

Addition of phosphogypsum to blended mortars based on fly ash and limestone filler

Ajout de phosphogypse à des mortiers à base de cendres volantes et filler calcaire

A. Raoui¹, A. Diouri¹, S. Kamali-Bernard² and M. Alami. Talbi¹

¹Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Faculté des Sciences, Université MohammedV-Agdal Rabat, Maroc

²Laboratoire du Génie Civil et Génie Mécanique, Institut National des sciences Appliquées de Rennes – 20 avenue Buttes de Coësmes code postal 35043 Rennes Cedex, France

Abstract. The objective of this paper is to study the possibility of valorization of phosphogypsum in building materials because his large availability as a by-product of the phosphate industry. We study the effect of adding phosphogypsum on a mixture of clinker, fly ash and limestone filler. The samples were prepared by adding 10% of phosphogypsum and 30% of fly ash to mixtures consisting of clinker and limestone filler. The mixtures are hydrated and characterized by X-ray diffraction and Infrared spectroscopy. Crystalline phases grow from the third day, and we note that the most common phases are: Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 calcite, ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ and gypsum $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ but their percentages vary depending on the mixtures. Measuring the setting time of mortars shows that the beginning and end of setting are usually delayed in proportion to the addition of fly ash and phosphogypsum. The microstructure of materials was also studied by measuring the apparent permeability; the results show that the addition of phosphogypsum has contributed to a decrease in the permeability of the samples against fly ash has the opposite effect. The compressive strength of mortars shows concordant results, the strengths increase with the decrease in permeability.

Résumé. L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de la valorisation du phosphogypse dans les matériaux de construction vue sa grande disponibilité comme sous-produit de l'industrie des phosphates. Nous étudions l'effet de l'ajout du phosphogypse sur un mélange de clinker, cendres volantes et filler calcaire. Les échantillons sont préparés par l'ajout de 10% de phosphogypse et de 30% de cendres volantes aux mélanges constitués du clinker et du filler calcaire. Les mélanges sont hydratés et caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. Des phases cristallines se développent dès le 3^{ème} jour, et on remarque que les phases les plus fréquentes sont : la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la Calcite CaCO_3 , l'ettringite

$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ et le gypse $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mais leur pourcentages varient selon les mélanges. La mesure de la durée de prise des mortiers montre que le début et la fin de la prise sont généralement retardés proportionnellement à l'ajout des cendres volantes et du phosphogypse. La microstructure des matériaux a également été étudiée par la mesure de la perméabilité apparente, les résultats montrent que l'ajout du phosphogypse a contribué à une diminution de la perméabilité des échantillons par contre les cendres volantes ont un effet contraire. La résistance à la compression des mortiers montre des résultats concordants, les résistances augmentent avec la diminution de la perméabilité.

1 Introduction

Au cours des dernières années et dans le cadre de développement durable et spécialement du respect de l'environnement, les producteurs de ciment se sont intéressés à l'incorporation dans le ciment de certains sous produits industriels, susceptibles de développer des propriétés hydrauliques et également résoudre quelques problèmes écologiques liés au stockage sous forme de terrils ou de déversement en mer des sous produits industriels tels que le phosphogypse, les cendres volantes, les laitiers....[1].

Le phosphogypse et les cendres volantes sont des sous produits industriels dérivés de la fabrication de l'acide phosphorique par voie humide et du charbon des centrales électriques respectivement [2].

La valorisation du phosphogypse, principal déchet de l'industrie phosphatière, dans les matériaux de construction a été étudiée par plusieurs chercheurs. Singh et Garg [3], ont montré que le liant de ciment à base de phosphogypse et de cendres volantes, sont particulièrement bien adaptés pour une utilisation dans les mortiers de maçonnerie et pour la fabrication du béton. Yang Min, Qian Jueshi et Pang Ying [4] ont fait une étude sur l'activation du système chaux-cendres volantes en utilisant le phosphogypse calciné, ils ont conclu que l'ajout de phosphogypse calciné pour les systèmes de cendres volantes et de chaux accélère la réaction pouzzolanique des cendres volantes et améliore la résistance initiale du liant. L'idée d'utiliser le phosphogypse comme un retardateur de prise pour le ciment Portland a été étudiée par plusieurs chercheurs, surtout au Japon où les grandes sources de gypse pur n'existent pas. Murakami [5] a trouvé que lorsque le phosphogypse est utilisé comme un régulateur à la compression pour les durées supérieures à 3 jours. Cette action retardatrice est due à l'existence des impuretés dans le phosphogypse. Murakami [5] a rapporté cet effet à la précipitation des composés phosphoriques au voisinage des particules du ciment, en formant un obstacle devant la progression de l'hydratation.

