

Recycling of industrial wastes, phosphogypsum and fly ash, in building materials

Recyclage de déchets industriels, phosphogypse et cendres volantes, dans des matériaux de construction

N.MANAL¹, A.SAMDI¹, K.ELABASSI², M. GOMINA³ et R.MOUSSA¹

¹EMPM - LPCMI, Faculté des Sciences Aïn Chock, B.P. 5366, Maârif, Casablanca, Maroc.

²Direction Recherche Développement, Groupe OCP, Jorf Lasfar, Maroc

³CRISMAT, UMR 6508 ENSICAEN/CNRS, 6 Bd. Maréchal Juin, 14050 Caen, France

Abstract. The ceramics industry in particular traditional building materials, is undergoing a major expansion in Morocco. An increasing demand results in the creation or expansion of several production units (cement, brick ...) throughout the country. These materials, produced in large tonnages, are likely to contain some industrial waste capable of causing environmental problems. This confinement should have no negative impact on the performance of the material nor on users' health. Our goal is the proper use of this waste (produced several million tons annually) which is being disposed by discharging it into the sea, or by its burial nearby the place of production. The purpose of this work is the recycling of two different industrial wastes: the phosphogypsum (rejection of the production of phosphoric acid) and fly ash (residue thermal from power stations) by integrating them into the formulation of clay brick products. The advantage behind this process is that the microstructure of these products has a glassy phase that may confine some dangerous heavy metals radioactive sources. The products are characterized (XRD, porosimetry, mechanical strength ...) according to their content of additives, firing temperature...

The overall results are encouraging and allow us to offer the optimal settings for a beneficial substitution of clays by phosphogypsum and fly ash for the development of clay brick.

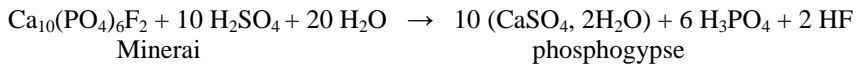
Résumé L'industrie des céramiques traditionnelles, en particulier celle des matériaux de construction, connaît actuellement un important essor au Maroc. Une demande croissante se traduit par la création ou l'expansion de plusieurs unités de production (cimenteries, briqueteries,...). Ces matériaux, produits en fort tonnage, sont susceptibles de confiner certains déchets industriels dans un souci de respect environnemental. Ce confinement ne doit avoir de retombées négatives ni sur la performance du matériau, ni sur la santé. Notre objectif est le recyclage de ces déchets (produits à plusieurs millions de tonnes annuellement) qui sont actuellement soit rejetés en mer ou stockés par leur

mise en terril. L'objet de ce travail est le recyclage de deux sous produits industriels : le phosphogypse (rejet de la production de l'acide phosphorique) et les cendres volantes (résidus de centrales thermiques) par leur intégration dans la formulation de produits de la terre cuite. L'avantage est que la microstructure de ces matériaux présente une phase vitreuse susceptible de confiner certains métaux lourds sources de radioactivité. Plusieurs formulations ont ainsi été préparées. Les produits sont caractérisés (DRX, porosimétrie, comportement mécanique,...) en fonction de leur teneur en additifs, de la température de cuisson,...

L'ensemble des résultats est encourageant et nous permet de proposer les paramètres optimaux pour une substitution avantageuse des argiles par le phosphogypse et les cendres volantes pour l'élaboration de briques de terre cuite.

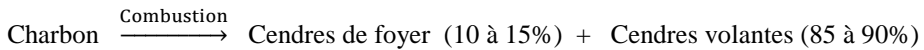
1 Introduction

Le Maroc est le premier exportateur et le troisième producteur mondial d'acide phosphorique H_3PO_4 . Le phosphogypse est le sous produit de l'attaque acide des phosphates naturels selon la réaction :



Plus de 20 millions de tonnes de phosphogypse (PG) sont produits annuellement par les unités de production de l'acide phosphorique au Maroc.

Dans les centrales thermiques, la combustion du charbon occasionne la production de masses importantes de déchets solides :



Le parc de production de l'Office National d'Electricité comprend trois centrales thermiques à charbon: Mohammedia, Jrada et Jorf lasfar qui produisent 460.000 tonnes/an de cendres volantes (CV), seulement 8 à 12% de cette quantité sont valorisées par certaines cimenteries nationales.

Ces sous produits sont de plus en plus utilisés dans certains matériaux notamment les ciments [1-5]. A notre connaissance, peu de travaux ont été consacrés à leur intégration dans les céramiques traditionnelles (carreaux, briques, ...).

