

## Etude de la réactivité hydraulique d'un ciment bélitique synthétisé à basse température par la méthode sèche en utilisant un minéralisateur

MAZOUZI Wafaa <sup>1</sup>, KACIMI Larbi <sup>1</sup>, CYR Martin <sup>2</sup> et CLASTRES Pierre <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université USTO, Laboratoire des Eco-matériaux Fonctionnels et nanostructurés, Oran, Algérie

<sup>2</sup> Université INSA-UPS, Laboratoire LMDC, Toulouse, France

**Abstract.** Pour des raisons écologiques (réduction des émissions de CO<sub>2</sub>), les ciments bélitiques à faible teneur en alite ont fait l'objet de beaucoup de recherches ces dernières années afin de substituer le clinker Portland ordinaire. Ces recherches ont concernées la production du ciment bélitique à basse température et l'amélioration de son activité hydraulique, ainsi que l'étude de la durabilité des matériaux à base de ce ciment. Dans ce travail, le mélange cru des matières premières (calcaire et argile) du ciment bélitique a été substitué par un autre mélange composé de poussière de chaux hydraulique des ateliers d'ensilage et de boue de forage des puits de pétrole en Algérie. Le procédé de cuisson par voie sèche en utilisant 2% de sulfate de zinc (ZnSO<sub>4</sub>) comme minéralisateur a été adopté pour la fabrication de ce ciment bélitique (éco-ciment) à basse température (1100°C). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré que la phase fortement réactive de la bélite ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>S) a été stabilisée, ce qui montre la forte réactivité hydraulique de ce ciment bélitique. Les analyses par DRX, effectuées sur des pâtes du ciment bélitique synthétisé, et les essais physiques (temps de prise) et mécaniques sur des pâtes et mortiers, ont confirmé la réactivité hydraulique de ce ciment qui demeure similaire à celle du ciment de type CEM I 42,5.

### 1 Introduction

L'utilisation d'importantes quantités de combustibles et de carbonates dans la production du ciment est une des grandes préoccupations environnementales des chercheurs actuellement. L'industrie cimentière consomme de grandes quantités de chaleur (3100–3600 kJ/kg clinker) et produit des quantités énormes d'anhydride carbonique, qui contribuent au chauffage global de l'atmosphère par l'augmentation de l'effet de serre. L'industrie du ciment est considérée actuellement parmi les industries les plus polluantes, dont les émissions de CO<sub>2</sub> représentent environ 8% de la quantité globale émise à l'atmosphère [1-6].

Une approche pour la réduction de la consommation d'énergie dans la production des ciments est de réduire le facteur de saturation en chaux (FSC) dans le mélange cru. La substitution d'un ciment à fort dosage en chaux par un autre à bas dosage permet de minimiser les dépenses énergétiques et de réduire l'émission de CO<sub>2</sub> résultant de la décarbonatation du CaCO<sub>3</sub>. La réduction du facteur de saturation en chaux conduit à l'augmentation du taux de bélite et à la réduction du taux d'alite dans le clinker [7-9].

La production d'un ciment bélitique, dont l'alite (C<sub>3</sub>S) est remplacé partiellement par la bélite ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S), est une

façon d'économiser l'énergie thermique et de réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, car la formation de C<sub>2</sub>S s'achève à des températures de cuisson plus basses comparativement à C<sub>3</sub>S à partir d'un mélange de faible teneur en CaCO<sub>3</sub> [10-12]. La réduction du pourcentage de CaCO<sub>3</sub> dans le mélange cru diminue la demande énergétique de 15 à 20%, pour un FSC de 80 à 85%, et réduit la consommation du combustible d'environ 15% par rapport au ciment ordinaire [13].

Pour produire un ciment bélitique avec des propriétés mécaniques adéquates, la bélite doit présenter une réactivité améliorée [8,9]. La bélite (C<sub>2</sub>S) existe sous différentes formes polymorphiques, qui sont stables dans des domaines de température différents. La stabilisation des formes réactives du silicate bicalcique ( $\alpha'$  et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S) dans le clinker bélitique peut être réalisée par un refroidissement très rapide, au moins 500 °C/min dans le domaine de température 1300-700°C, ou par l'inclusion d'un minéralisateur approprié [7].

