



**HAL**  
open science

## Contribution à l'utilisation de sous-produits industriels : application au cas du phosphogypse de Sfax ( Tunisie)

Badreddine Rouis

► **To cite this version:**

Badreddine Rouis. Contribution à l'utilisation de sous-produits industriels : application au cas du phosphogypse de Sfax ( Tunisie). Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1991. Français. NNT : . tel-00785541

**HAL Id: tel-00785541**

**<https://theses.hal.science/tel-00785541>**

Submitted on 6 Feb 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THESE

Présentée par

**Badreddine ROUIS**

Pour obtenir le titre de DOCTEUR

**DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE**

(Arrêté Ministériel du 5 Juillet 1984)

Spécialité : MECANIQUE

**CONTRIBUTION A L'UTILISATION DE SOUS-PRODUITS**

**INDUSTRIELS. APPLICATION AU CAS DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX**

Date de la soutenance : 10 Juillet 1991

Composition du Jury :

M. R. NEGRE	Président
M. P. ANTOINE	Rapporteur
M. M. RUBAUD	Rapporteur
M. G. VIVIER	Examineur
M. N. MONGEREAU	Examineur
M. M. DAYRE	Examineur

**INSTITUT DE RECHERCHE INTERDISCIPLINAIRE DE GEOLOGIE ET DE MECANIQUE**

# THESE

Présentée par  
**Badreddine ROUIS**

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
MAISON D. S. G. SCIENCES  
DOCUMENTATION  
B.P. 53  
F. 38041 GRENOBLE CEDEX  
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

25 MARS 2004

Pour obtenir le titre de DOCTEUR  
**DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE**  
(Arrêté Ministériel du 5 Juillet 1984)

Spécialité : MECANIQUE

CONTRIBUTION A L'UTILISATION DE SOUS-PRODUITS  
INDUSTRIELS. APPLICATION AU CAS DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX

Date de la soutenance : 10 Juillet 1991

Composition du Jury :

M. R. NEGRE	Président
M. P. ANTOINE	Rapporteur
M. M. RUBAUD	Rapporteur
M. G. VIVIER	Examineur
M. N. MONGEREAU	Examineur
M. M. DAYRE	Examineur

INSTITUT DE RECHERCHE INTERDISCIPLINAIRE DE GEOLOGIE ET DE MECANIQUE

10M0920  
1024937

## AVANT PROPOS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Institut de Recherches Interdisciplinaires de Géologie et de Mécanique (I.R.I.G.M) de l'Université Joseph Fourier avec la collaboration de L'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax (E.N.I.S, Tunisie).

Je tiens à remercier Monsieur Gérard VIVIER ainsi que l'équipe du laboratoire de cristallographie de l'Institut Dolomieu qui m'ont aidé à effectuer une grande partie de mes analyses.

Mademoiselle Jocelyne ROUDET, ingénieur à l'Ecole Française de Papeterie, qui a contribué à la mise en forme de ce travail.

Monsieur Marcel RUBAUD du Centre Scientifique et Technique du Batiment (C.S.T.B) qui m'a aidé à démarrer ce travail.

Monsieur Jamel ROUIS de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax pour sa collaboration fructueuse.

Je remercie particulièrement Monsieur Pierre ANTOINE qui a accepté de corriger ce travail et m'a aidé à tirer les meilleures conclusions.

Je remercie également Monsieur Robert NEGRE qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, ainsi que Monsieur Noel MONGEREAU.

Finalement, je remercie Monsieur Michel DAYRE qui m'a accueilli au sein de son équipe.

MERCI

## ABSTRACT

This thesis is an approach towards the reutilisation of an industrial by-product : the PHOSPHOGYPSUM.

We started by placing this study geopolitically by locating exactly the origins of the material, the manner in which it is stock-piled and its effects on the surrounding environment, the town of SFAX in TUNISIA.

In the second part, we have studied the possible use of the phosphogypsum in embankments in carrying out a number of geotechnical tests, of which the principal parameter is the moisture content. We placed this study under the climatic conditions of SFAX.

The third part of this work is a preliminary study of the possible manufacture of portland cement clinker from phosphogypsum. For this reason, we have done a number of analysis to determine the chemical and mineralogical compositions of the material. This made it possible for us to propose a corrected composition of phosphogypsum based raw materials that takes into account the presence of phosphates in its composition.

57

INTRODUCTION

La Tunisie, comme plusieurs pays en voie de développement, connaît depuis plusieurs années une importante mutation urbaine traduite par une forte concentration de la population dans les grandes. En l'absence d'une planification adéquate, plusieurs problèmes se sont posés.

Nous nous sommes intéressé au cas de la ville de SFAX considérée comme étant la plus polluée du pays (1) (figure 1). Cette pollution est essentiellement due à la présence de deux usines de production d'acide phosphorique et d'engrais S.I.A.P.E."A" (1952) et S.I.A.P.E."B" (N.P.K.) à la périphérie de la ville, sans aucune prévision des possibilités d'une future extension de la zone urbaine (figure 2).

Depuis quelques années des efforts ont été entrepris pour améliorer le cadre de vie de cette ville, comme le transfert de l'usine S.I.A.P.E."B" à SKHIRA et le lancement du projet TAPARURA, destiné à la mise en place d'un port de plaisance au Nord de la ville par remblaiement d'une partie de la côte.

Malgré ces efforts, plusieurs problèmes subsistent. La plus grande partie de ces problèmes proviennent de l'usine S.I.A.P.E."A", dont les différents types de rejets polluent la côte et l'atmosphère de la ville.

En collaboration avec l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax et plus particulièrement avec le service géotechnique, nous avons essayé de trouver des solutions au rejet solide de la société S.I.A.P.E."A" : le PHOSPHOGYPSE. En effet, huit millions de mètres cubes de ce matériau sont stockés au voisinage d'une zone urbaine sans aucune mesure de protection de l'environnement contre les éléments toxiques qu'il contient et qui proviennent du minerai phosphaté utilisé par la société.

Plusieurs études sont en cours à l'E.N.I.S. pour la réutilisation de ce matériau comme élément de remblai pour le projet TAPARURA, comme source de plâtre ou comme élément de base pour des liants mixtes.

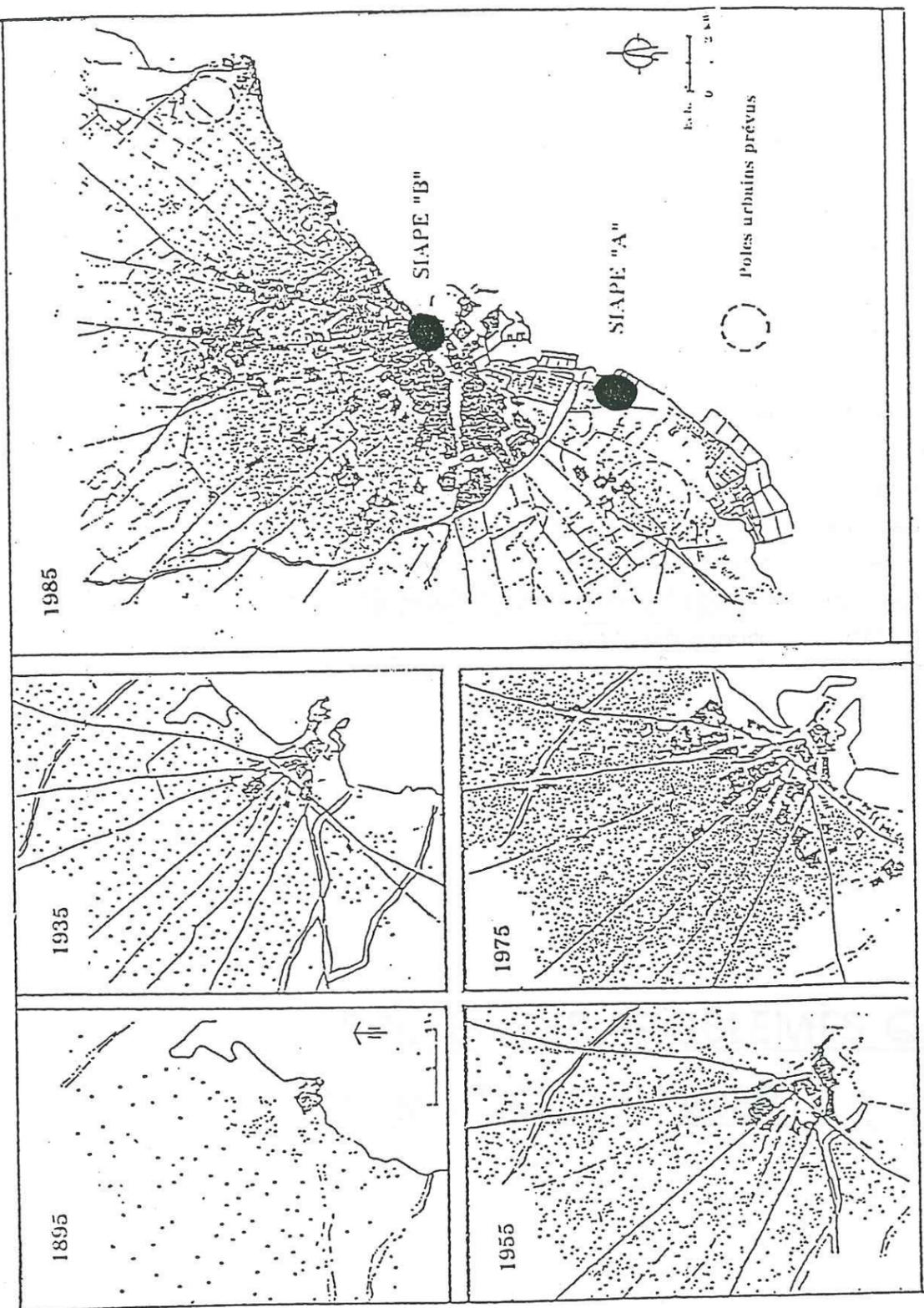
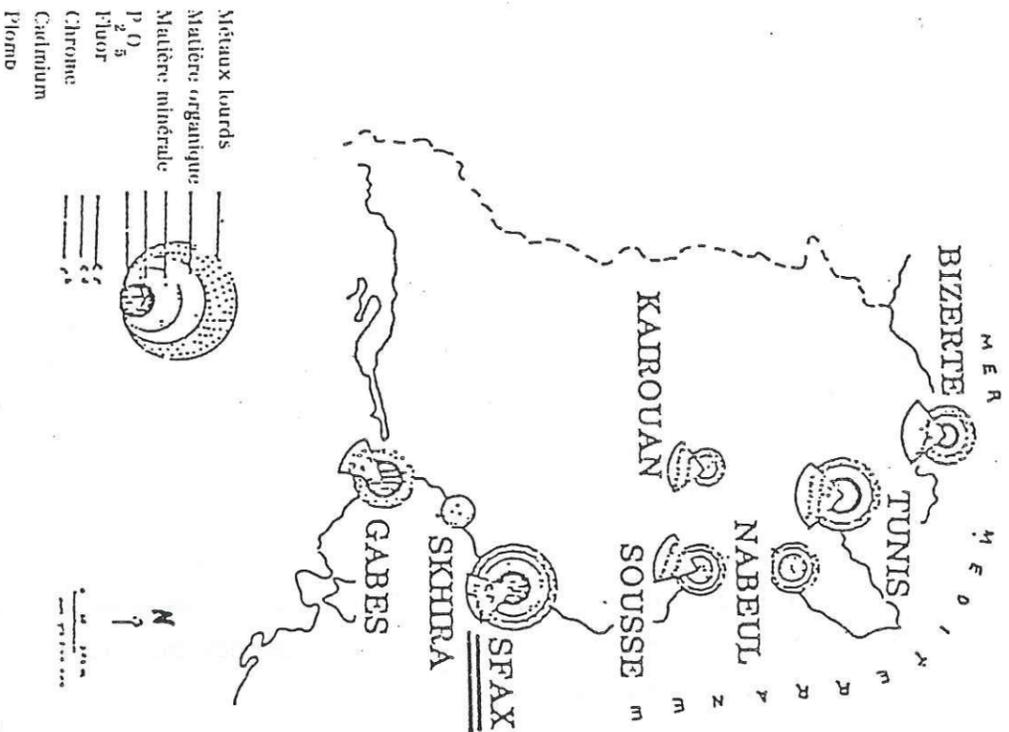


Figure 2  
Evolution de l'urbanisation de Sfax.

POLLUTION HYDRIQUE



POLLUTION ATMOSPHERIQUE

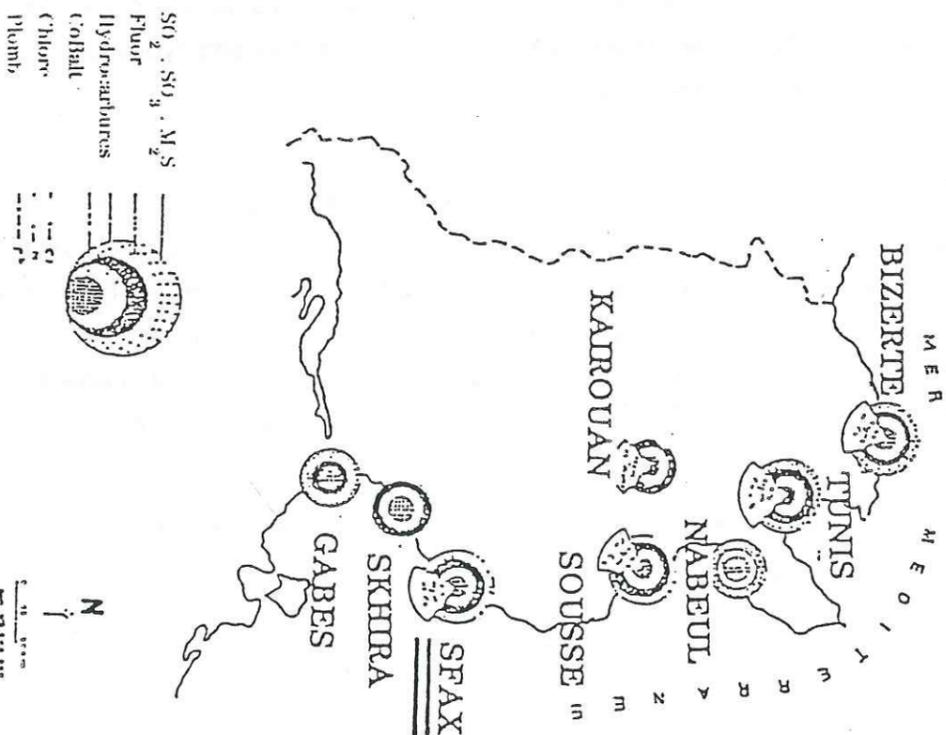


Figure 1  
Ampleur de la pollution en Tunisie.

Pour notre part, après une présentation du terril de phosphogypse et des problèmes de pollution et de stockage qu'il pose, nous nous sommes intéressé à deux autres possibilités de recyclage :

- La première possibilité est l'utilisation du phosphogypse comme matériau de remblai routier. Plusieurs études ont été effectuées dans le monde sur ce sujet. La plupart des conclusions étaient négatives à cause des propriétés géotechniques médiocres de ce matériau, surtout dans les pays à forte pluviométrie, ainsi que des risques de pollution qu'il engendre. Il nous a donc semblé utile de placer ce sujet dans le cadre climatique de la Tunisie et plus particulièrement de la région de SFAX.