L'objet de ce travail est d'étudier les propriétés d'hydratation, de perméabilité et de résistances mécaniques de mélanges combinés de phosphogypse, cendres volantes et filler calcaire dans des mortiers de compositions variables.

2 Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Dans ce travail nous avons utilisé le clinker, le phosphogypse, les cendres volantes et les fillers calcaires. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces matériaux sont déterminées à l'aide de la fluorescence X et diffraction X, respectivement. L'analyse des différents éléments chimique a été examinée à l'aide d'un spectromètre Philips PW16660, La composition chimique des matières premières est donnée dans le tableau 1.

L'étude minéralogique est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant la radiation $\lambda\alpha_{Cu} = 1.5406$. La quantification des phases cristallographiques a été effectuée par un logiciel X-POWDER, les résultats de l'analyse de ce logiciel sont donnés comme la somme des phases présentes normalisés à 100% de la fraction cristalline. Le tableau 2 donne l'analyse semi-quantitative à partir des spectres obtenus.

Tableau 1. Ccomposition chimique des matières premières par fluorescence X

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Clinker	21.14	4.98	64.52	3.67	1.22	1.86	0.53	0.47	0.09	0.01	0.6
Cendres volantes	47.26	27.63	8.11	4.35	2.19	-	0.83	1.45	0.14	0.01	0.6
Fillers calcaire	19.96	1.97	39.37	3.64	0.61	0.31	0.34	1.02	0.04	0.02	0.72
Phosphogypse	9.50	2.80	-	0.90	0.30	42.90	-	-	-	-	0.50

Tableau 2 : Analyse semi-quantitative des matières premières par diffraction RX

	Clinker	Cendres volantes	Filler calcaire	Phosphogypse
SiO ₂		+++	++	++
CaCO ₃	-		+++	
C ₃ S	+++			
C ₂ S	+++	++		
C ₃ A	++			
C ₄ AF	+			
CS		++		
CaSO ₄ .0.5H ₂ O				+++
Al ₂ SiO ₅		+++		
Al ₂ SiO ₃		++		
Phase amorphe	-	-	-	+

+++ : Grande quantité, ++ : moyenne quantité, + : faible quantité, - : traces

2.2 Hydratation des mélanges

Les mélanges de départ sont préparés selon les proportions suivantes :

- Le mélange : 70% du clinker + 30% du filler calcaire, est nommé (KFC).
- Le mélange : 90% de mélange de [70% du clinker + 30% des fillers calcaire] + 10% du phosphogypse , est nommé (KFPCPG).
- Le mélange : 70 % de mélange de [70% du clinker + 30% des fillers calcaires] + 30% des cendres volantes, est nommé (KFCCV)
- Le mélange : 60% de mélange de [70 % du clinker + 30 % des fillers calcaires] + 30 % des cendres volantes + 10% du phosphogypse, est nommé (KFPCPGCV)

Ces mélanges sont hydratés suivant le rapport eau/ciment = 0,5, avec arrêt d'hydratation en utilisant l'éthanol après 1 jour et 7 jours.

2.3 Perméabilité et résistance à la compression

La perméabilité au gaz a été mesurée à l'aide d'un perméabilimètre à charge constante. L'essai de compression est effectué par une machine INSTRON model 4500, avec acquisition sur ordinateur de commande, le logiciel est : INSTRON séries IX.