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier l'effet de l'intégration de ces déchets dans des produits de la terre cuite (briques pleines). Ces briques sont élaborées à partir de deux nuances argileuses : une argile rouge AR et une argile grise AG, originaires de la région de Ben Ahmed à proximité de Casablanca.

2 Méthodes expérimentales et analyse physico chimique des matériaux

2.1. Préparation des échantillons

Les différentes matières premières sont broyées et tamisées. Nous avons préparé plusieurs formulations :

- une formulation industrielle de référence, notée B, composée d'argiles AG et AR,
- des mélanges contenant la formulation B avec des taux croissants de PG, notés BPG1, BPG2 et BPG3, et de CV, notés BCV1, BCV2, BCV3.

Ces mélanges sont préparés sous la forme d'une barbotine mise sous agitation pendant 30min puis séchée à 60°C pendant 24h. La poudre obtenue est mise en forme par pressage uni axial. On obtient

INVACO2

ainsi des éprouvettes cylindriques qui sont séchées à 60°C pendant 24 heures puis cuites selon un cycle thermique lent appliqué en industrie.

2.2. Analyse chimique quantitative des matières premières

L'analyse chimique quantitative des argiles AR et AG, du phosphogypse PG et des cendres volantes CV a été réalisée par spectroscopie à fluorescence X (MagiX Pro), (tableau 1).

Tableau 1. Analyse chimique des argiles AR et AG, de PG et de CV.

Oxyde	% massiques			
	AR	AG	PG	CV
SiO ₂	53,48	52,7	0,88	48,78
Al ₂ O ₃	15,66	23,1	0,17	32,51
Fe ₂ O ₃	6,51	6,6	0,03	2,63
TiO ₂	0,67	1,1	--	--
CaO	3,31	1,9	32,54	6,1
MgO	3,53	2,4	0,03	1,47
Na ₂ O	0,49	0,6	0,28	0,2
K ₂ O	4,51	2,8	0,02	0,55
SO ₃	--	0,1	46,19	--
P ₂ O ₅	0,14	0,2	1,08	0,98
MnO	0,1	0,1	--	--
P.F	11,66	8,4	18,8	6,78

Concernant les argiles, on remarque que la nuance AG semble plus riche en phase argileuse (rapport Al₂O₃/ SiO₂ plus élevé). La nuance AR contient des proportions non négligeables en CaO et MgO qui indiquent la présence de carbonates et qui expliquent la perte au feu (P.F.) élevée. De plus cette nuance est plus riche en éléments fondants Na₂O et K₂O. L'analyse des cendres volantes montre qu'il s'agit d'une nuance silico-alumineuses caractérisée par une forte teneur en Al₂O₃ et SiO₂ et une perte au feu non négligeable due vraisemblablement au fait que la combustion du charbon n'est jamais totale.

2.3 Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique a été réalisée par DRX sur poudre (Siemens D500, $\lambda K_{Cu\alpha 1} = 1,5406\text{\AA}$). Les spectres sont représentés sur les figures 1a et 1b.

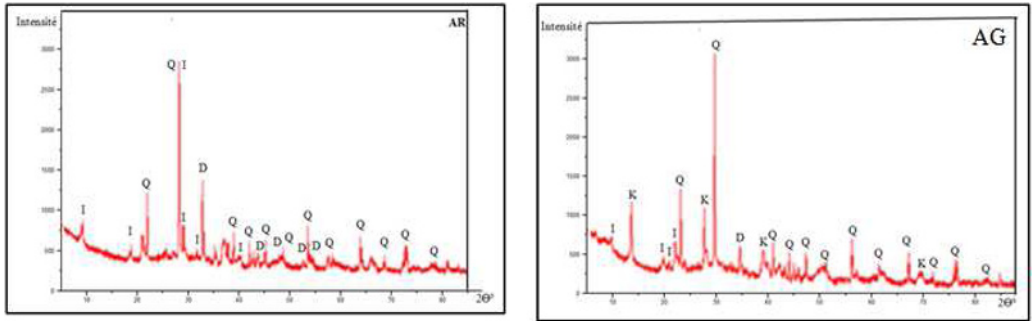


Fig. 1a. Spectres de diffraction DRX des nuances argileuses AR et AG
(Q : quartz, I : illite, D : dolomite, K : kaolinite)

