
Synthèse d'un clinker bélitique réactif à partir d'un mélange de déchets industriels

Wafaa Mazouzi ¹, Larbi Kacimi ^{1*}, Martin Cyr ², Pierre Clastres ²

¹ Département de Chimie, Faculté des Sciences, USTO, B.P. 1505 El M'Nouar, Oran, Algérie

² Université de Toulouse - Laboratoire LMDC, INSA-UPS, Toulouse, France

* kacimi20002000@yahoo.fr

Résumé. Le clinker bélitique est obtenu à basse température de cuisson à partir d'un mélange de faible taux de carbonate de calcium, ce qui diminue la demande en énergie de production et réduit les émissions de CO₂. Cependant, ce ciment considéré écologique et économique présente une faible réactivité hydraulique comparativement au ciment ordinaire. L'objectif de ce travail est de produire un clinker bélitique de forte réactivité hydraulique en utilisant des déchets industriels pour préparer le mélange cru. Les déchets utilisés sont la poussière de chaux éteinte comme source de CaO et la boue de forage pétrolier comme source de silice. L'amélioration de la réactivité hydraulique de ce ciment obtenu à basse température (1100°C) a été réalisée par la méthode hydrothermale dont les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont montré que ce ciment renferme les phases réactives de la béélite (α_L , β -C₂S). L'analyse par DRX et les essais de prise, effectués sur des pâtes de ce ciment, ont confirmé sa réactivité hydraulique.

Abstract. The belite clinker is obtained at low temperature from low carbonate mixture, which reduces the energy amount of its manufacture and CO₂ emissions. However, this cement considered as ecological and economical product has low hydraulic reactivity compared to the ordinary cement. The objective of this work is to produce a belite clinker of high hydraulic reactivity using industrial wastes to prepare the raw mixture. Wastes used are hydraulic lime dust as source of CaO, and oil drilling mud as source of silica. The improvement of the hydraulic reactivity of belite clinker at low temperature (1100°C) was carried out by the hydrothermal method. The X-ray diffraction (XRD) showed that this cement contains the reactive belite phase (α_L , β -C₂S). XRD analysis and setting time tests, realized on pastes of this cement, confirmed its hydraulic reactivity.

Mots clés : Ciment bélitique, réactivité hydraulique, caractéristiques minéralogiques, procédé hydrothermal.

Keywords: Belite cement, hydraulic reactivity, mineral characteristics, hydrothermal process.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction (LMDC), INSA- Toulouse- France, dans le cadre de l'accord programme CMEP- Tassili (09 MDU 773).

1. Introduction

L'industrie du ciment est une des industries les plus polluantes, elle consomme de grandes quantités d'énergie et produit des quantités énormes de CO₂ qui contribuent au réchauffement de la planète connu par « l'effet de serre ».

Des études ont été faites pour minimiser les quantités d'énergie et réduire les émissions de CO₂ par la production de ciments bélitiques réactifs à basse température en utilisant des déchets industriels et des sous-produits comme matières premières (Cyr et al., 2010), (Popescu et al., 2003). Ceci nécessite la réduction du facteur de saturation en chaux dans le mélange cru, ce qui conduit à l'augmentation du taux de bélite et la réduction du taux d'alite dans le clinker (Lawrence, 1998) (Sharp et al., 1999).

Plusieurs chercheurs ont utilisé le traitement hydrothermal comme méthode de synthèse de la bélite, car la silice a une grande solubilité dans ces conditions (Rodrigues et al., 1999) (Ishida et al., 1992) (Jiang et al., 1992). Certains chercheurs ont utilisé le procédé hydrothermal pour produire du ciment bélitique à partir de cendres volantes de faible teneur en chaux (Kacimi et al. 2010) et d'autres à partir de cendres provenant de l'incinération des déchets municipaux (Arjunan et al., 1999) (Guerrero et al., 2000). Les cendres volantes de charbon de haute teneur en chaux ont été aussi utilisées dans la synthèse d'un ciment bélitique réactif (Guerrero et al., 1999) (Guerrero et al., 2004) (Goni et al., 2000). Le traitement hydrothermal sous haute pression (200 °C, 1,24 MPa) a permis d'obtenir un ciment bélitique réactif dont sa résistance à la compression à 28 jours atteint des valeurs semblables à celles du ciment Portland CEM I-32,5 (Guerrero et al., 1999). Ce ciment est également caractérisé par une bonne résistance à l'attaque des sulfates (Guerrero et al. 2000).

