciment hydraté, mélange 40-30) de diamètre compris entre 0,315 et 0,630 mm, par observation au MEB en mode BSE (grossissement x1200 et x4500)

5.2. Détermination des surfaces spécifiques par adsorption d'azote

La Figure II-24 ci-dessous représente les surfaces spécifiques du ciment, des cendres volantes et des granules du mélange optimal 40-30 faites avec ces poudres. Les surfaces spécifiques sont mesurées avec l'approche BET ou avec l'approche BJH. Elles sont systématiquement doublées (cas (b)) pour vérifier la répétabilité des mesures.

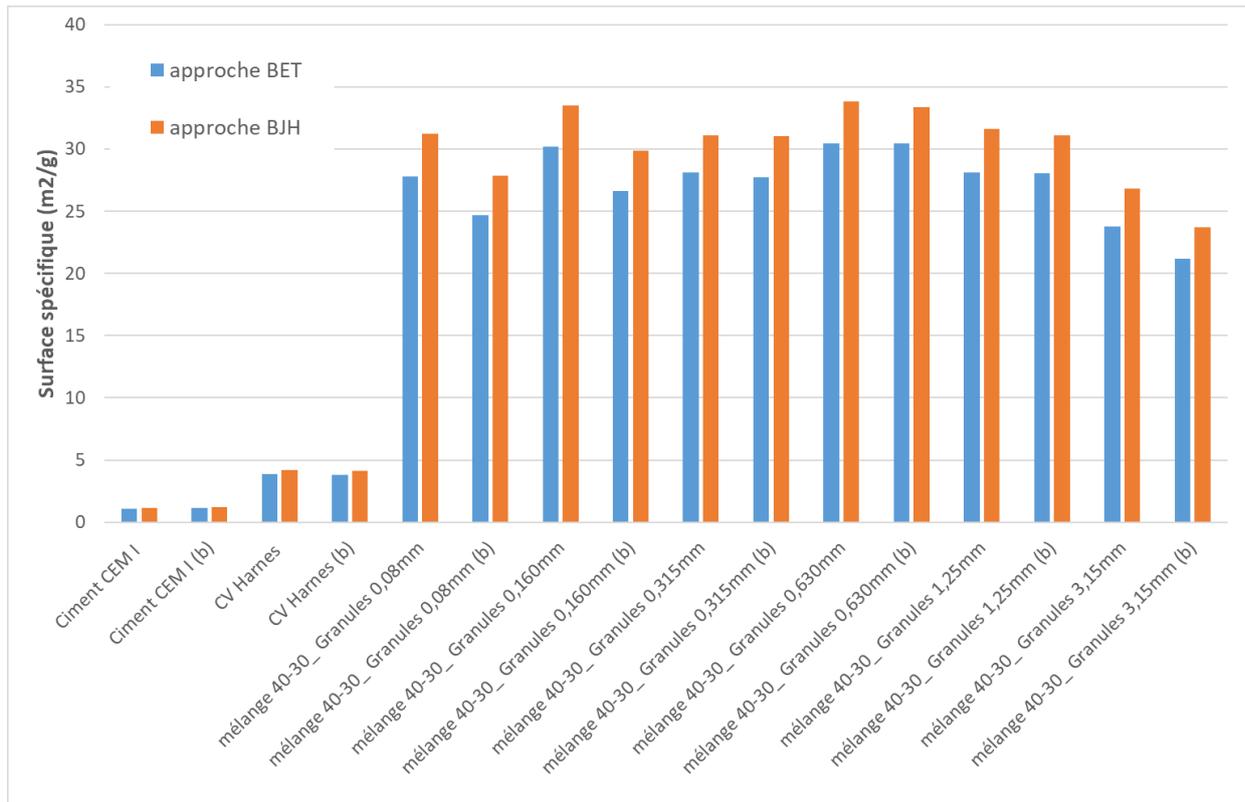


Figure II-24 : Surface spécifique des granules (en m²/g) selon les modèles BET (en bleu) et BJH (en orange), en fonction des poudres et des granules classés par classe granulométrique. L'approche BJH comptabilise la surface cumulée des pores de diamètre compris entre 1,7nm et 300 microns.

On remarque ainsi une bonne répétabilité, qui permet de conclure que les surfaces spécifiques des cendres volantes et du ciment sont environ sept fois moins importantes que celles des granules formés à partir de ces poudres. Cela signifie que la granulation permet d'augmenter la surface spécifique de la poudre. C'est plutôt une bonne chose dans notre étude, puisque cela donne potentiellement davantage de surface pour le piégeage, mais cela va très probablement augmenter la demande en eau des mortiers par rapport à ceux formulés directement avec la poudre. Par contre, la classe granulométrique des granules formés ne semble pas avoir d'impact au niveau de la surface spécifique, qui se situe à une valeur moyenne de 27,3 m²/g +/- 2,8 m²/g, sauf pour les plus gros granules (>3,15 mm).

