

AMÉLIORATION DES CARACTÉRISTIQUES DU PHOSPHOGYPSE EN VUE DE SON UTILISATION EN TECHNIQUE ROUTIÈRE

Hayet Sfar Felfoul, Nizar Ouertani***, Pierre Clastres*, Mongi Benouezdou**

*Laboratoire Matériaux et durabilité des constructions Insa-UPS Toulouse (France), **Ecole nationale d'ingénieurs de Tunis (Tunisie),

***Institut supérieur des études technologiques de Radès (Tunisie)

Pour transformer un déchet industriel, le phosphogypse, en matériau utilisable en construction routière, des études de caractérisation, de comportement mécanique, de durabilité et d'étude d'impact sur le milieu environnant doivent être effectuées. Notre article présente une contribution à la valorisation du phosphogypse tunisien en technique routière. Nous avons d'abord confirmé que le phosphogypse seul présentait un mauvais comportement mécanique à sec et surtout en présence d'eau. Cette dégradation du matériau immergé peut être en partie expliquée par un phénomène de décohesion des particules de phosphogypse par l'eau, le pH, très acide, contribuant à cette décohesion. Pour augmenter le pH et améliorer les résistances et la tenue à l'eau, nous avons utilisé plusieurs additions : un sol sableux-limoneux, de la chaux, du ciment, du laitier de haut fourneau. L'ajout de laitier tunisien et de chaux permet ainsi d'obtenir des résistances à sec correctes, de 3MPa en compression et 0,5 MPa en traction, ainsi que des résistances à l'eau seulement 30 % inférieures si le premier contact avec l'eau a lieu après 7 jours de séchage à l'air, donc si la mise en œuvre est faite dans une période de temps sec.

In order to transform phosphogypsum, an industrial waste, into a material for road construction, many studies of characterization, mechanical behavior, durability and environmental impact must be done. Our paper presents a contribution to the valorization of Tunisian phosphogypsum in road construction. First we confirmed that phosphogypsum presented a bad mechanical behavior in damp curing conditions and especially in presence of water. This deterioration of the material in water can largely be explained by a phenomenon of decohesion of phosphogypsum particles by water, supported by its acidity. To increase the pH and improve strength, we used several additions: sandy-silty soil, lime, portland cement and blast furnace slag. The addition of Tunisian slag and lime allowed to get enough strength: 3 MPa in compression and 0,5 MPa in tension after 28 days in dry curing conditions, and only 30 % lower if a contact with water takes place after 7 days of dry curing conditions.

INTRODUCTION

Le phosphogypse est un sous produit de la production de l'acide phosphorique, constituant principal des engrais modernes. L'acide phosphorique est obtenu par attaque du phosphate naturel (constitué principalement de fluoroapatite et de carbonate de calcium) par l'acide sulfurique.

Puisque les phosphates naturels contiennent divers autres éléments, le gypse sous-produit contient des impuretés.

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique le plus utilisé, et c'est également celui utilisé en Tunisie, est le procédé au dihydrate. Il s'opère à une température de 70 à 80 °C et permet d'obtenir une concentration de 26 à 32 % de P_2O_5 Kouloheris (1980) [1]. En tenant compte des impuretés présentes dans les minerais, le rapport entre le tonnage induit par cette réaction et les réactions secondaires, du phosphogypse et de l'acide phosphorique (exprimé en P_2O_5) est de l'ordre de 5.

La production annuelle de phosphogypse en Tunisie est estimée actuellement à 10 millions de tonnes pour l'ensemble des cinq usines de production d'acide phosphorique [2]. Ces usines font partie d'une même société qui porte le nom de Groupe Chimique Tunisien (GCT).

Il a été montré que le phosphogypse est un sous-produit qui engendre des nuisances sur l'environnement s'il n'est pas stocké correctement, May et Sweeney (1980) [3], Rydzynski (1990) [4], Rouis et Ben Salah (1990) [5]. C'est pourquoi le GCT et le ministère de l'Environnement tunisien commencent depuis quelques années déjà à se préoccuper des problèmes de stockage et de valorisation du phosphogypse.