Les éprouvettes préparées pour les essais de perméabilité et de résistance à la compression sont de dimensions 11 x 22 cm³, le mortier préparé se compose en masse d'une partie du clinker avec les ajouts de trois partie de sable normale et d'une demi-partie d'eau (eau/liant = 0.5). Ces éprouvettes

sont conservées dans une chambre humide pendant 24h, démoulées et conservées dans l'eau durant 2 semaines puis séchées à 105°C pendant 48h, les compositions en pourcentages des éprouvettes préparées sont :

K : 100% clinker,

KPG1: 90% clinker + 10% du phosphogypse,

KPG2: 80% clinker + 20% du phosphogypse,

KCV: 70% clinker + 30% des cendres volantes,

KPG1CV: clinker 60% + 10% du phosphogypse + 30% des cendres volantes,

KPG2CV: 50% clinker + 20% du phosphogypse + 30% des cendres volantes,

KFCPGCV: 45% clinker + 15% fillers calcaires+ 10 % phosphogypse + 30% cendres volantes.

3 Résultats et discussion

3.1 Diffraction des rayons X

Les résultats obtenus par l'analyse semi-quantitative des échantillons hydratés sont présentés dans le tableau.3.

Tableau 3. Analyse semi-quantitative des spectres des échantillons hydratés

Echantillon Phase	KFC		KFCPG		KFCCV		KFCPGCV	
	1jour	7jours	1jour	7jours	1jour	7jours	1jour	7jours
Ca(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
CaCO ₃	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++
C ₃ S	++	++	++	++	++	++	++	++
C ₂ S	++	++	+++	++	+++	+++	++	++
C ₄ AF	-	-	-	-	-	-	-	+
C ₃ A	-	+	+	+	+	+	+	+
SiO ₂	+	+	+	+	++	+	+	+
C-S-H	-	-			+	+	+	+
gypse			-				-	-
C ₆ AS ₃ H ₃₂			-	-			-	-
Phase amorphe	-	-	-	-	-	-	-	-

+++ : Grande quantité, ++ : moyenne quantité, + : faible quantité, - : traces

Les observations et interprétations pour les différents échantillons sont résumées comme il suit :

KFC : après 1 et 7 jours, nous observons que les produits d'hydratation formés sont la Portlandite Ca(OH)₂ et le Reinhardbrausite Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂. D'après la littérature, la Portlandite est formée selon la réaction suivante, soit à partir de 2CaOSiO₂ (C₂S) ou 3CaOSiO₂ (C₃S) [6] :

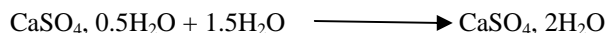


KFCCV : en présence de cendres volantes sans phosphogypse, il y a :

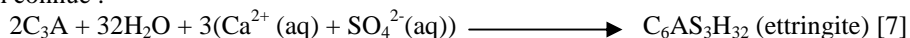
- Une prédominance de la calcite, une diminution de la quantité du Ca₅(SiO₄)₂(OH)₂ dans l'échantillon hydraté après 7 jours,
- Une présence d'une faible quantité de la Portlandite due à la consommation d'une partie de cette dernière au cours des réactions d'hydratation.

KFCPG : en présence de phosphogypse, sans cendres volantes il y a :

- Formation de la Portlandite, du gypse et de l'ettringite,
- Prédominance de la calcite,
- La formation du gypse à partir de l'ajout du phosphogypse dans le premier jour de l'hydratation est interprétée par la réaction suivante :



La réactivité de l'aluminat tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) en présence de l'eau. Le C_3A est responsable du phénomène de fausse prise qui conduit à la formation d'aluminates hydratés. Cette phase va réagir avec le gypse formé en donnant le trisulfoaluminate de calcium (TSA) ou l'ettringite selon la réaction connue :



CFCPGCV: en présence de phosphogypse et de cendres volantes, il y a :

- Formation de la Portlandite, du gypse et de l'ettringite,
- Prédominance de la calcite et diminution de la quantité de la Portlandite dans l'échantillon hydraté après 7 jours due à la consommation d'une partie de cette dernière par l'intermédiaire des réactions chimiques pouzzolaniques des cendres volantes [8].

Les phases normalement formées, lors de l'hydratation des mortiers normaux (sans ajouts), sont également observées et identifiées avec des proportions presque identiques.