La synthèse d'un clinker bélitique à grande réactivité chimique constitue le but de cette étude qui conduirait à la réalisation d'important gain énergétique avec une forte réduction du pourcentage de CaCO<sub>3</sub> utilisé dans le mélange de départ. Le clinker bélitique, renfermant un taux élevé en C<sub>2</sub>S, peut être obtenu à 1200°C mais avec une faible réactivité hydraulique, ce qui limite son

emploi. Ce clinker, si les conditions de son obtention sont favorables, peut présenter des propriétés identiques à celui du clinker Portland ordinaire.

Pour réaliser ces objectifs, le procédé de cuisson par voie sèche en utilisant 2% de sulfate de zinc ( $ZnSO_4$ ) comme minéralisateur a été adopté pour la fabrication d'un ciment bélitique fortement réactif à basse température (1100°C). Le mélange cru préparé est composé de deux déchets industriels : la boue de forage des puits pétroliers Algériens comme source de silice et la poussière de la chaux éteinte récupérées des ateliers d'ensachage comme source de chaux. L'utilisation de ces deux déchets dans la production de ce ciment bélitique constitue une autre contribution à la protection de l'environnement.

Il est à signaler que cette étude fait partie de l'accord programme Tassili N° 09 MDU 773, entre le Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN)- USTO, Algérie et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), INSA- Toulouse, France.

## 2 Expérimentation

### 2.1 Matériaux utilisés

Les matières premières utilisées pour préparer le mélange cru sont la boue de forage pétrolier de Hassi Messaoud (B.F.) et la poussière de chaux éteinte (C.E.) récupérée des ateliers d'ensachage à l'unité de Fleuris- Oran, Algérie. Les compositions chimiques de ces matériaux, déterminées par fluorescence X au Laboratoire de la cimenterie CiBA de la compagnie Lafarge, sont données dans le Tableau 1. Leur composition minéralogique, déterminée par DRX, est donnée dans la figure 1. La boue de forage est composée principalement de silice, gypse, calcite et micas. La poussière de la chaux éteinte est composée de portlandite et de calcite résultante de la carbonatation de la chaux au cours du stockage.

**Tableau 1.** Composition chimique de la boue de forage et de la chaux éteintes utilisées

Mat.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PF
B.F.	63,5	12,98	4,71	5,75	2,78	0,2	1,57	1,38	6,40
C.E.	0,7	0,29	0,14	74,4	0,36	0,04	0,03	0,01	23,3

### 2.2 Procédure de synthèse

Cette méthode est très connue dans la synthèse des oxydes et matériaux céramiques. C'est la méthode qui est utilisée actuellement à l'échelle industrielle pour la fabrication du clinker. Elle consiste à préparer un mélange sec de matières premières, selon le calcul de cru, et effectuer un malaxage de la poudre sèche. Un minéralisateur stabilisateur de la structure de la bélite réactive est additionné au mélange avec un pourcentage de 2%. Le minéralisateur utilisé est le sulfate de Zinc ( $ZnSO_4$ ).

Le mélange cru, préparé par la méthode sèche, subit une opération de cuisson. Chaque mélange cru (6 g) est

mis dans un creuset en alumine, puis introduit dans un four à moufle pour cuisson avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. L'échantillon est maintenu à la température de cuisson (1100°C) pendant 30 minutes, puis refroidi rapidement par trempe à l'air avant d'être broyé à 80 microns et analysé.

