

NOTE :

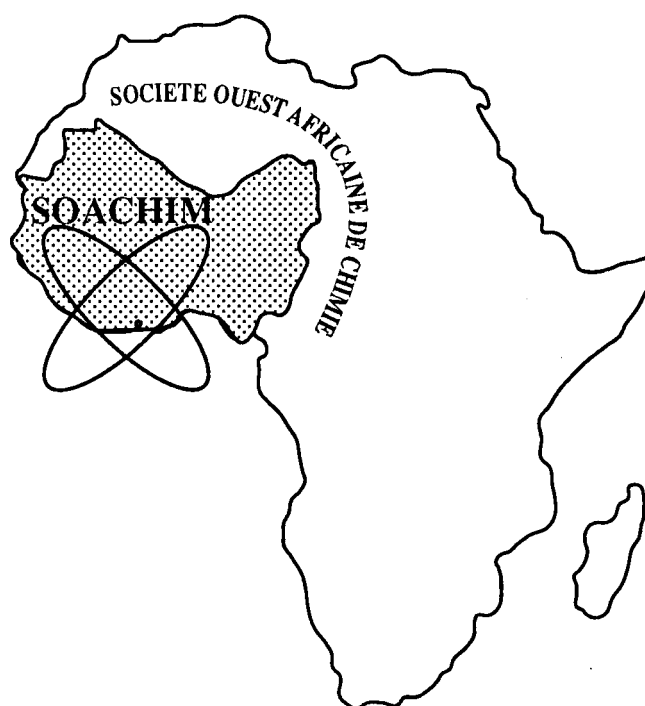
Ajout du mélange de silicate de calcium et du fluorure de calcium à des mortiers à base de clinker

**Abdoulaye Thiam, Alpha Ousmane Touré,
Falilou Mbacké Samb, Codou Gueye Mar Diop**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2015), 040 : 41 - 44

20^{ème} Année, Décembre 2015



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>
Site Web: <http://www.soachim.org>

NOTE

Ajout du mélange de silicate de calcium et du fluorure de calcium à des mortiers à base de clinker

Abdoulaye Thiam^{*}, Alpha Ousmane Touré, Falilou Mbacké Samb, Codou Gueye Mar Diop

Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM), Département de Génie Chimique et de Biologie Appliquée, Ecole Supérieure Polytechnique (ESP), Université Cheikh Anta Diop de Dakar (UCAD) B.P. 5085 Dakar-Fann, Sénégal

(Reçu le 19/11/2015 – Accepté après corrections le 26/04/ 2016)

Résumé : Ce travail est consacré à l'étude de la possibilité de la valorisation d'un déchet industriel pour la fabrication de ciment. On se propose d'étudier l'effet de l'ajout de ce déchet sur le clinker. Les échantillons sont préparés par ajout de 5, 20 et 35% de ce déchet sur le clinker. Les mélanges sont hydratés et caractérisés par fluorescence X. La mesure du temps de prise des mortiers (445 min), réalisée par l'appareil de Vicat, montre que le début et la fin de la prise sont proportionnels à l'ajout du déchet. La résistance à la compression des mortiers des différents mélanges, mesurée par l'appareil de compression montre des résultats acceptables avec 5% de déchet, les résistances à 1 jour (2,9MPa), à 2 jours (15,9MPa) et 28 jours (47,5MPa) diminuent avec l'ajout.

Mots Clés : déchet (silicate de calcium, fluorure de calcium) et ciment

Adding a mixture of calcium silicate and calcium fluoride to clinker mortars

Abstract: This work concern the feasibility of working-up an industrial waste for the production of cement. The addition effect of the waste on the clinker was studied. Samples were prepared by using 5%, 20% and 35% of waste content in the cement. The mixtures were hydrated and characterized by X-ray fluorescence. Hardening time of the mortars (445 min) was determined by Vicat apparatus. The hardening times depend on the amounts of waste which were added. Compression resistances of the several were measured by the compression apparatus. Acceptable results were found when a 5% of waste content in the mixture was used. These values at 1 day (2.9MPa), 2 days (15.9MPa) and 28 days (47.5MPa) decreased when the amount of the used waste rised.

Keywords: waste; calcium silicate; calcium fluoride; cement.