La gestion du phosphogypse tunisien est un problème environnemental difficile à résoudre vu les quantités produites et la composition chimique du produit. Compte tenu du contexte local et de quelques études internationales, Gregory *et al.* (1984) [6], Lin *et al.* (1986) [7], Wong *et al.* (1988), [8], Anderson (1988) [9], Chang *et al.* (1990) [10] et (1989) [11], Metcalf (1995) [12], une valorisation en technique routière nous paraît être envisageable pour la réalisation d'assises de chaussée ou de pistes dans le sud tunisien, dans une région peu pluvieuse et relativement proche des centres de production Sfar Felfoul *et al.* (2002) [2].

PROPRIETES GÉNÉRALES DU PHOSPHOGYPSE TUNISIEN

Composition chimique

Le phosphogypse est composé essentiellement de sulfate de calcium (75 à 78 % pour le procédé au dihydrate) mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et d'autres impuretés telles que les oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique et des traces de métaux, Charfi (1999) [13]. La composition chimique d'un phosphogypse dépend de l'origine du minerai de phosphate, du procédé de fabrication, de l'efficacité de l'usine et de l'âge du terril. Une composition chimique moyenne du phosphogypse tunisien, donnée par Charfi et Maazoun (1995) [14] est montrée au tableau 1.

Notons que la présence de résidus d'acides, essentiellement phosphorique et de sels (tableau 1) confère au matériau un pH acide qui se situe entre 2 et 4 pour le procédé au dihy-

Tableau 1 : Composition chimique moyenne du phosphogypse tunisien [14]

Désignation	Teneur
P ₂ O ₅ lavable	0.9 – 6.56 g/kg
P ₂ O ₅ syncristallisé	6.03 – 8.30 g/kg
P ₂ O ₅ insoluble	0.63 – 1.97 g/kg
CaO	31.9 – 32.14 %
SO ₃	44.58 – 44.75 %
SiO ₂	1.73 – 2.27 %
Al ₂ O ₃	0.13 – 0.16 %
Fe ₂ O ₃	0.09 – 0.10 %
MgO	0.01 – 0.02 %
Na ₂ O	0.12 – 0.16 %
K ₂ O	0 – 0.01 %
F	0.60 – 1.2 %
Cd	23 – 35 ppm
C organique	0.33 – 0.64 %
Humidité	20 – 35 %

drate. Le phosphogypse sur lequel nous avons travaillé, prélevé du terril de Sfax (Tunisie), a un pH voisin de 3. Cette mesure a été effectuée dans une solution agitée, contenant 10 g de phosphogypse dans 100 ml d'eau distillée.

Masse volumique réelle

La masse volumique réelle déterminée par la méthode du pycnomètre, en utilisant de l'eau saturée en gypse a donné la valeur de 2,32 g/cm³. C'est une valeur comparable à celle du gypse naturel.

Granulométrie

L'analyse granulométrique a été effectuée avec un granulomètre laser sur des échantillons préparés sous forme de suspension dans une eau saturée en gypse. La courbe granulométrique affichée à la figure 1 s'apparente à un sable très fin, voire à un filler.

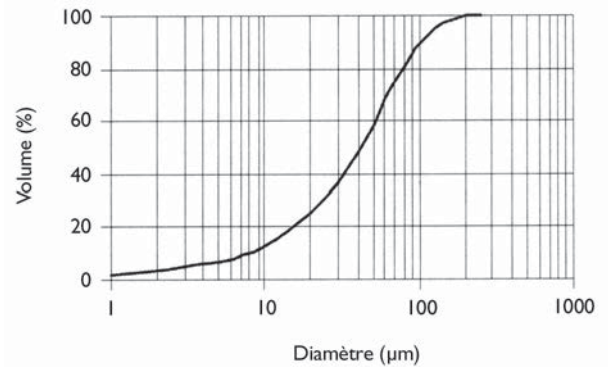


Figure 1 : Granulométrie du phosphogypse de Sfax (Tunisie)

Compactage et portance

Des essais de compactage ont été effectués à l'énergie Proctor modifié sur du phosphogypse brut, selon la norme NF P 94-093, en prenant soin de renouveler le matériau à chaque compactage. En effet Schaeffner (1978) [15] a signalé la sensibilité du phosphogypse au compactage. Le séchage a été effectué jusqu'à masse constante à 45 °C pour éviter la décomposition du phosphogypse. Les résultats de ces essais ont donné une masse volumique sèche maximale de 1,52 g/cm³ et une teneur en eau optimale d'environ 14 % (figure 2).

