

UTILISATION DU PHOSPHOGYPSE COMME MINERALISATEUR DANS LE PROCESSUS DE CUISSON DU CLINKER ET ETUDE DES PROPRIETES DES CIMENTS

1. Introduction

Cette étude est principalement axée sur l'utilisation du phosphogypse, déchet de l'engrais phosphaté, en vue d'augmenter la production du ciment, la valeur de ses coefficients de résistance, tout en diminuant la quantité de combustible pour la cuisson du ciment, de diminuer la température de cuisson, d'améliorer les conditions de clinkérisation, l'accroissement de la durée des matériaux réfractaires, l'exploitation des fours rotatifs ainsi que leur rendement.

2. Objectifs de l'étude

Utilisation de minéralisateurs et donc valorisation de sous produits qui ne trouvent pas en ce moment leur utilisation.

De récentes études ont montré [1] qu'un ciment de bonne qualité peut-être fabriqué à partir d'un clinker contenant jusqu'à 2.5 % de P_2O_5 (oxyde phosphorique) et 1.5% de fluor (F-). Le phosphogypse, déchet de l'engrais phosphaté d'Annaba contient 1.3 % de P_2O_5 et 0.56% de fluor (F)[2]. Il ne présente donc pas de problèmes majeurs quant à son emploi.

Donc notre étude tend à déterminer :

- L'influence de l'espèce et de la quantité de phosphogypse sur le processus de clinkérisation.
- L'étude de l'influence des paramètres technologiques (température et durée de cuisson) sur la qualité du clinker,
- L'étude du mécanisme du processus de clinkérisation.
- L'étude des propriétés essentielles du clinker du ciment.

3. Matériaux, matériels et essais utilisés

Afin d'étudier l'influence du phosphogypse sur le processus de la cuisson, on a utilisé comme matières premières deux types de mélanges crus dont la composition chimique et les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1

Types de Mélanges	TENEURS EN COMPOSANTS, %							
	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	PAF
Zahana	14,4	3,06	2,20	40,30	0,87	0,84	0,29	36
Hadjar-Soud	13,92	3,75	1,80	43,15	0,40	—	—	35,45

Tableau 1 : Composition chimique et caractéristiques des deux mélanges

Zahana : KS = 88.78 MS = 2.74 MA = 1.40

Hadjar-Soud : KS = 91 MS = 2.43 MA = 2.05

KS = coefficient de saturation,

MS = module silicique,

MA = module d'activité,

PAF = perte au feu, SiO₂ = oxyde de silicium

Al₂O₃ = oxyde d'alumine,

Fe₂O₃ = oxyde de fer, CaO = oxyde de calcium

MgO = oxyde de magnésium,

SO₃ = oxyde de soufre,

R₂O = oxyde de potassium ou sodium.

Le tableau 2 nous donne les propriétés essentielles du phosphogypse. Il nous apparaît d'après ce tableau que le phosphogypse contient des impuretés qui contribuent à améliorer le processus de cuisson du mélange cru et qu'il a un PH= 2.9 (acide) et qu'après lavage il devient neutre PH = 6.4.

Teneur en oxyde %	Phosphogypse non lavé		Phosphogypse lavé
	I	II	
CaO	33,38	33,38	32,2
MgO	0,076	0,076	0,074
P ₂ O ₅	0,733	0,733	0,35
Al ₂ O ₃	0,08	0,08	0,10
SiO ₂	0,82	0,82	0,88
Fluor	0,57	0,57	0,225
H ₂ O	17,52	17,52	20,01
SO ₃	47,41	47,41	45,16
somme	99,98	99,98	99,98
CaSO ₄ * 2H ₂ O	98,01	98,01	98,12
PROPRIETÉS			
P.H.	2,90		6,40
Finesse de mouture, refus sur le Tamis, %02	35,77		32,78
088	39,94		42,83

CaO = oxyde de calcium, SiO₂ = oxyde de silicium, Al₂O₃ = oxyde d'alumine, Fe₂O₃ = oxyde de fer, MgO = oxyde de magnésium, SO₃ = oxyde de soufre, R₂O = oxyde de potassium