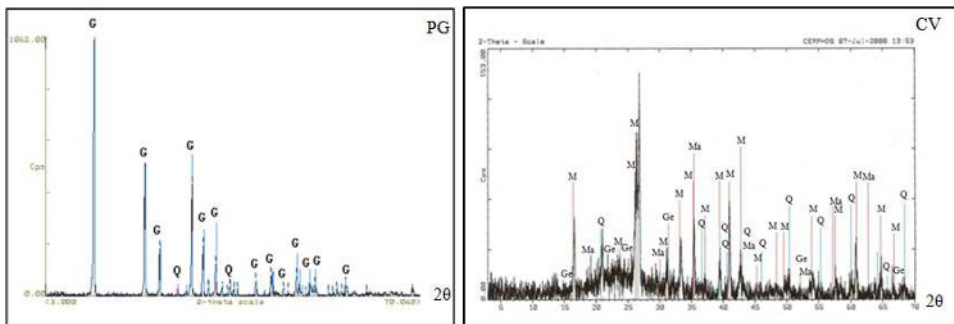


Fig. 1b. Spectres de diffraction DRX des déchets PG et CV
(G : Gypse, Q : Quartz, M : mullite, Ma : magnétite, Ge : géhlenite)

Ces analyses montrent que l'argile AR est essentiellement illitique alors que l'argile AG est kaolinito-illitique. Pour ces deux nuances on note la présence des raies caractéristiques de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et de quartz libre SiO_2 . Le Spectre de PG s'indexe parfaitement sur celui du gypse naturel et celui des cendres volantes CV présente essentiellement des raies caractéristiques de phases de cuisson (mullite et géhlenite) et de la magnétite avec un dôme entre 20 et 25° caractéristique de la présence de phase vitreuse [6].

2.4 Analyse thermogravimétrique

La figure 2 montre la courbe thermogravimétrique du mélange argileux B, sans présence de déchet. L'analyse a été réalisée sur une thermobalance de type Setaram. On note trois pertes de masse : la première perte avant 100°C due au départ de l'eau d'humidité (environ 1,5%). La deuxième perte (2,5%) située entre 400 et 600°C est attribuée à la déshydroxylation de la kaolinite. Au-delà de 600°C, on note une perte assez importante causée par la décarbonatation.

INVACO2

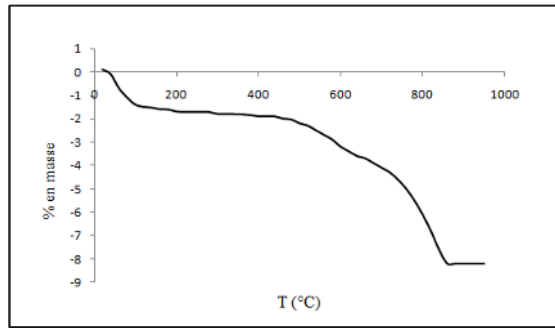


Fig. 2. Thermogramme du mélange argileux B

2.5 Analyse dilatométrique

Le comportement dilatométrique des mélanges B, BPG2 et BCV2 est représenté sur la figure 3. L'analyse a été réalisée sur un dilatomètre de type Setaram. On note la même allure quel que soit le mélange : une légère dilatation est notée avant 600°C due à la transformation allotropique quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β , le phénomène de retrait synonyme de frittage démarre vers 800°C et il est nettement ralenti aux alentours de 950°C. Ce ralentissement est attribué au départ gazeux dû à la décarbonatation. On remarque également qu'après un maintien de deux heures à 1100°C, l'amplitude R du retrait suit la séquence $R_{BCV2} > R_B > R_{BPG2}$. Ceci est dû à la différence de quantité de phase vitreuse, responsable de la densification, présente dans chaque mélange. La figure 4 représente les microfractographies des échantillons B (figure 4a) et BCV2 (figure 4b) cuits à 1100°C qui montre clairement la réduction de la porosité dans le matériau BCV2.

