

VALORISATION DU PHOSPHOGYPSE DE TUNISIE EN VUE DE SON UTILISATION COMME SUBSTITUANT AU GYPSE NATUREL DANS LA FABRICATION DU CIMENT

Faouzia Charfi Fourati*, Jamel Bouaziz* et Habib Belayouni**

*École nationale des ingénieurs de Sfax, **Faculté des sciences de Tunis

L'utilisation du phosphogypse brut en tant que substituant du gypse naturel dans la fabrication du ciment entraîne un retard considérable de la prise du ciment. Dans ce travail nous avons cherché à identifier, parmi les impuretés minérales et organiques dans le phosphogypse brut, les éléments qui, par leur présence, occasionnent les retards de prise.

Les essais que nous avons menés ont permis de démontrer que, parmi toutes les impuretés présentes dans le phosphogypse brut, la matière organique, le fluor et surtout le phosphore, sont les principaux éléments dont la présence en quantités significatives occasionne des retards de prise du ciment. Ces éléments, en s'adsorbant sur les particules de ciment, empêchent en effet leur hydratation et induisent donc des retards de prise considérables.

Ce résultat signifie qu'il suffit de mettre au point un procédé de traitement qui éliminerait ces trois éléments à partir du phosphogypse brut pour que celui-ci puisse être utilisé avec succès comme adjuvant au clinker. Les différents traitements réalisés en vue d'éliminer ces éléments pénalisants à partir du phosphogypse montrent que la flottation, la calcination et le lavage avec une solution d'acide sulfurique, sont des traitements qui améliorent sensiblement la qualité du phosphogypse, par rapport au phosphogypse brut. Dans tous les cas, nous avons obtenu des temps de début et de fin de prise de la pâte de ciment inférieurs à ceux obtenus avec le phosphogypse brut.

Les temps jugés les plus acceptables sont ceux obtenus avec les phosphogypses où le traitement a pu abaisser les teneurs des impuretés à des valeurs inférieures à 0,2 % pour le phosphore, inférieures à 0,05 % pour le fluor et inférieures à 0,05 % pour la matière organique. De ce point de vue, le mode de traitement le plus efficace est le lavage par des solutions concentrées ($\geq 40\%$) en acide sulfurique.

The substitution of natural gypsum by raw phosphogypsum residue in the preparation of industrial cement, causes a considerable delay in the cement hardening. The aim of this work is to identify, among the mineral and/or the organic compounds present in the phosphogypsum residue, those which cause such a delay and then to perform tests in order to remove or to decrease such impurities.

Several tests have been carried out on the industrial cement by adding several mineral and organic compounds to the cement components, demonstrated that Phosphorus, Organic Matter and Fluorine, are the main and exclusive elements which causes a delay in the cement hardening. When they are present in significant amounts, those elements react with the cement particles, thus inhibiting their hydration, and causing by the same time a considerable delay in the cement hardening.

Such result means, that in order to use successfully the phosphogypsum instead of natural gypsum in the preparation of industrial cement, the only need is to find out a method that would be able to remove (or decrease the amounts of) these elements from the phosphogypsum residue.

Several tests have been carried out in order to remove (or decrease the amounts of) Phosphorus, Organic and Fluorine compounds, which were previously identified as compounds causing a considerable delay in the setting time of the cement.

Treatments such as floatation, calcination, washing with sulfuric acid solution (up to 50% H_2SO_4) produce a good quality phosphogypsum, which may substitutes to natural gypsum in the cement preparation. The setting times of the cements prepared using treated phosphogypsum were indeed, much more lesser than those obtained with non treated phosphogypsum.

The most acceptable setting times of the cement were obtained when the treatment process decreases the amounts of Phosphorus, Organic matter and Fluorine in the phosphogypsum, respectively to 0,2%, 0,05% and 0,05% or less. Treatments by washing the phosphogypsum with a sulfuric concentrated solution, equal or higher than 40% H_2SO_4 , were found to be the most efficient.

INTRODUCTION

Depuis le début de la deuxième moitié du vingtième siècle, le développement industriel ainsi que l'explosion démographique ont abouti à l'accumulation de grandes quantités de déchets domestiques et industriels. Ces derniers ont des effets néfastes sur la santé publique et sur l'environnement^[1]. En particulier, les déchets chimiques des usines polluent l'atmosphère, empoisonnent les eaux et occupent un territoire important^[2-4]. Le phosphogypse est un de ces déchets^[5]. Le gypse est utilisé dans l'industrie de fabrication du ciment en tant que régulateur du temps de prise de ciment et constitue donc, de ce point de vue, un matériau d'un intérêt capital.

Bien que rajoutées à des taux ne dépassant pas 5 % du poids de ciment, les quantités utilisées par l'ensemble de l'industrie du ciment de 1993 à 1997 ont avoisiné en Tunisie les 230 000 t/an en moyenne.

Or aujourd'hui, face au problème préoccupant que posent la production et le stockage du phosphogypse (produit résiduel des usines de traitement industriel des phosphates) sur l'environnement et à la nécessité de mettre tout en œuvre pour assurer une valorisation de ce produit polluant, l'idée de substituer, dans le procédé de fabrication du ciment, le gypse naturel par le phosphogypse prend une signification et un intérêt particuliers, car elle contribue à résoudre, en partie, le problème posé par le stockage du phosphogypse en lui garantissant une voie de recyclage.

Cette idée de substituer, dans l'industrie de fabrication du ciment, le gypse naturel par le phosphogypse n'est pas nouvelle, et d'ores et déjà plusieurs pays de par le monde ont mis au point des procédés de prétraitement efficace du phosphogypse pour que celui-ci puisse être utilisé avec succès comme adjuvant ou comme matière première dans la fabrication du ciment^[6-15].

Le phosphogypse étant un produit dont la composition dépend étroitement du produit de base qui est le phosphate et du procédé d'attaque de celui-ci^[16]; un procédé de prétraitement quelle que soit son efficacité, ne peut pas s'appliquer à tous les phosphogypses et il est nécessaire d'adapter à chaque cas le procédé adéquat qui tient compte des spécificités et de la composition chimique du phosphogypse en question.