Notre contribution à ce vaste domaine de recherche concerne la production d'un ciment bélitique réactif riche en β -C₂S, à partir d'un mélange de boue de forage et de poussière de chaux éteinte, en utilisant la méthode hydrothermale dans une solution alcaline de KOH (1 M) maintenue sous agitation pendant 4 heures à une température de 100°C.

2. Expérimentation

2.1. Matériaux utilisés

Les matières premières utilisées pour préparer le mélange cru sont la boue de forage pétrolier de Hassi Messaoud et la poussière de chaux éteinte récupérée des ateliers d'ensilage à l'unité de Fleuris- Oran. Les compositions chimiques de ces matériaux, déterminées par fluorescence X au Laboratoire de la cimenterie CiBA de Sig, sont données dans le Tableau 1. La composition minéralogique de la boue de forage, déterminée par DRX, est donnée dans la Figure 1. Elle est composée principalement de silice, gypse, calcite et micas. La poussière de chaux éteinte est

composée d'hydroxyde de calcium et de calcite résultante de la carbonatation partielle de la chaux au cours du stockage.

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

Matériau	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.
Boue de forage	63,53	12,98	4,71	5,75	2,78	0,2	1,57	1,38	6,40
Chaux éteinte	0,73	0,29	0,14	74,40	0,36	0,04	0,03	0,01	23,30

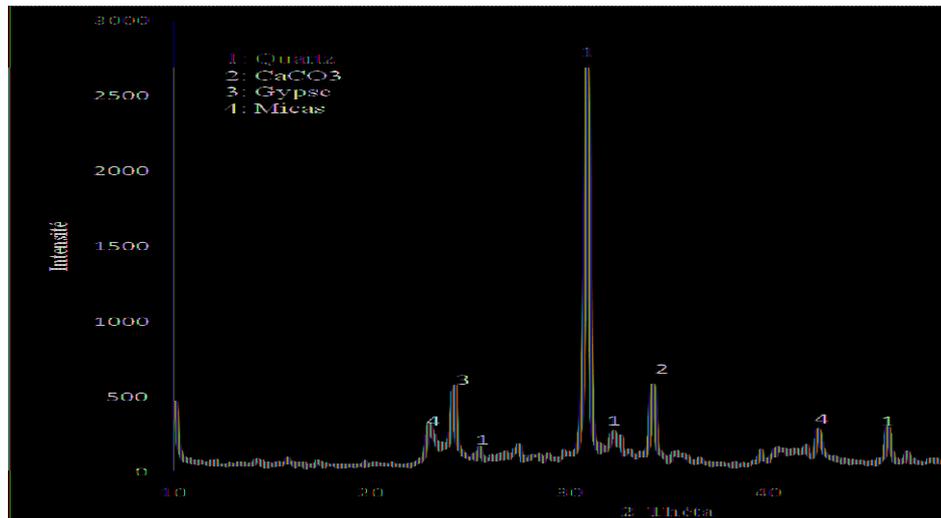


Figure 1. Diffractogramme RX de la boue de forage brute

2.2. Techniques de caractérisation

Les compositions chimiques des matières premières sont déterminées par fluorescence X, à l'aide d'un spectrophotomètre Philips PW 1404 X. Les compositions minéralogiques des matières premières, du clinker bélitique et des pâtes de ce ciment sont déterminées par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractomètre « Siemens D500 ». Une analyse chimique par dosage classique avec la méthode « glycérine-alcool », a été utilisée pour déterminer le taux de chaux

libre dans les mélanges cuits. La réactivité hydraulique du ciment bélitique obtenu a été étudiée par la détermination du temps de prise à l'aide de l'appareil de Vicat.

3. Résultats et discussions

3.1. Préparation du mélange hydrothermal

Le processus de synthèse du ciment bélitique réactif commence par la préparation du précurseur hydraté par un traitement hydrothermal. Le mélange cru composé de boue de forage et de chaux éteinte avec un rapport molaire $\text{CaO/SiO}_2 = 2$, est mis dans une solution alcaline de KOH (1M), avec un rapport liquide/solide = 5. Le mélange liquide obtenu est agité pendant une durée de 4h sous pression atmosphérique et chauffage à 100 °C. La suspension obtenue est filtrée sous vide, puis séchée dans une étuve à 100 °C. La caractérisation du mélange hydrothermal par DRX (Figure 2) montre la présence de silice, de carbonate de calcium et d'hydroxyde de calcium qui peuvent donner après cuisson, les minéraux désirés du clinker bélitique. Un début de formation de C-S-H est observé ; il est dû à l'attaque basique de KOH et son effet favorable sur la combinaison entre la portlandite et la silice, ce qui facilite les réactions entre la boue et la chaux éteinte pendant la cuisson en formant la bélite réactive ($\alpha_L, \beta\text{-C}_2\text{S}$).