L'évolution des indices CBR (Californian Bearing Ratio, norme NF P 94-078) en fonction des teneurs en eau de compactage du phosphogypse est présentée à la figure 3. A l'optimum Proctor modifié, la portance est intéressante, elle est de l'ordre de 50 %. Cependant, une fois la teneur en eau optimale dépassée, il y a une grande chute de la masse volumique, de l'ordre de 75 % pour une variation de teneur en eau de 3 %, variation très probable sur chantier et qui peut très fréquemment être dépassée Schaeffner (1978) [15], Gorlé et al. (1978) [16], Quibel et al. (1985) [17]. Ce même comportement a été constaté par Gorlé (1985) [18] pour le phosphogypse belge.

Résistances mécaniques

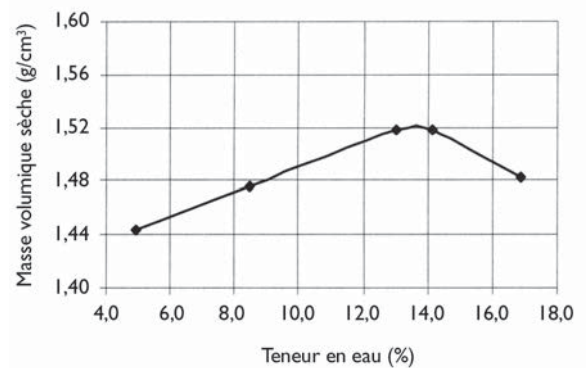


Figure 2 : Évolution des masses volumiques sèches en fonction des teneurs en eau de compactage

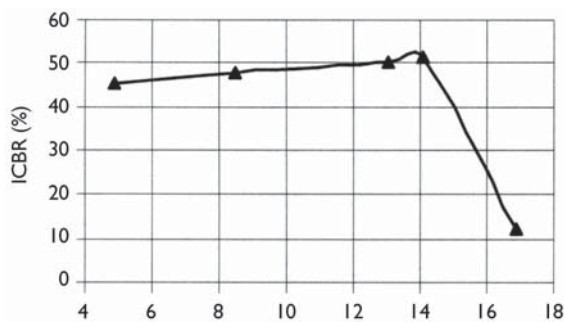


Figure 3 : Évolution de l'indice CBR en fonction de la teneur en eau de compactage

Nous avons réalisé des essais de compression et de traction par fendage sur des éprouvettes de phosphogypse brut confectionnées statiquement aux caractéristiques de l'optimum Proctor modifié, en utilisant une presse manuelle. Les éprouvettes de compression ont un élancement de 2 (diamètre 50 mm et hauteur 100 mm) et celles de traction un élancement de 1 (diamètre 50 mm et hauteur 50 mm). Ces éprouvettes ont été soit conservées au sec au laboratoire soit conservées dans l'eau à la température ambiante d'environ 22 °C.

Toutes les éprouvettes conservées dans l'eau se sont désagrégées par passage en solution d'une partie du phosphogypse. Celles conservées à température ambiante ont été écrasées après 0, 7, 28 et 50 jours. La figure 4 montre l'évolution des résistances avec l'âge, chaque point représentant la moyenne de trois essais. On remarque que la plus grande partie de résistance se développe durant la première semaine de vie des éprouvettes même si le développement des résistances se poursuit dans le temps. Il faut donc améliorer à la fois les résistances et la tenue à l'eau et nous proposons dans ce but d'utiliser des ajouts.

AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DU PHOSPHOGYPSE PAR DIVERS AJOUTS

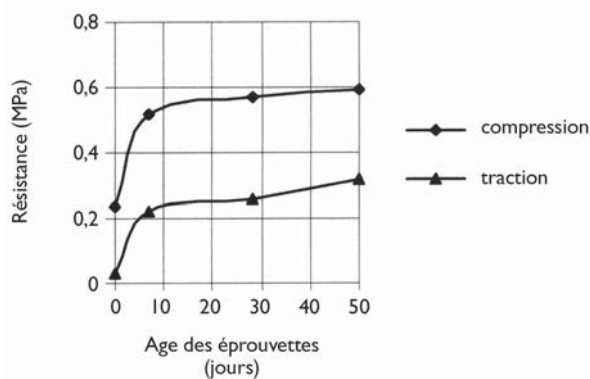


Figure 4 : Résultats d'essais mécaniques sur phosphogypse brut

Nous avons procédé à l'étude de deux mélanges à base de phosphogypse tunisien pour suivre quelques caractéristiques, en particulier les résistances mécaniques et le comportement à l'immersion. Nous avons choisi de mélanger le phosphogypse soit avec un autre sous-produit industriel qui est le laitier granulé de haut fourneau, produit par la société tunisienne El Fouledh, soit avec un sol sablo - limoneux de la région de Tunis. Les tableaux 2 et 3 affichent la composition chimique du laitier et les caractéristiques granulométriques du sol respectivement. Nous avons de plus traité ces mélanges avec du ciment CPC I II A.L. 32,5 ou de la chaux éteinte.

Formulation des mélanges

Le choix des formulations étudiées a été fait avec comme

Tableau 2 : Composition chimique du laitier utilisé (en %), d'après El Fouledh

Fe	Mn	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	P	S
0.6	3.3	37.7	31.2	15.8	6.4	0.01	1.1

Tableau 3 : Caractéristiques granulométriques du sol utilisé (en %)

Dimension (mm)	4	0.5	0.2	0.08	0.02
Passant (%)	99	93	78	40	20

objectif la neutralisation du phosphogypse. En effet, il a été montré que plus le pH est faible, plus le phosphogypse est soluble (ce qui induit des tassements importants des remblais routiers), Moussa (1982) [19], Gorlé (1985) [18], et plus le risque de contamination des sous - sols par les diverses impuretés est grand, Wrench (1988) [20]. La figure 5 affiche les courbes de neutralisation du phosphogypse avec le laitier et le sol étudiés. Les pourcentages sont massiques et exprimés par rapport aux mélanges de matériaux secs. Nous avons visé au minimum un pH de 7 et donc choisi d'étudier les mélanges suivants :

- M₁ (pH = 7.2): 50 % phosphogypse, 50 % laitier;
- M₂ (pH = 7): 10 % phosphogypse, 90 % sol.

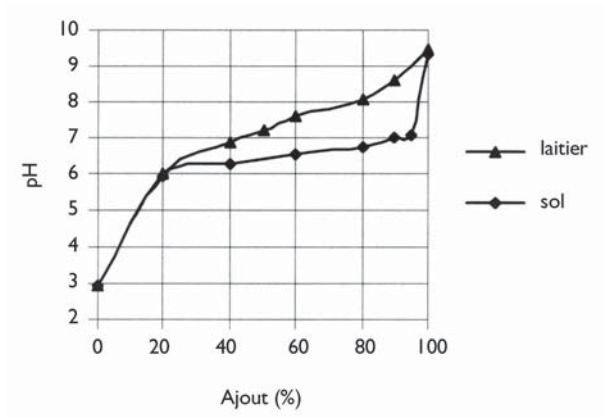


Figure 5 : Évolution du pH en fonction du pourcentage d'ajout

Tableau 4 : Caractéristiques de l'optimum Proctor modifié des mélanges étudiés		
Mélange	Masse volumique sèche maximale (g/cm ³)	Teneur en eau optimale (%)
M ₁	1.63	13.4
M ₂	1.82	14.3

Nous avons traité le mélange au laitier avec 3 et 6 % de chaux (par rapport à la masse sèche de matériaux) et le mélange au sol avec 6 % de ciment. Nous avons effectué des essais de compression et de traction par fendage sur des éprouvettes confectionnées de la même manière que celles du § ci avant (résistances mécaniques), mais avec les teneurs en eau optimales données au tableau 4.

Résultats des essais mécaniques

Deux conditions de conservation des éprouvettes confectionnées ont été étudiées :

- conservation à température ambiante de 22 °C à l'air libre pour des durées de 3, 7, 28 et 35 jours ;
- immersion à l'eau pendant des durées allant de 4 à 25 jours pour des éprouvettes préalablement conservées à l'air libre pendant 3 ou 7 jours.