Le phosphogypse tunisien, étant de composition bien particulière, due aux spécificités du phosphate traité mais due surtout au procédé d'attaque du phosphate, nous nous sommes fixés comme objectif au cours de ce travail d'identifier les principaux éléments pénalisants puis d'essayer de mettre au point un procédé de prétraitement du phosphogypse susceptible d'être utilisé comme substituant au

gypse naturel dans l'industrie de fabrication du ciment. Des essais préliminaires d'utilisation des phosphogypses de Tunisie comme substituant au gypse naturel se sont avérés non fructueux surtout en ce qui concerne les temps de début et de fin de prise (tableau 3). En effet ces derniers sont très au-delà des limites acceptables selon les normes.

Un traitement au préalable de ce phosphogypse s'impose donc. Toutefois, et dans le but d'orienter et de faciliter les essais de traitement du phosphogypse brut, nous avons adopté une démarche qui consiste à :

- chercher à identifier, parmi les impuretés présentes dans le phosphogypse, le ou les éléments pénalisants qui induiraient des effets de retard dans les temps de début et de fin de prise de la pâte du ciment;
 - mener ensuite des essais de prétraitement du phosphogypse visant à éliminer ces éléments en priorité.
- Des tests de validité sont alors menés pour vérifier si effectivement des améliorations dans les temps de prise du ciment sont constatées.

MATÉRIAUX

Dans ce travail, les matériaux ayant servi comme support aux différents essais sont le phosphogypse et le ciment.

Le phosphogypse

Le phosphogypse utilisé est issu de l'attaque des phosphates marchands par l'acide sulfurique conformément à un procédé d'attaque et de cristallisation dihydratée du gypse.

La composition chimique du phosphogypse brut objet de cette étude est reportée sur le tableau 1.

D'après ce tableau on constate que ce phosphogypse brut est formé principalement de CaO et de SO₃, plus des impuretés qui sont essentiellement :

- le phosphore,
- le fluor (F),
- la silice (SiO₂),
- la matière organique exprimée par le carbone organique total (COT).

Quant à ses qualités physiques, le tableau 2 montre que le phosphogypse brut présente un diamètre médian de 77 µm, supérieur à celui du gypse naturel. Sa masse volumique est de 2,98 g/cm³. Il représente une finesse Blaine de 3 cm²/g. Son pH est acide.

Tableau 2 : Caractéristiques du phosphogypse brut

	Diamètre médian (µm)	Masse volumique (g/cm ³)	pH	Surface spécifique Blaine (cm ² /g)
Phosphogypse brut	77	2,98	4,8	3,00

Tableau 1 : Composition chimique du gypse naturel et du phosphogypse brut

	P ₂ O ₅ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Cl (ppm)	F (%)	COT (%)
Gypse naturel	0,05	0,39	7,92	0,75	30,65	30,09	0,10	0,12	4,41	381	0,05	0,00
Phosphogypse brut	1,00	0,13	0,11	0,12	45,30	31,60	0,04	0,30	2,99	399	1,20	0,64

Tableau 3 : Comparaison du temps de prise des ciments contenant soit du gypse naturel soit du phosphogypse brut

	Temps de début de prise (mn)	Temps de fin de prise (mn)
Gypse naturel	165	295
Phosphogypse brut	600	1140

À l'aide de ce phosphogypse brut, nous avons mené des essais et nous avons constaté que les temps de début et de fin de prise du ciment sont très au-delà des limites acceptables selon les normes (tableau 3) obtenues avec le gypse naturel.

Ces résultats montrent que le phosphogypse ne peut être utilisé à l'état brut à cause de la proportion élevée d'impuretés qui lui sont associées^[17,18]. Un traitement au préalable de ce phosphogypse s'impose donc.

LE CIMENT

Le ciment utilisé est un ciment Portland Artificiel de type I fabriqué par la cimenterie de Gabès (Tunisie). La composition chimique et les caractéristiques physiques du ciment sont reportées sur les tableaux 4 et 5.

Tableau 4 : Composition chimique du ciment

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	MgO (%)	CO ₂ (%)
Ciment	61,52	19,1	5,28	3,40	1,40	0,60	2,20	1,79	3,55

Tableau 5 : Caractéristiques physiques du ciment

Caractéristiques du ciment	Valeur
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	2600
Masse volumique (g/cm ³)	3,05
Perte au feu (%)	3,00

ESSAIS D'IDENTIFICATION DE L'EFFET PÉNALISANT DE L'ÉLÉMENT PHOSPHORE

L'examen des données reportées sur le tableau 1 montre que, certains éléments présents à l'état d'impuretés, enregistrent des écarts importants dans leurs teneurs, entre le phosphogypse brut et le gypse naturel. Il s'agit notamment du phosphore, du fluor, de la matière organique, du magnésium, de l'aluminium et de la silice. Toutefois, seuls les éléments phosphore, fluor et matière organique sont présents à des concentrations très faibles voire nulles dans le gypse naturel, tandis qu'ils enregistrent des teneurs significatives dans le phosphogypse. Le magnésium, l'aluminium et la silice enregistrent au contraire des teneurs beaucoup plus faibles dans le phosphogypse que dans le gypse naturel ; et par voie de conséquence ils ne peuvent à notre avis être tenus pour responsables dans les retards constatés dans les temps de prise lorsque le phosphogypse est utilisé à la place du gypse naturel dans la préparation du ciment. L'utilisation du phosphogypse brut de Tunisie à la place du

gypse naturel a en effet toujours et systématiquement occasionné un retard des temps de début et de fin de prise de la pâte du ciment, mais jamais une accélération de ces temps. Tous les autres éléments sont présents à des concentrations élevées dans les deux produits, et, dans la mesure où leur présence dans le gypse naturel n'occasionne aucun effet sur les temps de prise, ils ne peuvent être tenus pour responsables dans le retardement des temps de prise lorsque c'est le phosphogypse qui est utilisé à la place du gypse naturel dans la fabrication du ciment.

Seuls donc le phosphore, le fluor et la matière organique, absents dans le gypse naturel et présents en quantités significatives dans le phosphogypse, sont susceptibles de constituer *a priori* des éléments pénalisants.

Pour ce qui concerne le fluor et la matière organique, leur effet a été largement étudié dans la littérature^[19,24] et l'on sait aujourd'hui que leur présence dans des proportions élevées dans le phosphogypse occasionne des retards des temps de prise du ciment. Les expériences que nous avons menées au laboratoire, soit en éliminant ces éléments du phosphogypse brut, soit en les rajoutant dans des proportions variées au gypse naturel nous ont permis de confirmer leur effet pénalisant.