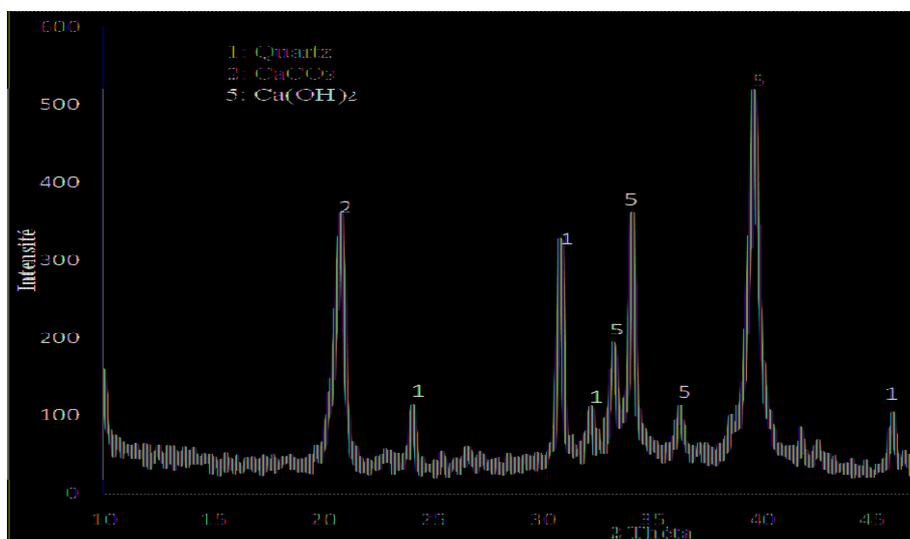


Figure 2. DRX du mélange hydrothermal à base de boue de forage et chaux éteinte

3.2. Cuisson du mélange hydrothermal

La deuxième étape du processus de synthèse est la cuisson du mélange hydrothermal dans un four à moufle à une température de 1100°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, suivie d'un refroidissement rapide à l'air. L'analyse minéralogique par DRX (Figure 3) montre que le produit obtenu est un clinker bélitique renfermant les phases réactives de la bélite (α_L , β -C₂S) et de la chaux libre. Le dosage de la chaux libre, effectué par la méthode de « glycérine-alcool », donne un taux très faible de CaO libre (1,2%) ce qui explique la grande vitesse de combinaison entre CaO et les autres constituants du mélange notamment la silice. Ces caractéristiques seraient à l'origine des propriétés hydrauliques améliorées de ce ciment.