- La deuxième possibilité est l'utilisation du phosphogypse comme élément de base pour un cru de cimenterie. Ce sujet n'a pas été très exploré par les auteurs car, généralement, cette solution est adoptée par les pays qui manquent de matériaux pour cru de cimenterie. Elle nous a pourtant semblé intéressante, d'une part à cause du grand besoin de la Tunisie en ciment, et d'autre part dans l'hypothèse d'une production simultanée de ciment portland et d'acide sulfurique qui pourrait être utilisé par la société S.I.A.P.E."A" pour l'attaque des phosphates.

## PREMIERE PARTIE

### ETUDE DU TERRIL ET DES PROBLEMES QU'IL POURRAIT ENGENDRER.

## I. LE PHOSPHOGYPSE

### I-1. EXTRACTION DU PHOSPHATE.

Le minerai tunisien est une roche d'apparence sableuse dont la teinte varie, suivant les gisements, du gris clair au brun voire au noir. Il est constitué par du phosphate oolithique. Les oolithes sont des petits grains réguliers ronds dont l'épaisseur varie de 0,05 à 0,5 millimètre. Elles constituent la partie la plus riche du minerai (70% de phosphate tricalcique). Le ciment qui lie les oolithes est plus pauvre et ne contient que 25% de phosphate, mais il est plus riche que l'oolithe en oxyde de fer et en alumine, éléments nuisibles lors du traitement chimique du phosphate.

La méthode d'exploitation employée est celle des piliers longs, combinée avec le foudroyage. La couche est découpée en panneaux de 150 à 200 mètres de côté par des galeries de niveaux espacées de 10 à 15 mètres et des plans inclinés.

Les phosphates extraits des mines sont trop humides (8 à 10% d'eau), aussi ils doivent subir un séchage avant d'être expédiés de manière à réduire cette teneur aux environs de 3 à 3,5%. La dessiccation s'opère dans des grands fours rotatifs chauffés au charbon ou au mazout.- Dans le sud tunisien, où la température reste élevée pendant une partie de l'année, le séchage a lieu à l'air libre pendant les mois d'été. On soumet simplement le minerai répandu sur de vastes aires horizontales à l'action du soleil.

Sur les marchés mondiaux, les phosphates sont classés en trois catégories d'après leur teneur en phosphate tricalcique. La clientèle tend à acheter le phosphate le plus riche. Ainsi les mines ont été conduites à améliorer les teneurs en phosphore de leur produit par un traitement mécanique. Pour les phosphates à ciment tendre, le principe du traitement consiste à séparer l'oolithe du ciment plus pauvre en phosphore. Un broyage léger évite l'écrasement de l'oolithe puis la séparation se fait par ventilation et par tamisage.

### I-2. POTENTIEL MINIER TUNISIEN.

En 1972, la Tunisie comptait six mines souterraines. Actuellement, d'autres mines sont en cours d'étude. Elles se situent dans le bassin de Metlaoui, qui se trouve en bordure nord-est du Bassin Saharien et comprend des séries préférentielles et tertiaires.

### I-3. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DU PHOSPHATE TUNISIEN.

En 1974, S. Sassi (2) a décrit la composition minéralogique du phosphate tunisien en étudiant la sédimentation phosphatée au Paléocène dans le sud et le centre-ouest de la Tunisie. Cette étude montre que la formation phosphatée comprend les minéraux suivants : apatite, calcite, dolomite, smectite, attapulgite, sépiolite, kaolinite, glauconite, illite, quartz, opale-cristobalite, sanidine et clinoptilolite. Ces minéraux s'associent et se relaient dans le temps en confirmant le caractère séquentiel des dépôts.

Dans le bassin de Metlaoui, la séquence type comprend de bas en haut les termes suivants : apatite + clinoptilolite, carbonates, phyllosilicates + opale-cristobalite. Au nord de "l'île de Kasserine", la séquence type est un peu différente : elle comprend de bas en haut : phyllosilicates, apatite, silice (silex) + carbonates, carbonates.

Le phosphate correspond généralement à une carbonate fluorapatite plus ou moins sulfatée.

Les feldspaths qui existent dans les phosphates tunisiens sont d'origine volcanique, alors que le quartz provient des apports détritiques en provenance de la plate-forme saharienne. Ces apports détritiques ont accompagné la dernière phase volcanique (pliocène) qui a eu lieu dans la région.

La présence de ces composants mineurs dans le phosphate tunisiens est confirmée par sa composition chimique (2) comprenant une grande quantité d'impuretés (tableau 1) qui vont se retrouver dans le phosphogypse.

Oxydes	Teneurs en %
Total P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,03
CaO	45,18
MgO	0,56
SiO <sub>2</sub>	3,33
F	3,08
SO <sub>3</sub>	3,1
CO <sub>2</sub>	5,52
Cl	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60
Matière Org	1,45
Perte 1000°	9,70

Tableau I  
Composition Chimique du Phosphate Tunisien (2)  
(S. Sassi, 1974)

### I-4. L'USINE S.I.A.P.E. "A".

#### I-4-1. Présentation de L'Usine.

A la fin des années soixante, la Tunisie a été le premier pays africain à produire de l'acide phosphorique grâce à l'installation de l'usine S.I.A.P.E. "A" (Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais).

Cette usine est constituée de trois unités de production (Figure 3).

#### I-4-1-1. Première Unité.

Dans la première unité, s'effectue la production de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% à partir du soufre selon le procédé MONSANTO (3). On procède à la fusion du soufre, à sa combustion ; Le SO<sub>2</sub> est ensuite converti en SO<sub>3</sub> transformé enfin en acide sulfurique.

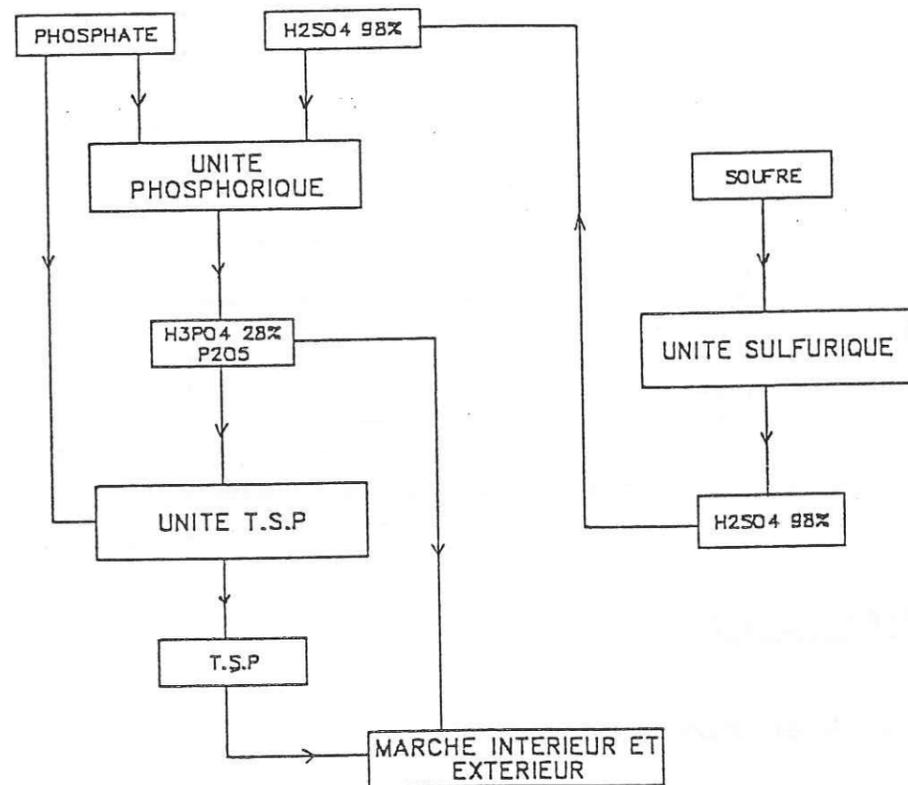
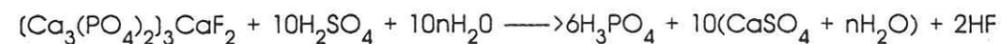


Figure 3  
Organigramme de fonctionnement de l'usine S.I.A.P.E. 'A'

### I-4-1-2. Deuxième Unité.

La deuxième unité produit l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  28%  $P_2O_5$  selon le procédé S.I.A.P.E. (3) (attaque du minerai phosphaté par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ ). La bouillie est ensuite filtrée.

Le principe de la méthode consiste à attaquer les phosphates naturels tricalciques par l'acide sulfurique selon la réaction suivante :



Selon le nombre n (nombre de molécules d'eau dans la réaction d'attaque du minerai), il existe principalement trois procédés de traitement des phosphates par l'acide sulfurique :

#### I-4-1-2-1. Procède au dihydrate (n=2).

L'attaque du phosphate par l'acide sulfurique s'effectue à 80°C. Après filtration du produit, on récupère du sulfate de calcium dihydraté ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

#### I-4-1-2-2. Procède à l'hémihydrate (n= 1/2).

Le phosphate est attaqué à 95°C. Après filtration on obtient de l'hémihydrate ( $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ) lequel, humidifié et recristallisé, donne du sulfate de calcium hydraté.

#### I-4-1-2-3. Procède au dihydrate-hémihydrate (n=0).

Après l'attaque du phosphate et sa filtration, on obtient du sulfate de calcium dihydraté ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Ce dernier est déshydraté en milieu acide à 120°C pour avoir du ( $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ ). Après une seconde filtration, l'acide récupéré est de nouveau recyclé.

L'usine S.I.A.P.E. fonctionne selon le procédé au dihydrate (n=2).

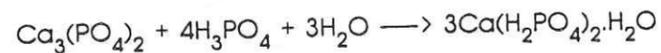
Le réacteur utilisé pour l'attaque des phosphates est un monocuve fonctionnant selon le procédé S.I.A.P.E.(3).

Les effluents gazeux produits par la réaction sont lavés à l'eau. Ils subissent à la surface de contact eau-gaz une absorption accompagnée par la condensation d'une partie de la vapeur d'eau. Les gaz passent ensuite par un capteur de gouttelettes avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

### I-4-1-3. Troisième Unité.

La troisième unité produit le T.S.P. (Triple Super Phosphate). C'est un engrais simple phosphaté solide résultant de l'attaque du minéral par l'acide phosphorique pour obtenir du phosphate monocalcique.

La réaction chimique de l'opération est la suivante :



Le procédé S.I.A.P.E. pour la fabrication du T.S.P. consiste à mélanger du phosphate finement broyé (10% de refus au tamis 125 microns) avec de l'acide phosphorique 27 à 28%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Le rapport  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /phosphate est appelé rapport d'attaque dont la valeur est bien déterminée. On obtient, ainsi, une bouillie qui est pulvérisée directement dans le séchoir.

L'étape suivante consiste à laver les effluents gazeux résultant de l'attaque du phosphate par l'acide phosphorique. Ces effluents sont constitués essentiellement de gaz carbonique, de vapeur d'eau et de gaz fluorés, à savoir,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$  et  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Ces gaz seront lavés dans une tour au sein de laquelle l'eau est introduite par pulvérisation (figure 4).

Gaz pollués

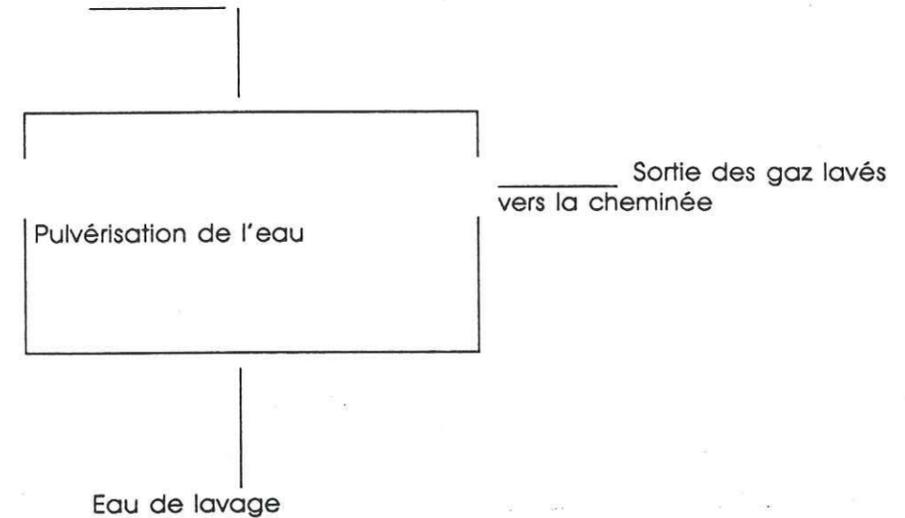


Figure 4  
Lavage des effluents gazeux de l'Usine S.I.A.P.E.\*A\*

### I-4-2. Produits Obtenus.

Les deux produits commerciaux de l'usine S.I.A.P.E. "A" sont l'acide phosphorique et le T.S.P.(Triple super phosphate). Nous allons donc étudier la production de la deuxième et de la troisième unité.

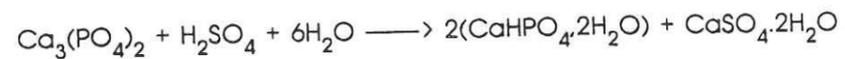
La première a pour rôle de produire l'acide sulfurique qui servira à décomposer les phosphates.

Le produit global de la réaction au sein de la deuxième est une phase solide  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en suspension dans une solution d'acide phosphorique contenant 27 à 28% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en poids.

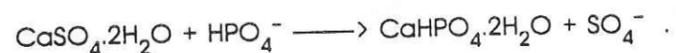
Le temps de réaction et la quantité d'acide sulfurique utilisée pour l'attaque des phosphates conditionnent la teneur de la suspension en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et les caractéristiques du Gypse résiduel :  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Le minéral phosphaté, étant constitué d'apatite enrobée généralement de gypse, il faut un temps suffisant pour que l'acide sulfurique puisse détruire la gangue et arriver jusqu'à la particule phosphatée. Ces particules partiellement attaquées vont se retrouver ensuite dans le gypse résiduaire appelé PHOSPHOGYPSE.

Cette réaction produit une énorme quantité de déchets. En effet, pour une tonne d'acide phosphorique produite, quatre tonnes de phosphogypse se retrouvent comme résidu de la réaction.

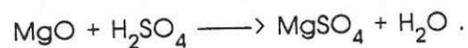
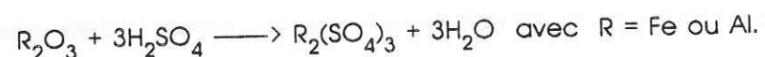
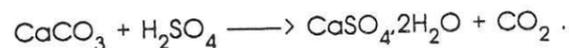
Une autre forme d'impureté phosphatée dans le phosphogypse, est le phosphate bicalcique  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui résulte de la réaction suivante:



Le phosphate bicalcique possède les mêmes caractéristiques cristallographiques que le gypse. Il s'intègre, donc dans son réseau cristallin en substituant l'ion phosphate  $\text{HPO}_4^-$  à l'ion sulfate  $\text{SO}_4^-$ .