### 2.3 Techniques d'analyse

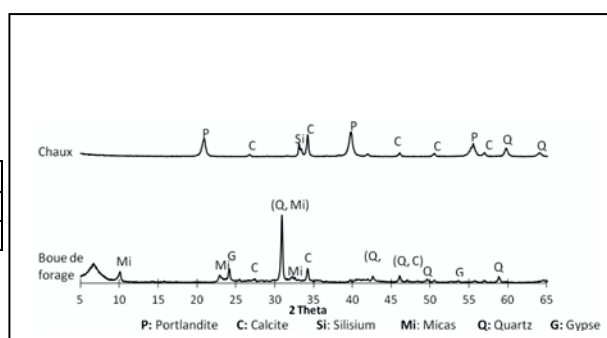
Plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation ont été utilisées dans ce travail. La formation des phases pendant les différentes étapes de synthèse a été étudiée par la diffraction des rayons X (DRX), d'autres techniques ont été utilisées pour caractériser les minéraux du ciment bélitique obtenu, en l'occurrence la microscopie électronique à balayage (MEB). La fluorescence X et l'analyse chimique classique ont été utilisées pour déterminer les compositions minéralogiques des matériaux utilisés et des clinkers synthétisés. Des essais physiques et mécaniques ont été effectués pour évaluer la réactivité hydrauliques et les performances mécaniques de ce ciment.

## 3 Résultats et discussions

Les résultats de DRX des matériaux utilisés, du ciment bélitique synthétisé à 1100°C et de sa pâte sont présentés dans les figures 1, 2 et 3.

### 3.1 DRX des matériaux bruts

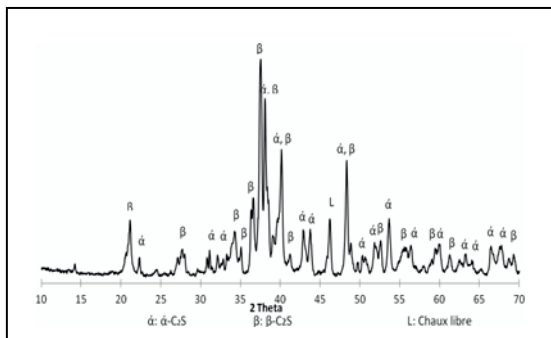
La boue de forage est principalement composée de quartz, calcite, micas et gypse, par contre la poussière de chaux éteinte ne renferme que de la portlandite avec peu de calcite provenant de la carbonatation de la chaux pendant le stockage (Figure 1).



**Fig. 1.** Diffractogrammes RX des matériaux utilisés

### 3.2 Cuisson des mélanges crus

La cuisson des mélanges crus a été réalisée dans un four à moufle au laboratoire LMDC, INSA-Toulouse, France. La figure 2 présente les principales phases du ciment bélitique obtenu dans cette étude.



**Fig. 2.** Diffractogrammes RX du ciment bélitique synthétisé à 1100°C

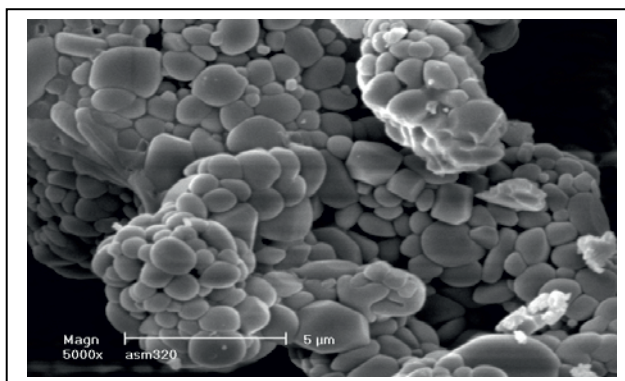
Il est constaté la présence d'un mélange de deux phases de silicates bicalciques ( $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>2</sub>S) qui sont connus par leurs fortes réactivités hydrauliques. La présence de ces phases dans le clinker obtenu à 1100°C conduit à l'amélioration de ses propriétés hydrauliques.

L'analyse chimique par la méthode de « Ethylène glycol » a montré que le taux de chaux libre est faible dans ce clinker bélitique (1,4%), ce qui explique la bonne combinaison entre CaO et les autres constituants du mélange (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...). La combinaison rapide des oxydes à cette basse température est due à l'addition du minéralisateur (ZnSO<sub>4</sub>).