* Corresponding author : atthimisco@gmail.com +221 77 353 98 20

1. Introduction

Le ciment est un produit nécessaire à la réalisation des travaux de construction. Il se classe au troisième rang de tous les matériaux, devancé seulement par l'acier et l'aluminium ^[1].

L'utilisation des déchets industriels dans la fabrication de clinker ou de ciment a fait l'objet de nombreuses études ^[2].

Pour palier aux problèmes écologiques lié au stockage sous forme des terrils ou de déversement en mer des sous produits industriels tels que de l'acide fluosilicique, le phosphogypse, les cendres volantes, les laitiers... ^[3], des producteurs de ciment se sont intéressés à l'incorporation dans le ciment de certains sous produits industriels, susceptibles de développer des propriétés hydrauliques.

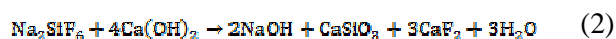
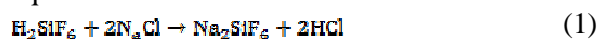
Le résidu que nous avons testé dans ce travail est issu de la transformation de l'acide fluosilicique rejeté par l'industrie des phosphates en acide chlorhydrique et soude caustique. Cependant lors de cette synthèse, un solide composé essentiellement d'un mélange de fluorure et de silicate de calcium, est généré. Des études théorique et expérimentale, déjà conduites au laboratoire, nous ont montré que ce mélange présente une composition intéressante en constituants majeurs pour la fabrication du ciment. En effet, son incorporation dans la fabrication du ciment serait intéressante ^[4].

A notre connaissance, il n'existe pas d'études publiées relatives à l'incorporation de ce type de déchet dans le ciment. Notre travail est donc focalisé sur la caractérisation des ciments obtenus après mélange du clinker et de l'ajout.

2. Matériel et méthodes

2.1. Préparation du mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium

Le mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium est un sous-produit de la fabrication de l'acide fluosilicique. Cet acide est un déchet industriel généré par le procédé de fabrication d'acide phosphorique à partir de l'attaque de la roche phosphate (fluorapatite) par l'acide sulfurique. L'acide fluosilicique réagit d'abord avec le chlorure de sodium pour sa transformation en fluosilicate de sodium. Ensuite le fluosilicate obtenu réagit avec la chaux à 50°C comme le montrent les équations suivantes :



Enfin, le mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium est séparé de la lessive sodique pour une utilisation dans le mélange de matières premières lors de la fabrication de clinker Portland. En effet, le mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium présente une composition intéressante en constituants majeurs pour la fabrication de clinker Portland. Comme toutes les matières premières, ce sous-produit a fait également l'objet de caractérisation ^[4].

Le clinker est obtenu à partir de la cuisson d'un mélange approprié de calcaire et d'argile, en proportion moyenne 80% et 20%.

2.2. Matériaux

Dans ce travail nous avons utilisé le clinker, et le déchet (mélange de silicate de calcium et du fluorure calcium).

2.3. L'hydratation

Les mélanges de départ sont préparés à partir des proportions massiques suivantes :

- 92% du clinker + 3% de gypse + 5% de déchet.
 - 77% du clinker + 3% de gypse + 20% de déchet.
 - 62% du clinker + 3% de gypse + 35% de déchet
- Ces mélanges sont hydratés suivant le rapport eau/ciment = 0,5 et le gypse utilisé va jouer le rôle de régulateur de prise.

2.4. Résistance à la compression

Elle est déterminée à l'aide d'une presse Toni-Technik. Mais pour cela on fabrique d'abord des briques sur lesquelles on va exercer une pression.

Nous avons utilisé des mortiers normaux, dont la composition est la suivante :

- 450g de liant, les ajouts étant toujours introduits en substitution du ciment.
- 1350g de sable.

Ceci correspond donc à un rapport sable/ciment égal à 3.

La quantité d'eau de gâchage a été maintenue constante pour l'ensemble des gâchées : E/C = 0.5

Le mortier normal est réalisé à l'aide d'un malaxeur dans une cuve de cinq litres répondant aux caractéristiques, les éprouvettes sont conservées dans une chambre humide.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques des matières premières

Les compositions chimiques et minéralogiques de ces matériaux sont déterminées à l'aide de la fluorescence X. La composition chimique des matières premières est donnée dans le **tableau I**.