Souria SALEM
Institut de Génie civil -
USTOra

RÉSUMÉ

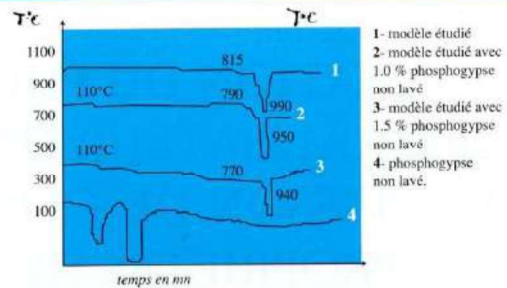
L'utilisation du phosphogypse comme minéralisateur a une influence positive sur le processus de clinkérisation. Il agit comme intensificateur du processus physico-chimique de la cuisson. Il accélère le processus de formation des compositions chimiques différentes. Nous montrerons que le phosphogypse lavé, que la température de clinkérisation diminue ainsi que le temps de cuisson et que les propriétés de clinkers et des ciments obtenus sont améliorés.

MOTS CLÉS

Minéralisateurs • Phosphogypse • Clinkérisation • Intensificateurs • Ajouts • Fondants

Tableau 2 : Composition chimique et propriété du phosphogypse.

Figure 2- Influence du phosphogypse sur la décomposition du mélange Hadjar-Soud

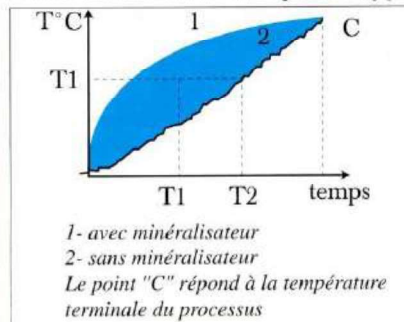


ou sodium. P_2O_5 = oxyde phosphorique, F' = fluor, $CaSO_4$ = sulfate de calcium.

Selon l'étude bibliographique : pour accélérer les processus physico-chimiques lors de la cuisson, on utilise des additions de substances spéciales appelées minéralisateurs.[3-4-5]. Leurs utilisations diminuent les dépenses en matériaux réfractaires et prolongent la durée d'exploitation du four grâce à l'augmentation de la résistance des briques frittées et ceci de 25-450 %. En outre elles contribuent à accroître la qualité du ciment [6].

Les minéralisateurs sont des substances qui peuvent être ajoutées en petites quantités (de 0.1 - 1%) dans le produit essentiel, ce qui accélère le processus de la formation de compositions chimiques différentes. La figure 1 nous montre que l'introduction d'additions de minéralisateurs (lors de l'élévation de température) accélère sensiblement le même processus [7].

Figure 1- Influence des minéralisateurs sur le processus de clinkérisation



3.1 Méthodologie des expériences

Nous avons obtenu des clinkers portlands lors de la cuisson du mélange cru avec différentes quantités (0.5-2%) de phosphogypse ajoutées à 100 % de farine crue pour la substance sèche. Afin de déterminer son influence comme minéralisateur on a utilisé le phosphogypse lavé et non lavé (le lavage simple permet l'élimination des impuretés solubles). Puis on l'a séché dans un séchoir $T^{\circ}=100-105^{\circ}C$ jusqu'à l'obtention d'un poids constant, puis il a été introduit dans la farine crue en différentes quantités puis le mélange a été homogénéisé à l'aide d'un mélangeur, puis on a effectué un compactage sous une charge comprise entre 3.5 et 4.0 tonnes (40MPa).

La farine crue sous forme de comprimé avec et sans minéralisateurs a été introduite dans un four avec une $T^{\circ}=1300^{\circ}-1500^{\circ}C$ et une certaine durée (0-45 mn) une fois la cuisson terminée, les éprouvettes ont été brusquement refroidies. Le clinker obtenu a été broyé, puis on a effectué différentes analyses.

