

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

S. SALEM NEE ZINAI
Institut d'Architecture
U.S.T.Oran

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 non lavé donne de meilleurs résultats 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 1 : Composition chimique et caractéristiques des deux mélanges

Types de mélanges	Teneurs en composants %							
	SiO 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
Hadjr-Soud	13.92	3.75	1.80	43.15	0.40	-	-	35.45

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 P₂O₅ (oxyde phosphorique) et 1.5% de fluor (F). Le phosphogypse, déchet de l'engrais phosphaté d'Annaba contient 1.3 % de P₂O₅ et 0.56% de fluor, (F)[2]. Il ne présente donc pas de problèmes majeurs quand 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

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. 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 25-45%. En outre elles contribuent à accroître la qualité du ciment [6].

Teneur en oxyde, %	Phosphogypse non lavé I	Phosphogypse lavé II
CaO	33.38	33.73
MgO	0.076	0.074
P ₂ O ₅	0.733	0.72
Al ₂ O ₃	0.08	0.107
SiO ₂	0.82	0.89
Fluor	0.57	0.45
H ₂ O	17.52	18.35
SO ₃	49.41	48.59
Somme	99.96	99.81
CaSO ₄ ·2H ₂ O	98.01	97.67
Propriétés		
P.H.	2.90	6.40
Finesse de mouture, refus sur le tamis, %	35.77	32.78
2	88	39.94
		42.83

Tableau 2 : Composition chimique et propriété du phosphogypse où :

CaO = oxyde de calcium,

SiO₂ = oxyde de silicium, Al₂O₃ = oxyde d'aluminium,

Fe₂O₃ = oxyde de fer, MgO = oxyde de magnésium

SO₃ = oxyde de soufre, R₂O = oxyde de potassium ou sodium,

P₂O₅ = oxyde phosphorique, F = fluor, CaSO₄ = sulfate de calcium,

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].

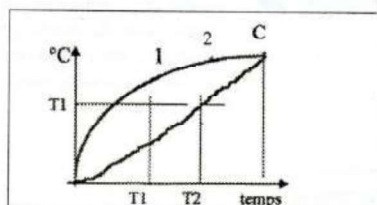


Figure 1 : Influence des minéralisateurs sur le processus de clinkérisation.

1- avec minéralisateur

2- sans minéralisateur

Point C répond à la température terminale du processus

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° 100-105°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 ($\sim 40\text{MPa}$).

La farine crue sous forme de comprimé avec et sans minéralisateurs a été introduite dans un four avec une T° = 1300°C-1500°C et une certaine durée (0-45mn) 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...).

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, siliceux 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 endother-

miques, le premier pic à T° 110°C correspond à la transformation du gypse bihydraté en semi-hydraté.

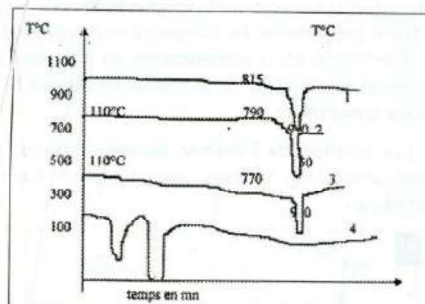


Figure 2 : Influence de phosphogypse sur la décomposition du mélange Hadjar Soud.

1- modèle étudié.

2 - modèle étudié avec 1.0% phosphogypse non lavé

3 - modèle étudié avec 1.5 % phosphogypse non lavé.

4 - phosphogypse non lavé.

L'analyse des différentes courbes ATD sans et avec phosphogypse met en évidence le processus de décarbonatation $\sim 770^{\circ}\text{C}$ - 980°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. (voir tableau 3).

$T^{\circ}\text{C}$	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
1300	10.4	2.97	1.48

Tableau 3 : Degré de décarbonatation des mélanges crus en fonction de la température
PG = phosphogypse,
PGL = phosphogypse lavé,
PGNL = phosphogypse non lavé

5. Etude de l'influence de la concentration et du type de phosphogypse sur la fixation de C_aO (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 meilleurs résultats que celui lavé et séché, car la présence de fluor et de P_2O_5 exercent une grande influence sur le processus de clinkérisation. Selon l'étude bibliographique, P_2O_5 accé-

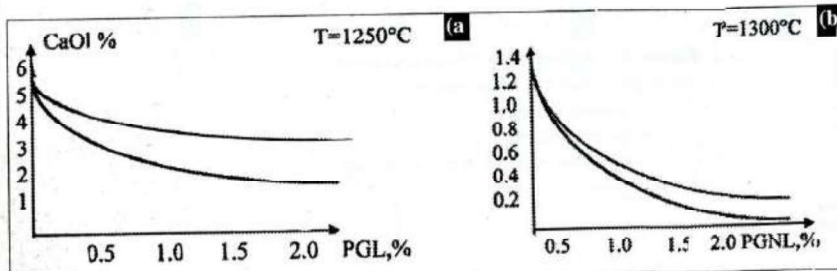


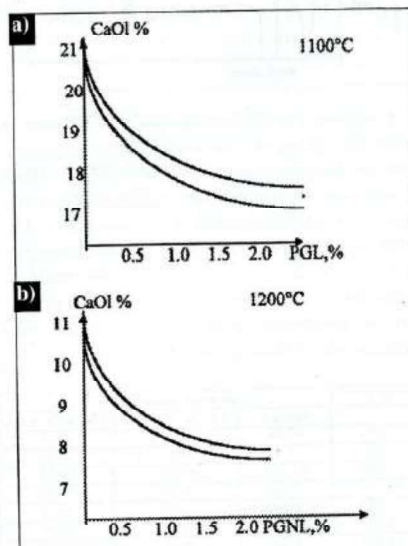
Figure 3 : Influence de la concentration du phosphogypse et son type sur le processus de cuisson à haute température

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

Ou CaOL = oxyde de calcium libre.
 PG = phosphogypse.
 PGL = phosphogypse lavé,
 PGNL = phosphogypse non lavé.

lère la formation des aluminates de calcium à des températures plus basses. Voir Figure [3] relative à l'influence de la concentration du phosphogypse et son type sur le processus de cuisson à haute température. Et la figure 4 se rapportant à l'influence de la concentration du phosphogypse et son type sur le processus de cuisson à basse température.

