

Influence du sulfate de zinc utilisé comme minéralisateur dans la synthèse d'un ciment alitique à basse température

S. Bouregaya^{1,2*}, P. Clastres¹, L. Kacimi², V. Mazars¹.

¹ Université de Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées « INSA », Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions « LMDC », 135, Avenue de Rangueil - 31077 Toulouse Cedex 4 – France. . bouregay@insa-toulouse.fr ; clastres@insa-toulouse.fr.

² Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructures, Département de Génie des Matériaux, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, BP 1505, El-M'nouar UST Oran, Algérie kacimi20002000@yahoo.fr.

RÉSUMÉ. L'objectif de cette étude est la synthèse d'un éco-ciment à température plus basse que le ciment ordinaire. Sa production est faite par cuisson d'un mélange composé de la vase du barrage hydraulique de Tiaret en Algérie, de la chaux éteinte et du minéralisateur, le sulfate de zinc. Les facteurs influant sur la nature et la quantité des anhydres formés ont été optimisés. La température de cuisson, le rapport Chaux/Silice et le pourcentage de $ZnSO_4$ utilisé ont été optimisés à 1300°C, 3,2 et 1% respectivement. Les analyses microstructurales (DRX, MEB,) et la modélisation par la méthode de Rietveld montrent une efficacité certaine du $ZnSO_4$ dans la production de C_3S et l'obtention de propriétés mécaniques adéquates des pâtes de ciment.

ABSTRACT. The objective of this study is the synthesis of an eco-cement at temperature lower than the ordinary cement. Its production is done by burning a mixture composed from sludge of the hydraulic dam of Tiaret in Algeria, slaked lime and the mineralizer, zinc sulphate. Factors influencing the type and amount of the produced anhydrides have been optimized. The burning temperature, the lime/silica ratio and the used $ZnSO_4$ content were optimized to 1300°C, 3.2 and 1% respectively. Microstructural analyzes (XRD, SEM,) and modelling by Rietveld method showed the effectiveness of $ZnSO_4$ to produce C_3S and to obtain adequate mechanical properties of cement pastes.

MOTS-CLÉS : éco-ciment, clinker, alite, minéralisateur, sulfate de zinc, température de cuisson

KEY WORDS: eco-cement, clinker, alite, mineralizer, zinc sulphate, burning temperature,

1. Introduction

L'industrie du ciment est connue pour son majeur impact environnemental. Cela concerne principalement le prélèvement sur les ressources naturelles utilisées (matières premières naturelles, énergies fossiles) et le relargage de gaz à effet de serre (CO_2) lors du processus de fabrication du ciment.

Ceci a orienté de nombreuses recherches vers la production de ciments composés, contenant moins de clinker, et/ou de ciments bélitiques plutôt qu'alitiques. Les ciments bélitiques ont cependant une réactivité hydraulique et performances mécaniques plus faibles, notamment aux jeunes âges.

La présente étude concerne la production de ciments alitiques à moindre impact environnemental que les ciments portland classiques. Ceci est obtenu par la valorisation d'un déchet, en l'occurrence, une vase de barrage hydraulique, et par une baisse de l'énergie nécessaire, principalement par réduction de la température de cuisson du cru de 1450 à 1300°C. Pour favoriser à 1300°C la production d'alite au lieu de bélite, il est indispensable d'utiliser un minéralisateur. Il en existe plusieurs types : oxydes, sulfates, qui ont donné lieu à de nombreuses études [KOL 01] [ODL 80]. Compte tenu des performances de l'oxyde de zinc [KNO 78] et des sulfates [KUM 81], a été fait le choix d'utiliser le sulfate de zinc, peu polluant à faible dose [GIN 11] et qui jusqu'à présent n'a pas donné lieu à une étude spécifique.

Cette étude a été rendue possible grâce au soutien d'un PHC Tassili (15 MDU 948) entre le Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructures, USTO-MB, Oran, Algérie et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS, Toulouse, France.

2. Matériaux et méthodes

2.1. La vase de barrage

Comme matière principale du cru a été utilisée la vase du barrage hydraulique de la région de Tiaret (Algérie), prélevée en plusieurs endroits selon un échantillonnage approprié, et convenablement préparée : séchage, broyage et tamisage à 80 μm . La vase est principalement constituée de 39,3% de SiO_2 , en plus de la calcite et de la kaolinite. Le mélange cru renferme également, de la chaux éteinte (74,4% de CaO).

2.2. Procédure expérimentale

La procédure de synthèse utilisée est très connue dans la synthèse des oxydes et matériaux céramiques. Elle consiste à préparer un mélange sec de matières premières (minéralisateur ZnSO_4 compris) selon le rapport Chaux/Silice recherché et à mélanger intimement tous les constituants. Ce mélange cru subit une opération de cuisson dans un four à moufle avec une vitesse de chauffage de 5°/min. Le mélange est maintenu à la température finale de cuisson pendant 2h avant d'être refroidi par trempe à l'azote liquide puis broyé à 40 μm et analysé.