### 3.3 Microphotographie du ciment bélitique sous MEB

La morphologie, la texture et la taille des cristaux de la bélite ont été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les résultats sont présentés par la microphotographie de la figure 3.

Les cristaux sont de forme arrondie, de taille réduite et surface non striée. Ce sont les caractéristiques du ciment bélitique à  $\alpha_L$ -C<sub>2</sub>S.

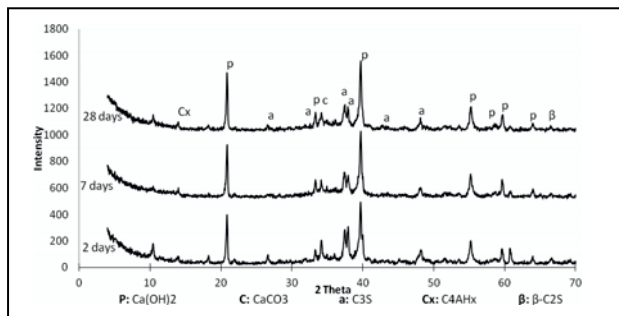


**Fig. 3.** Morphologie des cristaux de bélite dans le ciment bélitique synthétisé, observée sous MEB (agrandissement 5000 fois)

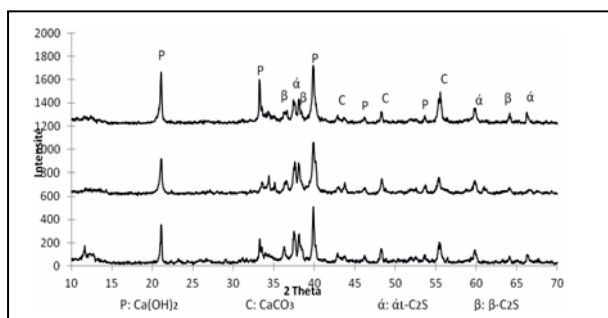
### 3.4 Etude de l'évolution du durcissement des pâtes du ciment bélitique obtenu par DRX

La diffraction des rayons X a été utilisée pour suivre l'évolution du durcissement du ciment bélitique synthétisé. Des pâtes du ciment bélitique et le ciment ordinaire (CEM I 52,5N) ont été préparées avec un

rapport Eau/Ciment de 0,5. L'analyse a été faite après trois échéances 2, 7 et 28 jours de durcissement. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures 4 et 5.



**Fig.4.** DRX de la pâte du ciment ordinaire (P-CEM I 42,5N) après 2, 7 et 28 jours de durcissement.

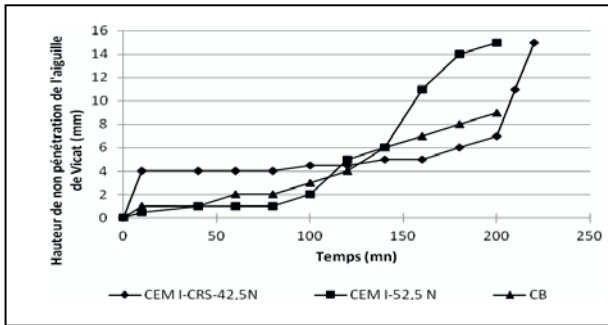


**Fig. 5.** DRX de la pâte du ciment bélitique de boue de forage cuit à 1100°C, après 2, 7 et 28 jours de durcissement

Par comparaison au ciment ordinaire CEM I-52,5N, l'analyse de la pâte du ciment bélitique montre qu'il a fortement commencé son hydratation dont le durcissement se déroule normalement dans le temps. Ceci est montré par la diminution des intensités des pics caractéristiques de la bélite avec l'âge de durcissement, et l'augmentation de celles de la portlandite, accompagnée par une formation de C-S-H figurant sous forme d'une bosse dans l'intervalle 20/30-50°. Ces résultats témoignent la grande réactivité hydraulique de ce ciment bélitique.