3.2 Spectroscopie Infrarouge :

Les spectres infrarouges des échantillons hydratés (KFC, KFCCV, KFPCG) pendant 7 jours sont présentés sur la figure.1

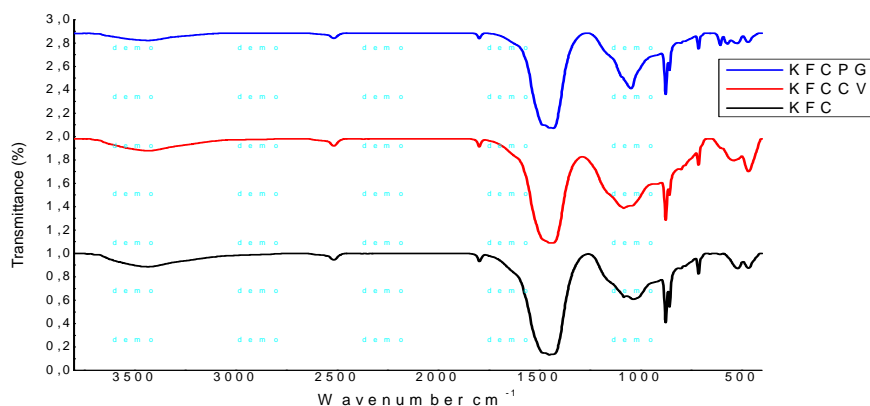


Figure 1. Spectres infrarouges des échantillons hydratés KFC, KFCCV et KFPCG pendant 7 jours

Nous observons que les spectres infrarouges des échantillons hydratés présentent des bandes qui apparaissent à 469.3, 605.5 569.3, 1034.7 et 1083.2 cm^{-1} et qui sont attribuées à la présence du groupement SO_4^{2-} [9] cette liaison apparaît également dans la bande 1046.5 pour l'échantillon KFPCG due à la présence du phosphogypse dans cet échantillon. Des bandes caractéristiques plus larges à 1448.3, 1450.3 et 1431.7 cm^{-1} indiquent le groupement CO_3^{2-} dans CaCO_3 [10]. La bande observée à 713.3 caractérise la liaison C-S, présente dans les CSH ou les silicates non hydratés et les

bandes à 3433.2 et 3434.4 cm^{-1} sont attribuées à la liaison O-H [11], les bandes à 522.6, 469.3, 540.4, 875.1, 856.8 et 466.1 sont dues au mode de vibration du groupement (SiO_4) [9].

3.3 Mesure du temps de prise

Cette mesure s'effectue à l'aide de l'appareil de Vicat Controlab-Perrier L0722 qui permet de réaliser les essais automatiquement. Le tableau .4 représente les valeurs du début et de la fin de prise des mélanges du clinker avec ajout du phosphogypse et des cendres volantes :

Tableau 4. Temps de prise avec ajout de phosphogypse et cendres volantes

	K (clinker)	KFCPG	KFCCV	KFCPGCV
Début de prise (h : min)	6 : 06	6 : 17	6 : 03	8 : 24
Fin de prise (h : min)	9 : 23	10 : 18	8 : 47	12 : 24

Nous observons un retard de prise lors de l'ajout de 10% du phosphogypse. Ce retard peut être expliqué par l'existence des impuretés dans le phosphogypse qui diminue la vitesse d'hydratation de l'alite (C_3S) et forme un obstacle devant la progression de l'hydratation [5]. La présence du fluorure et d'autres impuretés en grande quantité affecte d'une façon défavorable l'hydratation du ciment Portland [12].

Un accroissement de la durée de prise est relevé avec l'ajout de 30% des cendres volantes et 10% du phosphogypse par rapport au clinker témoin. La prise est retardée de 2h 18 min pour le début de prise et de 3h pour la fin de prise. Ces résultats sont probablement dus à la diminution de la quantité du clinker dans le mélange.

3.4 Mesure de la perméabilité

La figure.2 représente les résultats obtenus pour la mesure de la perméabilité apparente des éprouvettes préparées.