3. Optimisation des paramètres de synthèse

3.1. Température de cuisson

La température de cuisson des mélanges a été fixée à 1300°C après de nombreux essais de chauffage entre 1100 et 1300°C. Les critères de choix de la température étaient les teneurs en chaux libre, en alite et en bélite réactive. Ces teneurs ont été déterminées par analyse chimique et par la méthode de Rietveld utilisant la DRX.

3.2. Rapport Chaux/Silice (C/S)

Le rapport massique chaux/Silice (C/S) a été fixé à 3,2 après de nombreuses cuissons de mélanges de Chaux/Silice compris entre 2,4 et 3,2. Les mêmes critères et méthodes de sélection que pour la température nous ont conduits à opter pour un rapport Chaux/Silice de 3,2.

3.3. Pourcentage de $ZnSO_4$

La cuisson des mélanges crus a été réalisée au laboratoire LMDC, INSA-Toulouse. La **figure 1** présente les principales phases du ciment alitique avec différents pourcentages du $ZnSO_4$ obtenu dans cette étude.

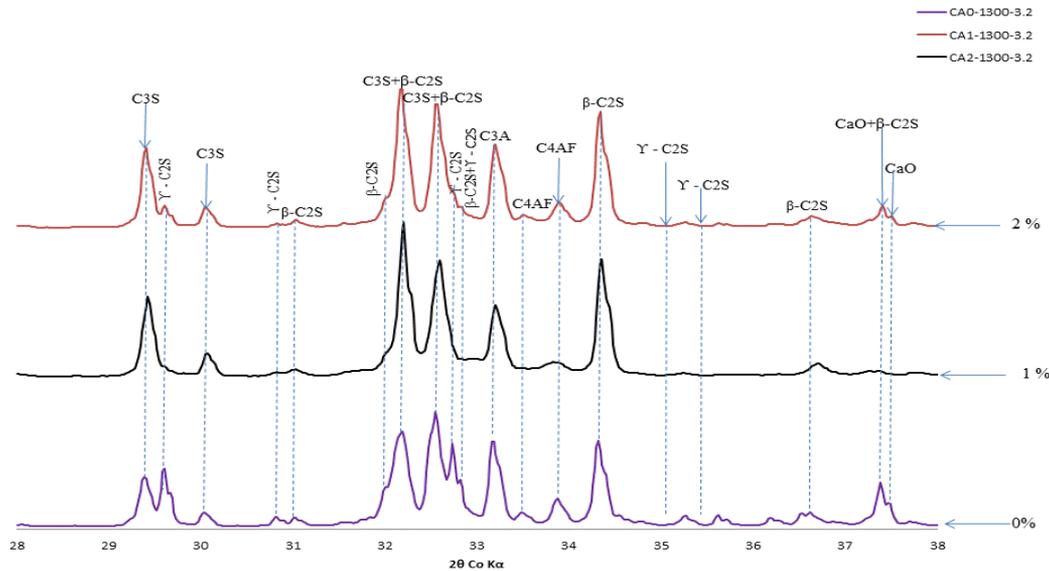


Figure 1. Diffractogrammes des rayons X du ciment synthétisé à $1300^{\circ}C$ avec $C/S=3,2$ et différents pourcentages (CA0-1300-3,2 ; CA1-1300-3,2; CA2-1300-3,2) de de $ZnSO_4$

Il est constaté une augmentation notable des taux de C_3S et $\beta-C_2S$ dans le ciment avec l'ajout de 1% de $ZnSO_4$, accompagnée d'une baisse importante des taux de chaux libre et de γC_2S . Ce taux de 1% semble par ailleurs optimal.

4. Localisation du zinc dans les minéraux du ciment alitique synthétisé

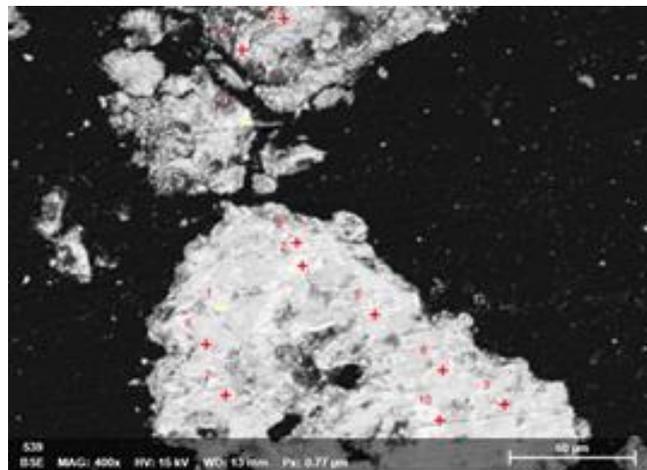


Figure 2. Observation MEB- du ciment synthétisé à $1300^{\circ}C$ et dopé avec 1% de $ZnSO_4$.