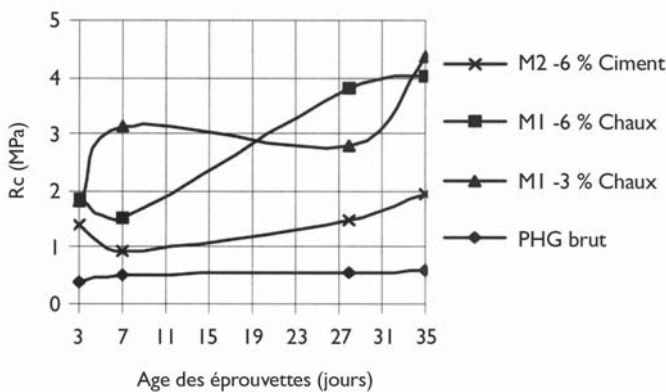


Figure 6 : Résultats d'essais de compression des mélanges étudiés

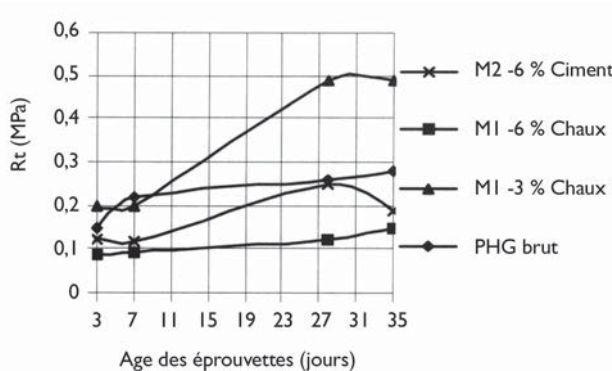


Figure 7 : Résultats d'essais de traction par fendage des mélanges étudiés

Les figures 6 et 7 montrent les résultats des essais de compression et de traction par fendage respectivement.

En compression, tous les mélanges ont donné des performances plus intéressantes que celles du phosphogypse brut, alors qu'en traction par fendage, le mélange M₁ avec 3 % de chaux a donné les meilleures performances. Les mélanges M₁ avec 6 % de chaux et M₂ avec 6 % de ciment fournissent des résistances à la traction plus faibles que celles du phosphogypse brut. C'est peut être un "effet filler" dû à la quantité de fines apportée par la chaux ou le ciment.

Pour étudier l'influence de l'immersion (intempéries) sur le comportement des mélanges, nous avons utilisé le rapport d'immersion r entre la durée d'immersion de l'éprouvette et sa durée totale de conservation :

$$r = \frac{\text{durée d'immersion (jours)}}{\text{durée totale de conservation (jours)}}$$

Nous avons représenté l'évolution des résistances à la compression en fonction du rapport r pour une durée de conservation à l'air libre de 3 jours et de 7 jours. Les figures 8 et 9 correspondent aux mélanges M₁ et M₂ respective-

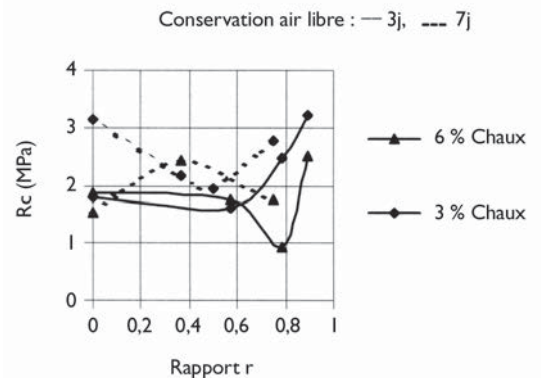


Figure 8 : Évolution des résistances à la compression du mélange M₁ en fonction du rapport d'immersion