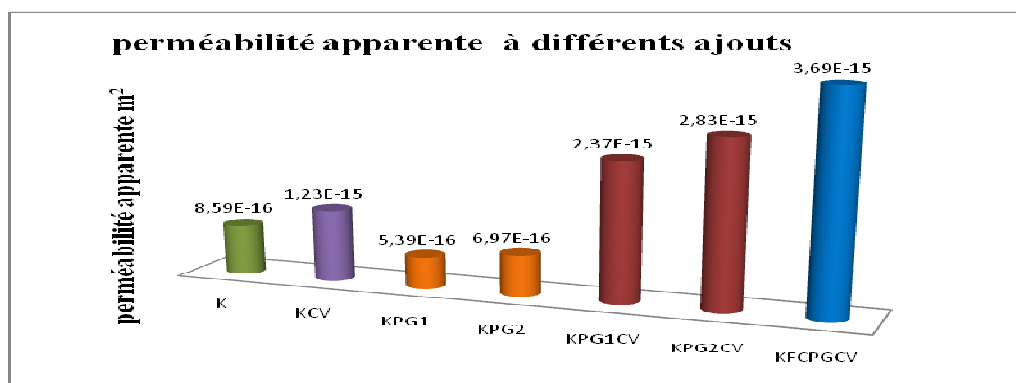


Figure 2. Perméabilité apparente des mortiers à différents ajouts

L'ajout du phosphogypse seul, contribue à la diminution de la perméabilité du mortier, ceci peut être expliqué par la solubilité élevée du phosphogypse, et sa contribution à la formation de sulfoaluminates au détriment des colles C-S-H effectivement non observés par DRX, pour ces échantillons. L'ajout du 30% des cendres volantes seules contribue à l'augmentation de la perméabilité par rapport à celle du clinker du fait du caractère morphologique des formes sphériques des cendres et leur capacité élevée à l'écoulement à travers les mortiers. Un effet favorable à la

formation des C-S-H est aussi observé, pour ces échantillons et peut être dû aux réactions pouzzolaniques. Lors de l'ajout simultané du phosphogypse et des cendres volantes, la perméabilité augmente considérablement, ce fait est également attribué à la formation phases trisulfoaluminates qui ont des formes en aiguilles et par conséquent plus perméables aux écoulements fluides.

3.5 Mesure de la résistance à la compression

La figure.3 représente les résultats obtenus de la mesure de la résistance à la compression de nos éprouvettes préparées.

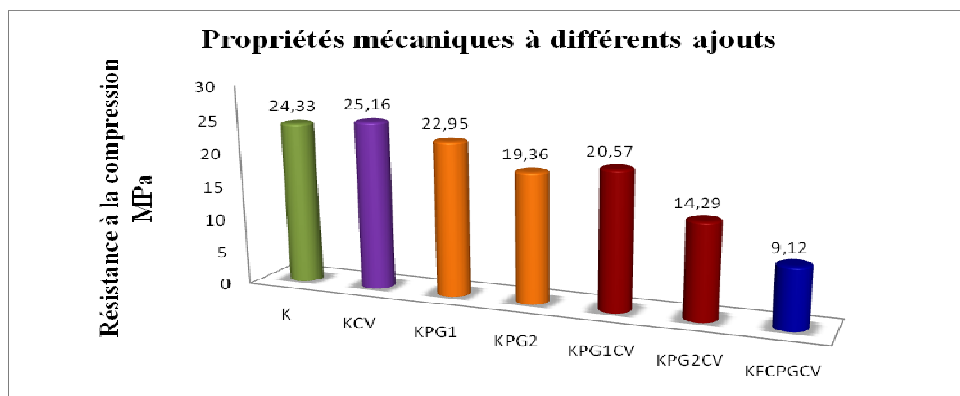


Figure 3. Résistance à la compression des mortiers à différents ajouts

Le mortier préparé par l'ajout de 30% de cendres volantes indique une augmentation modérée de la résistance à la compression, ce gain de résistance durant les deux premières semaines peut être attribué à l'accélération de l'activité pouzzolanique entre les cendres volantes et l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libéré par l'hydratation de la phase C_3S et C_2S . L'ajout de 10% du phosphogypse n'a pas d'effet considérable sur les propriétés mécaniques mais avec un pourcentage qui dépasse cette valeur, la résistance à la compression diminue. L'ajout du phosphogypse au mortiers à cendres volantes fait diminuer la résistance à la compression au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage du phosphogypse. Nous attribuons cette diminution à l'augmentation de la porosité dans les mortiers, effet observé par l'augmentation de la perméabilité. L'ajout du 15% du filler calcaire au mortier à cendres volantes et phosphogypse a contribué à la diminution de la résistance à la compression de 15.21 MPa, en concordance avec les valeurs élevées de la perméabilité. Il s'avère clairement que l'augmentation de la perméabilité s'accompagne d'une diminution des résistances mécaniques en fonction des ajouts effectués.