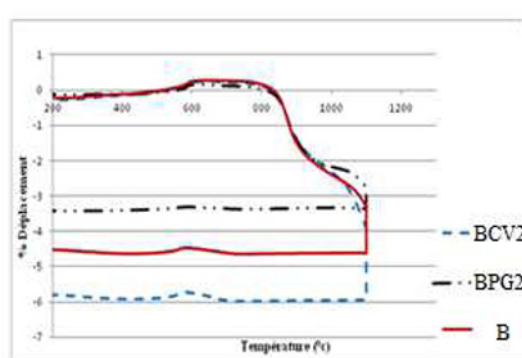


Fig.3. Courbes dilatométriques des mélanges préparés B, BV2 et BPG2

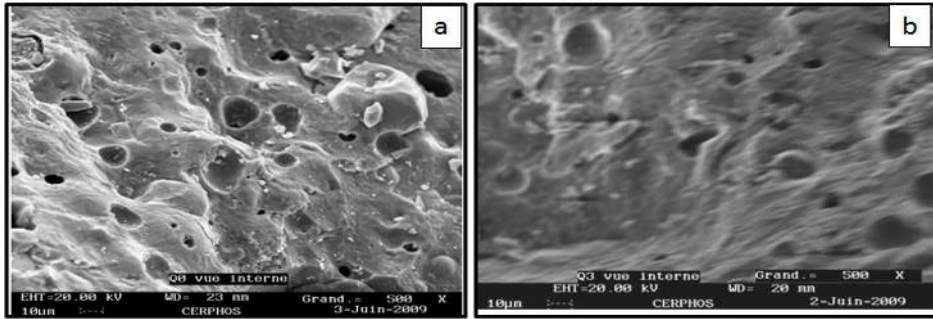


Fig. 4. Microfractographies des échantillons B (a) et BCV2 (b) cuits à 1100°C

3 Caractérisation des produits élaborés

3.1 Courbes de grésification

Les courbes de grésification ou l'évolution de l'absorption d'eau et celle du retrait en fonction de la température de cuisson, sont représentées sur les figures 5a et 5b respectivement. Ces évolutions montrent la différence de comportement selon la nature de l'additif :

- En l'absence d'additifs, l'absorption d'eau, synonyme de porosité ouverte, diminue légèrement dans le domaine de température étudié. Cette évolution est liée au phénomène de vitrification (frittage) qui s'accompagne d'un léger retrait.
- L'addition des cendres volantes amplifie nettement la diminution de l'absorption et l'augmentation du retrait à la présence d'une phase vitreuse plus abondante.
- L'addition de phosphogypse BPG2, inerte chimiquement dans le domaine de température exploré, a un effet totalement différent des deux cas précédents. On constate une faible augmentation du retrait et une absorption d'eau pratiquement constante en fonction de la température.

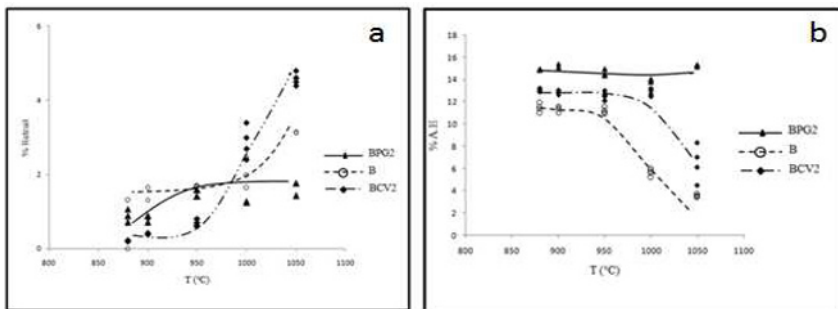


Fig.5. Courbes de grésification des mélanges B, BCV2 et BPG2
a-retrait, b- absorption d'eau

3.2 Comportement mécanique

Les variations de la contrainte à la compression en fonction de la température de cuisson sont présentées sur la figure 6. Les essais de compression ont été réalisés sur une machine universelle de type Instron, modèle 5566 équipée d'une cellule de 10 KN. On remarque que d'une manière générale les évolutions des contraintes à la compression présentent les mêmes allures : une diminution en cours de la décarbonatation, génératrice de défauts, suivie d'une augmentation quand le frittage

INVACO2

devient le mécanisme dominant. Contre toute attente, on constate que le matériau BPG se place favorablement par rapport aux deux autres. Ce comportement est vraisemblablement dû au dégagement gazeux, mieux canalisé et causant moins de défauts en présence des grains inertes de phosphogypse. En tout état de cause, quelque soit le matériau, les valeurs des contraintes sont nettement supérieures à 40 MPa, qui correspond à la limite minimale préconisée par la norme marocaine pour ce type de matériaux [7].

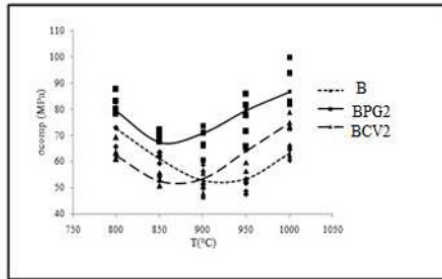


Fig.6. Variation de la contrainte à la compression en fonction de la température

3.3 Détermination de la radioactivité par spectroscopie gamma

La caractérisation de nos échantillons a été effectuée par une chaîne de spectrométrie gamma de marque Canberra équipée d'un détecteur en Germanium ultra pur (HPGe), d'une efficacité de 30%, avec une résolution comprise entre 1,9 keV et 1332 keV. La calibration de la chaîne a été effectuée à l'aide d'échantillons multiéléments certifiés par AMERSHAM. Cette méthode analytique nous a permis d'identifier les radioéléments présents dans nos échantillons et d'en déterminer les activités, exprimées en Bq/kg. La figure 7 montre la variation de l'activité du ^{226}Ra en fonction de la température de cuisson. L'activité du phosphogypse que nous avons utilisé est quant à elle de 690 Bq/kg.