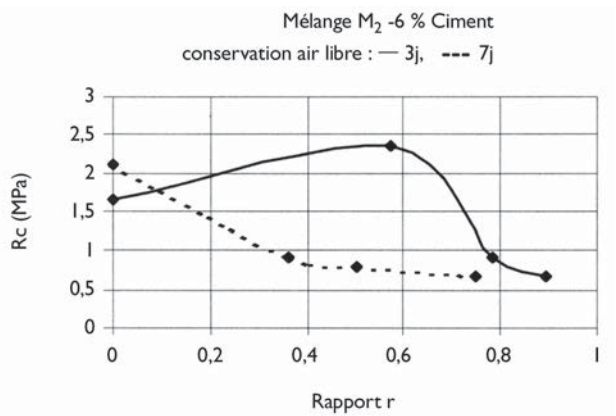


Figure 9 : Évolution des résistances à la compression du mélange M₂ en fonction du rapport d'immersion

ment. Pour les mélanges phosphogypse - laitier - chaux, le comportement à l'immersion est légèrement le meilleur pour une conservation à l'air libre de 7 jours, ceci indiquant qu'il serait souhaitable de conduire une mise en œuvre sur chantier routier en période éloignée des intempéries.

Par contre, pour le mélange phosphogypse - sol - ciment, le comportement à l'immersion est meilleur pour une durée de conservation à l'air libre de 3 jours, indiquant que l'eau a peut être contribué au développement des résistances en hydratant le ciment.

CONCLUSION

Le phosphogypse industriel du terroir de Sfax (Tunisie) compacté statiquement aux caractéristiques de l'optimum Proctor modifié présente des résistances mécaniques en compression et en traction par fendage respectivement de l'ordre de 0.6 et 0.3 MPa après quelques dizaines de jours de conservation à l'air à 22 °C.

Par contre, une conservation à l'eau entraîne rapidement une dégradation irréversible du matériau. Cette dégradation du matériau immergé peut être en partie expliquée par un phénomène de décohérence des particules de phosphogypse par l'eau, le pH, très acide, contribuant à cette décohérence. Pour une utilisation en technique routière, il est donc nécessaire d'augmenter le pH pour améliorer cette mauvaise tenue à l'eau, tout en cherchant à améliorer les résistances à sec.

Dans ce but, nous avons mélangé le phosphogypse avec certains matériaux (laitier, sol, chaux, ciment) avant fabrication et mise en œuvre, puis étudié les résistances mécaniques obtenues.

Des essais et mesures effectués, il apparaît qu'un mélange de 48.5 % massique de phosphogypse, 48.5 % de laitier et 3 % de chaux donne après 28 jours de conservation à l'air à 22 °C des résistances de 3 MPa et 0.5 MPa respectivement en compression et en traction par fendage. Une immersion pendant 50 % du temps diminue les résistances en compression de 30 % environ lorsque le premier contact avec l'eau a lieu après 7 jours de séchage à l'air.

Il apparaît donc que la mise en œuvre doit être réalisée en période de sécheresse pour éviter toute dégradation par les eaux pluviales.

*Pierre Clastres

Laboratoire matériaux et durabilité des constructions - INSA-UPS, Génie civil - Complexe scientifique de Rangueil - 31077 Toulouse Cedex 4
E-mail : clastres@insa-tlse.fr

**Mongi Benouezdou

Ecole nationale d'ingénieurs de Tunis (Tunisie)
E-mail : mongi.benouezdou@enit.rnu.tn

***Hayet Sfar Felfoul et Nizar Ouertani

Institut supérieur des études technologiques de Radès (Tunisie)
E-mail : hayet.sfar@isetr.rnu.tn et nizar.ouertani@isetr.rnu.tn