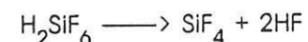
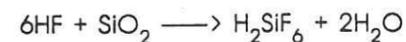
L'attaque du minerai phosphaté peut donner d'autres produits suite à des réactions secondaires. Les impuretés présentes dans le minerai participent à ces réactions :



L'acide fluorhydrique HF obtenu, est à l'origine de la production de gaz fluorés :  $\text{SiF}_4$  et  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  qui sont rejetés dans l'atmosphère.

D'énormes quantités d'eau polluée sont rejetées quotidiennement à la mer. Ces eaux proviennent du lavage des gaz sortant de la cuve d'attaque et surtout du lavage du phosphogypse issu de la filtration de la suspension pour en extraire l'acide phosphorique. Ces eaux constituent la partie la plus importante du rejet global de l'usine S.I.A.P.E. "A".

La production de la troisième unité, quant à elle, est réservée au T.S.P. ( $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), produit commercial, accompagné de produits de rejet sous forme gazeuse. Ce sont des gaz fluorés qui résultent des réactions secondaires suivantes :



Ces gaz sont rejetés dans l'atmosphère après lavage.

### I-4-3. Mode de stockage du phosphogypse.

Le phosphogypse, issu de la filtration de la solution d'attaque du phosphate par l'acide sulfurique, est acheminé par voie hydraulique de l'usine vers le stock. Le stock est constitué par deux bassins de décantation. Le phosphogypse en solution est envoyé dans le premier bassin qui, une fois rempli, décante et puis passe dans le second bassin. Le stock actuel de phosphogypse a une hauteur de 19 mètres avec une pente de 30°. Le volume total de phosphogypse approche les huit millions de mètres cubes produits au bout de trente ans de fonctionnement de l'usine S.I.A.P.E. "A" (figure 5).

L'eau de décantation s'accumule dans une nappe propre au terril. Cette nappe permanente a une puissance régulière de six mètres malgré l'existence de drains qui conduisent l'eau de décantation vers la mer située à 1000 mètres environ du terril.

Sur la figure (6), nous avons présenté le plan de ce terril ainsi que sa situation par rapport à l'usine et la côte.

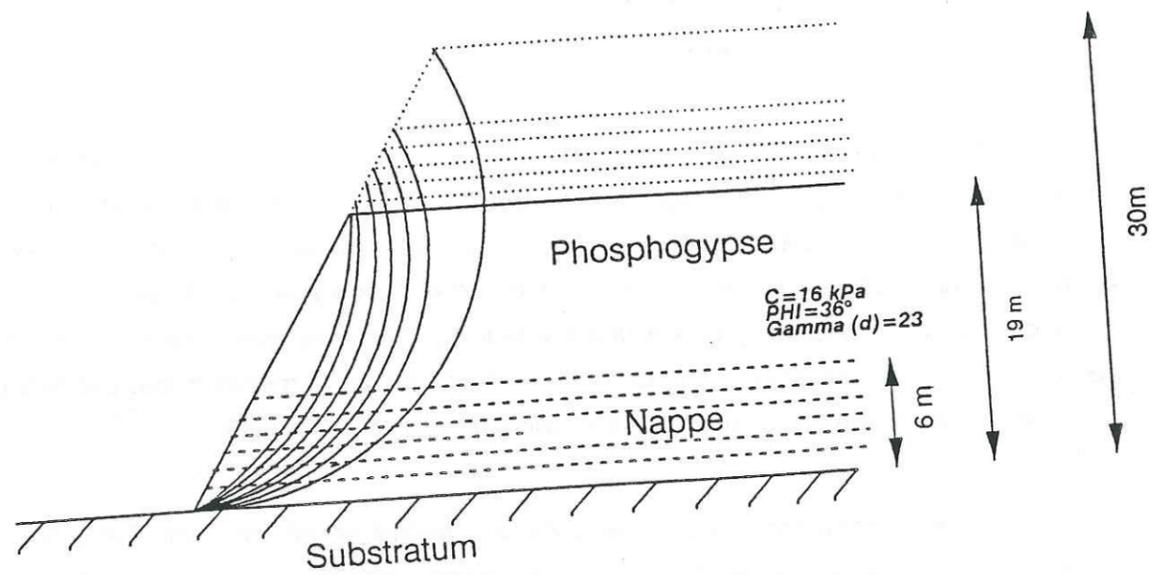


Figure 5  
Caractéristiques du terril de phosphogypse  
de la S.I.A.P.E. "A".

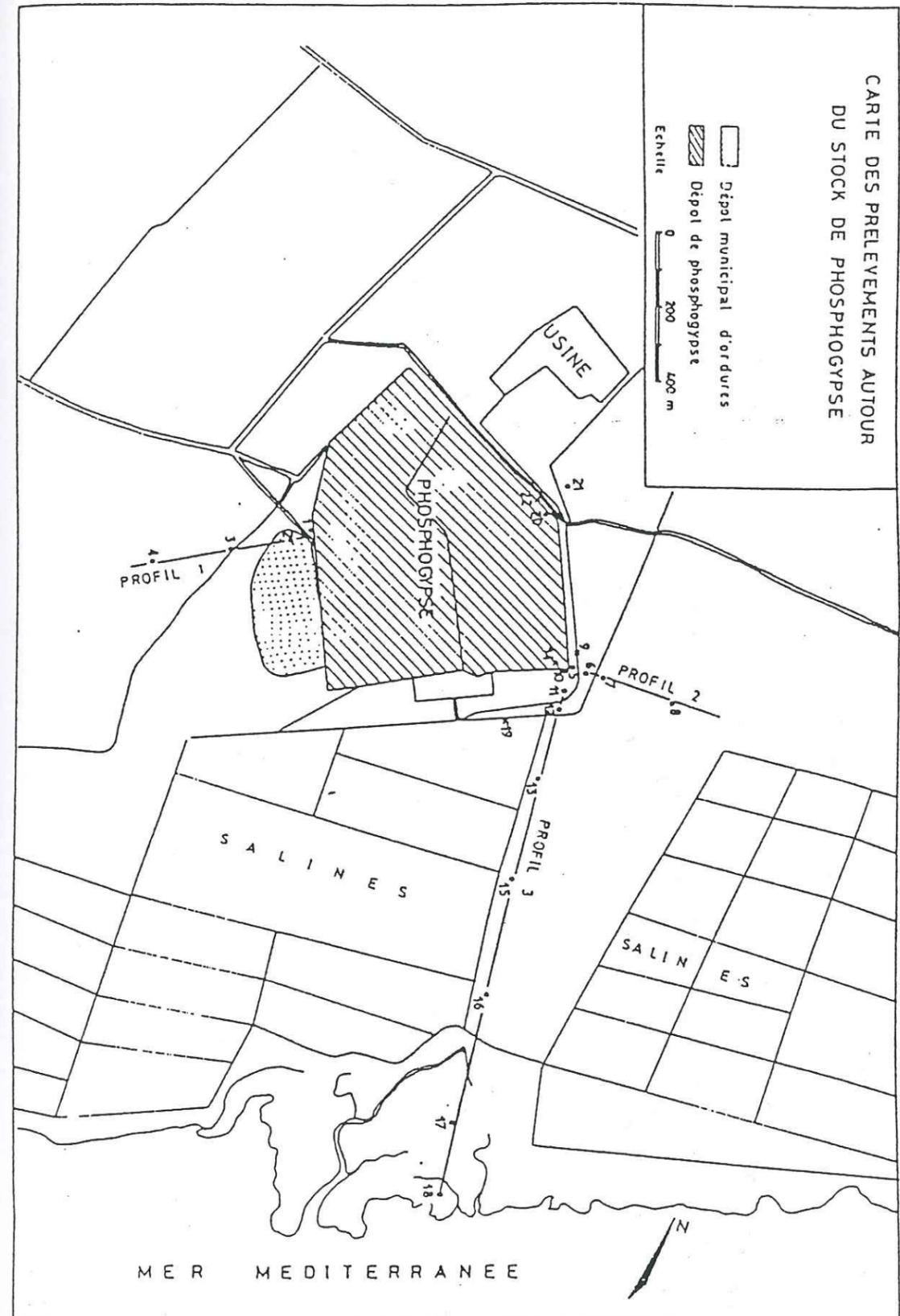


Figure 6  
Carte Géographique de l'Usine et du Terril

## II. PROBLEMES POSES.

### II-1. AIRE DE STOCKAGE.

Le stock de phosphogypse occupe une surface de 50 ha environ (figure 6). La forme du terril est celle d'un remblai de 19 mètres de hauteur avec une pente naturelle de 30°.

Le premier problème de ce terril disposé directement au contact du sol est l'absence de protection évitant l'infiltration des éléments nuisibles qu'il contient vers la nappe phréatique. De plus, les drains d'évacuation de l'eau de décantation sont dirigés vers la mer constituant, alors, une deuxième source de pollution avec les eaux de lavage des effluents gazeux de l'usine S.I.A.P.E. "A".

La stabilité du terril constitue le deuxième problème. En effet, vu l'occupation des terrains avoisinants, la croissance du remblai ne peut se faire que verticalement. C'est pourquoi, nous allons étudier la stabilité du remblai dans les conditions actuelles et prévoir l'effet de son évolution verticale.

Pour étudier ce problème, nous avons effectué un calcul de stabilité selon la méthode FELLENIUS en utilisant les valeurs de la cohésion et de l'angle de frottement que nous avons obtenues avec la boîte de cisaillement (figure 5).

H(m)	H <sub>w</sub> (m)	F <sub>c</sub> <sub>min</sub>	R(m)
19	6	1.339	31.936
20	6	1.349	33.094
21	6	1.358	34.248
22	6	1.366	35.402
30	6	1.409	44.641

Tableau 2

Variation du Coefficient de sécurité en fonction de la hauteur  
du terril.

Avec :

H : Hauteur du terril en mètres.

H<sub>w</sub> : Niveau de la nappe en mètres.

F<sub>c min</sub> : Coefficient de sécurité.

R(m) : Rayon du cercle critique en mètres.

On remarque d'après ces résultats que le coefficient de sécurité est assez élevé dans la situation actuelle. Un glissement de terrain au sein du terril de phosphogypse n'est, donc, pas à craindre. De plus une élévation de la hauteur du stock, tout en conservant la même pente, ne peut que renforcer sa stabilité.

### II-2. POLLUTION.

Le problème de la pollution, très accentué dans la ville de SFAX, a pour origine plusieurs facteurs. Nous traiterons ici les deux plus importants :

- Le premier facteur est l'aménagement de la ville. Etant de vocation industrielle, de nombreuses usines chimiques ont été installées au bord de la mer, le long de la côte. Toutes ces usines déversent d'énormes quantités d'eau où sont concentrés différents éléments chimiques nuisibles. Il en résulte, d'une part une pollution de la bordure marine de la ville, qui est devenue infréquentable (ex : beignade) et d'autre part la disparition de plusieurs espèces de la faune et de la flore locale.

- Le deuxième facteur est la topographie de la ville. Sfax étant située pratiquement au niveau de la mer, sa nappe phréatique est donc très proche de la surface. Nous avons, donc, pensé qu'il pourrait exister un contact entre la nappe et le terril de phosphogypse qui repose directement sur le sol, ce qui peut entraîner une pollution de la nappe.

Pour étudier cette question nous avons testé la solubilité dans l'eau de quelques éléments constituant le phosphogypse de Sfax. Nous avons placé 10 g de phosphogypse dans 100 g d'eau distillée pendant quatre jours. L'eau a été filtrée puis analysée par absorption atomique. Le résultat de l'analyse est le suivant :

Eléments chimiques	Concentration mg/l	Elément chimiques	Normes CEE mg/l
Ca	940	Ca	100
Si	63	Si	-
Mg	68	Mg	30
Na	148	Na	20
Al	4	Al	0,05
Sr	13	Sr	10
Mn	1	Mn	0,05

Tableau 3  
Comparaison de la Composition de l'eau de Dissolution du Phosphogypse avec les Normes C.E.E.

Nous avons comparé la concentration en quelques éléments de cette eau avec celles souscrites par les normes européennes pour une eau potable. Les éléments étudiés sont le Calcium, le Magnésium, le Sodium, l'Aluminium, le Strontium et le Manganèse. Nous avons remarqué que l'eau du phosphogypse est dix fois plus concentrée en calcium qu'une eau potable, vingt fois plus en manganèse et quatre-vingts fois plus en aluminium.

Les conditions de cette étude n'étant pas normalisées, le but de celle-ci se limite donc à nous fournir une idée de la pollution de la nappe phréatique que peut provoquer le terril de phosphogypse de la société S.I.A.P.E "A".

Pour étudier plus en détail sur le terrain l'ampleur de cette pollution et son effet sur la nappe au voisinage du terril, nous avons effectué en collaboration avec le Département de Géologie de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax une série d'analyses chimiques sur un ensemble d'échantillons d'eau prélevés dans la nappe au voisinage du terril.

### II-2-1. Prélèvement d'échantillons.

Des échantillons d'eau ont été prélevés dans des forages exécutés à la tarière dans une argile sableuse. Nous avons effectué ces prélèvements selon trois profils (Figure 6) :

\* Profil 1 et 2 dont la direction est orthogonale à celle de l'axe principal d'écoulement ().

\* Profil 3 parallèle à la direction principale d'écoulement des eaux souterraines et à l'aval du stock.

Le tableau (4) résume la situation de ces prélèvements :

#### Profil1

N° d'échantillon	1	2	3	4
Distance à partir du stock (m)	0	50	210	430

#### Profil2

N° d'échantillon	5	6	7	8
Distance à partir du stock (m)	0	50	100	300

#### Profil3

N° d'échantillon	10	11	12	13	14	15	16	17
Distance à partir du stock (m)	0	50	100	300	575	888	1250	1438

Tableau 4  
détail des Profils Réalisés

### II-2-2. Comportement des Polluants.

Les polluants étudiés sont : les phosphates, le fluor, le cadmium, le zinc et le cuivre.

La comparaison des concentrations de chacun de ces éléments montre que le comportement de ces polluants est régi par deux facteurs importants :

\* la déclinaison de la direction dans laquelle il diffuse par rapport à l'axe principal d'écoulement,

\* leur fixation dans le sol par adsorption, complexation ou précipitation.