Par contre, concernant le phosphore, son effet en tant que retardateur des temps de prise du ciment a été très peu documenté dans la littérature et l'on ignore toujours les formes minérales les plus réactives, le mode d'intervention de cet élément, ainsi que les teneurs limites au delà desquelles son action pénalisante devient prépondérante.

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations, nous avons procédé à des essais où nous avons ajouté au ciment industriel l'élément phosphore sous des formes minérales et dans des concentrations variables.

Ces essais nous ont en effet permis de suivre les effets de cet élément sur la fabrication du ciment et de préciser la ou les formes minérales les plus réactives et la concentration à partir de laquelle il devient pénalisant.

Les résultats de ces essais nous ont ensuite servi comme guide dans les types de traitements que nous avons appliqués aux phosphogypses bruts. Parmi ces divers traitements, ceux qui sont jugés efficaces sont ceux qui ont permis la chute des concentrations en cet éléments en deçà des concentrations limites.

Les études de l'effet pénalisant du phosphore ont été réalisées en ajoutant cet élément dans l'eau de gâchage sous deux formes minérales : tripolyphosphate de sodium (TPPS) et acide phosphorique (H₃PO₄).

Effet de l'ajout du phosphore sous forme de tripolyphosphate de sodium

Sur la figure 1 est schématisée l'évolution du temps de prise de la pâte de ciment en fonction de la quantité de TPPS dans l'eau de gâchage.

Il apparaît clairement que les temps de début et de fin de prise de la pâte de ciment augmentent en fonction de la teneur en phosphore (TPPS).

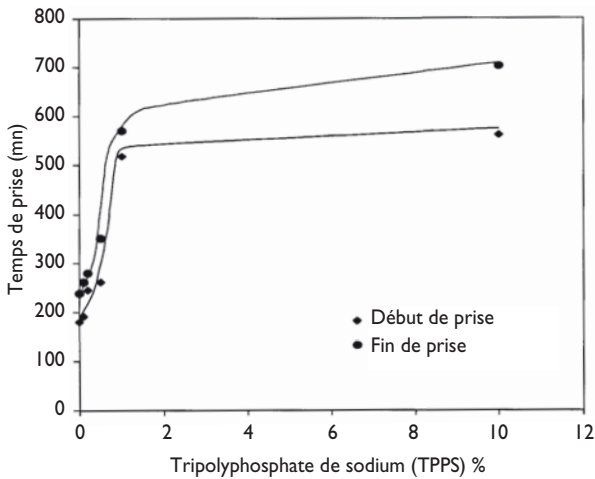


Figure 1 : Évolution du temps de prise en fonction des concentrations en tripolyphosphate de sodium (TPPS)

L'effet pénalisant induit par l'ajout du phosphore sous forme de TPPS s'explique par le fait qu'en présence d'eau, la chaux et les sulfates passent très rapidement en solution. Le milieu devient très basique (pH voisin de 13)^[25]. Les ions calcium en solution réagissent avec les ions phosphates pour donner un précipité (Ca₃(PO₄)₂) qui, en couvrant les grains de ciment, retarde leur hydratation. Il est probable que 2 % de TPPS sont suffisants pour que le phosphate tricalcique formé puisse couvrir les grains de ciment. C'est probablement pour cela qu'au-delà de 2 %, nous constatons une légère augmentation du temps de prise en fonction du pourcentage de P₂O₅.

Effet de l'ajout du phosphore sous forme d'acide phosphorique

Afin de tester l'effet d'ajout de phosphore, nous avons ajouté celui-ci à la solution sous forme d'acide phosphorique à des concentrations variables. L'examen de l'évolution du temps de prise de la pâte de ciment en fonction de la teneur de (H₃PO₄) ajoutée dans l'eau

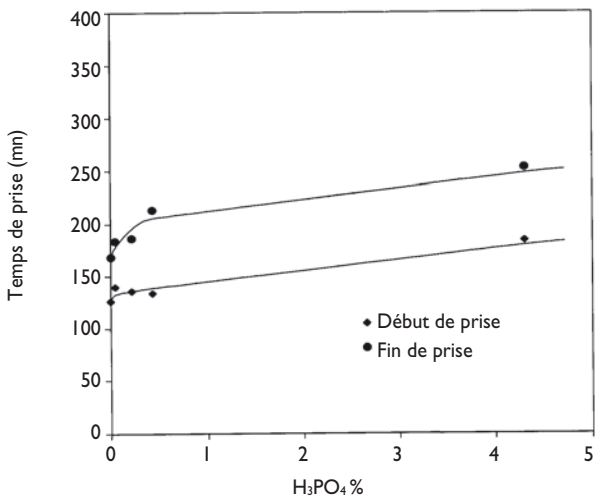
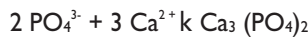


Figure 2 : Évolution du temps de prise en fonction des concentrations en Acide phosphorique (H₃PO₄)

de gâchage (figure 2) montre que les temps de début et de fin de prise augmentent avec la concentration en H₃PO₄. L'effet pénalisant induit par l'ajout du phosphore sous forme de H₃PO₄, sur les temps de début et de fin de prise du ciment est donc manifeste. Cet effet pourrait être dû, soit à la présence de l'élément phosphore, soit au pH qui, en acidifiant le milieu, induit un retard du début et de fin de prise. Afin de lever l'incertitude sur l'effet du pH, nous avons mené des essais en utilisant des acides exempts de phosphore, à savoir l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Ces essais ont montré que l'abaissement du pH entraîné par l'ajout de ces acides n'induit pas un effet notable sur les temps de prise de la pâte du ciment.

Il apparaît donc que les retards constatés dans les temps de prise, lors des essais avec l'acide phosphorique, sont dus à la présence de l'élément phosphore et non à l'abaissement du pH.

En effet, comme il a été signalé dans le paragraphe précédent, les ions phosphates induisent un retard dans les temps de début et de fin de prise de la pâte du ciment en réagissant avec Ca⁺⁺ pour former du phosphate tricalcique selon la réaction :



Le produit obtenu forme une couche empêchant l'hydratation du C₃S, C₂S et C₄AF.

Ces résultats montrent que le phosphogypse ne peut être utilisé à l'état brut, à cause de la proportion élevée d'impuretés qui lui sont associées^[17,18]. Un traitement au préalable de ce phosphogypse s'impose donc.