Les analyses par DRX n'ont permis de déceler aucun minéral contenant du zinc. Il est probable que les ions de Zn soient insérés dans les phases des anhydres. Les observations sous Microscope Electronique à Balayage (MEB), réalisées sur une section polie du clinker dopé de 1% de $ZnSO_4$, ont révélé la présence préférentielle des ions de zinc dans les phases de C_3S , C_4AF et C_3A et non dans les phases majoritairement de bélite (point 7)

comme indiqué dans la figure 2 et le **tableau 1** résultant d'un calcul par la méthode de BOGUE modifiée [OLL97] à partir de la composition chimique déterminée par l'analyse EDS.

Zone de mesure	Compositions minéralogiques du clinker dans les zones testées par MEB				% ZnO
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
1	28,08	4,62	11,84	58,55	1,29
5	75,79	10,28	2,36	4,25	1,35
10	2,68	4,10	20,48	66,70	1,45
7	32,26	50,07	4,06	12,28	/

Tableau 1. Localisation des ions de zinc dans les phases du clinker dopé avec 1% de ZnSO₄ (Calcul de type Bogue à partir des mesures obtenues par MEB-EDS).

5. Propriétés physicomécaniques du ciment obtenu

Des mesures de prismétrie et de résistances en compression sur pâtes pures ont montré une bonne réactivité hydraulique du ciment synthétisé, en comparaison d'un ciment ordinaire de type CEM II 32,5N. L'ajout de 1% de gypse est possible pour augmenter le temps de début de prise (figure 3).

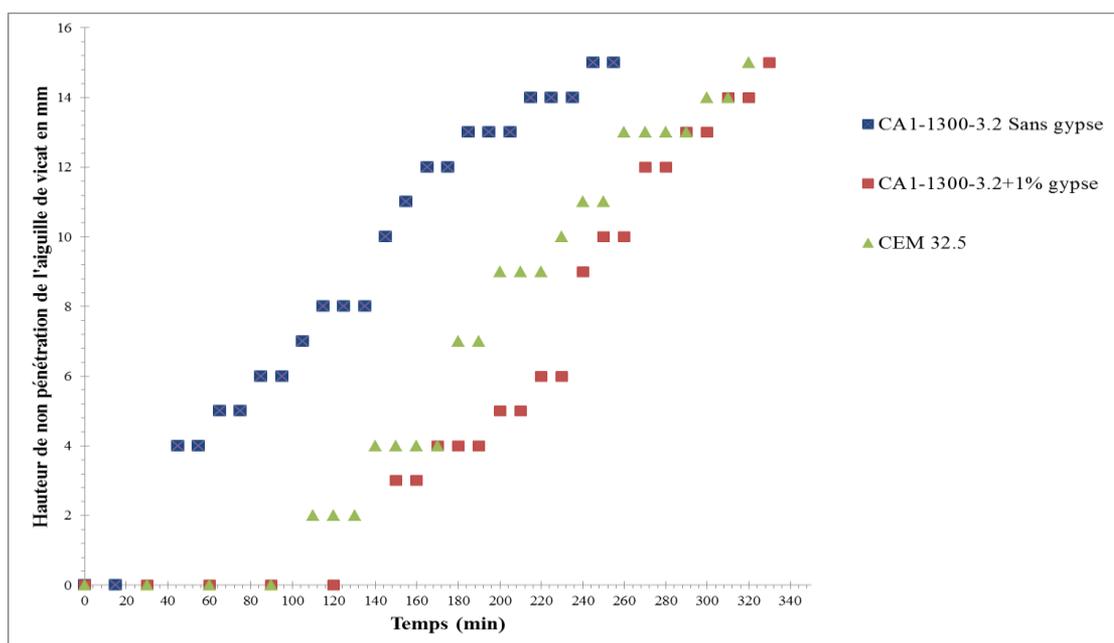


Figure 3. Résultats du test de prise au mini cône de Vicat sur les pâtes de ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de sulfate de zinc, sans ajout de gypse, et avec ajout de 1% de gypse, est donné aussi le résultat de prise avec un ciment Portland de type CEMII 32.5N

Les valeurs de résistance à la compression enregistrées à 7 et 28 jours de durcissement de la pâte de ciment non gypsé mais dopé de 1% de ZnSO₄ et la pâte de ciment sans ZnSO₄ sont respectivement de 36,48 MPa et 42,98 MPa, 20,92 MPa et 40,28 MPa contre 32, 5 MPa et 40,4 MPa pour un ciment conventionnel de classe CEM II 32,5N (figure 4). Ces résultats montrent une bonne réactivité hydraulique du ciment synthétisé à partir de vase de barrage hydraulique et avec ajout au cru de 1% de ZnSO₄ en tant que minéralisateur. L'amélioration de la réactivité est plus notable à 7 jours qu'à 28 jours, ce qui est normal car, comme on l'a vu au §3, le CA1 renferme davantage de C₃S que le CA0.