4 Conclusions

Dans ce travail nous avons étudié la valorisation des sous produits industriels; le phosphogypse et les cendres volantes, dans la production des ciments. L'étude concerne l'influence sur le comportement chimique, physique et mécanique. L'étude de l'hydratation des mélanges préparés par ajout des cendres volantes, du phosphogypse et du filler calcaire a montré que les principaux produits d'hydratation dans le cas de l'ajout des sous produits industriels sont : La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui représente la réserve de basicité des matériaux cimentaires et permet, en maintenant un pH élevé ($\geq 12,4$), de protéger par passivation les aciers de la corrosion. L'ettringite et la Reinhardbrausite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ jouent un rôle important dans l'établissement des résistances mécaniques. Les silicates de calcium sont responsables des principales propriétés de cohésion et de

durabilité. En présence de phosphogypse des phases sulfoaluminates sont observés au détriment de quantités moindres de C-S-H.

L'étude des propriétés physiques des mortiers étudiés montre que le début et la fin de prise sont généralement retardés proportionnellement à l'ajout des cendres volantes et du phosphogypse. La microstructure des matériaux à différents ajouts a été étudiée par la mesure de la perméabilité apparente, les résultats obtenus ont montré que l'ajout du phosphogypse améliore la perméabilité du clinker par contre les cendres volantes ont contribué à une augmentation de la perméabilité du clinker.

Les mortiers préparés par l'ajout du phosphogypse montrent une diminution de la résistance à la compression pour un pourcentage qui dépasse 10%. Dans le cas du remplacement du clinker par les cendres volantes, nous remarquons une très faible augmentation de la résistance à la compression. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la perméabilité, lorsque la perméabilité augmente, la résistance à la compression diminue et vice versa. L'utilisation de ces sous produits industriels dans l'industrie de la construction, pour des applications spécifiques, pourrait non seulement fournir des matériaux à faible coût, mais aussi contribuer à réduire les risques de leur rejet pour l'environnement.

Remerciements :

Les auteurs remercient EGIDE pour le soutien financier par le programme N° MA/10/236 Huber Curien des actions Intégrées de la coopération Franco-Marocaine

Références

1. K. Nabih, Thèse d'Etat, "caractérisation et traitements thermiques des schistes bitumeux des sous couches R de Tarfaya sous différentes atmosphères (N₂, He, air vapeur d'eau), faculté des sciences, Université MohammedV-Agdal, Rabat, (1992).
2. F.P. Glasser, "structure and performance of cement", Ed. Barnes, Applied Science Publisher, London et New York, p. 69, (1983).
3. Weiguo Shen, Mingkai Zhou, Wei Ma, Jinqiang Hu and Zhi Cai "Investigation on the application of steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material", Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 99-104
4. Yang Min. Qian Jueshi. Pang Ying "Activation of fly ash-lime systems using calcined phosphogypsum", Construction and Building Materials 22 (2008) 1004-1008
5. K. Murakami, "Utilization of chemical gypsum for Portland cement", 5th ICCS, Tokyo, Japan, Vol. 4, p. 459, (1969).
6. I. Jawad, J. Skalini and J. F. Young, "Hydration of Portland cement", Edition P. Barnes, Structure and Performance Cement, Applied Science Publishers, London et New York, p. 237-317, (1984).
7. H.F.M. Tylor, "The chemistry of cement", Academic Press, New York, (1997).
8. K. Takemoto et H. Uchikawa, "hydration of pozzolanic cement", 7th ICCS, Paris, France, Vol. IV, p. 1-28, (1980).
9. I.Elkhadiri thèse d'état "Contribution à l'étude de l'ajout des cendres volantes et du phosphogypse dans les ciments sulfoalumineux" (2003).
10. R.F. Feldman, V.S. Ramachandran, P.J. Sereda, Influence of CaCO₃ on hydration of 3CaO·Al₂O₃, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1) (1965) 25- 30.
11. J. Bensted, S.P. Varma, Some application of infrared and roman spectroscopy in cement chemistry: Part 2, Cem. Technol. 5 (4) (1974) 378- 382.
12. A. A . Tabikh et F. M. Miller, "The nature of phosphogypsum impurities and their influence on cement hydration", Cement and Concrete Research, Vol. 1, p. 663, (1971).