ESSAIS DE PRÉTRAITEMENT DES PHOSPHOGYPSES ET TESTS DE VALIDITÉ

Dans cette partie nous présenterons les résultats des essais de prétraitement des phosphogypses bruts et la caractérisation des produits obtenus en examinant leurs caractéristiques chimiques et physiques. Celles-ci comprennent la composition chimique, l'état du gypse après traitement par ATD-ATG et sa composition minéralogique par diffraction de RX.

Pour chaque cas de traitement, une comparaison des caractéristiques physico-chimiques du phosphogypse obtenu et du phosphogypse brut est donnée, afin de visualiser les changements occasionnés par le traitement en question. Nous avons testé divers traitements du phosphogypse.

Parmi ces traitements, ceux qui sont jugés efficaces sont :

- traitement du phosphogypse par flottation,
- traitement du phosphogypse par calcination,
- lavage par une solution acide.

Signalons qu'après chaque opération de traitement selon les modes indiqués ci-dessus, le phosphogypse obtenu est séché à l'étuve à 60 °C jusqu'à un poids constant, puis broyé et tamisé plusieurs fois à travers un tamis de 500 µm jusqu'à un refus nul. Les produits sont ensuite conservés dans des sacs hermétiquement clos.

Les tests de validité conduits en préparant des pâtes de ciment utilisant ces phosphogypses en tant que régulateur des temps de prise ont été effectués sur des ciments préparés en mélangeant et en broyant 95 % de clinker et 5 % de phosphogypse. Ces proportions sont les mêmes utilisées dans l'industrie du ciment où l'adjuvant au clinker est le gypse naturel. La composition du clinker utilisé, déterminée à partir des résultats chimiques en appliquant les formules de Bogue-Dahl (méthode ASTM C 114)^[26], est reportée sur le tableau 6.

Tableau 6 : Composition minéralogique du clinker utilisé

Élément	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Teneur (%)	54,37	23,67	7,73	9,42

Résultats du traitement du phosphogypse par flottation et par calcination

Les traitements du phosphogypse par flottation et par calcination ont entraîné une diminution sensible des teneurs en matière organique et en fluor mais n'ont pas permis d'abaisser les concentrations en phosphore qui sont restées inchangées (tableau 7). En conséquence, les temps de début et de fin de prise de la pâte du ciment préparée avec le phosphogypse ainsi traité (tableau 7), bien qu'ils aient enregistré une nette amélioration, restent néanmoins élevés et donc en dehors des limites d'acceptabilité. Ce résultat montre ainsi que la matière organique et le fluor, bien qu'ils représentent deux éléments pénalisants, leur élimination n'entraîne qu'une légère amélioration des temps de début et de fin de prise de la pâte du ciment.

Tableau 7 : Teneur en P₂O₅, fluor et COT dans les phosphogypses traités par flottation et par calcination

	Phosphogypse brut			Phosphogypse traité			
Temps de flottation (mn)		15	45	60	90	120	180
P ₂ O ₅ total (%)	1,00	0,90	0,90	0,80	0,80	0,90	0,80
F (%)	1,20	0,35	0,40	0,25	0,30	0,25	0,30
COT (%)	0,64	0,17	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02
Température de calcination (°C)			400			500	
P ₂ O ₅ total (%)	1,00	1,10	1,20				
F (%)	1,20	1,20	0,75				
COT (%)	0,64	0,20	0,10				

Résultats du traitement du phosphogypse par une solution d'acide sulfurique concentrée

Le lavage du phosphogypse avec des solutions d'acide sulfuriques à des concentrations supérieures à 10 % étant une procédure couramment appliquée pour extraire l'acide phosphorique à partir du phosphogypse, nous avons résolu de l'appliquer en tant que traitement pour tester l'effet de l'élimination du phosphore à partir du phosphogypse sur la durée des temps de prise du ciment.

Les conditions de ce traitement sont les suivantes :

- ajout d'une solution d'acide sulfurique de concentration

déterminée au phosphogypse, de telle sorte que le rapport de la masse de la solution d'acide par rapport à celle du phosphogypse soit égal à 1,5. Les essais ont été menés en utilisant 3 kg de phosphogypse et 4,5 kg de solution d'acide sulfurique ;

- la température est maintenue à 70 °C durant l'agitation du mélange (phosphogypse - solution d'acide) ;
- le temps de l'agitation est de deux heures ;
- après chaque essai, le phosphogypse est filtré puis lavé à l'eau jusqu'à pH neutre.

Résultats des analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques des phosphogypses correspondant à ce mode de traitement sont consignés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Teneur en P₂O₅, F et COT dans le phosphogypse brut et traité par des solutions concentrées en acide sulfurique

Échantillon	H ₂ SO ₄ (%)	P ₂ O ₅ Total (%)	F (%)	COT (%)
Phosphogypse brut	-	1,0	1,20	0,64
Phosphogypse traité	10	0,8	0,25	-
	25	0,7	0,20	0,64
	40	0,2	0,05	-
	50	0,2	0,05	0,64

L'examen de ces résultats permet de noter :

- une réduction progressive des teneurs en P₂O₅ au fur et à mesure qu'on augmente la concentration d'acide sulfurique ; avec une concentration de 40 % H₂SO₄, la teneur en P₂O₅ a chuté de 1 % à 0,2 % et celle-ci se maintient inchangée lorsqu'on augmente la concentration de H₂SO₄ à 50 % ;
- une réduction de la teneur en fluor qui devient presque nulle avec une concentration d'acide sulfurique de 40 % à 50 % ;
- une stabilité de la teneur en carbone organique total qui ne semble pas être affectée par ce mode de traitement.

Les tests de validité de ce mode de traitement, menés en préparant des pâtes de ciment utilisant les phosphogypses ainsi obtenus, permettent de relever une amélioration considérable des temps de début et de fin de prise du ciment ; ces derniers sont en effet du même ordre que ceux obtenus en utilisant le gypse naturel comme adjuvant au clinker (tableau 9).