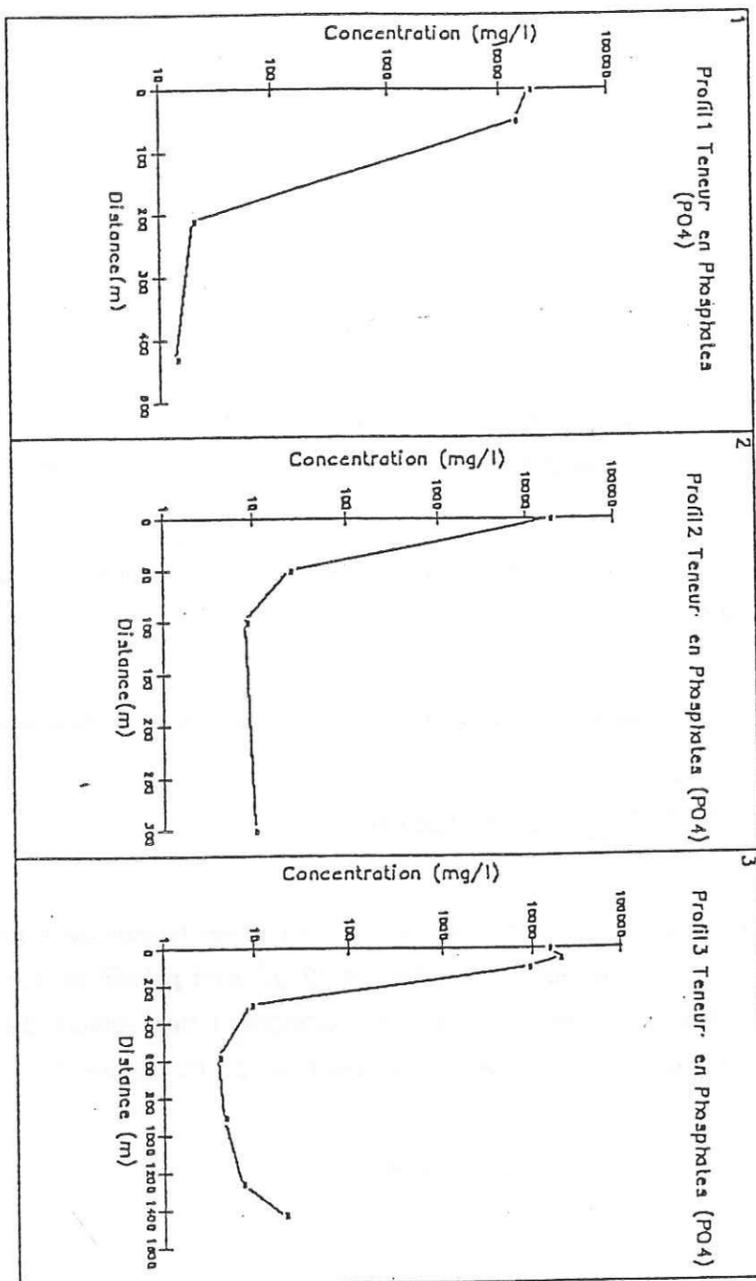
#### II-2-2-1. les phosphates.

Ils représentent le composé le plus mobile en termes de lessivage et de migration. En effet, de fortes teneurs de l'ordre de 12 g/l sont présentes dans la nappe autour du stock de phosphogypse. Ces teneurs n'atteignent des valeurs de 10 mg/l que sur une distance qui varie de 50 à 200 mètres selon les profils (Figure 7).

#### II-2-2-2. Le Cadmium.

La valeur moyenne de cet élément autour du stock est de l'ordre de 8 mg/l ce qui constitue un seuil très élevé pour le cadmium surtout en présence de fortes teneurs en zinc.

Figure 7  
Variation de la Teneur en Phosphates Autour du Terril de Phosphogypse



Au voisinage immédiat du dépôt, nous avons mesuré des teneurs importantes de l'ordre de 80 mg/l et ce jusqu'à une distance voisine de 70 mètres à l'aval du stock. (Figure 8).

### II-2-2-3. Le Fluor.

De très fortes concentrations ont été décelées au pied du remblai (500 à 900 mg/l). Ces teneurs baissent rapidement pour atteindre une valeur moyenne de 10 mg/l à partir d'une distance allant de 50 à 300 mètres. Au delà, des teneurs de l'ordre de 2mg/l ont été mesurées. Le sol argileux montre, pour le fluor, une forte aptitude à la fixation et joue par conséquent un rôle très important dans l'épuration de cet élément dangereux (Figure 9).

### II-2-2-4. Le Cuivre.

Pour cet élément, la teneur générale est de l'ordre de 9 mg/l. Seul le point n°2 situé sous le dépôt d'ordures à donné une valeur élevée de l'ordre de 120 mg/l. Les résultats actuels montrent que le phosphogypse ne fournit pas de cuivre à la nappe. Le dépôt d'ordures est donc seul responsable de la pollution par cet élément (Figure 10).

### II-2-2-5. Le Zinc.

Le danger de cet élément est lié à son association au cadmium. En effet, cette association forme des complexes toxiques. Le seuil se situe aux alentours de 40 mg/l. Cependant, nous avons décelé des pointes variant entre 400 et 1900 mg/l. La valeur la plus forte (1900mg/l) correspond à un échantillon prélevé dans le dépôt municipal d'ordure (point n°2, figure 11 Profil 1) qui devrait, à notre avis, fournir une grande quantité de zinc à la nappe. Selon les profils 1 et 2, les teneurs qui dépassent 100 mg/l existent sur une distance de 200 mètres environ.

Il faut noter que les teneurs en cuivre, zinc et cadmium passent par un minimum à une distance variant de 200 à 600 mètres à l'aval du stock.