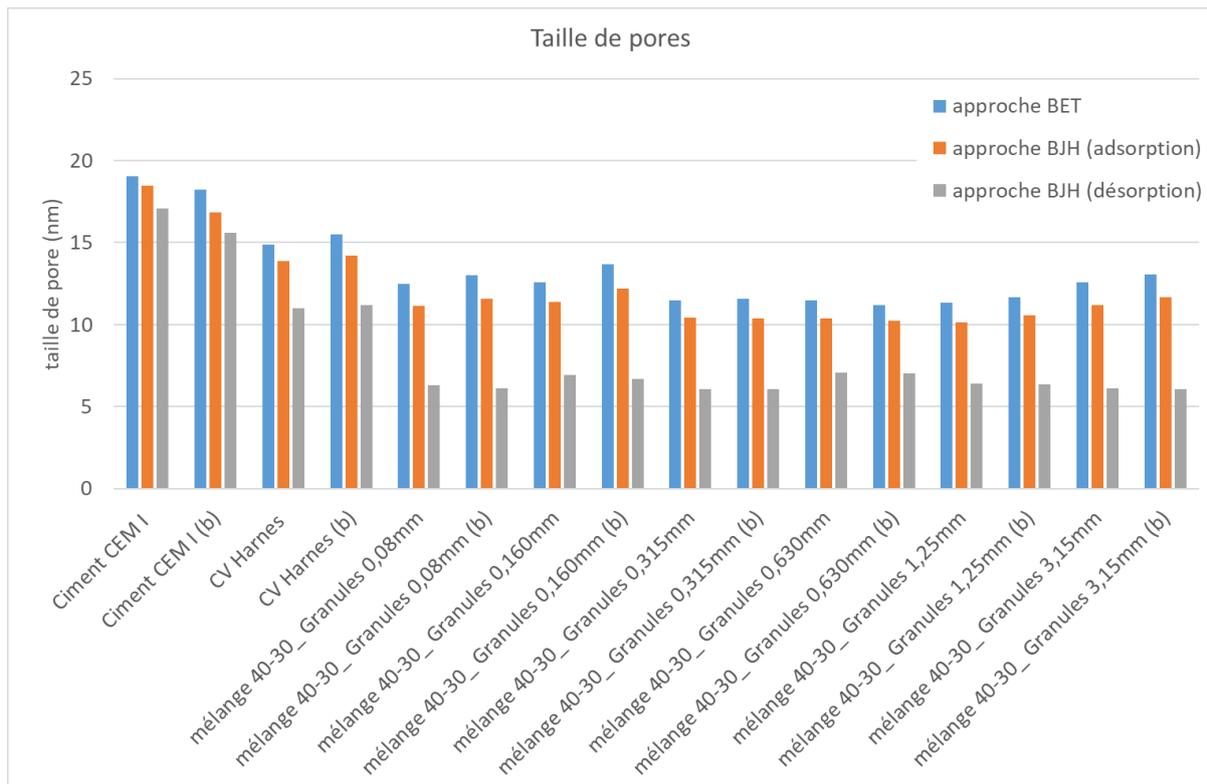


Figure II-25 : Graphique représentant la taille des pores (diamètre en Angströms) selon les modèles BET et BJH, pour les poudres et les granules selon leur classe granulaire. Les deux approches calculent le diamètre de pores comme le rapport entre 4x le volume de pores V ramené à leur aire cumulée A .

De façon complémentaire, pour chaque échantillon de poudre ou de granules, la Figure II-25 présente les diamètres de pores moyens, déduits par les approches BET et BJH. Ces diamètres moyens sont compris entre 10 et 20 nm, c'est-à-dire qu'il s'agit de mésopores. Pour les poudres, il s'agit de pores de diamètre de l'ordre de 18,3 nm +/- 0,1 par approche BET pour le CEM I (16,9 nm +/- 0,1 avec l'approche BJH en adsorption), et de 14,7 nm +/- 0,8 par approche BET pour les CV. Pour les granules, la taille moyenne des mésopores est de 12,2 nm +/- 0,8 nm à partir de la méthode BET, et de 10,9 nm +/- 0,7 nm pour la méthode BJH (à l'adsorption) ; les valeurs à la désorption sont systématiquement plus faibles et ne seront pas utilisées ici (elles correspondent à un matériau dont les pores ont déjà été sorbés par l'azote, i.e. des effets d'hystérésis, par lesquels l'azote ne se dé-sorbe pas comme il s'est sorbé, sont possibles). La granulométrie des granules observés ne semble pas avoir de réel impact sur la taille de ces pores. Leur taille est typique de la taille des pores inter-agrégats de C-A-S-H, qui se forment *via* l'hydratation du ciment, et qui agglomèrent la poudre.