Tableau 9 : Temps de début et de fin de prise des ciments contenant soit le gypse naturel soit le gypse traité par lavage acide à des concentrations variables

Échantillon	H ₂ SO ₄ (%)	Début de prise (mn)	Fin de prise (mn)
Gypse naturel	-	165	295
Phosphogypse traité	10	250	355
	25	235	390
	40	175	311
	50	115	230

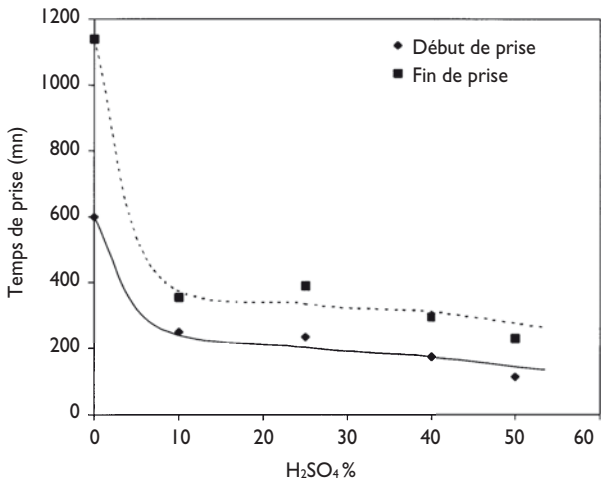


Figure 3 : Évolution des temps de début et de fin de prise en fonction des concentrations en H₂SO₄ dans la solution d'attaque du phosphogypse

En effet, l'examen de la figure 3, où sont représentées les variations des temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment en fonction des pourcentages de H₂SO₄ dans la solution d'attaque du phosphogypse, montre que les temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment diminuent au fur et à mesure que la concentration en acide sulfurique de la solution d'attaque du phosphogypse augmente. Cette diminution est importante, même pour la pâte de ciment préparée avec le phosphogypse traité par la solution la moins concentrée en H₂SO₄ (10 %).

Par ailleurs, concernant la résistance à la compression et la résistance à la flexion du ciment ainsi obtenu, l'examen du tableau 10 permet de noter :

– que les valeurs des résistances à la compression des mortiers sont légèrement améliorées à jeunes âges, alors qu'à 28 jours elles se maintiennent stables quelle que soit la concentration en H₂SO₄ de la solution d'attaque du phosphogypse. En comparant ces valeurs de résistance avec celles obtenues en utilisant le gypse naturel comme adjuvant au clinker, on constate que, surtout à jeune âge, les valeurs de la résistance à la compression sont légèrement supérieures à celles du ciment témoin ;

Tableau 10 : Variation de la résistance à la compression du mortier en fonction de la concentration en acide sulfurique de la solution d'attaque du phosphogypse

	% H ₂ SO ₄	R _c (2j) (MPa)	R _{fl} (2j) (MPa)	R _c (7j) (MPa)	R _{fl} (7j) (MPa)	R _c (28j) (MPa)	R _{fl} (28j) (MPa)
Phosphogypse brut	-	24,0	5,60	46,0	8,10	58,0	9,70
Phosphogypse traité	10	29,4	5,50	46,5	6,96	58,7	9,50
	25	29,7	5,33	45,0	7,64	55,6	9,17
	40	30,6	5,01	48,5	6,78	60,0	10,06
	50	32,1	5,21	48,1	7,16	55,0	9,84
Gypse naturel	-	21,9	5,04	40,3	6,91	55,0	8,40

– que la résistance à la flexion ne varie presque pas lorsque la concentration en H₂SO₄ de la solution d'attaque du phosphogypse augmente (tableau 10).

La comparaison avec la résistance à la flexion obtenue avec le gypse naturel montre qu'avec le phosphogypse traité par attaque sulfurique, seule la résistance à 28 jours se trouve légèrement améliorée.

Résultats des analyses thermiques (ATD-ATG)

Les résultats des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques des phosphogypses brut et traité sont illustrés sur la figure 4. L'examen des thermogrammes permet de noter que :

- le phosphogypse est transformé totalement en anhydrite II après traitement par attaque sulfurique^[27]. En effet la courbe d'analyse thermique différentielle ne présente pas les pics caractéristiques de CaSO₄, 2H₂O et CaSO₄, 1/2 H₂O ;
- la perte en masse du phosphogypse traité par attaque sulfurique à 50 % est d'environ 5 %.

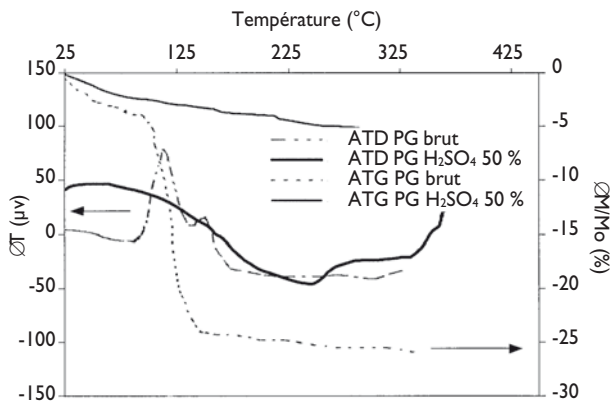


Figure 4 : Courbes d'analyses thermiques du phosphogypse brut et du phosphogypse traité par une solution d'H₂SO₄ à 50 %

Résultats de la diffraction aux rayons X

Les diffractogrammes X des phosphogypses brut et traité donnés sur la figure 5 permettent de noter que le traitement du phosphogypse avec une solution de H₂SO₄ à 50 % entraîne une déshydratation du gypse et la transformation de celui-ci en anhydrite. Ce résultat confirme celui déjà obtenu à partir de l'étude des phosphogypses par ATD et ATG.

INTERPRÉTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Les essais d'identification des éléments pénalisants présents dans le phosphogypse brut ont clairement montré que la matière organique (acides humiques), le phosphore et le fluor sont les trois principaux éléments qui, par leur présence, occasionnent des retards dans les temps de début et de fin de prise de la pâte de ciment. Les tests ont montré que c'est surtout le phosphore qui se présente comme l'élément le plus pénalisant ; son élimination à partir du phosphogypse suffit à elle seule à rendre celui-ci utilisable comme

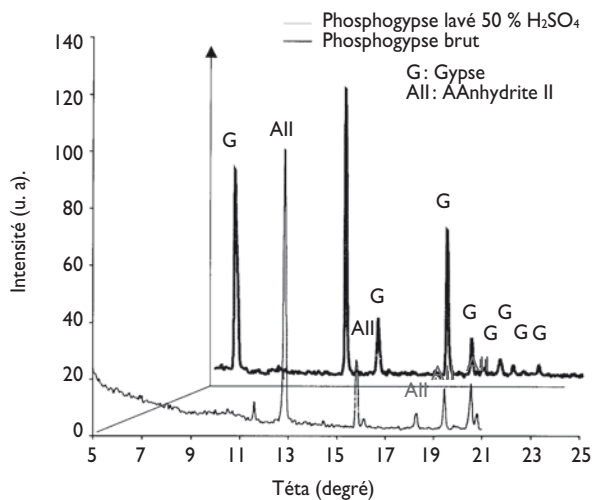


Figure 5 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphogypse brut et du phosphogypse traité par une solution d'acide sulfurique de concentration 50 %

adjuvant au clinker à la place du gypse naturel.