### 3.5 Essai de réactivité hydraulique des clinkers synthétisés

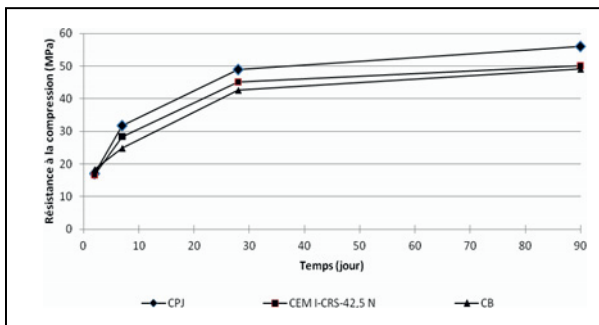
Afin de connaître la réactivité de ce produit synthétisé, des tests physiques ont été effectués sur le ciment bélitique obtenu et les deux ciments témoins CEM I-52,5N de l'usine de Martres de la compagnie de ciment LAFARGE-France et 42,5N de la compagnie LAFARGE-Algérie qui ont été pris comme témoins dans cette étude. L'essai de prise a été réalisé en utilisant des moules tronconiques avec des quantités de 20g de ciment dans les conditions normatives. Les résultats de ces essais (figure. 6) montrent que la réactivité de ce ciment synthétisé est plus importante que celle des ciments témoins. Ce ciment donc a une prise rapide, qui est expliquée par la présence de la bélite réactive ( $\alpha_L$ ,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S). La taille réduite des phases de la bélite est une autre cause de cette forte réactivité hydraulique.



**Fig. 6.** Essais de réactivités effectués sur le clinker synthétisé (CB) et deux ciments témoins (CEM I 52,5N et CEM I 52,5N)

### 3.6 Performances mécaniques des ciments bélitiques synthétisés

Pour contrôler le développement du comportement mécanique du ciment bélitique synthétisé et confirmer les résultats des caractérisations déjà effectuées, des essais de résistance à la compression sur mortiers ( $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ ) de ce ciment avec deux ordinaires (CEM I 52,5N et CEM I 42,5 N) ont été préparés conformément à la norme EN-196-1, avec des rapports Eau/Ciment de 0,5 et Sable/Ciment de 3. Les résistances à la compression ont été déterminées à plusieurs échéances de durcissement : 2, 7, 28 et 90 jours. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 7.



**Fig. 7.** Evolution de la résistance à la compression des ciments bélitique et ordinaire avec l'âge de durcissement

Il est constaté que le ciment bélitique, à base de boue de forage pétrolier, a une résistance à la compression à 7 et 28 jours proches de celle du ciment CEM I 42,5-CRS, dont la résistance à la compression a augmenté rapidement dans les premiers 7 jours de durcissement. A long terme leurs résistances dépassent celle du ciment CEM I 42,5-CRS (figure. 6). Il est connu du ciment bélitique ordinaire qu'il développe sa résistance mécanique à long terme du fait de son durcissement lent, mais ce qui est différent dans le cas du ciment bélitique de cette étude est la vitesse de durcissement rapide au jeune âge, qui apparaît similaire à celle du ciment Portland ordinaire. Ces résultats confirment la grande réactivité du ciment bélitique obtenu à température très basse ( $1100^\circ\text{C}$ ). Cette réactivité est due à sa composition minéralogique riche en  $\alpha_L\text{-C}_2\text{S}$  et  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  très réactives. Ainsi, leur finesse granulométrique et texturale et leur grande surface spécifique contribuent à l'amélioration de leur résistance mécanique.

Selon la classification cimentaire, de la norme EN-196-1, qui prend en considération la valeur moyenne de la résistance à 28 jours, ce ciment peut être classé dans le type CEM I 32,5 N avec une tendance de développement vers le type CEM 42,5 N au-delà de cette échéance.