3.2 Matériels utilisés

Le matériel courant de laboratoire (presse hydraulique, appareil de vica...) a été utilisé.

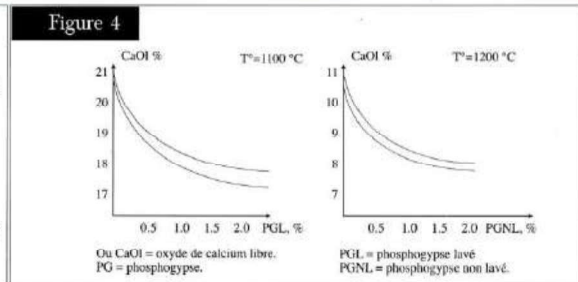
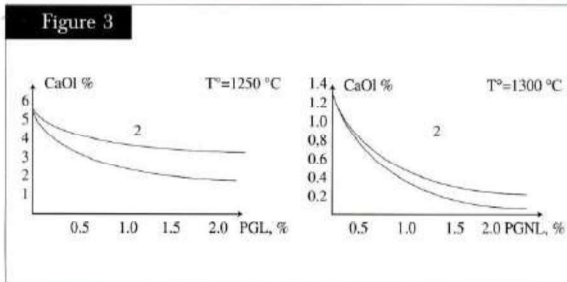
Pour déterminer la structure des minéraux du clinker on a utilisé : la diffraction des rayons x, la spectroscopie infrarouge, le microscope optique et électronique, l'analyse à la microsonde électronique et pour l'influence du phosphogypse sur la composition des constituants minéralogiques du clinker, à savoir comportement des constituants, calcaires silicieux et alumineux. nous avons fait une analyse thermique différentielle.

4. Etude de l'influence du phosphogypse sur la décomposition du mélange

Nous avons utilisé pour notre recherche deux types de farine crue ayant des caractéristiques différentes.

Sur les courbes ATD (analyse thermique différentielle) (Figure 2) des mélanges crus Hadjar-Soud (même chose pour Zahana) avec ou sans phosphogypse il y a quelques effets endothermiques, le premier pic à $T^{\circ}=110^{\circ}C$ correspond à la transformation du gypse bihydraté en semi-hydraté.

L'analyse des différentes courbes ATD sans et avec phosphogypse met en évidence le processus de décarbonatation - $770^{\circ}C - 980^{\circ}C$. Nous notons que l'efficacité des minéralisateurs dépend lors du chauffage de la capacité des additions qui peuvent entrer en réactions chimiques avec les principaux composants des matières premières. L'effet des minéralisateurs va favoriser les conditions pour la formation des substances intermédiaires. (Tableau 3).



T°C	MODÈLES ÉTUDIÉS %		
	Témoin	1,0% P.G.N.L	1,5% P.G.N.L
900	42,84	65,45	71,4
950	77,35	95,2	90,44
1000	98,175	86,87	79,73
1100	71,4	58,31	53,55
1200	41,65	30,34	25,58
1300	10,71	2,97	1,48
1350	1,78	1,19	0,59

PG = phosphogypse
 PGL = phosphogypse lavé
 PGNL = phosphogypse non lavé

Tableau 3- Degré de décarbonatation des mélanges crus en fonction de la température

5. Etude de l'influence de la concentration et du type de phosphogypse sur la fixation de CaO. (oxyde de calcium libre)

La qualité du processus de clinkérisation varie en fonction du type de minéralisateur et de la température de cuisson du mélange cru. Le phosphogypse non lavé et séché donne de résultats que celui lavé et séché, car la présence de fluor et de P₂O₅ exercent une grande influence sur le processus de clinkérisation. Selon l'étude bibliographique P₂O₅ accélère la formation des aluminates de calcium à des températures plus basses (Figures 3 et 4). Les résultats de l'analyse chimique concordent avec ceux obtenus avec l'analyse aux rayons x.