Le phosphore, les matières organiques et le fluor identifiés dans les phosphogypses de Tunisie comme éléments pénalisants^[28] le sont plutôt en raison de leurs formes respectives dans le phosphogypse. En effet, c'est principalement parce que ces éléments se trouvent dans le phosphogypse sous des formes potentiellement solubles, donc très réactives au cours de l'hydratation du mélange phosphogypse-clinker, que leur rôle en tant qu'inhibiteur des temps de prise se trouve bien exprimé ; c'est parce que le phosphore, le fluor et la matière organique se trouvent respectivement sous forme de phosphate syncristallisé (co-cristallisé avec le gypse) et soluble dans l'eau, sous forme d'acide fluoro-silicique soluble (H₂SiF₆) et sous forme d'acides humiques^[29] qui sont des composés organiques très réactifs et solubles à des pH alcalins, que leur présence dans le phosphogypse est pénalisante. Ces produits vont se solubiliser au moment de l'hydratation du mélange phosphogypse-clinker, à des cinétiques variables et vont inter-réagir avec les particules du ciment en s'adsorbant dessus, empêchant ainsi leur hydratation. Les prétraitements visant à l'élimination de ces éléments pénalisants occasionnent, à des degrés variables, des modifications significatives des propriétés physico-chimiques du phosphogypse.

En effet, pour chaque mode de traitement appliqué, nous avons constaté un changement dans la composition chimique du phosphogypse qui s'exprime par une chute des teneurs des éléments pénalisants, à savoir le phosphore, le fluor et la matière organique. Toutefois, tout au plus avons-nous constaté une diminution des teneurs d'un ou de deux de ces éléments, mais jamais les trois à la fois.

La raison à cela réside principalement dans la différence des formes chimiques dans lesquelles sont engagés ces trois éléments, formes qui ne possèdent pas le même comportement vis-à-vis de la solution de lavage.

En considérant tous les traitements appliqués, l'élément

phosphore par exemple n'a pas pu être éliminé du phosphogypse, sauf dans le cas d'un lavage avec une solution de H₂SO₄ concentré à 40-50 %.

Les traitements du phosphogypse par flottation et par calcination sont tous restés infructueux. Ceci provient du fait que le phosphore se trouve dans le phosphogypse brut sous trois différentes formes plus ou moins stables :

- forme 1 : le phosphore « inattaqué » correspondant au phosphate marchand non attaqué dans le réacteur ;
- forme 2 : le phosphore « syncristallisé » correspondant au phosphore co-cristallisé avec le gypse sous forme de Ca HPO₄ ;
- forme 3 : le phosphore « soluble dans l'eau » correspondant à l'excès de H₃PO₄ qui n'a pas pu être éliminé à l'issue de la filtration. Cette forme, dont la quantité dépend de la granulométrie du gypse, est en réalité une forme très subordonnée, comparée aux deux premières, et ne représente en fait qu'une faible proportion.

La flottation ou la calcination ne peuvent entraîner que l'élimination du P₂O₅ « soluble dans l'eau » correspondant à la forme 3 et laissent intactes les deux autres formes beaucoup plus stables, à savoir le phosphore « inattaqué » et le phosphore « syncristallisé ». Puisque la forme 3 est minoritaire, les taux de phosphore éliminés sont restés très faibles.

Par contre, le traitement par lavage avec une solution concentrée en H₂SO₄ (40 %-50 %) entraîne une attaque des deux formes stables du phosphore « inattaqué » et « syncristallisé », qui se traduit par un abaissement significatif des teneurs en phosphore à partir du phosphogypse.

Pour ce qui concerne le fluor, la situation est tout autre. Bien qu'une partie de cet élément se trouve également sous la forme « inattaqué » (phosphate marchand non attaqué), celle-ci ne représente en réalité qu'une très faible proportion (due au faible taux du fluor dans la carbonate fluor-apatite) comparée à la part dominante représentée par les formes HF et H₂SiF₆ beaucoup plus solubles. C'est la raison principale pour laquelle tous les traitements appliqués se sont avérés efficaces pour l'élimination d'une grande proportion de fluor à partir du phosphogypse.

Enfin, pour ce qui concerne la matière organique qui est présente dans le phosphogypse, essentiellement sous forme d'acides humiques^[29], solubles uniquement en milieu basique, dans les réactifs alcalins, elle n'a pu être éliminée à l'issue des traitements par lavage par une solution concentrée en H₂SO₄. Dans de tels milieux fortement acides, les acides humiques précipitent et donnent des floculats insolubles et ne peuvent de ce fait être éliminés.

À l'opposé, ce sont les traitements par flottation ou par calcination qui se sont avérés les plus efficaces pour l'élimination des composés humiques. Les acides humiques étant très réactifs, entre autres en raison de leur caractère organophile, vont être facilement flottés et donc éliminés. Quant à la calcination, celle-ci entraîne leur décomposition et leur minéralisation totales.

Pour ce qui concerne les modifications d'ordre physique, le fait le plus important à relever concerne le passage du gypse

à l'anhydrite lors des traitements par calcination et lavage à l'eau concentrée en H_2SO_4 . Ce résultat, qui s'explique d'une part par les propriétés fortement déshydratantes de l'acide sulfurique et par le départ de toute l'eau par calcination, est très significatif dans la mesure où il introduit une nouvelle donnée dont il faut tenir compte lors des essais de fabrication du ciment en utilisant les phosphogypses issus de ces traitements.