Bibliographie

- [1] : Kouloheris A. P. (1980) : *Chemical nature of phosphogypsum as produced by various wet phosphoric acid processes*, Proceedings of the First International Symposium on Phosphogypsum, publication FIPR n° 01-001-017, Florida, 5-7 novembre 1980.
- [2] : H. Sfar Felfoul, P. Clastres, A. Carles Gibergues & M. Ben Ouezdou (2002) : *Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse, l'exemple de la Tunisie*, Proceedings of the International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management EPCOWM'2002, 7-10 janvier 2002 volume I, pp 510-520.
- [3] : May A. et Sweeney J.W. (1980) : *Assesment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida*, Proceedings of the First International Symposium on phosphogypsum, publication FIPR n° 01-001-017, Florida, 5-7 novembre 1980, p. 415-442.
- [4] : Rydzynski R. (1990) : *Pollution loads from a large chemical plant and phosphogypsum stack*, in Proceedings of the Third International Symposium on phosphogypsum, Orlando, publication FIPR n° 01-060-083, volume I, p. 64-73.
- [5] : Rouis M.J. et Bensalah A. (1990) : *Phosphogypsum in Tunisia: environmental problems and required solutions*, in Proceedings of the Third International Symposium on phosphogypsum, Orlando, publication FIPR n° 01-060-083, volume I, p. 87-105.
- [6] : Gregory C. A., Saylak D., Ledbetter W.B. (1984) : *The use of by-product phosphogypsum for road bases and subbases*, presented at the Transportation Research Board Meeting, Washington, D. C. January 1984, pp.43.
- [7] : Lin K.T., Nanni A., Chang W.F. (1986) : *Engineering properties of dihydrate phosphogypsum, portland cement and fine aggregate mixtures*, Proceedings of the Workshop on By-products of Phosphate Industries, publication FIPR n° 01-031-046, novembre 1986, p. 161 - 183.
- [8] : Wong C. and M. K. Ho (1988) : *The performance of cement stabilized phosphogypsum as base*, State Highway 146, La Porte, Texas, Report DHT 11, Texas Department of Highways and Public Transportation, Austin 1988.
- [9] : Anderson W. R. (1988) : *Gypsum aggregate - a viable commercial venture*, Proceedings of the Second International Symposium on phosphogypsum, January 1988, publication FIPR n° 01-037-055, p. 329 - 352.
- [10] : Chang W.F. et Mantell M.I. (1990) : *Engineering properties and construction applications of phosphogypsum*, Florida Institute Phosphate Research (FIPR) publication n° 01-068-070, University of Miami, ISBN 87024-328-4, 1990.
- [11] : Chang W. F., Chin D. A. and Ho R. (1989) : *Phosphogypsum for secondary road construction*, Florida Institute Phosphate Research (FIPR) publications n° 01-033-077 & 01-041-077, University of Miami, June 1989.
- [12] : Metcalf J. B. (1995) : *The use of phosphogypsum in road construction*, Proceedings of the phosphogypsum Fact - Finding Forum, Tallahassee, Florida, FIPR n° 01-132-117, p. 111 - 114.
- [13] : Charfi F. (1999) : *Substitution du gypse naturel par le phosphogypse dans la fabrication du ciment*, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Tunis, juillet 1999.
- [14] : Charfi A. et Maazoun M. (1995) : *Limitation des pollutions liées à l'industrie phosphatière - gestion de phosphogypse - Med Campus/ENIT*, Tunis, 25 - 29 septembre, p. 1-19.
- [15] : Schaeffner M. (1978) : *Premiers résultats relatifs aux conditions de stockage et d'utilisation du phosphogypse dans les remblais routiers*, LPC, numéro spécial VII, Paris, novembre 1978.
- [16] : Gorlé D., De Paepé R. (1978) : *Réalisation d'un remblai expérimental en phosphogypse - premiers résultats du comportement dans le temps*, Colloque International sur l'utilisation des sous-produits et déchets dans le génie civil, volume I, pp. 223 - 228, Paris 28-30 novembre 1978.
- [17] : Quibel A., D'hém P. Fevre A. (1985) : *Emploi du phosphogypse en terrassement, Comptes rendus du colloque « utilisation des sous produits et déchets en génie civil, volume I - le phosphogypse: emploi en terrassement - emploi en chaussées »*, pp. 83, Le Bourget 1985, LCPC éditeur.
- [18] : Gorlé D. (1985) : *Le phosphogypse comme matériau de remblai routier*, CR 28/85, Centre de Recherches Routières, Bruxelles.
- [19] : Moussa D. (1982) : *Etude des caractéristiques mécaniques du phosphogypse de la SIAPE (Tunisie) en vue d'une utilisation en remblai*, Thèse de Docteur - Ingénieur, Université Paul Sabatier de Toulouse, mars 1982.
- [20] : Wrench B.P. (1988) : *Phosphogypsum disposal: benefits of neutralization of the tailing product*, Proceedings of the Second International Symposium on phosphogypsum, January 1988, publication FIPR n° 01-037-055, volume I, p. 97 - 104.