La composition en éléments chimiques, déterminée par fluorescence X, des matières premières (**Tableau I**), nous montre la composition du déchet comparée aux matières premières de base de la fabrication du clinker Portland (calcaire et argile). Le déchet contient tous les éléments qu'on retrouve dans le calcaire et l'argile. Cependant, le calcaire et l'argile ne contiennent pas de trioxyde de soufre (SO₃), et du fluor (F). Par ailleurs, le fluor, le trioxyde de soufre et l'oxyde de sodium (Na₂O) que contient le déchet sont des éléments très importants pouvant être utilisés comme ajouts dans la fabrication du ciment [5]. Par conséquent, la composition chimique du déchet permet sa classification en marne calcaire.

L'analyse du **tableau II** montre que les pourcentages massiques des phases majoritaires des clinkers synthétisés appartiennent aux intervalles des pourcentages massiques des phases normalisés pour un clinker Portland [6].

3.2. Composition chimique des ciments obtenus

Le tableau III montre l'évolution du taux de fluor par rapport au pourcentage de déchet ajouté. Ceci est dû à la composition chimique du déchet.

3.3. Temps de prise

La mesure des temps de prise est effectuée sur une pâte pure de ciment de consistance normale à 20 °C. Pour ce ciment synthétisé la consistance normale correspond au rapport E/C = 0,5.

Le tableau 4 montre que les ciments à ajout calcaire ont un temps beaucoup plus important que les ciments synthétisés avec le déchet. En effet, nous avons broyé le clinker synthétisé avec 3 % de gypse alors qu'en cimenterie, le clinker est broyé en général avec un pourcentage de gypse un peu plus élevé (5 % par exemple). Le temps de prise évolue dans le même sens que le pourcentage de déchet.

Ce temps de prise est dû à l'ajout du gypse dans le mélange du ciment synthétisé. Ce retard peut être expliqué par l'existence des impuretés dans le déchet qui diminue la vitesse d'hydratation de l'alite (C₃S). Ce dernier forme un obstacle devant la progression de l'hydratation [7]. La présence du fluorure et d'autres impuretés en grande quantité affecte d'une façon défavorable l'hydratation du ciment Portland [8].

Tableau I : La composition chimique des matières premières par fluorescence X

Composants chimiques en% massique	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	F	CaO libre
Clinker	65,31	21,40	4,69	3,32	2,54	0,62	0,24	0,20	0,01	0,87	0,00	-		1,10
déchet	28,8	8,92	0,217	0,011	0,430	0,005	0,074	6,89	0,021	0,029	-	0,0036	26,7	

Tableau II: Composition minéralogique

Composants chimiques en % massique	C ₃ S [(CaO) ₃ -SiO ₂]	C ₂ S [(CaO) ₂ -SiO ₂]	C ₃ A [(CaO) ₃ -Al ₂ O ₃]	C ₄ AF [(CaO) ₄ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃]
Clinker	67,26	14,27	6,82	10,08
Clinker normalisé	50 à 70	10 à 30	5 à 12	5 à 12

Tableau III : La composition chimique des ciments synthétisés par fluorescence X

Composants chimiques en %	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	P ₂ O ₅	F
Ciment 5% de déchet	63,01	19,12	4,30	3,02	2,42	1,19	0,23	0,55	0,01	0,75	1,61
Ciment 20% de déchet	62,65	17,19	3,53	2,60	2,04	2,04	0,20	1,61	0,03	0,59	9,10
Ciment 35% de déchet	62,11	16,84	2,68	2,13	1,67	1,95	0,17	2,72	0,03	0,42	17,2

Tableau IV : Temps de prise du ciment synthétisé

Ciments synthétisés	Temps de prise
Ciment à 5% de déchet	445 min
Ciment à 20% de déchet	206 min
Ciment à 35% de déchet	165 min

3.4. Résistance à la compression

Pour étudier le durcissement des ciments synthétisés, des mesures de résistance à la compression ont été faites sur des mortiers âgés de 1 jour, 2 jours, et 28 jours. Les résultats de ces essais sont présentés dans le **tableau V** ci-dessous.

Ces résultats montrent l'augmentation de la résistance à la compression en fonction de l'âge du ciment. Le **tableau V** nous montre qu'à jeune âge les ciments synthétisés avec le déchet ont une résistance faible. En étude comparative, les ciments synthétisés avec le calcaire sont dans les intervalles normalisés (2 et 28 jours).