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 clinkérisation (fixation de C_3S)

La figure 5 nous montre qu'une augmentation de phosphogypse (PG) diminue la teneur en C_3S . 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 qua-

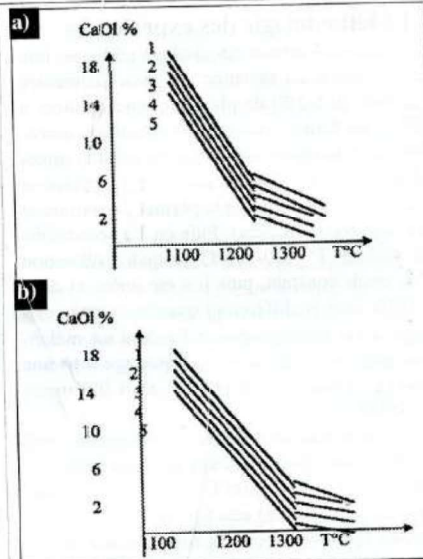


Figure 5 : L'influence de la température de la cuisson sur le processus de fixation de CaOLib .

lité de la cuisson et peut servir comme mesure conventionnelle de la quantité de C_3S (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'influence de la durée de la cuisson sur le processus final de la cuisson. (Figure 6).

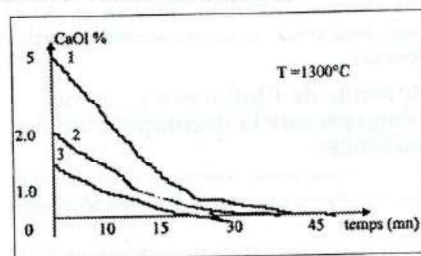


Figure 6 : Influence de durée de la cuisson sur le processus final de la cuisson. Modèles étudiés avec 0.5 ; 1.0 ; 1.5 P.G.N.L Zahana.

Modèle	Retrait %				
	Température de la Cuisson				
	9000	0	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

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

N/N	Caractéristiques	Zahana	Ciments		
			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 % PGNL	5.8	25.1 - 35.2 1.0 - 1.5% PGNL
4	Masse volumique absolue, Kg/m3	3225	3220 - 3077 1.0 - 1.5%	3140	3330 - 3220 1.0 - 1.5 % PGNL
5	Délai de prise mn début : fin :	180 310	132 282	145.0	115 195
6	Chaleur d'hydratation Kcal/Gr	126.4	142.8	131.7	149.2
Résistances en compression après durcissement, MPA					
			1.0 - 1.5 % PGNL		1.0 - 1.5 % PGNL
2	jours	5.0	6.5 - 8.0	5.5	7.3 - 8.7
7	jours	14.5	17.6 - 21.0	16	20.24
14	jours	26.0	28.0 - 30.0	26.2	28.9 - 31.5
28	jours	34.0	35.0 - 36.4	34.5	35.9 - 37.5

La durée de la cuisson influe sur le processus final de la cuisson. Nous pouvons donc diminuer la durée de la cuisson et 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 portland 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'impureté aluminium et fer se trouve dans la composition de la bélite et beaucoup dans l'alite.

9. Etude 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.

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 ₂
1.0%	Alite	71.8	24.4	1.06	0.19	0.31	0.10	0.35	0.25	-	0.34
	Bélite	63.1	30.2	1.60	0.53	0.56	0.36	0.57	0.30	0.50	0.10
	Aluminat	50.9	4.6	28.8	4.5	1.15	0.51	3.5	0.18	0.90	0.23
1.5%	Aluminat	51.0	3.6	19.9	18.6	1.45	1.60	0.4	0.11	0.60	0.11
	Alite	72.4	24.8	1.0	0.46	0.66	0.14	0.29	0.41	-	0.51
	Bélite	65.0	29.1	1.77	0.88	0.32	0.29	1.4	0.48	0.61	0.12
PGNL	Aluminat	42.8	4.0	27.9	6.4	1.82	0.34	-	0.14	1.40	0.33
	Aluminat	47.3	4.5	21.0	20.2	1.14	0.98	0.7	0.16	0.82	0.17

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 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 silicates 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, leurs activités.....[8] ■

Tableau 5 : Microstructure des clinkers portlands obtenus.

Tableau 6 : Propriétés des clinkers et des ciments.
MPA = méga pascal,
CaO1 = oxyde de calcium libre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] The RALPH M. PARSONS, Compagny Limited. 1987
- [2] Etudes du phosphogypse par l'Allemagne de l'Est. Pour le compte d'Asmidal, vol I. 1983.
- [3] Y.M BUTT, M.M SIT-CHIOV, "Technologie chimique des liants minéraux". Moscou, 472 p. 1980.
- [4] A.V VOLJENSKY, Y.S BOUROV, V.S KKOULO-KOLNIKOV, "Liants minéraux" Moscou, 476 p. 1979.
- [5] B. V VOLKONSKY, "Les minéralisateurs en cimenterie" Leningrad, 199 p. 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 physiques des silicates" Moscou 320 p. 1986.
- [8] Thèse de magister, SALEM SOURIA. Annaba. 1988.