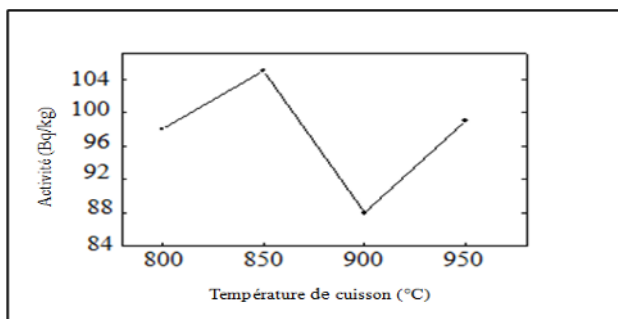


Fig.7. Activité du ^{226}Ra en fonction de la température de cuisson

Cette courbe nous apprend que l'activité de nos échantillons varie entre 97 et 103 Bq/kg en fonction de la température de cuisson en passant par un minimum de 88 Bq/kg. Ces valeurs sont comprises dans le domaine allant de 40 à 200 Bq/kg relatif aux briques de construction utilisées dans l'Union Européenne et observées par K. Kvoler [8] et en parfait accord avec le rapport de l'Union Européenne [9]. Nous constatons également que l'activité massique de nos matériaux s'inscrit dans le domaine allant de 20 à 110 Bq/kg observé par S.Righi et L. Bruzzi [10] pour des briques de construction utilisées en Italie.

Nous pouvons donc affirmer que l'incorporation du phosphogypse dans nos matériaux est parfaitement faisable et que les caractéristiques radiométriques de ces derniers sont en accord avec

les recommandations de l'Union Européenne [9] pour les matériaux de construction ainsi qu'avec celles des Nations Unies [11].

4 Conclusion et perspectives

L'étude que nous avons menée montre clairement qu'il est tout à fait possible d'intégrer certains sous produits minéraux industriels dans la composition de céramiques traditionnelles largement utilisées dans le domaine du bâtiment et produits à fort tonnage.

La présence de ces ajouts, en proportions appréciables, ne semble pas altérer les caractéristiques structurales et mécaniques du matériau de référence. L'étude préliminaire sur la détermination de la radioactivité de nos échantillons place favorablement nos produits vis-à-vis des normes en vigueur dans le domaine.

Ces résultats prometteurs nous incitent à poursuivre ce travail notamment en envisageant l'intégration de ces déchets à d'autres types de produits céramiques (carreaux, sanitaires, ...).

Références

1. Mongkhon Narmluk, Toyoharu Nawa, Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures, *Cement and Concrete Research*, Volume **41**, Issue 6, June (2011), Pages 579-589.
2. S. Koliass, V. Kasselouri-Rigopoulou, A. Karahalios, Stabilisation of clayey soils with high calcium fly ash and cement, *Cement and Concrete Composites*, Volume **27**, Issue 2, February (2005), Pages 301-313.
3. Prinya Chindaprasirt, Chai Jaturapitakkul, Theerawat Sinsiri, Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste, *Construction and Building Materials*, Volume **21**, Issue 7, July (2007), Pages 1534-1541.
4. İ Akin Altun, Yesim Sert, Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Volume **34**, Issue 4, April (2004), Pages 677-680.
5. M.A. Taher, Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume **52**, Issue 1, November (2007), Pages 28-38.
6. P. Adamiec, J.C. Benezet, A. Benhassaine, Relation entre une Cendre Volante et son CHARBON, *Poudres & Grains* **15** (3), 35-46 Octobre (2005).
7. Nome marocaine NM 10.6.700, Briques pleines ou perforées et blocs perforés en terre cuite à enduire -21p, (2000), Ministère de l'Industrie, du Commerce et de la Mise à niveau de l'Economie, Maroc.
8. Konstantin Kovler, Radiological constraints of using building materials and industrial by-products in construction, *Construction and Building Materials*, **23**, (2009), 246-253
9. RP-112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials. Luxembourg: European Commission; (1999).
10. Serena Righi, Luigi Bruzzi; *Journal of Environmental Radioactivity* **88** (2006) 158-170 [Natural radioactivity and radon exhalation in building materials used in Italian dwellings]
11. Report to the General Assembly of the United Nations, Annex B, United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), United Nations Sales Publication E.00.IX.3. United Nations (NY, USA); (2000).