Les tests de validité des différents traitements sur la qualité des ciments en utilisant les phosphogypses traités comme adjuvant au clinker à la place du gypse naturel ont montré, qu'avec le lavage du phosphogypse par une solution d'acide sulfurique concentrée, nous approchons pour la première fois des temps de prise acceptables comparables à ceux obtenus avec le gypse naturel. C'est surtout la présence du phosphore qui semble la plus déterminante dans la mesure où un retour à des temps de prise conformes à la norme (comparables à ceux obtenus avec le gypse naturel) a été obtenu dès que le phosphore a été éliminé. Cet élément semble donc jouer véritablement le rôle de facteur limitant. Il est important de noter que la seule élimination du phosphore à partir du phosphogypse pourrait être considérée comme suffisante pour obtenir des temps de prise acceptables, ce qui n'est pas le cas pour le fluor ou la matière organique. Un tel résultat est d'un grand intérêt dans la mesure où il démontre que pour envisager d'utiliser le phosphogypse en tant que substituant au gypse naturel dans la fabrication du ciment, il suffit de mettre au point un traitement qui permet de débarrasser le phosphogypse de son contenu en phosphore. Toutefois, des résultats meilleurs seront naturellement obtenus si le traitement permet d'éliminer à la fois le phosphore, le fluor et la matière organique.

CONCLUSION

Au terme de ce travail trois principales conclusions peuvent être dégagées :

- Les matières organiques, le fluor et surtout le phosphore sont les principaux éléments pénalisants présents dans le phosphogypse brut de Tunisie. De ce fait, l'utilisation de celui-ci comme adjuvant au clinker à la place du gypse naturel n'est pas envisageable à cause des grands écarts constatés dans les temps de début et de fin de prise de la pâte du ciment. Ces éléments réagissent avec les grains de ciment en tapissant leurs surfaces par des molécules d'acides humiques dans le cas de la matière organique, par des cristaux de phosphate tricalcique ($Ca_3(PO_4)_2$) dans le cas du phosphore et par du fluorure de calcium (CaF_2) dans le cas du fluor, empêchant ainsi l'hydratation du grain de ciment et induisant par conséquent un retard dans les temps de début et de fin de prise de la pâte.
- Il est possible de valoriser les phosphogypses de Tunisie en vue de leur utilisation en tant qu'adjuvants au clinker à la place du gypse naturel, moyennant des traitements adéquats. Les différents traitements effectués dans ce travail (flottation, calcination, lavage par des solutions sulfuriques) améliorent tous sensiblement la qualité du phosphogypse, par



NOTE AUX AUTEURS

Déchets Sciences & Techniques publie des travaux relatifs au domaine des déchets industriels et des sols pollués, qui peuvent être répertoriés dans les thématiques suivantes :

1. Approche bio-physico-chimique du déchet;
2. Procédés de traitement des déchets;
3. Caractérisation et traitement des sols et sites pollués;
4. Évaluation environnementale et management des systèmes et des procédés;
5. Ecotoxicologie, Toxicologie et Santé;
6. Économie, droit, sociologie, évaluation des politiques publiques;
7. Communication.

CONDITIONS GÉNÉRALES DE PUBLICATION

Nous acceptons les articles en langue française et en langue anglaise

- Les articles en français doivent être accompagnés d'un résumé en français de 100 mots environ, et d'un résumé en anglais plus conséquent (200 mots environ).
- Les articles en anglais doivent être accompagnés d'un résumé en anglais de 100 mots environ et d'une présentation synthétique en français de 100 mots environ.

Présentation des articles

- L'article type comportera environ 5 pages imprimées incluant textes, figures et références soit l'équivalent de 15 000 signes au maximum;
- Les textes originaux doivent être expédiés sur disquette 3,5 pouces (Mac Intosh ou PC) en mentionnant les logiciels utilisés.

L'auteur doit adresser une version papier en 3 exemplaires pour le comité de rédaction comportant tableaux, figures, ou photographies éventuels. Les fichiers de tableaux ou de figures existants doivent être joints sur la disquette avec originaux papier

- L'article doit impérativement comporter les éléments suivants, dans cet ordre :
 - Titre, en français et en anglais;
 - Nom, qualité et coordonnées de l'auteur ou des auteurs;
 - Résumé et synthèse en français et anglais;
 - Mots clés;
 - Introduction;
 - Matériels et méthodes;
 - Résultats;
 - Discussion;
 - Conclusion;
 - Références;
 - Nomenclatures (symboles et unités).

L'article doit être accompagné d'une note précisant, la ou les thématique (s) souhaitée (s) par l'auteur, selon la répartition de la revue (de 1 à 7).

Les mises au point et revues bibliographiques sont acceptées dans les mêmes conditions que les articles

La revue est également ouverte aux résumés de thèses, aux résumés de mémoires de DEA et DESS, aux rapports de stage de Mastère, aux informations sur les colloques et séminaires relatifs aux thématiques de la revue.

ENVOI DES ARTICLES

Norma Renard, INSA de Lyon, Mastère MDE, Bâtiment 404 - GEN, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne cedex France. Tél : (33) 472 43 87 72 Fax : (33) 472 43 80 84 Mél : mastenv@insa.insa-lyon.fr

La rédaction : M. Pierre Moszkowicz, Rédacteur en Chef,

M. Gérard Bertolini, M. Jacques Bourgois, M. Rémy Gourdon, M. Gérard Keck, M. Michel Otterbein, M. Yves Perrodin, M. Alain Navarro, M. Patrick Rousseaux.

rapport au phosphogypse brut. Dans tous les cas, nous avons obtenu des temps de début et de fin de prise de la pâte de ciment inférieurs à ceux obtenus avec le phosphogypse brut. Les temps de début et de fin de prise obtenus avec les phosphogypses traités sont variables mais sont restés supérieurs à ceux obtenus avec le gypse naturel. Les temps jugés les plus acceptables sont ceux obtenus avec les phosphogypses où le traitement a pu abaisser les teneurs en phosphore à des valeurs inférieures à 0,2 %. De ce point de vue, le mode de traitement le plus efficace est le lavage à H₂SO₄ (40–50 %).

– Enfin, la déshydratation partielle ou totale du minéral gypse présent dans le phosphogypse influe sur la qualité de celui-ci en tant qu'adjuvant au clinker, mais ne semble pas jouer un rôle déterminant sur la variation des temps de prise du ciment, et aussi bien l'anhydrite que l'hémi-hydrate joueraient ainsi, le même rôle de régulateur de temps de prise de la pâte du ciment.

*** Faouzia Charfi Fourati, Jamel Bouaziz**

École nationale des ingénieurs de Sfax - Département de génie des matériaux - Laboratoire de chimie industrielle - BPW - 3038 Sfax (Tunisie)

**** Habib Belayouni**

Faculté des sciences de Tunis - Département de géologie - Laboratoire de géochimie organique - Campus Universitaire - 1060 Tunis (Tunisie)

Bibliographie

[1] Chaffai née Hamza, A. (1993) – *Étude de la bio-accumulation métallique et des métallothionéines chez des poissons de la côte de Sfax (golf de Gabès)*. Thèse de doctorat de spécialité en Biologie. Université de Sfax pour le Sud, École nationale d'ingénieurs de Sfax. 157 p.