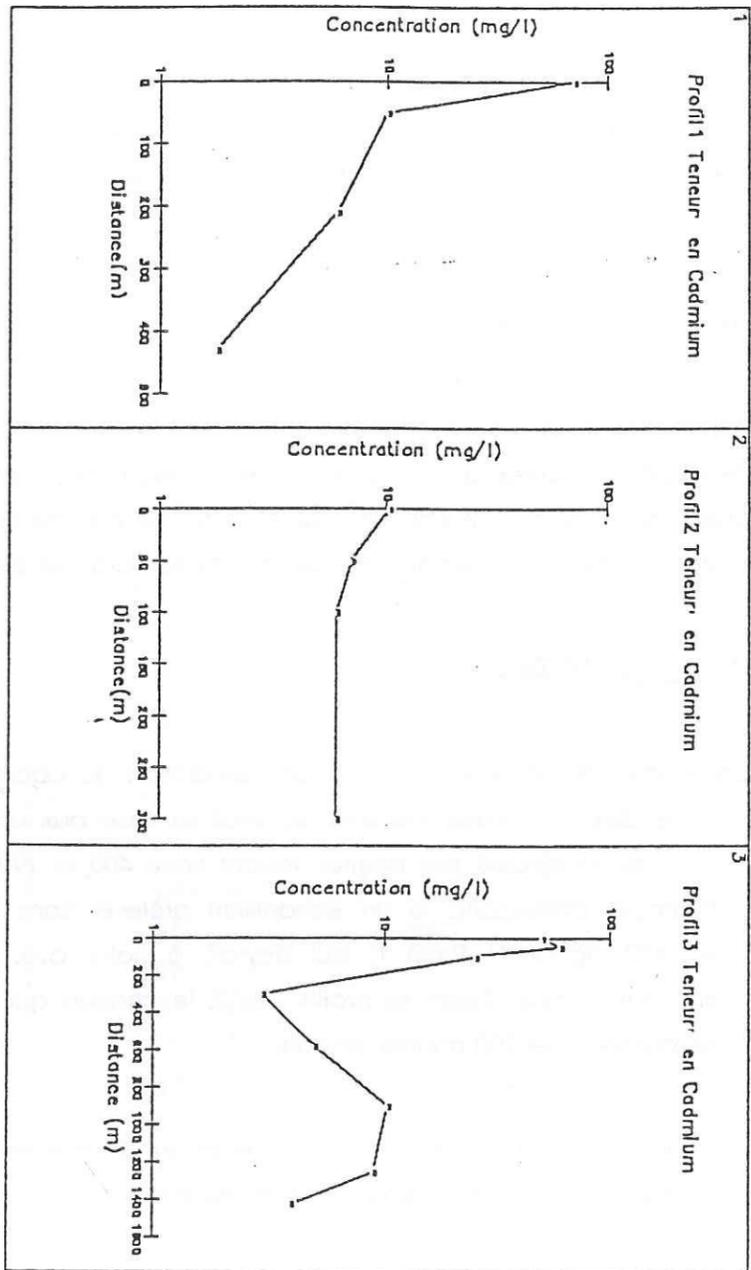


Figure 8  
Variation de la Teneur en Cadmium Autour du Terril de Phosphogypse

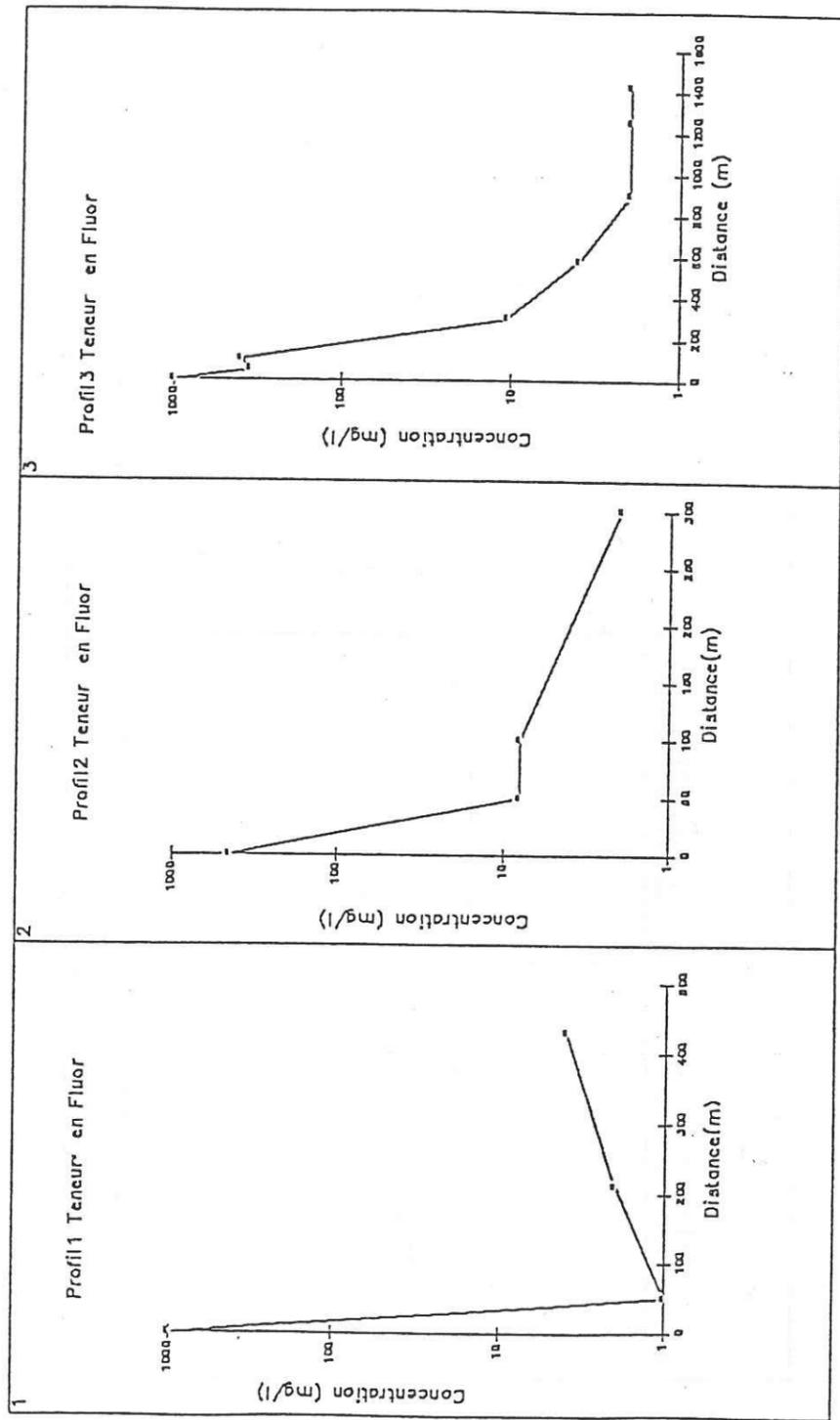


Figure 9  
Variation de la Teneur en Fluor Autour du Terril de Phosphogypse

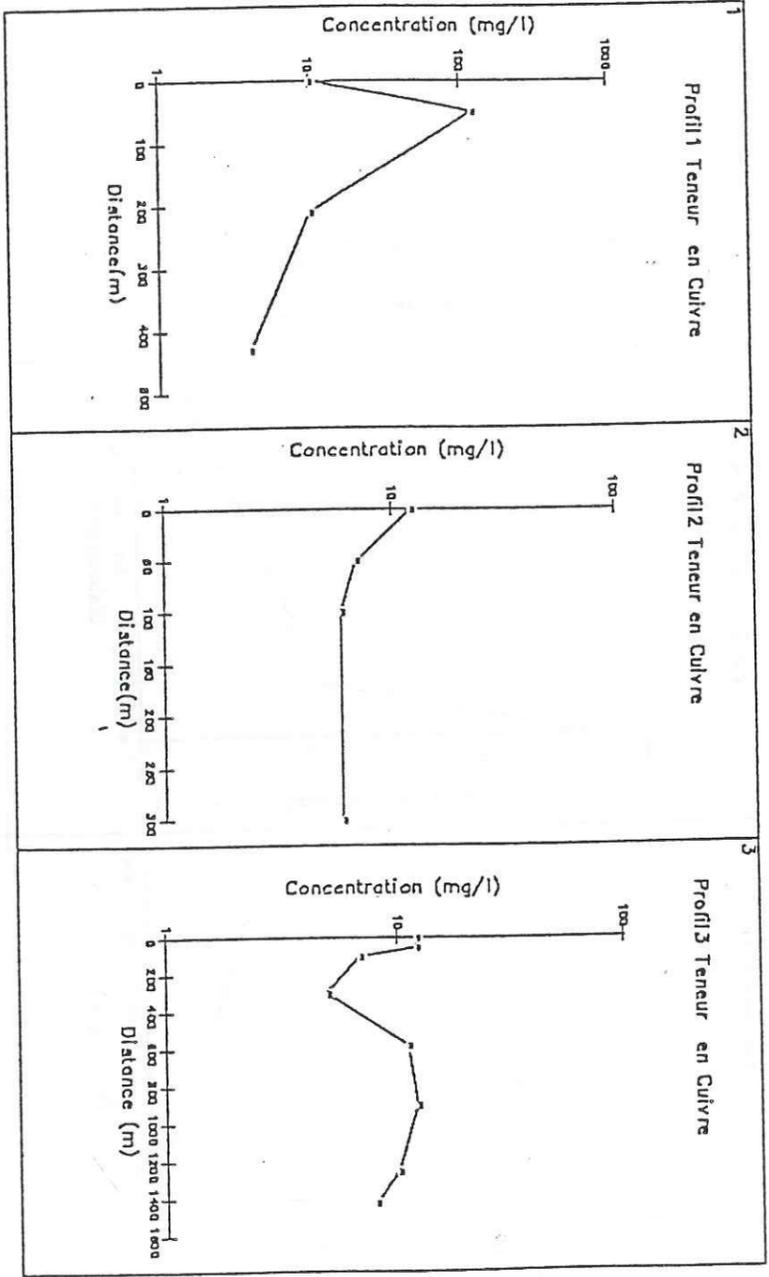


Figure 10  
Variation de la Teneur en Cuivre Autour du Terril de Phosphogypse

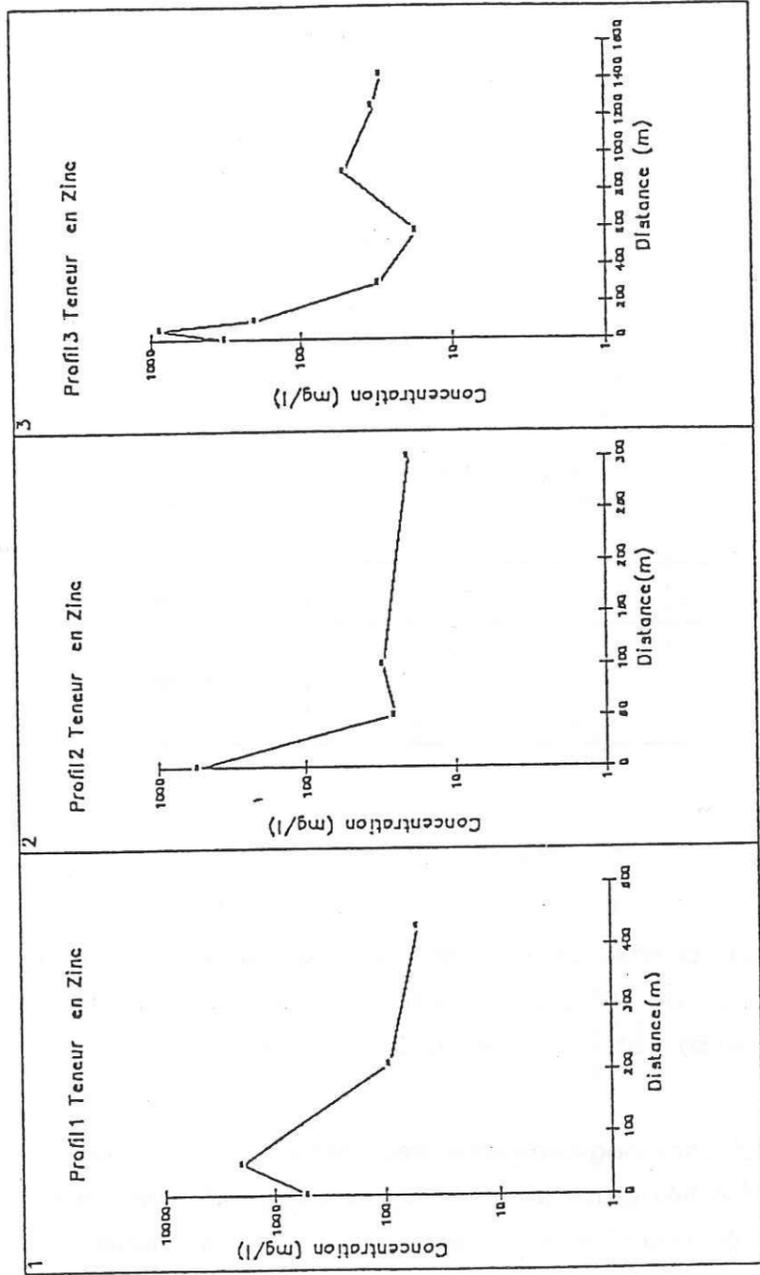


Figure 11  
Variation de la Teneur en Zinc Autour du Terril de Phosphogypse

**II-2-2-6. Extension de la Pollution.**

La pollution de la nappe par les eaux de lessivage du phosphogypse est certaine. Les mesures de pH indiquent l'existence d'une nappe d'eau acide qui s'étend sur une distance variant de 200 à 300 mètres autour du terril (Figure 12).

En ce qui concerne les éléments ou composés analysés, l'extension de la pollution varie selon la nature du polluant et la direction de dispersion (Tableau 5) :

ELEMENT	DIRECTION PRINCIPALE	DIRECTION LATÉRALE
PO4	100 à 1500 m	50 à 200 m
FLUOR	300 m	100 m
CADMIUM	100 m	< 50 m
CUIVRE	—	50 m (Dépôt d'ordures)

tableau 5  
Extension de la Pollution .

En moyenne, il est possible de considérer que la nappe, à partir du terril, est polluée sur une distance de 100 mètres selon l'axe principal d'écoulement (vers la Méditerranée, au Sud) et 50 mètres dans les autres directions.

Le stockage du phosphogypse sans neutralisation et sans isolation affecte directement d'une façon très grave et les eaux souterraines et indirectement les eaux marines sur la côte à moyen et long terme. Le danger s'amplifie et prend de l'importance avec l'existence d'un risque direct pour les citoyens. Les eaux souterraines autour du stock de phosphogypse sont déjà polluées. La migration sélective des ions, influencée par leur pouvoir de diffusion et la direction d'écoulement, a atteint une distance allant de 50 à 100 mètres en trente ans. Il est donc nécessaire d'isoler tout nouveau stock à l'avenir et de trouver des solutions pour les stocks actuels.

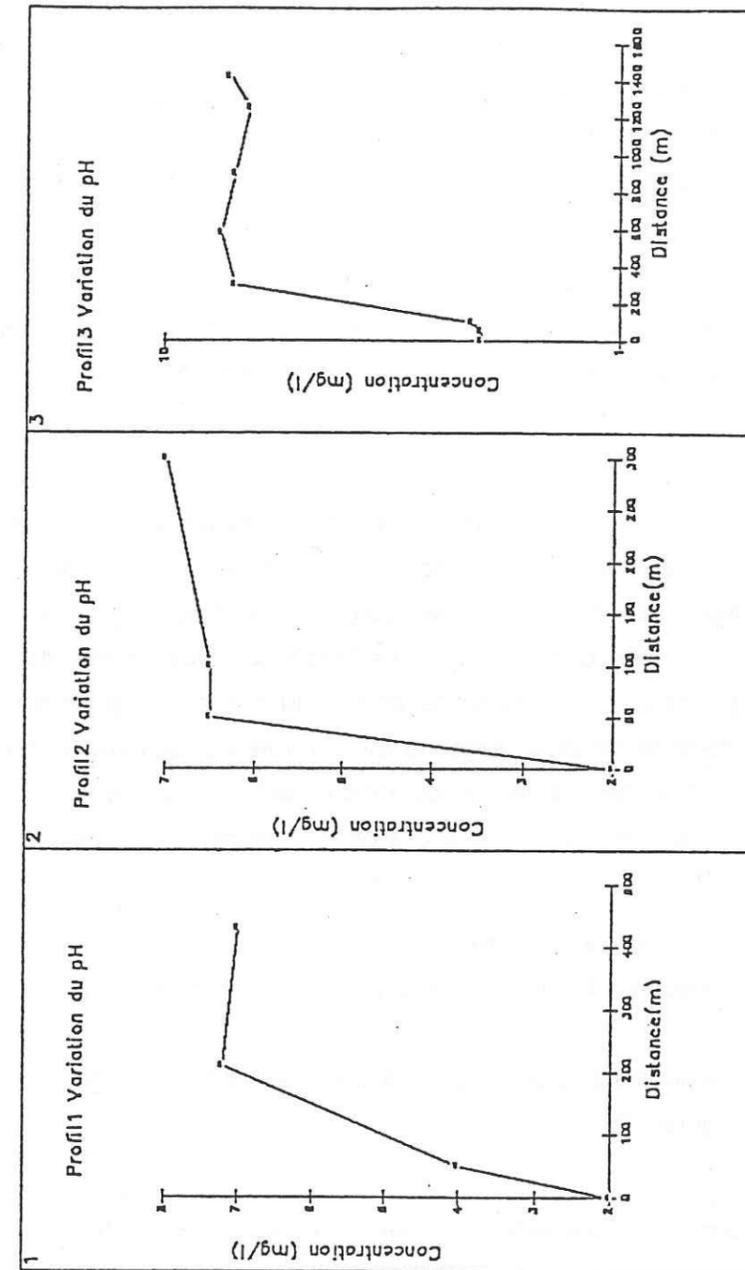


Figure 12  
Variation du pH Autour du Terril de Phosphogypse

En attendant de trouver une utilisation du phosphogypse, cette situation nous pousse à proposer une solution pour limiter la pollution par ce matériau. Elle consiste à aménager de nouveaux sites qui répondent aux exigences des normes habituelles de stockage des déchets toxiques. Les fonds de tels sites doivent être protégés par des barrières géologiques étanches construites d'argile compactée et de géomembranes ou tout autre matériau imperméable résistant à l'action des polluants précédemment décrits. Cette solution, même si elle paraît coûteuse, est à notre avis la plus efficace car elle permettra le stockage de façon définitive du phosphogypse selon les normes en vigueur.

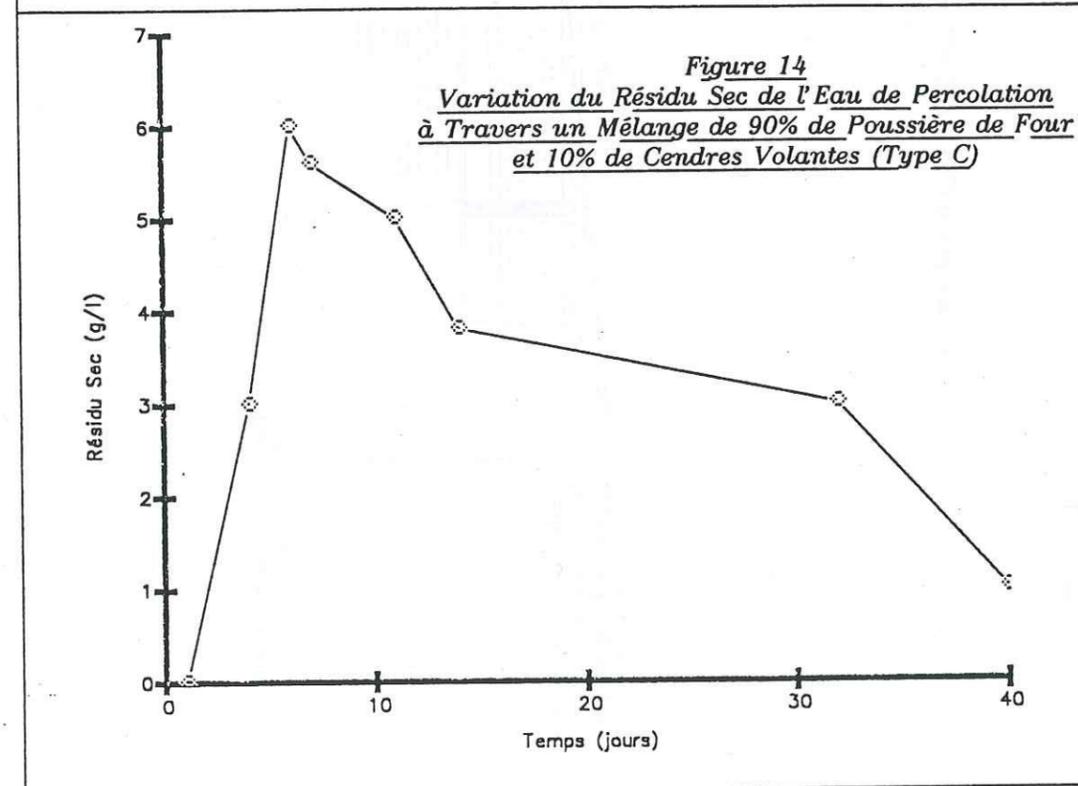
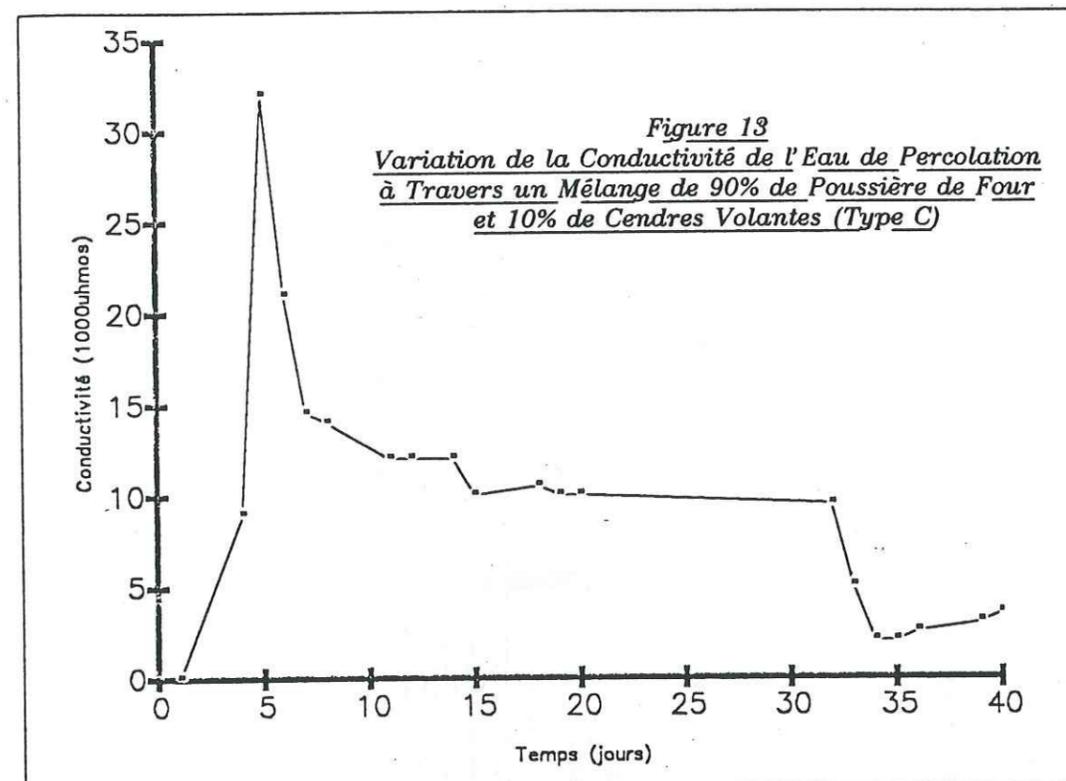
Dans l'éventualité de l'impossibilité du déplacement du phosphogypse, un minimum d'amélioration de la situation actuelle doit être recherché. Les eaux polluées doivent être isolées par une paroi étanche ancrée dans la croûte calcaire imperméable située à une profondeur de onze mètres environ.

En ce qui concerne la paroi étanche, plusieurs recherches ont été menées depuis environs dix ans pour mettre au point des matériaux capables de constituer des barrières convenables pour ce type de déchets et se sont surtout intéressées aux argiles compactées. Pour notre part, nous avons testé un mélange constitué essentiellement de déchets de cimenteries (silicates et aluminates de chaux, du gypse et des alcalis : Na et K). Un mélange à base de 90% de poussières de four et 10% de cendres volantes (fly-ash) du type C, riche en chaux, compacté aux conditions de l'optimum Proctor : 1,52 de densité sèche et 22% de teneur en eau. Nous avons obtenu les résultats suivants :

- une perméabilité de l'ordre de  $10^{-11}$  m/s;
- une conductivité assez faible après trente jours de percolation d'eau distillée (Figure 13);
- un résidu sec très faible dans l'eau de percolation (de l'ordre de 1 g/l) à la fin de la période d'essai (Figure 14).