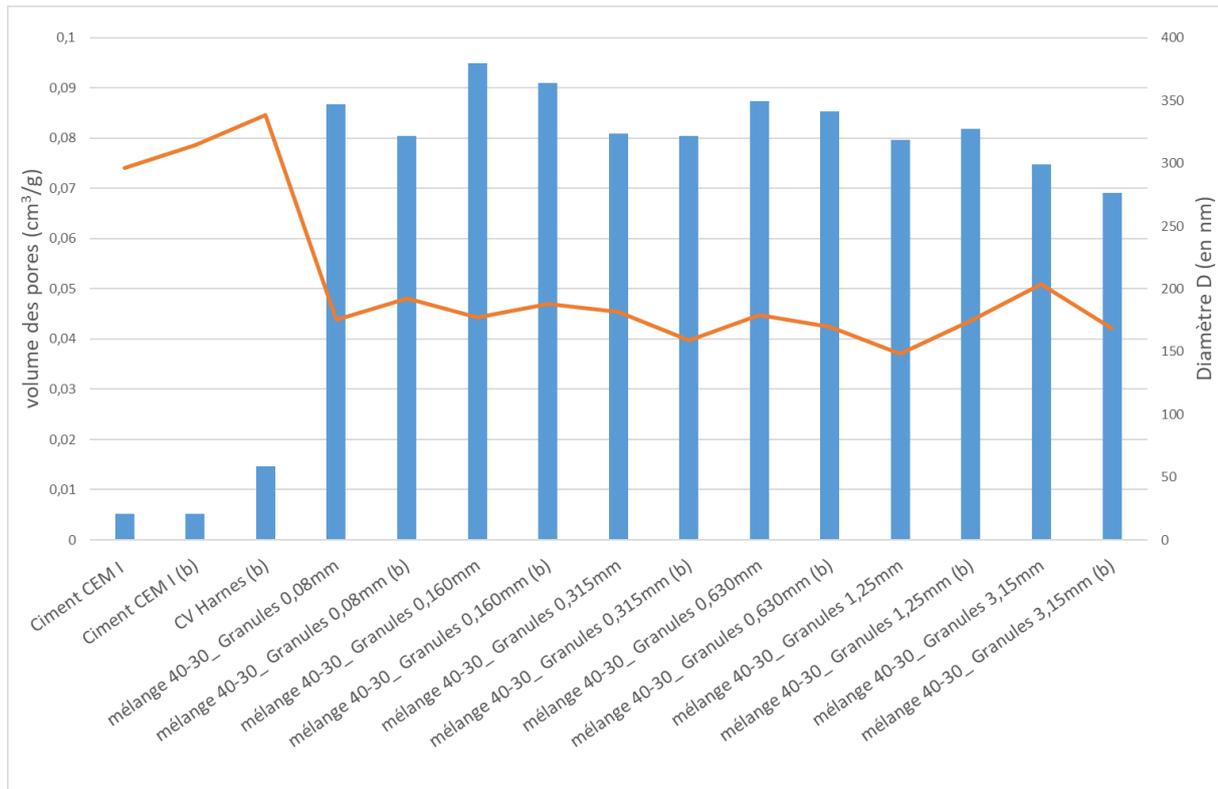


Figure II-26 : Volume des pores en cm^3/g et diamètre maximum utilisé pour le calcul du volume de pores (en nm), pour les poudres et les granules selon leur classe granulaire.

La Figure II-26 montre enfin l'évaluation du volume total des pores déduit des isothermes de sorption d'azote à la pression relative P/P_0 de 98% (valeur proche du maximum de pression relative utilisé), en supposant un diamètre maximum D (représenté également). En bon accord avec les mesures de surfaces spécifiques (Figure II-24), les granules ont un volume poreux nettement plus important que celui du ciment anhydre ou des cendres volantes : les CV ont un volume poreux de l'ordre de $0,0146 \text{ cm}^3/\text{g}$, alors que dans les granules, le volume poreux varie entre $0,069$ et $0,095 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ainsi, sur le graphique de la Figure II-26, le diamètre maximum D qui caractérise le volume poreux des granules est de l'ordre de 200 nm . C'est significativement plus faible que pour les CV en poudre ($D=338 \text{ nm}$) ou pour le ciment ($D=296$ ou 315 nm). La grande différence de diamètre D pour les CV est attribuée à la variabilité de la composition de la poudre.

6. Résultats de granulation à petite échelle

6.1. Impact du changement d'échelle avec les CV

A la petite échelle, le malaxeur dispose de deux accessoires potentiellement utiles pour la confection de granules, une pale et un fouet mélangeur (voir Figure II-6). Ils ont été testés tous les deux pour réaliser des granules de CV avec la formulation 40-30 (40 % de ciment et 30 % d'eau, exprimés en % de la masse de CV).

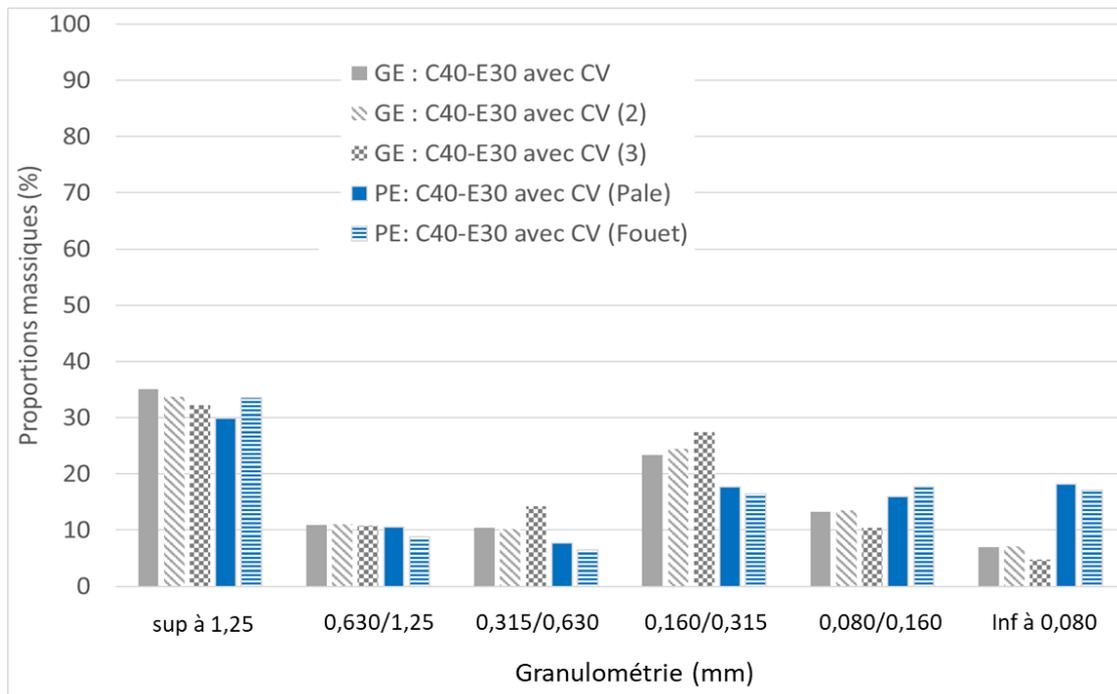


Figure II-27 : Proportions massiques de refus (%) obtenues en fonction de chaque classe granulaire pour des granules fabriqués à grande échelle (GE : en gris) ou à petite échelle (PE : bleu). Il s’agit de mélange C40-E30 (40 % de ciment et 30 % d’eau). Pour la petite échelle, deux accessoires ont été utilisés pour la granulation : Fouet ou pale.