[2] Léonardi, D. et Magnier, C. (1980) - *Properties and applications of synthetic inorganic phosphates*. Inf. Chim., Vol. 206, p. 127 - 142.

[3] Feki, N. (1991) – *Utilisation du phosphogypse en assise de chaussées*. Projet de fin d'études de la filière longue, Génie Géologique, ENIS, 93p.

[4] Zairi, M. (1996) – *Modélisation mathématique de la migration des polluants dans les milieux poreux : application aux cas des sites de stockage de phosphogypse à Sfax*. Thèse de doctorat de spécialité. Université de Sfax pour le Sud, École nationale d'ingénieurs de Sfax. 179p.

[5] Liekens, R. (1981) - *Le phosphogypse, matériau de construction*. Recherche bibliographique concernant ses propriétés radioactives et ses effets biologiques. CSTC Revue n° 3, p. 15 – 22.

[6] Tzoreanu, I. and Muntean, M. (1983) – *Expansive Sulfate Aluminate Cements*. Cement and Concrete Research, Vol. 13, n° 5, p. 711 – 720.

[7] Stanulenis, O. M.; Sasnauskas, K. I. et Urbonas, L. V. (1987) – *Utilisation du phosphogypse pour la production de ciment*, Cement, n° 2, p. 18 – 19.

[8] Shmigidin, Y. U.; Valevskij, S. S.; Samojlova, A. I. et Voronova, N. B. (1986) – *Préparation du phosphogypse pour l'utilisation dans l'industrie du ciment*. Cement, Vol. 27, n°8, p. 18 – 19.

[9] Samtsov, v. p.; Iyashkevich, i. m.; bogdan, v. a.; Ivannikova, r. k. et korzhova, I. n. (1986) – *Emploi de phosphogypse aggloméré par pressage à chaud dans l'industrie du ciment*. Cement, n° 6, p. 16 - 17.

[10] Dodson V. H. and Hayden, T. D. (1989) – *Another Look at the Portland Cement/Chemical Admixture Incompatibility Problem*. Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 11, n° 1, p. 52 - 56.

[11] Valenti, G.; Santoro, L. and Garofano, R. (1987) – *High – Temperature Synthesis of Calcium Sulphoaluminate from phosphogypsum*. Thermochimica Acta, Vol. 13, p. 269 – 275.

[12] Getting rid of phosphogypsum-II (1977) - *Portland cement and sulphuric acid*. Phosphorus and Potassium n°89, the British Sulphur corp. Ltd., p. 36 - 44.

[13] Yilmaz, V. T and Isildak, O. (1993) - *Influence of some set accelerating admixtures on the hydration of Portland cement containing phosphogypsum*. Advances in Cement Research, Vol.5, n° 20, p. 147 – 150.

[14] Makarov, N. I.; Tolochkova, M. G.; Boldyréva, L. M.; Ivannikova, R. K. et Degtéva, V. M. (1979) - *Utilisation du phosphogypse pour la cuisson du clinker*. Cement, n° 10, p. 17 - 18.

[15] Mehta, P. K. and Brady, J. R. (1977) - *Utilization of phosphogypsum in Portland cement industry*. Cement and Concrete Research, Vol. 7, n° 5, p. 537 - 543.

[16] Bourgot, A. (1988) - *Expérience industrielle de Prayon sur la fabrication de phosphogypse marchand*. Communication présentée à la conférence technique de l'I.F.A. Canada. P. 16*1 - 16*35.

[17] Ong, S.; Metcalf, J.B.; Seals, R.K. and Taha, R. (1993) - *Unconfined compressive strength of various cement-stabilized phosphogypsum mixes*. Transportation Research Record, n° 1424, p. 20-24.

[18] Bromwell et CarrierINC. (1991) - *Clean, white phosphogypsum and a way to use it*. Phosphorus and Potassium, n° 172, p. 28-32.

[19] Thomas, N.L. and Birchall, J.D. (1983) - *The retarding action of sugars on cement hydration*. Cement and Concrete Research, Vol. 13, p. 830 – 842.

[20] Soroka, I. (1984) - *Effect of phosphogypsum on properties of Portland cement*. Ceramic Bulletin, Vol. 63, n° 12, p. 1502 - 1504.

[21] Delporte, C. (1988) - *L'anhydrite naturelle de Faulquemont et sa valorisation sous forme de béton sulfaté: mécanisme d'hydratation et mise au point d'accélérateurs de prise hydraulique*. Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle. Université de Nancy I, 151p.

[22] Olmez, H. et Erdem, E. (1989) - *The effects of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of Portland cement and trass cement*. Cement and Concrete Research, Vol. 19, n° 3, p. 377 - 384.

[23] SING, M. 1987 – *Influence of phosphogypsum impurities on two properties of Portland cement*. Indian Concrete Journal, Vol.61, n° 7, p. 186 – 190.

[24] Syheva, L. I. and Anufriev, M. V. (1995). – *Physicochemical Features of Producing Anhydrite Cement from phosphogypsum*. Inorganic Materials, Vol. 31, n° 11 p. 1348 – 1352.

[25] Venuat, M. (1976) - *La pratique des ciments et des bétons. Tome 1 : caractéristiques des liants et des bétons, Mise en œuvre des coulis et des mortiers*. Du Moniteur ed., Paris, 2^{ème} Ed., 284 p.

[26] Bogue, R.H. (1929) - *Calculation of the compounds in Portland cement*. Industr. Eng. Chem. Anal., Vol. 1, p. 192 - 197.

[27] Jarosinski, a., (1994) – *Properties of Anhydrite Cement obtained from Apatite phosphogypsum*. Cement and Concrete Research, Vol. 24, n° 1, p. 99 - 108.

[28] Charfi Fourati F. (1999) - *Substitution du gypse naturel par le phosphogypse dans la fabrication du ciment*. Thèse de doctorat en Géologie. Université de Tunis II, 155p.

[29] Bey, N. et Belayouni, H. (1996) – *Identification, caractérisation et essais d'élimination des matières organiques au cours du traitement industriel des phosphates marchands*. Rapport d'avancement n° 1, 2, 3 et 4, Université de Tunis II, Laboratoire de géochimie organique, 20 p.