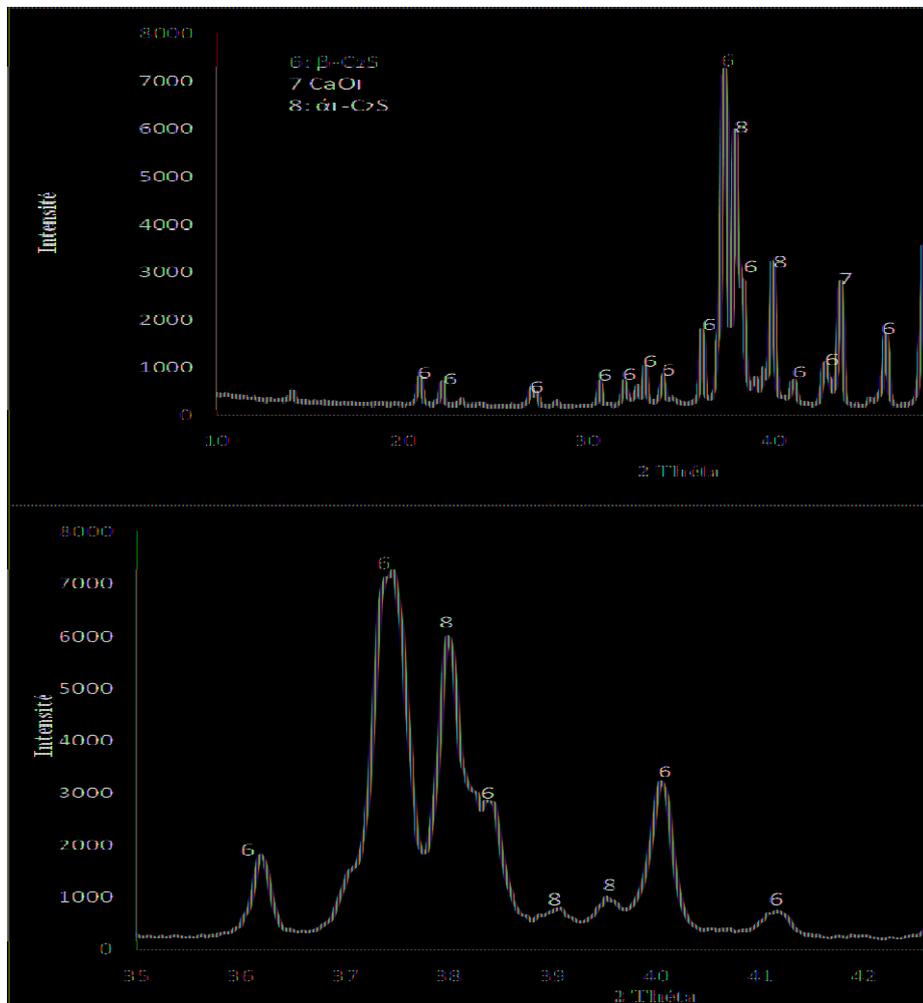


Figure 3. DRX du ciment bélitique obtenu à 1100°C

3.3. Détermination du temps de prise du ciment bélitique

La mesure du temps de prise est faite sur une pâte du ciment bélitique synthétisé en utilisant l'appareil de Vicat avec un mini-moule tronconique de diamètre 30 mm et de hauteur 10 mm. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 4.

Ce ciment bélitique est caractérisé par une prise assez rapide : début de prise à 40 minutes et fin de prise à 100 minutes environ. Cette prisométrie laisse supposer une réactivité hydraulique, à confirmer bien sur par des essais de résistances mécaniques sur mini éprouvettes de pâte ou mortier.

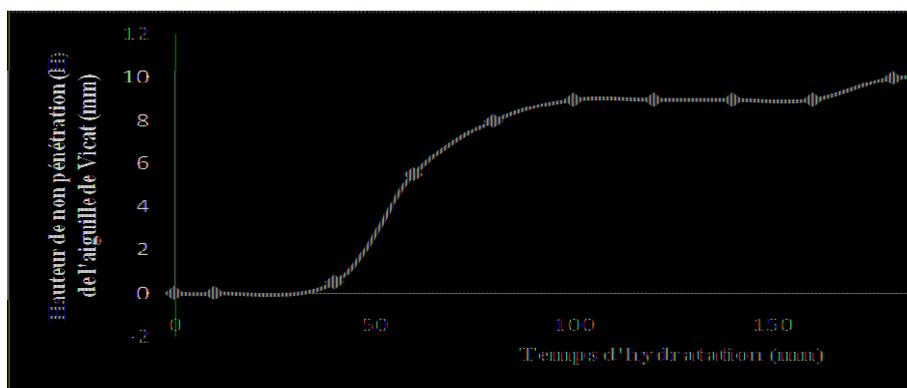


Figure 4. Essai de réactivité (temps de prise) effectué sur la pâte du ciment bélitique synthétisé

3.4. Etude du durcissement de la pâte du ciment bélitique par DRX

Les résultats de DRX de la pâte du ciment bélitique obtenu à 1100°C, après 2, 7 et 28 jours de durcissement, sont donnés dans la Figure 5.

Il est constaté une augmentation des intensités des pics de portlandite lorsque le temps de durcissement passe de 2 à 28 jours. Ceci est confirmé par la formation de C-S-H (2θ/30-40°) qui augmente aussi avec l'âge de durcissement (Figure 5). Ces constatations montrent l'activité hydraulique de ce ciment.