La Figure II-27 compare les résultats pour des granules fabriqués à la grande échelle, et à la petite échelle avec le fouet, ou à la petite échelle avec la pale. Il s’agit de déterminer l’impact du changement d’échelle sur la distribution de taille des granules, en fonction de l’accessoire de mélangeage utilisé. On travaille avec une masse de poudre de 100 g, et l’ensemble des mélanges est mûri pendant 24 heures.

Les résultats montrent qu’à la petite échelle, l’accessoire utilisé (fouet ou pale) n’a pas un impact important sur les proportions de classes granulaires obtenues. La granulation à la petite échelle produit des granules globalement plus petits qu’à la grande échelle, avec des proportions plus importantes de granules plus petits que 0,160 mm. Toutefois, les proportions des classes les plus grandes (1,25/2,5 mm et 0,63/1,25 mm) restent identiques, ce qui permet de valider le protocole à plus petite échelle, au moins pour ces classes.

Pour les plus petites classes granulaires, on a davantage de poudre non agglomérée, qu’il est possible de réutiliser pour former d’autres granules lors de nouveaux mélanges. Cela rend le protocole plus long à mettre en œuvre pour les petits granules, et donc plus coûteux à l’échelle industrielle. On verra par la suite que les substitutions de grains du squelette granulaire des mortiers ont principalement concerné les classes de 1,25/2,5 et 0,63/1,25 mm, qui sont obtenues dans des proportions significatives à la petite échelle.

6.2. Granulation du MnO₂ et du piègeur

Une fois le changement d’échelle validé avec les CV, on passe à la granulation du MnO₂, qui est l’analogie la plus proche du piègeur. Une étude paramétrique a été réalisée, pour évaluer

l'effet d'une augmentation de la quantité de ciment et d'eau, et du choix de l'outil de malaxage. Les résultats obtenus sur le MnO_2 ont servi pour fabriquer des granules de piègeur, qui sont également représentés ici, pour le mélange optimal seulement.

6.2.1. Etude paramétrique de granulation du MnO_2

Dans cette partie seulement, du fait que le MnO_2 n'a pas de propriétés pouzzolaniques comme les cendres volantes, on a également étudié la fabrication de granules avec des pourcentages de ciment au-delà de 40 %, c'est-à-dire avec des valeurs jusqu'à 90 % de la masse de poudre. En parallèle, la quantité d'eau (par rapport à la masse de MnO_2) est augmentée pour favoriser la formation de granules de taille similaire à ceux obtenus avec les CV (par analyse visuelle). On limite toutefois l'augmentation de la quantité d'eau afin de ne pas dépasser l'état capillaire. On travaille avec une masse de poudre de 100 g et l'ensemble des mélanges est mûri pendant 24 heures. Sauf mention contraire, le tamisage à la colonne est fait pendant 16 minutes à une intensité de 66 vibrations/min.

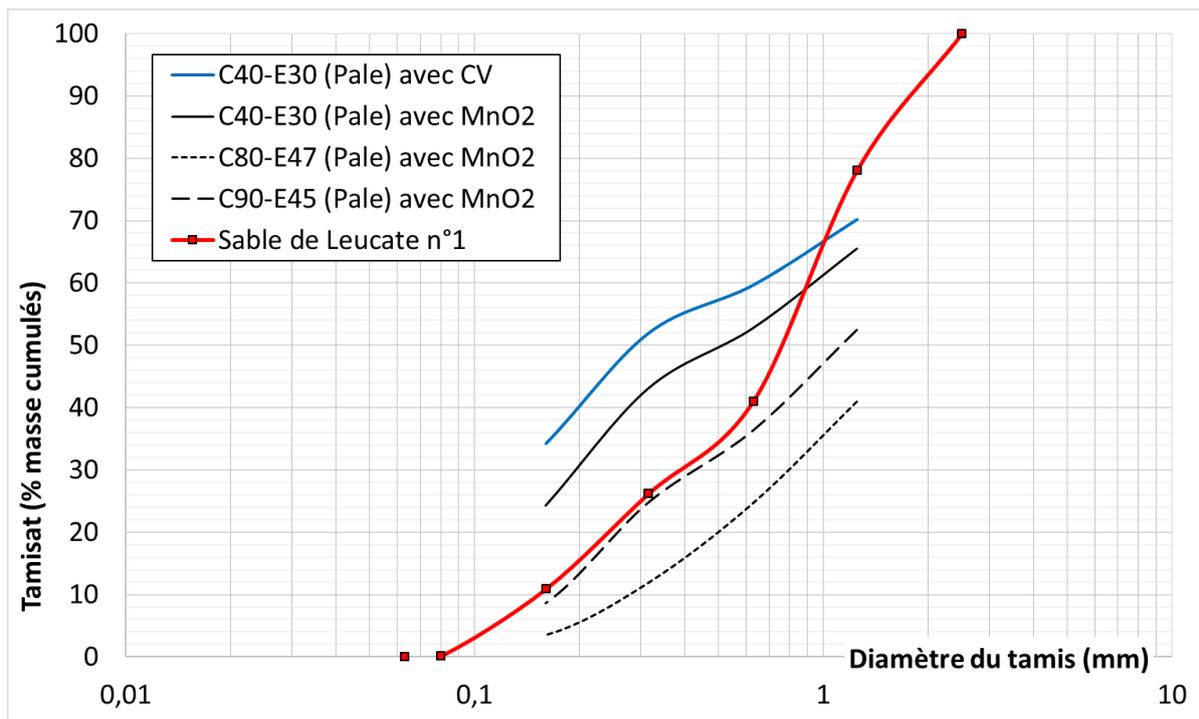


Figure II-28 : Courbes granulométriques des mélanges contenant 40% à 90% de ciment (C40, C80 et C90) et une quantité d'eau variant de 30 à 47% par rapport à la masse de CV ou MnO_2 (E30 représente l'échantillon comportant 30% d'eau).