6. Etude de l'influence de la température de la cuisson sur le processus de clinkerisation

La figure 5 nous montre qu'une augmentation de phosphogypse (PG) diminue la teneur en caol. On note aussi que les modèles témoins sont plus faciles à triturer que les modèles étudiés lors du refroidissement.

7. Etude de l'aptitude à la cuisson des mélanges crus par microscope de chauffe

En principe le degré de retrait diminue la qualité de la cuisson et peut servir comme mesure conventionnelle de la quantité de C₃S (alite) (Tableau 4). Selon les résultats obtenus, on peut voir clairement l'influence du PG en tant que minéralisateur. En utilisant le PG la phase liquide a lieu totalement, il est donc nécessaire soit de diminuer la température soit la durée du mélange fritté dans la zone de collage. Voir l'in-

MODÈLE	RETRAIT %				
	Température de la cuisson				
	900	1000	1300	1350	1400
1- Témoin	0	0	12.012	16.58	29.75
2- 1% PGNL	0	0	23.44	36.38	45.114
3- 1% PGNL	0	2.7	27.65	43.589	48.10

fluence de la durée de la cuisson sur le processus final de la cuisson (Figure 6).

La durée de la cuisson influe sur le processus final de la cuisson. Nous pouvons donc diminuer la durée de la cuisson et de la température. A partir de 15 minutes de cuisson l'oxyde de calcium libre ne dépasse pas les 1 %.

8. Etude de la microstructure des clinkers portlands obtenus

Nous remarquons la présence de fluor beaucoup plus dans l'alite que dans la bélite (tableau 5).

Il se forme au cours de la cuisson des fluorosilicates de calcium fortement basique. La plus grande quantité d'impuretés aluminium et fer se trouve dans la composition de la bélite et beaucoup dans l'alite.

9. Étude des propriétés des clinkers et des ciments

Dans les deux types de farine crue (Tableau 6) on peut voir clairement que les ciments étudiés sont plus rapides à durcir que les ciments industriels.

Figure 3- Influence de la concentration du phosphogypse et son type sur le processus de cuisson à haute température

Figure 4- Influence de la concentration du phosphogypse et son type sur le processus de cuisson à basse température

Tableau 4- Etude de l'aptitude de la cuisson des mélanges crus par microscope de chauffe.

Figure 5 : Influence de la température de la cuisson sur le processus de fixation de Ca O libre

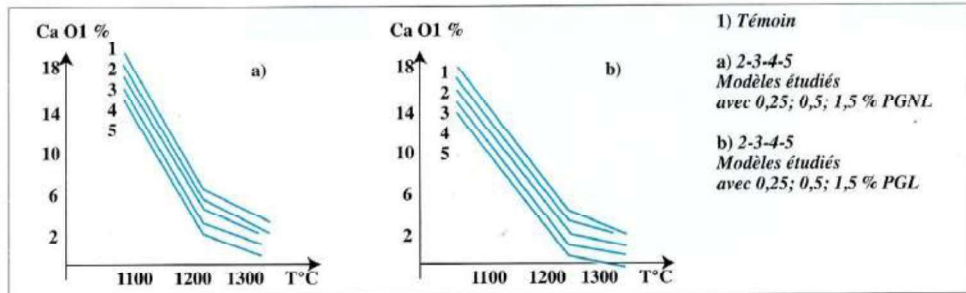
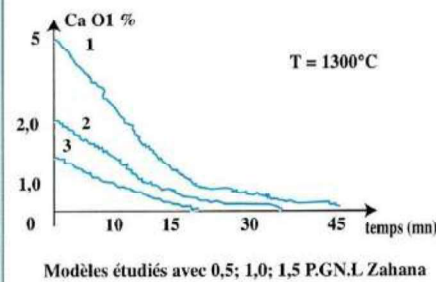


Figure 6 : Influence de durée de la cuisson sur le processus final de la cuisson



phosphogypse peut-être expliquée par la présence de constituants (F, P₂O₅, SO₃) qui agissent sur le processus de décarbonatation de CaCO₃, sur le processus de collage, en diminuant la température de la décomposition de la formation des silices bi-et tricalciques.