## 4 Conclusion

L'utilisation du minéralisateur, connu par son effet stabilisant de la structure des minéraux du clinker Portland ( $\text{ZnSO}_4$ ), dans le mélange cru a permis de synthétiser un clinker bélitique réactif à basse température ( $1100^\circ\text{C}$ ). Ce clinker bélitique est obtenu par cuisson de mélange composé d'une part de boue de forage pétrolier comme source de silice, et d'autre part de poussière de chaux éteinte comme source de chaux.

Le clinker synthétisé renferme un faible taux de chaux libre, malgré la basse température de son obtention ( $1100^\circ\text{C}$ ), et est composé d'un mélange de phase de silicates bicalciques ( $\alpha_L$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ) fortement réactifs. Ces caractéristiques minéralogiques font que ce clinker peut présenter des priorités physiques et mécaniques considérables, ce qui leur permet de substituer le ciment alitique ordinaire.

La diffraction des rayons X a montré la production rapide de la portlandite et des hydrates et la diminution de la bélite anhydre dans le ciment avec une vitesse similaire aux ciments ordinaires. La prise des pâtes de ces ciments évolue rapidement avec le temps.

La résistance à la compression des mortiers de ce ciment bélitique a augmenté rapidement avec le temps de durcissement même aux jeunes âges, dont sa classification peut être faite dans le type de CEM I 32,5 N. Les interprétations des résultats de ces analyses ont permis de conclure que les ciments bélitiques obtenus à basse température à partir de mélanges de déchets industriels sont très réactifs et peuvent substituer le ciment ordinaire de type CEM I 32,5 ou 42,5.

## 5 Références

1. C.H. Page, D. Ghosh, A.K. Chatterjee, Influence of mineralizers on the constitution and properties of industrial clinkers, The 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 2, (1986), pp. 152-157.
2. W.A. Klemm, I. Jawed, Mineralizers and fluxes in the clinkering process: III. Burnability of synthetic and industrial raw mixes, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 2, (1980), pp. 150-155.
3. N.H. Christensen, V. Johansen, Mineralizers and fluxes in the clinkering process: II. Kinetics effects on alite formation, 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, 2, (1980), pp. 11-55.
4. S. Gimenez-Molina, M.T. Blanco-Varela, Solid state phases relationship in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaSO}_4$  system Cement and Concrete Research 25, (4) (1995), pp. 870-882.

5. M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas, T. Vazquez, CaF<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> in white cement clinker production, *Cement and Concrete Research*, **9**, (35) (1997), pp. 105-113.
6. E. Wei, F. Mingfen, A study of the effects of CaF<sub>2</sub> on clinker doped with compound mineralizer, 8th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, **2**, (1986), pp. 111-116.
7. C.D. Popescu, M. Muntean and J.H. Sharp, Industrial trial production of low energy belite cement, *Cement and Concrete Composites*, **25**, (2003), pp. 689-693.
8. C.D. Lawrence, The production of low energy cements, *Hewlett PC editor*, Leas chemistry of cement and concrete, 4<sup>th</sup> Ed. London: Arnold, (1998), pp.421-470.
9. J.H. Sharp, C.D. Lawrence and R. Yang, Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements-special cements, *Cement Research*, **11**, (1999), pp. 3-13.
10. W. Kurdowski, S. Duszak and B. Trybalska, Belite produced by means of low-temperature synthesis, *Cement and Concrete Research*, **27**, (1) (1997), pp. 51-62.
11. W. Weisweiler, E. Osen, J. Eck and H. Hofer, Kinetic studies in the CaO-SiO<sub>2</sub> system: Part I. Mechanism and kinetic data of the reactions between CaO and SiO<sub>2</sub> powder compacts, *Cement and Concrete Research*, **16**, (1986), pp. 283-295.
12. V.N. Viswanathan, S.J. Raina and A.K. Chatterjee, An exploratory investigation on Porsal cement, *World Cement Technology*, (1978), pp. 109-118.
13. L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo and ferroaluminate cements in China, *Adv. Cement Research*, **11**, (1999), pp. 15.