Les courbes granulométriques de la Figure II-28 représentent les mélanges contenant 40 % à 90 % de ciment (C40, C80 et C90) et une quantité d'eau variant de 30 à 47 % par rapport à la masse de MnO_2 . La courbe obtenue avec les CV à la petite échelle, à la pale mélangeuse, et celle du sable siliceux de référence, sont également tracées à titre comparatif.

On constate que plus la quantité de ciment (et d'eau) est importante dans le mélange, plus on crée de gros granules, comme le montre le décalage des courbes granulométriques des

mélanges C80-E47 et C90-E45 vers la droite. L'augmentation de la quantité de ciment ne permet donc pas d'obtenir des granules plus proches de la gamme de distribution granulométrique du sable normalisé, par rapport au mélange 40-30, tout particulièrement pour les granules de plus d'1 mm de diamètre.

L'impact de l'outil mélangeur et de la nature de la poudre utilisée pour la granulation à la petite échelle est présentée à la Figure II-29. En effet, celle-ci compare les granules fabriqués à base de CV ou de MnO_2 , avec le fouet ou avec la pale. L'effet de l'outil de mélangeage utilisé apparaît limité quelle que soit la classe granulométrique considérée.

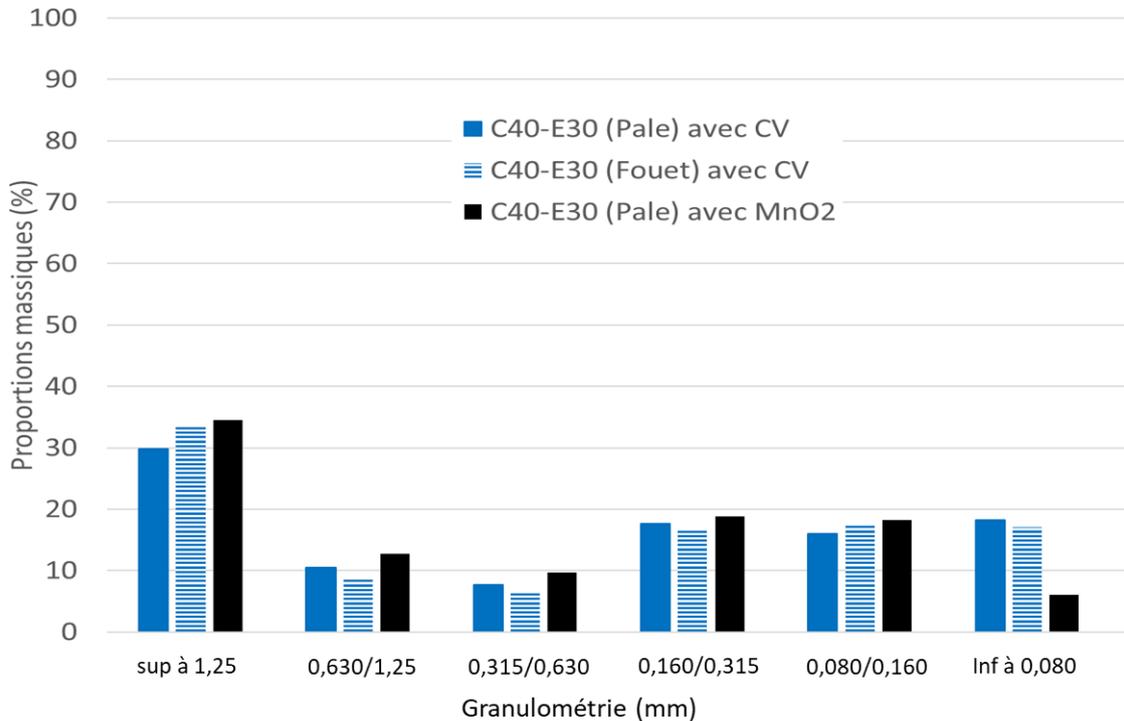


Figure II-29 : Proportions massiques de refus (%) obtenues en fonction de chaque classe granulaire pour des granules fabriqués à petite échelle soit avec des CV ou MnO_2 . Il s'agit de mélange C40-E30 (40 % de ciment et 30 % d'eau). Deux accessoires ont été utilisés pour la granulation : Fouet ou pale.

On note également que la granulation avec le MnO_2 produit une plus grande proportion de granules des plus grosses classes (principalement sup. à 1,25 mm, 0,63/1,25 mm et 0,315/0,630 mm) qu'avec les CV.

La résistance des granules de MnO_2 a été évaluée. Pour cela, des granules ont subi 4 cycles de tamisage de 4 minutes (à 66 oscillations/min) au lieu d'un seul cycle de 16 minutes (Figure II-30). Deux mélanges distincts ont été étudiés, l'un avec la pale (Figure II-30 haut) et l'autre avec le fouet (Figure II-30 bas). On constate que les courbes sont légèrement impactées par les cycles de tamisage, avec une variation entre 6 à 8 % de tamisat entre le 1^{er} et le 4^e cycle. Pour la suite, on considère que les mélanges sont faits de granules suffisamment résistants pour la confection de mortiers.