Sur la figure (15), nous avons présenté un schéma de protection du terril en utilisant ces matériaux.

Il est aussi nécessaire, dans les deux cas, de procéder à la protection du stock contre les eaux de ruissellement et ce au moyen d'une couverture étanche et d'un bon réseau de drainage et d'évacuation.



Dans la suite de ce travail, nous allons essayer d'envisager deux possibilités pour une utilisation du phosphogypse. La première possibilité concerne le domaine routier. En effet, nous allons étudier le comportement du phosphogypse en tant que remblai routier. Eventuellement, cette solution pourrait nous débarrasser d'une énorme quantité de ce matériau.

La deuxième possibilité consiste à utiliser le phosphogypse comme matière première pour la fabrication de liant hydraulique. En effet, étant constitué à 80% de sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$ , le phosphogypse est une source de chaux et de soufre. Théoriquement, une décomposition thermique de ce matériau en présence d'argile pourrait nous donner séparément du ciment portland et du soufre.

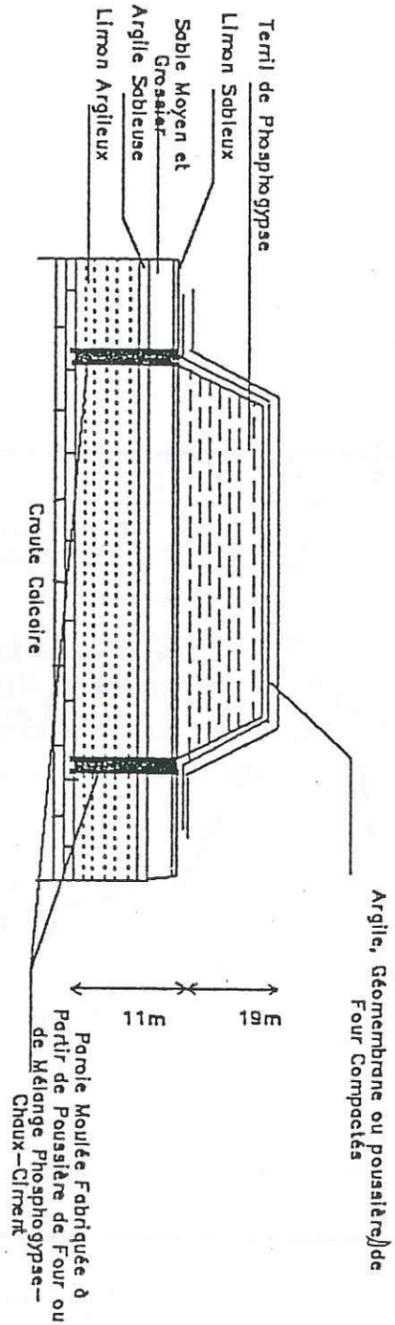


Figure 15  
Schéma d'isolation du terril de phosphogypse.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA POSSIBILITE D'UTILISATION  
DU PHOSPHOGYPSE EN REMBLAI.

## I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .

---

Cette étude concerne l'utilisation du phosphogypse en remblai routier et se compose de deux parties. La première partie est un résumé des expériences faites dans le monde sur des remblais en phosphogypse avec les résultats d'essais géotechniques réalisés en laboratoire sur des phosphogypses de différentes origines ; et la seconde, évoque le même sujet dans le cas particulier du phosphogypse de SFAX.

### I-1. DESCRIPTION ET RÉSULTATS D'ESSAIS GEOTECHNIQUES REALISES SUR DES PHOSPHOGYPSES DE DIFFERENTES ORIGINES.

#### I-1-1. Etude du malaxage du phosphogypse.

cette étude a été effectuée en 1978 par M. Deleuil (4) au Centre de recherche de Décines appartenant à "Rhône-Poulenc Industries". Le travail est effectué avec le phosphogypse purifié de l'usine R.P.I. des Roches-de-Condrieu . Le matériau est présenté comme un sable humide fin et blanchâtre avec une teneur en eau libre comprise entre 14 et 18 %.

L'étude concerne la variation de l'état du phosphogypse en fonction de la teneur en eau , de la granularité et du mode de malaxage.

Les auteurs de cette étude ont conclu que le temps nécessaire pour atteindre l'état pâteux varie en fonction des facteurs que nous venons de citer. Au cours de cette étude, trois types de courbes ont été rencontrés (figure 16):

- Soit la teneur en eau est trop faible et l'énergie de malaxage est à peu près constante en fonction du temps : on n'arrive jamais à la pâte (ex: gypse brut à 14% d'eau).

- Soit la teneur en eau est élevée, et l'énergie augmente rapidement pendant que la poudre devient pâteuse, mais le système continue à évoluer, l'énergie rediminue pendant que la pâte devient collante et exsude de l'eau. Elle finit par se comporter comme un liquide visqueux (Ex: gypse brut à 25% d'eau).

- Soit, enfin, le gypse a une humidité intermédiaire, avec laquelle l'énergie de malaxage atteint lentement un maximum puis reste constante à une valeur élevée (Ex: gypse brut à 19% d'eau).

Cette étude a examiné également la variation de l'état du phosphogypse en fonction du temps de malaxage et de la teneur en eau (figure 17). le phosphogypse passe d'un état poudreux au dessous de 17% de teneur en eau à un état "plastique stable" entre 17 et 20% , puis à un état "plastique instable" entre 20% et 30% si l'énergie de malaxage est faible. Plus l'énergie est forte, plus les teneurs en eau nécessaires pour atteindre l'état de bouillie sont faibles. Le passage de l'état plastique à l'état de bouillie, à une énergie de malaxage intermédiaire est accompagné par une exsudation de l'eau libre du matériau.

### I-1-1-1. Limites d'Atterberg.

Les limites d'Atterberg ont été également étudiées. Avec le gypse brut, la limite de plasticité  $W_p$  se situe vers 19% et la limite de liquidité  $W_L$  vers 20%. L'indice de plasticité ( $I_p = W_L - W_p$ ) n'est que de 1, alors qu'il est de l'ordre de 10 pour les limons et de 20 et davantage pour les argiles.

L'indice de plasticité peut passer de 1 à 10 si la surface Blaine du matériau passe de 1000  $cm^2/g$  à 15000  $cm^2/g$  . La limite de liquidité passe dans ce cas de 20 à 42 (tableau 6).

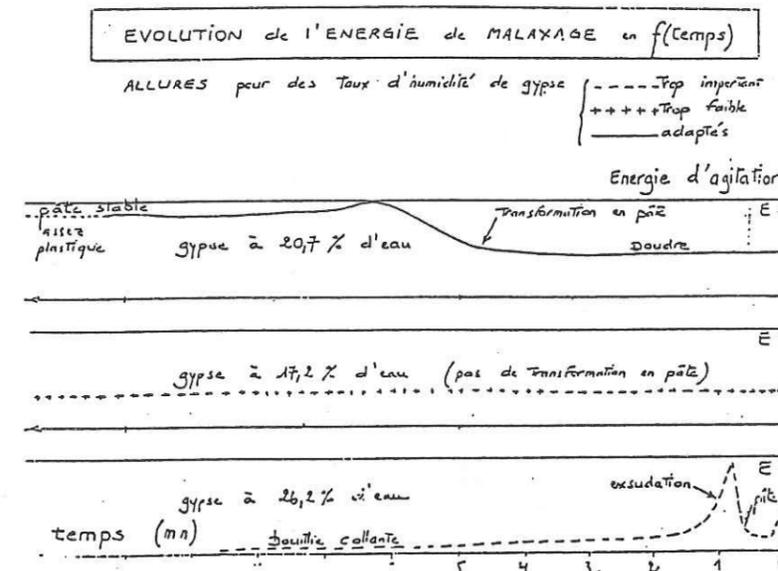


Figure 16  
Effet de la teneur en eau sur l'état du phosphogypse.

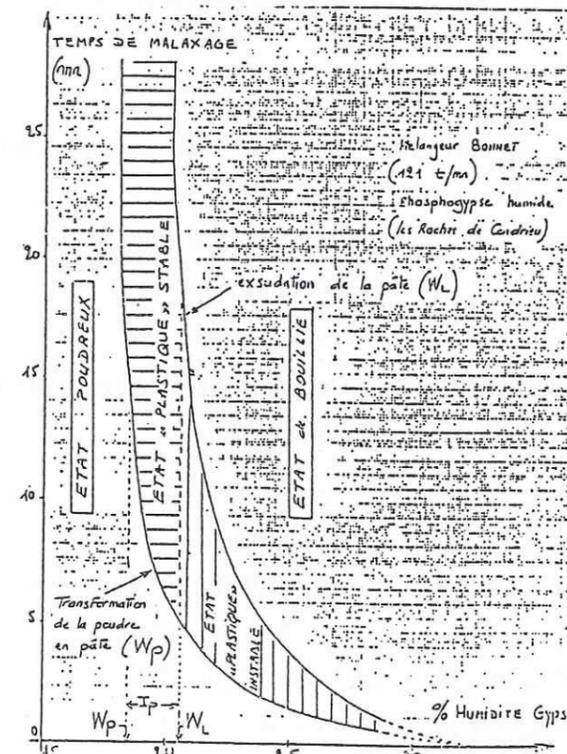


Figure 17  
Effet du temps de malaxage sur l'état du phosphogypse.

Surface Blaine du gypse (cm <sup>2</sup> /g)	W <sub>p</sub>	W <sub>L</sub>	I <sub>p</sub>	Densité de la Pâte séchée (g/cm <sup>3</sup> )
950	19	20	1	1,56
3000	21	23	2	1,65
5000	22	26	4	1,69
7000	24	30	6	1,80
10000	28	35	7	1,40
12500	32	42	10	0,95

Tableau 6  
Variation des caractéristiques du phosphogypses  
avec sa surface Blaine (Duleuil).

### I-1-2. Etude de l'utilisation du phosphogypse en remblai.

Cette étude a été faite en 1978 par M. Schaeffner du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (5). Elle consiste en une observation des caractéristiques et de la stabilité d'un terril de phosphogypse, suivie d'une série d'essais de laboratoire assez complète sur des échantillons de ce remblai et parallèlement des observations sur le comportement et la stabilité d'un remblai expérimental.

#### I-1-2-1. Etude in situ d'un terril de phosphogypse (terril de wattrelos).

Il s'agit d'un tas de phosphogypse, de 3 millions de mètres cubes, mis en oeuvre hydrauliquement. Le terril réalisé de cette manière n'a jamais présenté de signe d'instabilité préoccupant. Les talus de pente 3/2 ont une tenue irréprochable sans glissements ponctuels ou de masse visibles. L'érosion superficielle est totalement absente, ce qui est étonnant pour un matériau de cette nature. Cette tenue peut être attribuée à des recristallisations lentes sous l'action de l'air ambiant. Il se crée alors une sorte de prise superficielle du matériau formant une croûte suffisante pour résister aux agents climatiques.

Le seul inconvénient remarquable dans le cas de ce terril est la fissuration générale du dépôt due au retrait du matériau aux endroits où la granularité est très fine. En effet, il s'effectue un granoclassement suite à la mise en oeuvre hydraulique. Cette fissuration générale n'a, toutefois, jamais compromis la stabilité de l'ouvrage.

### I-1-2-2. Résultats des essais de laboratoire.

#### I-1-2-2-1. Teneur en eau.

Elle est de 20% (en moyenne) sur les galettes de filtration, alors que sur le terril elle varie beaucoup suivant la fraction granulométrique (8 à 50%) et le régime hydraulique en cours (humidification due à l'apport par voie hydraulique, du phosphogypse ou drainage).

#### I-1-2-2-2. Masse volumique sèche en place sur le terril.

Elle varie de 0,85 g/cm<sup>3</sup> à 1,5 g/cm<sup>3</sup> ; cette dispersion est due au granoclassement; on ne pourra donc pas envisager des remblais devant supporter un trafic routier sans s'occuper particulièrement du compactage du matériau.

#### I-1-2-2-3. Granularité.

La conclusion des essais, réalisés selon la méthode sédimentométrique en utilisant une eau saturée en CaSO<sub>4</sub>, est que la granularité du phosphogypse prélevé dans les galettes de filtration est assimilable à celle d'un sable fin, alors que dans le terril on observe une ségrégation importante due à la mise en oeuvre hydraulique. En effet, près du déversoir, la granularité du phosphogypse correspond à celle d'un gros sable, elle devient de plus en plus fine en s'approchant de l'aval du bassin de décantation.

#### I-1-2-2-4. Perméabilité.

Les valeurs absolues des coefficients de perméabilité (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> cm/s en moyenne), mesurées sur des échantillons compactés à des masses volumiques se situant entre les optimums proctor normal et modifié, caractérisent un matériau moyennement à peu perméable, comparable aux sables limoneux. Par conséquent, dans ce matériau, des percolations importantes ne se produiront pas. En revanche, dans le terril, des

percolations seront possibles, elles imposeront donc l'imperméabilisation du terrain naturel sur lequel sera construit le terril si des risques de pollution de nappe sont à craindre.

#### I-1-2-2-5. Limites d'Atterberg.

La limite de liquidité moyenne obtenue est de 27%, alors que les limites de plasticité et de retrait étaient irréalisables. Le phosphogypse ne présente donc aucun caractère de plasticité.

#### I-1-2-2-6. Essais proctor normal-CBR et modifié-CBR.

Ces essais ont été faits sur des phosphogypses de différentes origines. Les valeurs obtenues sont très dispersées et ne permettent aucune synthèse. Elles correspondent à un matériau dont le comportement au compactage est très différent de celui des sols. En effet, la masse volumique obtenue dépend peu de la teneur en eau de compactage et de la granularité. Ceci est caractéristique d'un sol peu sensible à l'eau.

En ce qui concerne la portance, une chute extrêmement brutale peut se produire si le matériau approche trop la saturation, soit par une augmentation non maîtrisable de sa teneur en eau, soit par un surcompactage localisé. On peut aussi craindre des tassements consécutifs à la fragmentation sous contrainte des grains de phosphogypse, ceux-ci pourront se produire à long terme si une densité sèche suffisante n'est pas obtenue dans le corps du remblai.

#### I-1-2-2-7. Essai de cisaillement direct.

Les mesures de l'angle de frottement et de la cohésion à la boîte de cisaillement ont donné les résultats suivants :

\* Matériau compacté à la densité optimum proctor normal :

$$\phi' = 41^\circ$$

$$\text{et } c' = 20 \text{ kPa}$$

\* Matériau compacté à la densité optimum proctor modifié :

$$\phi' = 47^\circ$$

$$\text{et } c' = 50 \text{ kPa}$$

Nous pensons, pour notre part, que les valeurs de l'angle de frottement données par cette étude sont trop élevées pour un sol.