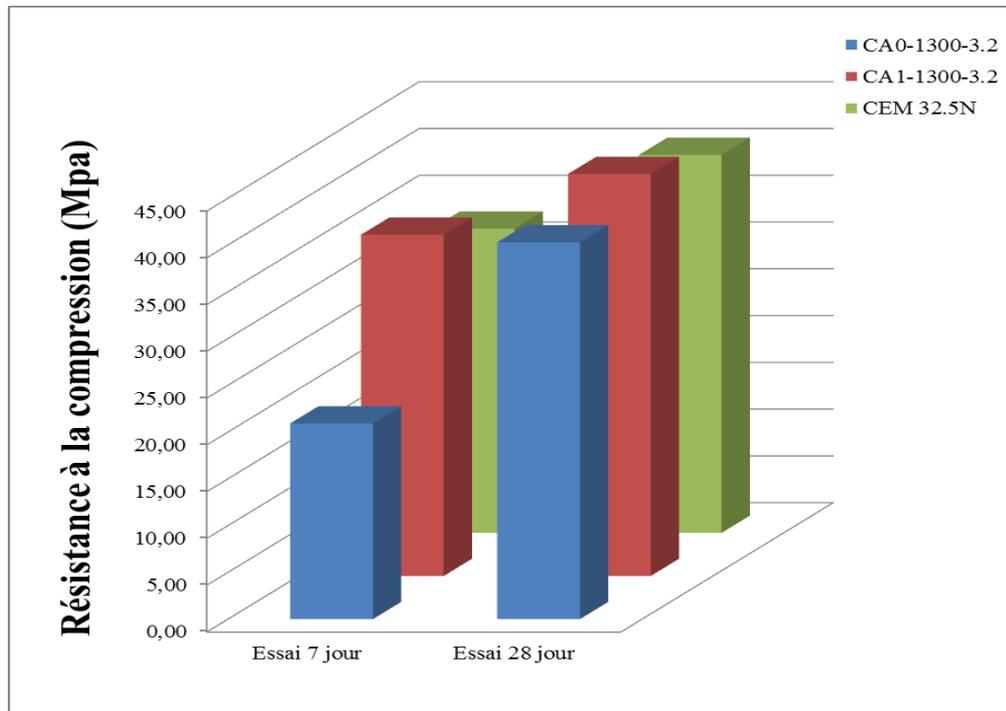


Figure 4. Résistance à la compression en fonction du temps de durcissement à 7 et 28 jours pour les ciments CA0-1300-3,2, CA1-1300-3,2 et le CEM II 32,5N.

6. Conclusion

Cette étude montre qu'il est possible d'obtenir un ciment de classe 32,5N par cuisson à 1300°C d'un cru composé essentiellement d'un déchet (vase de barrage hydraulique). Pour cela il est nécessaire d'utiliser un minéralisateur, en l'occurrence le sulfate de zinc ($ZnSO_4$), à un dosage limité de 1%. Le minéralisateur agit en effet prioritairement sur la formation du C_3S et non sur celle du C_2S .

7. Bibliographie

- [GIN 11] N. Gineys, «Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn». *Cement and Concrete Research* 41(11) (2011) 1177-1184.
- [KOL 01] K. Kolovos, P. Loutsis, S. Tsvivilis and G. Kakali, «The effect of foreign ions on the reactivity of the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system, Part I: Anions». *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 425-429.
- [KUM 81] S. S. Kumar and S. S. Kataria, «Optimization of burning characteristics of raw meal for fuel economy by special mineralizer». *World Cement Technology*, no. July/aug (1981) 279-285.
- [KNO 78] D. Knofel, «Modified some properties of Portland cement clinker and Portland cement by means of ZnO and ZnS». *Zement-Kalk-Gips* 3 (1978) 157-161.
- [ODL 80] I. Odler and S. Abdul-Maula, «Effect of mineralizers on the burning of Portland cement clinker». *Zement -Kalk - Gips* 3 (1980) 132-136.
- [OLL 97] J. Baron, J. P. Olivier et J. C. Weiss, *Les bétons, bases et données pour leur formulation, Chapitre 1 : Les ciments courants*, Ed. Eyrolles 1997.