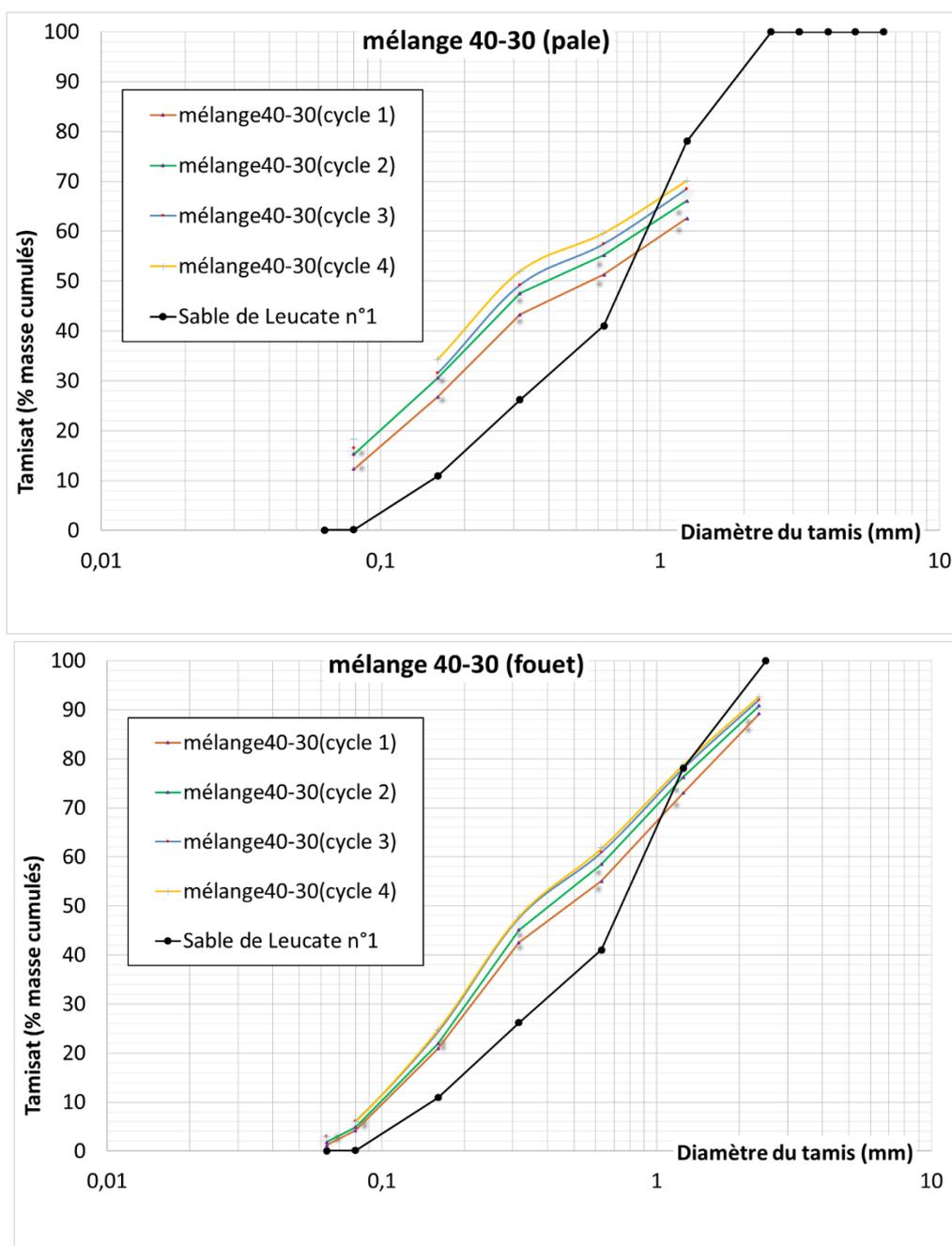


Figure II-30 : Courbes granulométriques de deux mélanges distincts de granules de MnO_2 faits avec 40 % de ciment et 30 % d'eau à petite échelle avec la pale (en haut) et le fouet (en bas)

6.2.2. Caractérisation des granules de MnO_2

Les surfaces spécifiques des granules de MnO_2 ont été mesurées par adsorption d'azote et déduites avec l'approche BET.