#### I-1-2-2-8. Mesure de la compressibilité du phosphogypse à l'oedomètre.

Les courbes de compressibilité ont montré que les tassements sont relativement élevés et varient en fonction inverse de la compacité. Ainsi, un remblai de phosphogypse semble avoir le même comportement mécanique qu'un ouvrage en sable très friable dont les grains se fragmenteraient sous des contraintes de quelques centaines de kilopascals seulement.

#### I-1-2-2-9. Les mesures d'ascension capillaire.

Ces mesures ont montré que le phosphogypse a une vitesse d'imbibition assez importante, ce qui correspond encore une fois au comportement d'un sable très fin, donc, si ce matériau est mis en remblai en contact avec une nappe, il s'établira une frange capillaire saturée de l'ordre de 2 à 3m de hauteur.

#### I-1-2-2-10. Les mesures de retrait et de gonflement.

Ces mesures ont conduit à la conclusion suivante : toute diminution ultérieure de la teneur en eau par rapport à la teneur de mise en oeuvre aura comme conséquence l'apparition d'un réseau de fissures dont le maillage sera d'autant plus serré et l'ouverture des fissures plus grande que la granularité sera fine et que la variation des teneurs en eau sera importante ; par contre, une imbibition du remblai ne semble pas pouvoir provoquer un gonflement important.

Ces résultats de laboratoire ont été confirmés par la construction du remblai expérimental de Thuméries sur lequel on a constaté une chute brutale de portance dès que le degré de saturation dépasse 90% (les teneurs en eau doivent être comprises entre 20 et 25%) ; les tassements après la mise en oeuvre sont négligeables.

Les conclusions de cette étude excluent l'utilisation du phosphogypse dans les parties inondables du remblai. Elles conseillent d'une part, d'intercaler une couche anticapillaire (ex : sable) entre le sol naturel et le phosphogypse dans les zones où la nappe est proche de la surface, d'autre part d'utiliser le matériau à granularité moyenne (toute la partie centrale du ferril) pour construire le corps du remblai et le matériau de grosse granularité (à proximité du déversoir) pour construire les couches de forme. Le matériau très fin (zone de siphonage) ne devra pas être utilisé. La masse volumique apparente moyenne dans le corps du remblai doit être au moins égale à 100% du maximum proctor normal alors que pour la couche de forme elle doit être au moins égale à 100% du maximum proctor modifié. Enfin il faut recouvrir les talus de terre végétale dès la fin de la construction du remblai.

**I-2. DONNEES POUR L'UTILISATION DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX EN REMBLAI.**

Cette étude a été réalisée en 1982 par D. Moussa (7) au laboratoire de mécanique des sols de l'université de Toulouse. Elle concernait la possibilité d'utilisation du phosphogypse de SFAX en remblai routier. Dans cette partie, nous allons faire l'inventaire des différentes expériences effectuées, des résultats obtenus et des conclusions déduites par l'auteur.

Toutes les expériences ont été réalisées sur du phosphogypse compacté suivant la méthode de l'essai proctor normal.

**I-2-1. ETUDE DU COMPACTAGE DU PHOSPHOGYPSE.**

En effectuant l'essai proctor, lors du malaxage du matériau, l'auteur a remarqué la formation de grumeaux dont la taille augmente avec la teneur en eau (jusqu'à 5 mm à 28%). Le phosphogypse compacté présente une porosité plus importante que celle d'un sable de granularité équivalente (tableau 7).

Matériau	e	n
Sable homogène	0,51	0,34
Sable à granularité étalée	0,45	0,30
Phosphogypse S.I.A.P.E	0,66	0,39

tableau 7  
Comparaison de la porosité et de l'indice des vides du phosphogypse de SFAX et de différents sables. (Dhaou M.) (7)

Le phosphogypse présente les mêmes caractéristiques de compactage qu'un sable, sa courbe proctor est aussi aplatie (figure 18).

Pour expliquer ce comportement, une série d'observations au microscope électronique à balayage a été effectuée sur ce matériau compacté à différentes teneurs en eau. Cette étude met en évidence des cristaux paralléliques enchevêtrés sous forme de blocs de forte porosité. Ces différents blocs sont reliés entre eux par des ponts de cristaux créant, ainsi, une autre source de porosité. Lors du compactage, l'eau occupe uniquement les vides inter-blocs et ne pénètre pas entre les cristaux enchevêtrés, ce qui fait qu'on ne peut pas atteindre la saturation et que le gonflement du matériau, s'il a lieu, reste faible. En effet, l'eau ne peut pas remplir complètement les vides intra-blocs protégés par les ménisques capillaires. Par conséquent, cette structure n'est pas affectée par la teneur en eau de compactage, elle protège les cristaux restant, alors, intacts malgré la variation de l'énergie de compactage.

L'indice C.B.R augmente très rapidement vers un maximum supérieur à la valeur exigée pour un remblai (à une teneur en eau de 20%) mais au delà on remarque une chute très brutale de la portance avec l'augmentation de la teneur en eau ce qui indique qu'il faut être très précis sur ce point lors de la mise en oeuvre du remblai .

**I-2-2. ESSAIS DE CISAILLEMENT.**

Sur ce matériau ont été faits des essais mécaniques pour déterminer sa portance et ses propriétés intrinsèques. Des essais de cisaillement direct, drainés pour se rapprocher des conditions réelles d'un remblai, ont été réalisés sur des échantillons

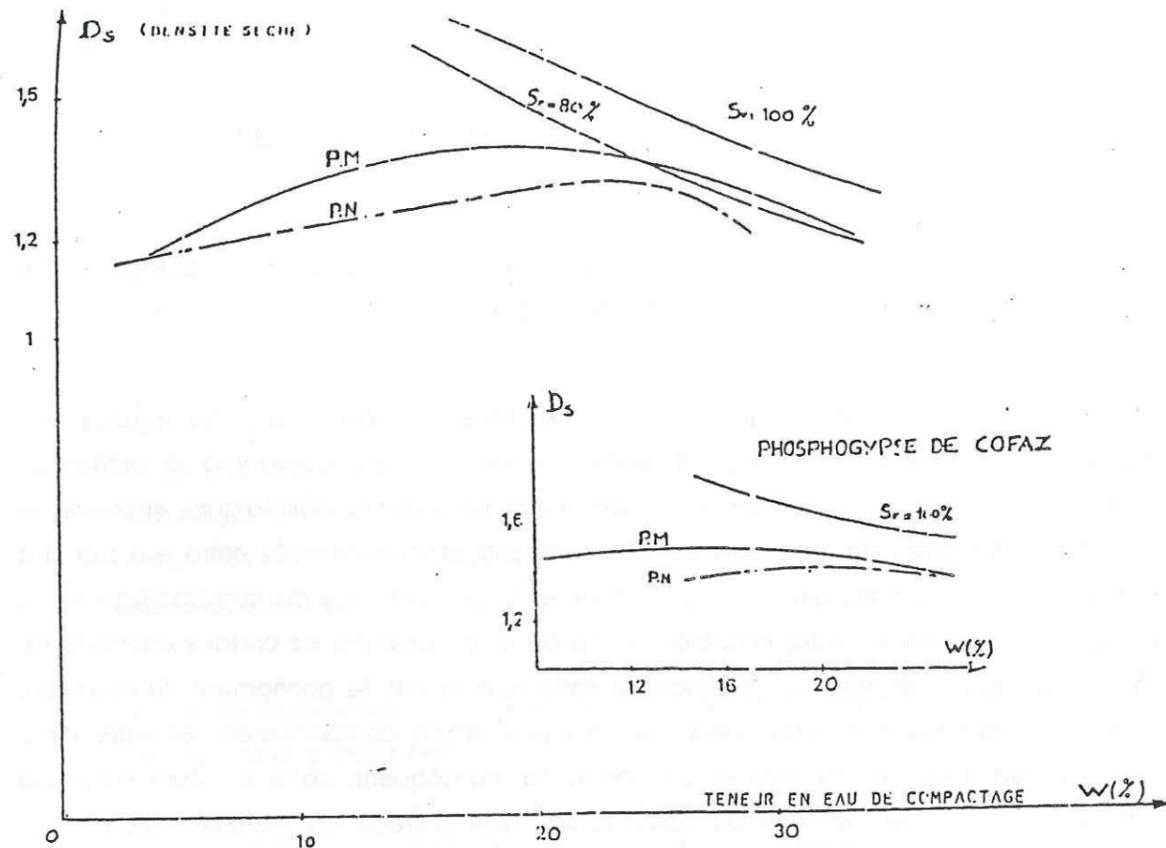


Figure 18  
 Courbe de compactage du phosphogypse de SFAX.  
 M.Dhaou.

compactés selon le procédé proctor normal et à des teneurs en eau de compactage variant de 3 à 28%, la vitesse de cisaillement choisie était de 0,2 mm/mn.

Les résultats ont révélé un comportement du matériau différent suivant le domaine de teneur en eau ; à des teneurs en eau faibles (3 à 6%), le matériau montre un comportement fragile traduit par un pic assez accentué sur la courbe représentant la variation du cisaillement en fonction du déplacement horizontal, alors que la cohésion est de 30 à 37 kPa. Pour des teneurs en eau supérieures à 6%, le phosphogypse présente un comportement du type plastique et la cohésion est nettement inférieure (26 à 29 kPa).

L'auteur explique cette différence de cohésion entre les faibles et les fortes teneurs en eau par l'existence de deux types de cohésion. Une cohésion d'imbrication intrinsèque au matériau, et une cohésion capillaire qui s'ajoute à la précédente dans le cas de faibles teneurs en eau. Selon l'auteur cette dernière cohésion est reliée à la structure du matériau compacté. Cette structure favorise la formation de ménisques d'eau entre les faces des cristaux formant ainsi des ponts entre "blocs" entraînant l'apparition de cette cohésion capillaire. La mesure que la teneur en eau augmente, les ménisques se fondent dans l'eau de remplissage des grands pores (vides inter-blocs) ce qui affaiblit la tension capillaire et, donc, la cohésion capillaire. Aussi à de fortes teneurs en eau il ne reste que la cohésion mécanique.

Nous pensons que le passage d'un comportement fragile à un comportement plastique est un phénomène assez connu. Mais dans ce cas, nous remarquons qu'il a lieu pour des teneurs en eau relativement faibles.

Dans le même temps, l'angle de frottement varie de 30° (pour les faibles teneurs en eau) à 42° pour  $w=22\%$ .

Les essais de compression simple ont été effectués sur des échantillons compactés à la densité proctor et à différentes teneurs en eau .

Les résultats obtenus indiquent la présence d'un maximum de résistance (200 kPa) aux faibles teneurs en eau. A partir de 10% de teneur en eau les résistances chutent brutalement et se stabilisent à 100 kPa. L'auteur explique cette chute de la résistance par la lubrification des plans potentiels de glissement aux fortes teneurs en eau.

L'auteur remarque également qu'aux faibles teneurs en eau, le matériau est caractérisé par un comportement mécanique fragile ce qui peut être incompatible avec son utilisation en remblai .

## II. ETUDE DES PROPRIETES GEOTECHNIQUES DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX.

### II-1. ETUDE GRANULOMETRIQUE.

Nous avons effectué cette étude sur un mélange d'une vingtaine d'échantillons prélevés dans le terri de la société S.I.A.P.E. Sur la fraction supérieure à 40 micromètres, nous avons effectué une granulométrie par voie humide, alors que sur la fraction inférieure à 40 micromètres et représentant 60% du matériau, nous avons effectué un essai sédimentométrique.

Selon la classification décimale, il s'agit d'un matériau à 68% de sable fin (200 à 20 micromètres), le reste est constitué de limons et de sable gros. La classification U.S.B.R. le décrit comme étant constitué de 80% de limon ou de silt (74 à 10 microns), le reste étant du sable fin et moyen (figure 19).

Nous pouvons, donc décrire le phosphogypse, selon la classification, comme un sable limoneux ou un limon sableux.

Cette courbe présente une convexité vers le haut assez caractéristique des sols d'origine sédimentaires. Ceci s'explique par la mise en oeuvre hydraulique du terri, ce qui permet aux cristaux de gypse de précipiter de manière semblable au processus de sédimentation.

### II-2. LIMITES D'ATTERBERG.

Le phosphogypse ayant un caractère sableux, nous avons dû utiliser la coupelle rugueuse pour trouver la limite de liquidité. La limite de plasticité a été la plus difficile à effectuer, car les boudins de matériau se fragmentaient avant d'atteindre un diamètre de 3 mm, de plus ce matériau ne conservait pas son eau, il séchait rapidement.

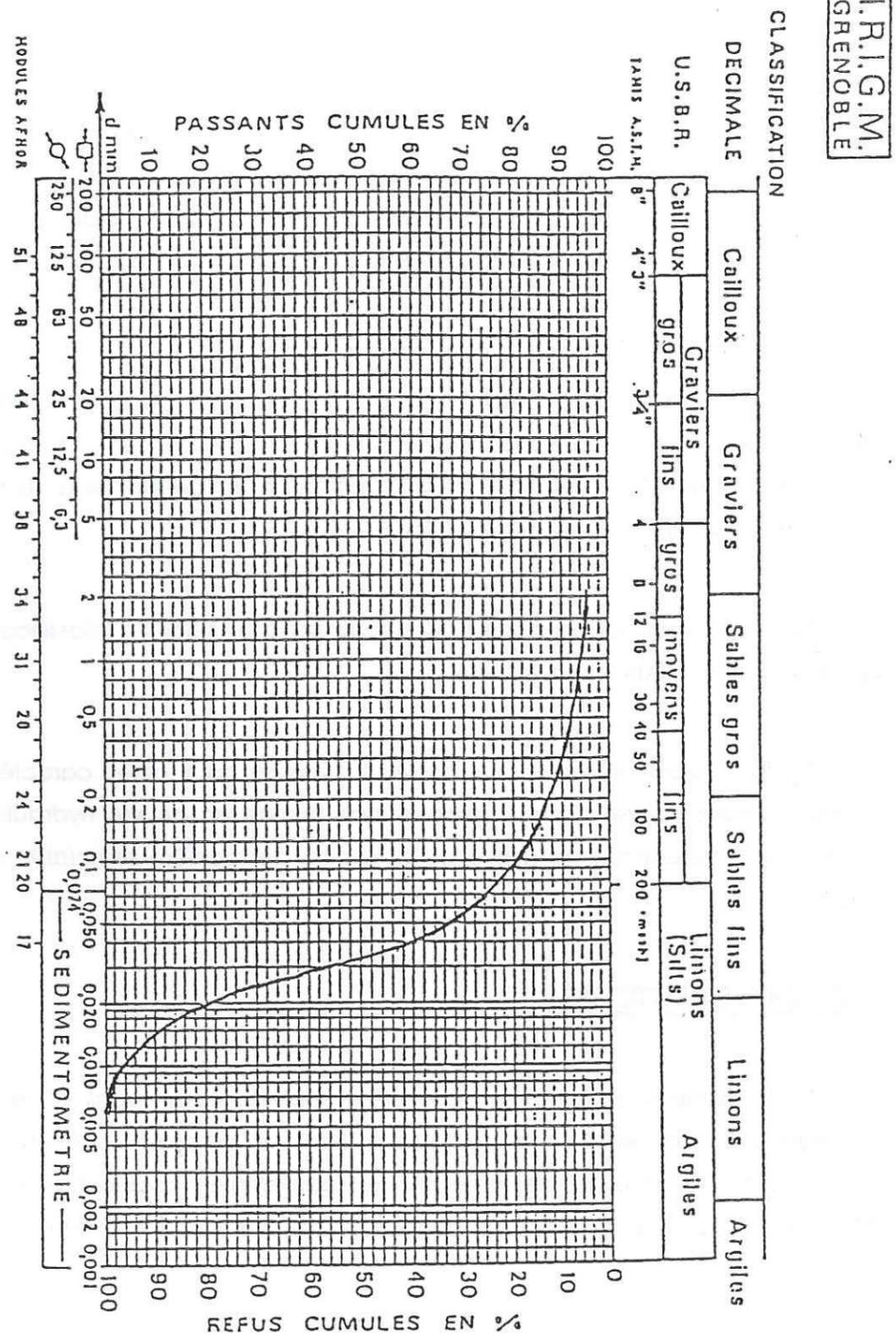


Figure 19  
Courbe granulométrique du phosphogypse de Sfax.