D'après le **tableau VI** seul le ciment avec 5% de déchet a des résistances acceptables (2 et 28 jours) tandis que ceux synthétisés avec 20% et 35% de déchet ont des résistances faibles (à 28 jours pour 20% de déchet et 2 et 28% pour 35% de déchet).

Les résistances, à court terme (1, et 2 jours) sont dues au silicate tricalcique (C₃S) que contiennent les ciments et la résistance à 28 jours est due principalement à la bélite (C₂S) [9].

En fait, l'évolution des résistances dépend de la teneur en fluor et du temps de conservation des éprouvettes, ainsi que du C₃S. Donc la fluorine (CaF₂) que contient le déchet pourrait avoir un effet sur la réactivité du clinker à court terme, se manifestant par un accroissement du temps de prise et une diminution des résistances [5].

En outre pour les ciments qui ont des résistances faibles, on peut dire que c'est dû à la quantité d'ajout ou à la présence de fluor.

Sachant que la résistance du ciment se trouve dans le clinker (l'élément noble du ciment), la diminution de la quantité d'ajout pourrait nous amener à des résistantes normalisées.

Tableau V : Essais de résistances à la compression

Ciments synthétisés	Résistance à la compression (MPa)		
	1jour	2jours	28jours
Ciment à 5% de déchet	2,9	15,9	47,5
Ciment à 20% de déchet	2,9	11,9	33,6
Ciment à 35% de déchet	1,7	6,1	24,7
Ciment à 5% de calcaire	7,3	17,4	52,4
Ciment à 20% de calcaire	5	13	46
Ciment à 35% de calcaire	4	10,2	34

Tableau VI: Résistances en cimenterie

Types de ciments	2 jours (MPa)	28 jours (MPa)	
		Minimum	Maximum
CEMI (ajout ≤ 5%)	≥10	42,5	62,5
CEMII/A (ajout ≤ 20%)	≥10	42,5	52,5
CEMII/B (ajout ≤ 35%)	≥10	32,5	52,5

4. Conclusion

L'étude entreprise dans cet article, nous indique qu'il est possible d'exploiter le mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium. Ce dernier présente des intérêts incontestables du point de vue technique, économique, et écologique. Cette approche qui consiste à unir divers matériaux cimentaires (ciment Portland artificiel + ajouts) se montre de plus en plus réceptive à la nouvelle façon d'élaborer des mortiers.

Ces travaux de recherche nous ont permis d'étudier l'influence du mélange de silicate de calcium et du fluorure de calcium comme **ajout** sur le processus de fabrication du ciment Portland. Les résultats obtenus nous ont permis de limiter le pourcentage de déchet dans le ciment et de trouver de nouveaux types de ciments avec des pourcentages d'ajouts différents. Seul le ciment à 5% de déchet a une résistance normalisée.

Bibliographie :

- [1] CIMENT-WIKIPEDIA [en ligne]. Article de Wikipédia, l'encyclopédie libre. Consulté en mai 2013
[Http://fr.wikipedia.org/wiki/ciment](http://fr.wikipedia.org/wiki/ciment)
- [2] L. KACIMI, A. GHOMAR, S. SALEM, Z. DERRICHE. Obtention d'un clinker Portland consommant peu d'énergie. Sciences & Technologies A N°25, p. 49-54. 2007.
- [3] 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), rabat 2012.
- [4] A. O. TOURE, F. M. SAMBE, S. NDIAYE, C. MAR DIOP, O. SOCK. Utilisation d'une solution aqueuse d'acide fluosilicique pour la production d'une lessive de soude et d'un mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium. Phys. Chem. News 60p. 105-112. 2011.
- [5] G.K.Moir- BlueCircle Minéralised High Alite Cements. World Cement Dec.1982.
- [6] La composition chimique du clinker [en ligne]. Société des Ciments de Ain-El-Kebira, SCAEK 178p. Consulté en Avril 2013
- [7] K. MURAKAMI, "Utilization of chemical gypsum for Portland cement", 5th ICCS, Tokyo, Japan, Vol. 4, p. 459, (1969).
- [8] 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).
- [9] COURS DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION, chapitre 2 : Les ciments [en ligne]. Agence Universitaire de la Francophonie, AUF. [Consulté en mars 2015].