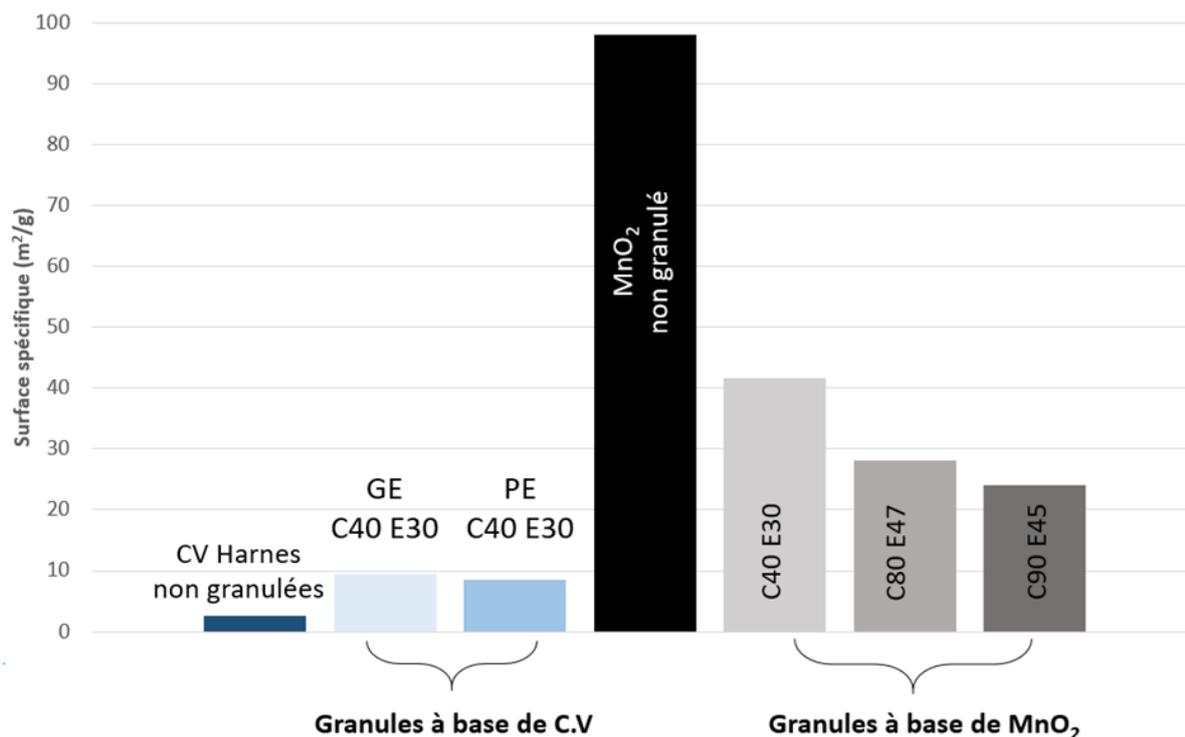


Figure II-31 : Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote pour les granules ($1,25 \text{ mm} > d > 0,630 \text{ mm}$) et les poudres (CV et MnO_2) en m^2/g selon le modèle BET. GE = Grande Echelle et PE = Petite Echelle

La figure II-31 ci-dessus représente les surfaces spécifiques des granules de diamètre compris entre 1,25 mm et 0,630 mm, comparées aux CV et au MnO_2 . La figure II-32 représente la même chose que la Figure II-31 mais pour des granules ayant un diamètre compris entre 0,630 mm et 0,315 mm. Ainsi, avec les cendres volantes, on constate que la granulation augmente la surface spécifique, alors qu'avec le MnO_2 c'est l'inverse. Dans le cas des CV, c'est la formation d'hydrates (C-S-H/C-A-S-H) qui génère probablement des surfaces spécifiques supplémentaires, alors que pour le MnO_2 , les hydrates sont soupçonnés de boucher partiellement les pores présents en bien plus grande quantité. Pour les granules de MnO_2 , l'ajout de fortes quantités de ciment (80 ou 90 %) diminue davantage la surface spécifique qu'avec 40 % de ciment, ce qui est moins favorable au piégeage en surface : on ne conservera donc pas ces mélanges pour la suite. Par ailleurs, les valeurs de surface spécifique des granules pour les deux classes granulaires sont très proches.

Pour la suite, on conservera donc le mélange 40-30 pour le MnO_2 et pour le piègeur (fait à 87 % de MnO_2).

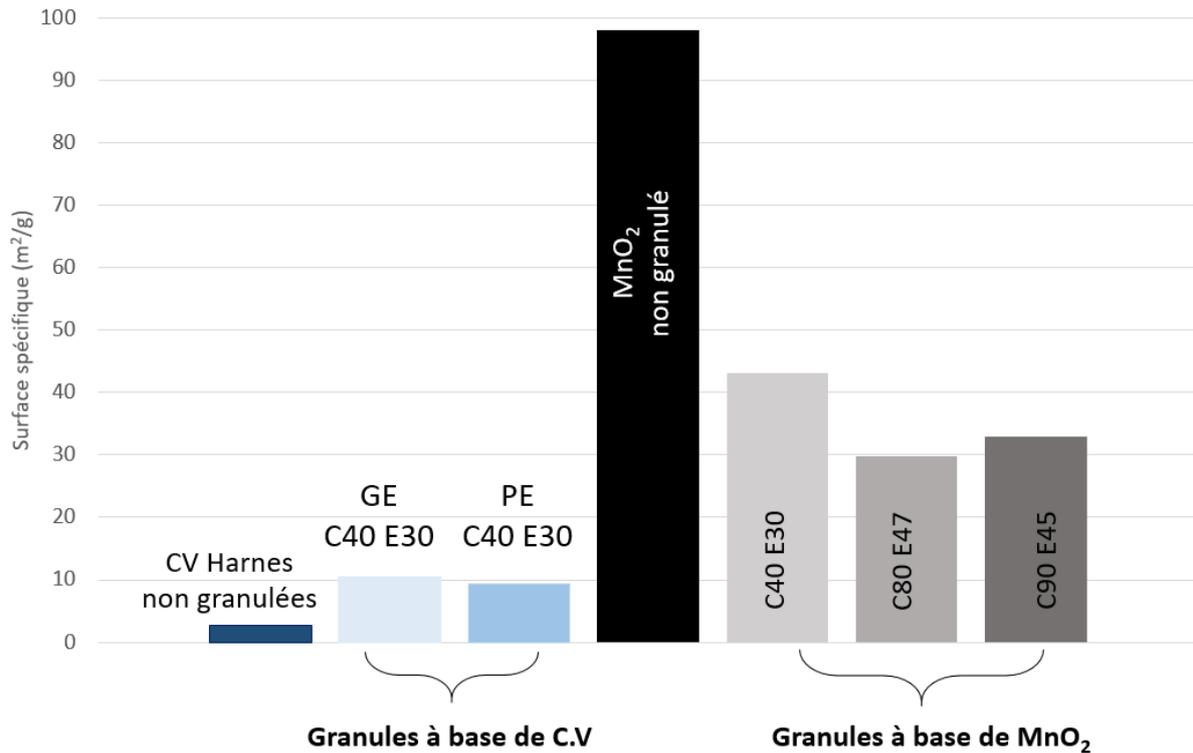


Figure II-32 : Surface spécifique mesurée par adsorption d'azote, pour les granules (0,630 mm > d > 0,315 mm) et les poudres (CV et MnO₂) en m²/g selon le modèle BET. GE = Grande Echelle et PE = Petite Echelle