Son utilisation est suivie par la diminution de la température (1300 - 1350 °C) et de la durée de la cuisson (10/15mn) donc cela favorisera la productivité des fours rotatifs. Le phosphogypse permet également d'augmenter la qualité des ciments, à savoir leurs résistances mécaniques [8].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] The RALPH M. PARSONS Compagny Limited. 1987.
- [2] Etude du phosphogypse par l'Allemagne de l'Est. Pour le compte d'Asmidal, voll. 1983.
- [3] M. BUTTY - M.M SIT-CHIOV : «Technologie chimique des liants minéraux». Moscou, 472p. 1980.
- [4] A.VVOLJENSKY, YS BOUROV, V.S KOULOKOLNIKOV «Liants minéraux» Moscou, 476p. 1979.
- [5] B.VVOLKONSKY : «Les minéralisateurs en cimenterie». Leningrad, 199p. 1964.
- [6] A.S BOLDIREV : «Les directions essentielles du progrès technique en cimenterie». Ciment, p. 1-3, 1978.
- [7] A.A PACHENKO : «La chimie et physique des silices ». Moscou 320p. 1986.
- [8] Thèse de magistère soutenue par Mme Salem Souria. Annaba 1988.

10. Conclusion

Dans notre recherche il a été montré que le phosphogypse est un minéralisateur complexe qui intensifie tous les stades de la cuisson des mélanges crus. L'action positive du

N/N	phases	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	R ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	F ⁻
1.0%	ALITE	71.8	24.4	1.06	0.19	0.31	0.10	0.35	0.25	-	0.34
	BELITE	63.1	30.2	1.60	0.53	0.56	0.36	0.57	0.30	0.50	0.10
PGNL	ALUMINATE	50.9	4.6	28.8	4.5	1.15	0.51	3.5	0.18	0.90	0.23
	ALUMINO-FERRITE	51.0	3.6	19.9	18.6	1.45	1.60	0.4	0.11	0.60	0.11
1.5%	ALITE	72.4	24.8	1.0	0.46	0.66	0.14	0.29	0.41	-	0.51
	BELITE	65.0	29.1	1.77	0.88	0.52	0.29	1.4	0.48	0.61	0.12
PGL	ALUMINATE	47.8	4.0	27.9	6.4	1.82	0.34	-	0.14	1.40	0.33
	ALUMINO-FERRITE	51.0	3.6	19.9	18.6	1.45	1.60	0.4	0.11	0.60	0.11

TABLEAU 5- Microstructure des clinkers portlands obtenus.

N/N	Caractéristiques	CIMENTS			
		Zahana	Etudié	Hadjar-Soud	Etudié
1	Température de la cuisson, °C	1450	1300	1450	1350
2	Teneur en CaO1 %	1,5 - 0,7	0,1	1,5 - 2	0,4 - 0,3
3	Porosité du clinker, %	16,6	33,8 - 44,4 1,0 - 1,5 % PGLN	5,8	25,1 - 35,2 1,0 - 1,5 % PGNL
4	Masse volumique absolue, Kg/m ³	3225	3220 - 3077 1,0 - 1,5 % PGNL	3140	3330 - 3220 1,0 - 1,5 % PGNL
5	Délai de prise mn début : fin :	180	132	145,0	115
		310	282		195
6	Chaleur d'hydratation Kcal / Gr	126,4	142,8	131,7	149,2
		Résistances en compression après durcissement MPA			
	2 jours	5,0	1,0 - 1,5 % PGNL	5,5	1,0 - 1,5 % PGNL
			6,5 - 8,0	7,3 - 8,7	
	7 jours	14,5	17,6 - 21,0	16	20 - 24
			28,0 - 30,0	26,2	28,9 - 31,5
7	14 jours	26,0	35,0 - 36,4	34,5	35,9 - 37,5
			34,0	35,0 - 36,4	34,5

TABLEAU 6- Propriétés des clinkers et des ciments.