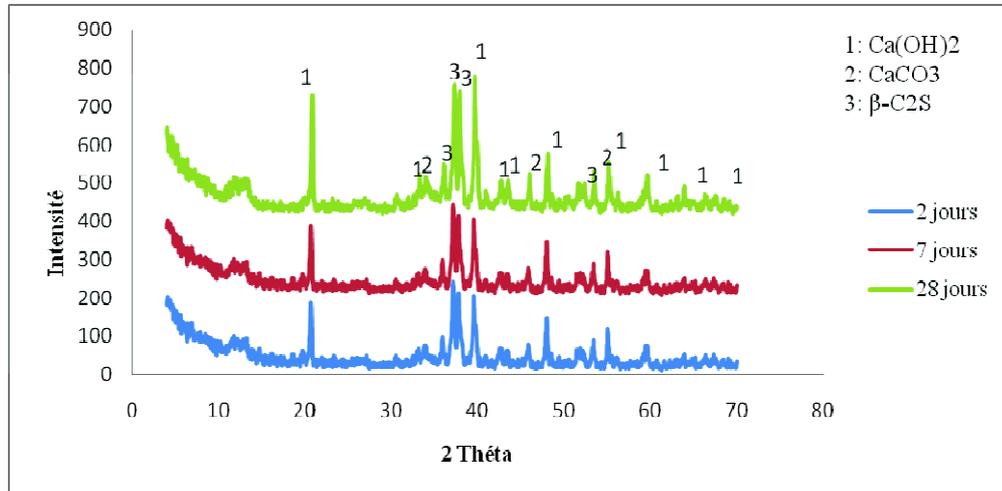


Figure 5. DRX de la pâte du ciment bélitique obtenu à 1100°C, après 2, 7 et 28 jours de durcissement

4. Conclusion

Le ciment bélitique synthétisé à 1100°C par la méthode hydrothermale, renferme une grande proportion de bélite réactive (α_L , β -C₂S) et un très faible taux de chaux libre. Après mélange à l'eau, on obtient une réactivité hydraulique constatée par des temps de début et fin de prise assez courts : 40 et 100 minutes respectivement.

Le suivi dans le temps par DRX des phases minéralogiques de ce mélange hydraté permet de constater la présence notable de portlandite et son augmentation entre 2 et 28 jours. Le procédé actuel en laboratoire ne permet pas l'obtention de grandes quantités de liant, mais il est prévu de travailler à plus grande échelle pour effectuer dans de bonnes conditions un suivi sur mortier des résistances mécaniques.

5. Bibliographie

- Arjunan P., Silsbee M.R., Roy D.M., « Sulfoaluminate–belite cement from lowcalcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1305–1311.
- Cyr M., Clastres P., Coutand M., Balandier J.M., Rousseau J.M., Silvestre P. Synthesis of binders using waste material ». « Déchets, Sciences et Techniques n° 57- janvier, février, mars 2010.

- Goni S., Guerrero A., Luxán M.P., Macías A., « Dehydration of pozzolanic products hydrothermally synthesized from fly ashes: microstructure evolution », *Material Research Bull.*, vol. 35, 2000, p. 1333–1344.
- Guerrero A., Goni S., Campillo I., Moragues A., « Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content: optimization of synthesis parameters », *Environment Science Technology*, vol. 38, 2004, p. 3209–3213.
- Guerrero A., Goni S., Macías A., « Durability of new fly ash–belite cement mortars in sulfated and chloride medium », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, p. 1231–1238.
- Guerrero A., Goni S., Macías A., Luxán M.P., « Effect of the starting fly ash on the microstructure and mechanical properties of fly ash–belite cement mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, p. 553–559.
- Guerrero A., Goni S., Macías A., Luxán M.P., « Mechanical properties, pore size distribution, and pore solution of fly ash–belite cement mortars », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, 1999, p. 1753–1758.
- Ishida H., Mabuchi K., Sasaki K., Mitsuda T., « Low-temperature synthesis of Ca_2SiO_4 from hillebrandite, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 75, 1992, p. 2427–2432.
- Jiang W., Roy D.M., « Hydrothermal processing of new fly ash cement », *Journal of American Ceramic Society*, vol. 71, 1992, p. 642–647.
- Kacimi Larbi, Cyr Martin, Clastres Pierre: « Synthesis of L-C2S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure » *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 593–601
- Lawrence C.D., « The production of low energy cements », *Hewlett PC editor, Leas chemistry of cement and concrete*, 1998, 4th Ed. London: Arnold, p.421–470.
- Popescu C.D., Muntean M., Sharp J.H., « Industrial trial production of low energy belite cement », *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, 2003, p. 689–693.
- Rodrigues F.A., Monteiro P.J.M., « Hydrothermal synthesis of cements from rice hull ash », *Journal of Material Sciences*, vol. 18, 1999, p. 1551–1552.
- Sharp J.H., Lawrence C.D. & Yang R., « Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements-special cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 11, n°14, 1999, p. 3–13.