6.2.3. Granulation du piègeur MnO₂/Ag₂O

Des granules à base de piègeur MnO₂/ Ag₂O ont été produits en plus petite quantité afin d'en limiter le coût. Nous avons eu besoin d'environ 10 g de granules à base de piègeur avec un diamètre compris entre 1,25 mm et 0,630 mm. Cette classe granulométrique peut être obtenue avec une proportion de 35% de la masse mise en œuvre pour le mélange 40-30 réalisé avec le MnO₂ (Figure II-28). En supposant que le protocole de granulation génère la même proportion de ces granules, que l'on utilise le MnO₂ ou le piègeur, nous avons mis en œuvre une masse de poudre de 20 g (cela donne 11,9 g de granules de la taille requise avec le MnO₂). Après granulation, le mélange de granules est mûri pendant 24 heures avant tamisage. Pour cette étape, seul le tamis 1,25/2,5 mm a été utilisé.

Les courbes granulométriques de la Figure II-33 représentent les mélanges contenant 40 % de ciment et 30 % d'eau par rapport à la masse de MnO₂ ou de CV, comparés aux granules de piègeur. On constate que le protocole a bien fonctionné, puisqu'on obtient une proportion de granules de la taille désirée qui est similaire aux courbes du mélange à base de MnO₂, et qui est également proche de la courbe granulométrique du sable normalisé.

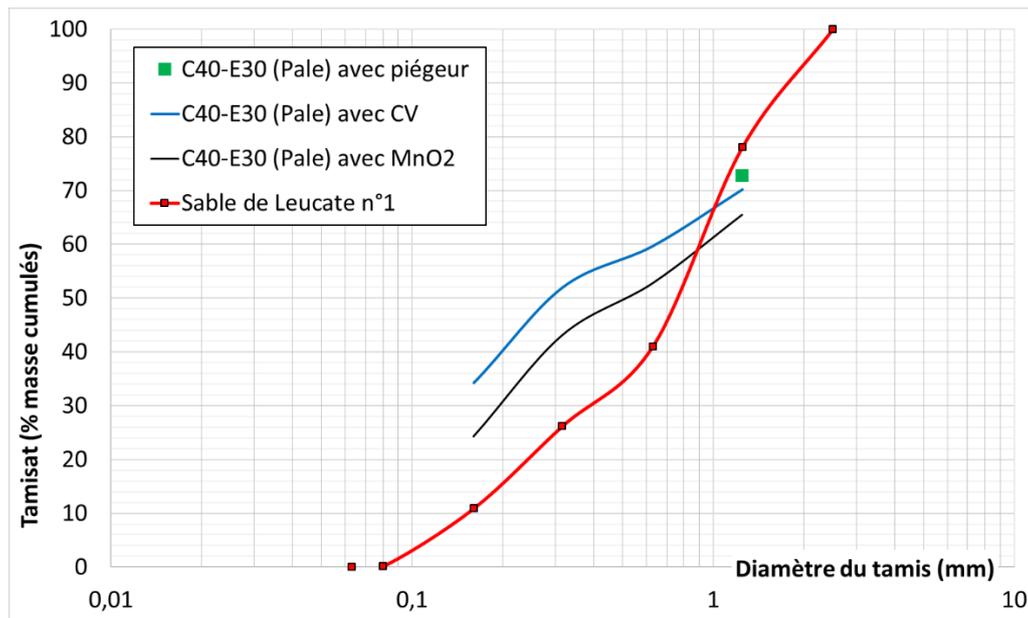


Figure II-33 : Courbes granulométriques des mélanges contenant 40 % de ciment (C40) et 30 % d'eau par rapport à la masse de CV, MnO₂ ou de piègeur.

7. Conclusion sur l'étude de granulation

Avec le protocole de granulation mis en place sur le malaxeur de laboratoire (dit « grande échelle », avec un bol de 5 L et 700 g de poudre) avec les cendres volantes de Harnes, utilisées comme analogues du MnO₂ et du piègeur, nous avons obtenu une granulation satisfaisante pour le mélange 40 % de ciment – 30 % d'eau (% par rapport à la masse de CV). Les granules résistent à un tamisage à la colonne extensif, de 16 minutes à 66 oscillations/min.

Un second dispositif à plus petite échelle (bol de 3,3 L et 100 g de matière), reproduisant le mouvement du mélangeur-malaxeur permet de réaliser des granules de taille minimale 1,25 mm et 0,63 mm dans les mêmes proportions qu'à la grande échelle, pour les CV au moins. Pour le MnO₂, la proportion de granules de 1,25/2,5 mm et 0,63/1,25 mm représente de plus grandes proportions qu'à la grande échelle. Cela permet de limiter les coûts en contrôlant les quantités fabriquées. Le protocole de granulation est également validé à petite échelle pour fabriquer des granules à base de MnO₂ ou de piègeur pour nos mortiers de piégeage.

Par ailleurs, les caractérisations physiques montrent que les granules réalisés comportent bien du ciment Portland hydraté qui assure leur résistance au tamisage à la colonne. Elles sont également significativement rugueuses, comme en atteste leur surface spécifique plus élevée que les poudres de départ. Elles ont aussi un volume poreux significativement plus élevé que celui des poudres. Ces propriétés des granules vont à la fois augmenter la demande en eau lors de leur incorporation dans les mortiers, mais aussi apporter de la porosité supplémentaire, qui peut être très bénéfique à l'efficacité du piégeage de l'hydrogène et du tritium par les mortiers que nous allons développer. La formulation de ces mortiers est l'objet du chapitre suivant.