W <sub>L</sub>	24% .
W <sub>p</sub>	23% .
W <sub>R</sub>	23% .

Tableau 8  
Limites d'Atterberg du phosphogypse de Sfax.

On remarque d'après ces résultats (tableau 8) que l'indice de plasticité est de l'ordre de l'unité.

Ceci est le cas d'un matériau sableux. En effet en portant ces trois valeurs sur le tableau de Casagrande (figure 20), on obtient un matériau du type limon sableux, ce qui coïncide bien avec le résultat obtenu par l'essai granulométrique.

En conclusion on peut dire qu'il s'agit d'un limon sableux sans plasticité.

N.B. : L'essai d'Equivalent de sable a confirmé cette absence de plasticité. En effet, nous avons obtenus une valeur de 100% pour ce facteur :

Eq = 100% .

### II-3. ESSAI PROCTOR.

Pour le premier essai nous avons utilisé un mélange de matériau du terril et des galettes de filtration que nous avons compactées à des teneurs en eau comprises entre 2 et 32%. La courbe N°1 (figure 21) présente les résultats obtenus. On remarque, d'une part, le très grand décalage entre les teneurs en eau initiales et celles qui ont été mesurées après compactage (environ 20% de décalage) et d'autre part la forme aplatie de la courbe qui présente un maximum de densité à 1,2.

Ces très fortes teneurs en eau sont vraisemblablement dues à la déshydratation du gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), car les échantillons ont été séchés dans une étuve, à une température de 90°C. Pour connaître la quantité d'eau en excès, due à l'élimination de l'eau de constitution du phosphogypse, nous avons pris un ensemble d'échantillons ayant déjà une certaine teneur en eau, nous les avons séché à l'air libre pendant dix jours, ensuite nous avons mis cinq échantillons à l'étuve sous une température de 60°C et puis sous une température de 90°C. La différence entre les teneurs en eau obtenues à

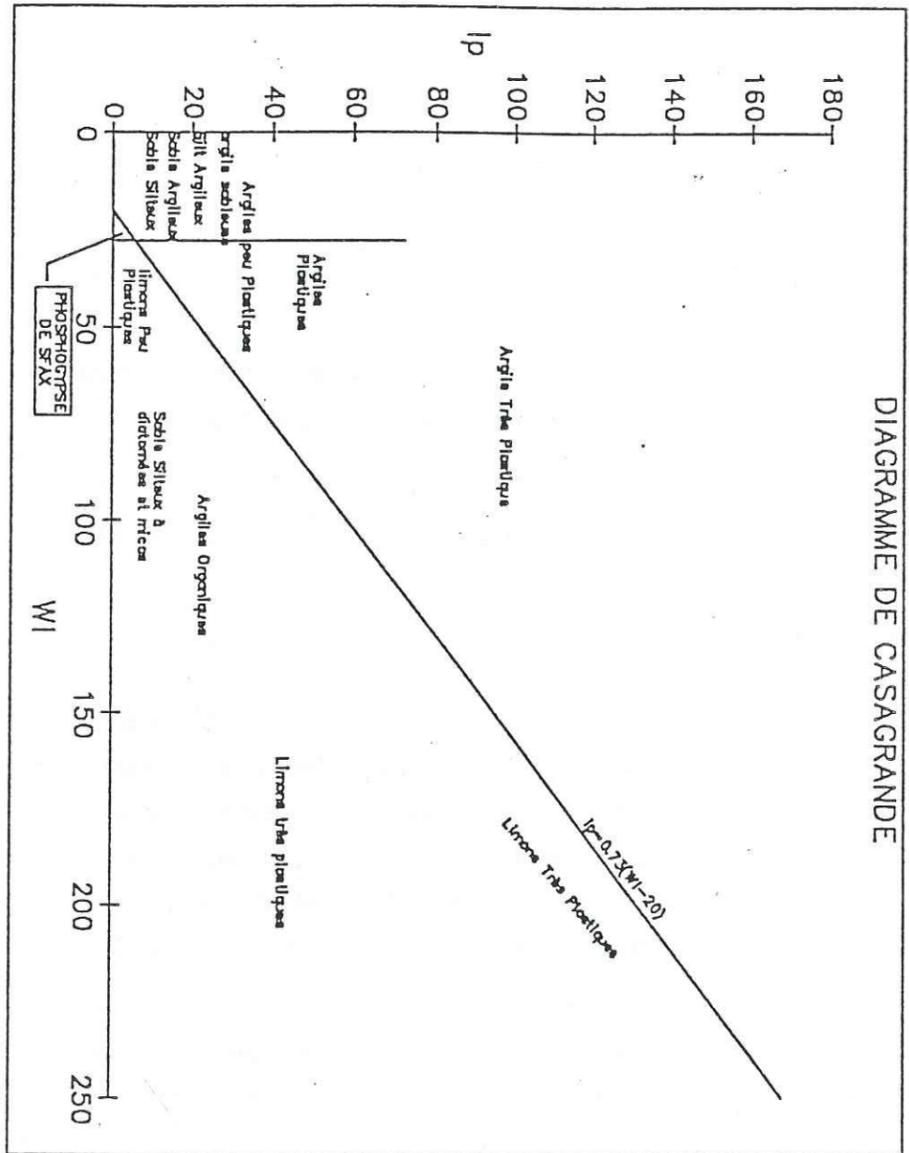


Figure 20  
Diagramme de Casagrande

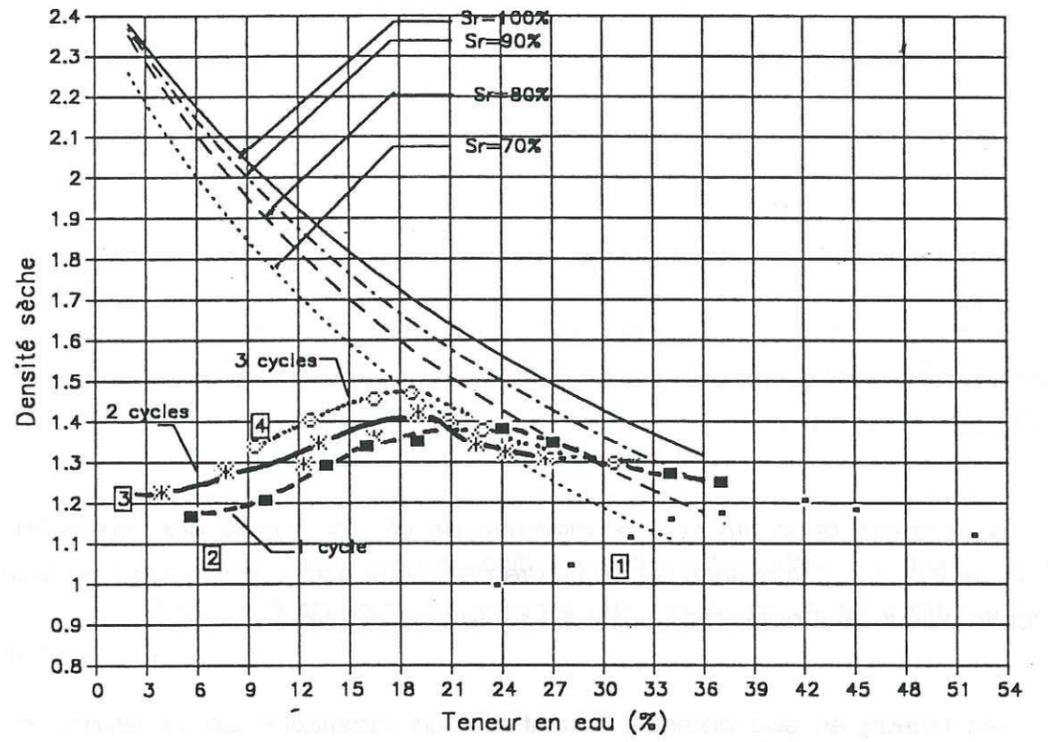


Figure 21  
Courbes Proctor du phosphogypse de SFAX

90° et 60°C nous donne une idée sur la quantité d'eau de constitution libérée par le phosphogypse à 90°C (tableau 9).

Echantillon	A	B	C	D	E
W%(60°C)	1,4	0,6	0,4	1,6	0,6
W%(90°C)	20,3	18,3	18	21,3	17,4
$W_{90}-W_{60}$	19	18	18	21	17

Tableau 9

Il faut remarquer que l'échantillon (D) provient des galettes de filtration, l'échantillon (E) du terril et les échantillons (A), (B) et (C) sont constitués du mélange qui a déjà servi à l'essai proctor.

Nous avons donc pris comme moyenne de ( $W_{90}-W_{60}$ ) celle des trois échantillons (A), (B) et (C) . Cette moyenne est de l'ordre de 18% et nous avons décalé la courbe (1) de cette valeur pour obtenir la courbe (2) sur le diagramme .

Les teneurs en eau obtenues restent toujours supérieures de 4% environ à celles envisagées lors de l'essai. Nous avons donc effectué deux autres essais pour améliorer la qualité du travail et vérifier l'aplatissement de la courbe .

Le deuxième essai a été effectué sur le même matériau et a donné une courbe qui a la même allure que la première mais avec des teneurs en eau qui coïncident bien avec celles envisagées (4 à 26%). En effet les échantillons ont été séchés à 54°C , et la courbe (3) présente globalement le même aplatissement avec l'optimum à 19% de teneur en eau et 1,42 de densité sèche.

Le troisième essai a été effectué sur le même matériau et a donné le même résultat avec des densités légèrement plus fortes (Figure 21).

Lors de la préparation de ces essais nous avons remarqué que le malaxage du matériau s'effectue normalement jusqu'à 10% de teneur en eau. Au delà de cette limite on assiste à la formation de grumeaux dont la taille et la cohésion augmentent avec la

teneur en eau. A partir de 18%, les grumeaux deviennent assez rigides et durs et le matériau très difficile à malaxer. Nous avons également remarqué que pour les fortes teneurs en eau, le cylindre de matériau, une fois sorti du moule Proctor, ne s'effondre pas de manière liquide comme tout sol dans ces conditions de teneurs en eau, mais garde sa structure rigide malgré son aspect mou. Lors du compactage et du démoulage du cylindre de matériau on remarque une présence d'eau sur les parois du moule et surtout sur le fond. Ainsi, lors du compactage, l'eau est rejetée vers l'extérieur du matériau. L'aplatissement de la courbe peut s'expliquer par une perméabilité suffisante du matériau permettant l'évacuation de l'eau vers l'extérieur sans décompaction. Il s'agit, donc, d'un matériau à densité peu sensible à l'eau.

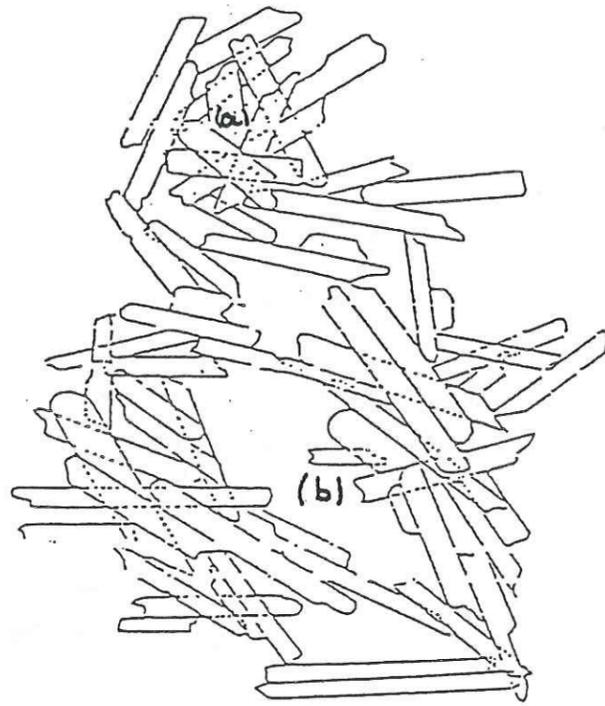
Pour expliquer toutes ces remarques, nous avons utilisé la structure microscopique du phosphogypse compacté (Figure 22) observée par Dhaou (7). L'auteur indique la présence d'une double porosité dans le phosphogypse de SFAX, favorisée par la forme en lamelles des cristaux. La première porosité (a) est à l'intérieur des blocs de cristaux enchevêtrés et la deuxième (b) entre les blocs. Entre les cristaux qui constituent les blocs, se forment des ménisques d'eau très difficiles à rompre.

Lors d'un compactage, l'eau envahit complètement les vides (b), mais n'arrive pas à remplir les vides (a) à cause de la présence des ménisques. Le matériau est donc très difficile à saturer (7).

Nous pensons donc que lors du compactage, on assiste à une pseudo-saturation du matériau suite au remplissage des vides (b) qui se traduit par un rejet de l'eau vers l'extérieur, alors que les vides de type (a) ne sont pas occupés par de l'eau. En effet, sur la figure 21 , on remarque qu'à l'optimum Proctor, le degré de saturation du matériau est de 70% environ.

Ce résultat peut être comparé avec le résultat trouvé par M. Deleuil (4) (Rhône-Poulenc Industries) concernant le comportement du phosphogypse à fortes teneurs en eau. Lors d'un malaxage de grande énergie, il se produit le même phénomène de rejet d'eau vers l'extérieur du matériau.

Nous pouvons dire, en conclusion, que le phosphogypse présente une courbe Proctor aplatie avec peu de variation de la densité sèche lorsque la teneur en eau varie autour de l'optimum Proctor. La forme de cette courbe rappelle celle d'un sable.



*Figure 22*  
Schéma de la Structure Microscopique du Phosphogypse de SFAX (Dhaou M. 1982)

Ces essais fournissent une idée sur l'effet des cycles de compactage sur la variation de la densité optimum Proctor du phosphogypse. En effet, la densité sèche augmente avec le nombre de cycles de compactage effectués sur le matériau (figure 21):

D'après les observations microscopiques faites par Dhaou (7), il se produit une rupture des cristaux qui forment les ponts entre les blocs (figure 22), ce qui facilite le compactage et permet une meilleure saturation.

#### II-4. CISAILLEMENT DIRECT.

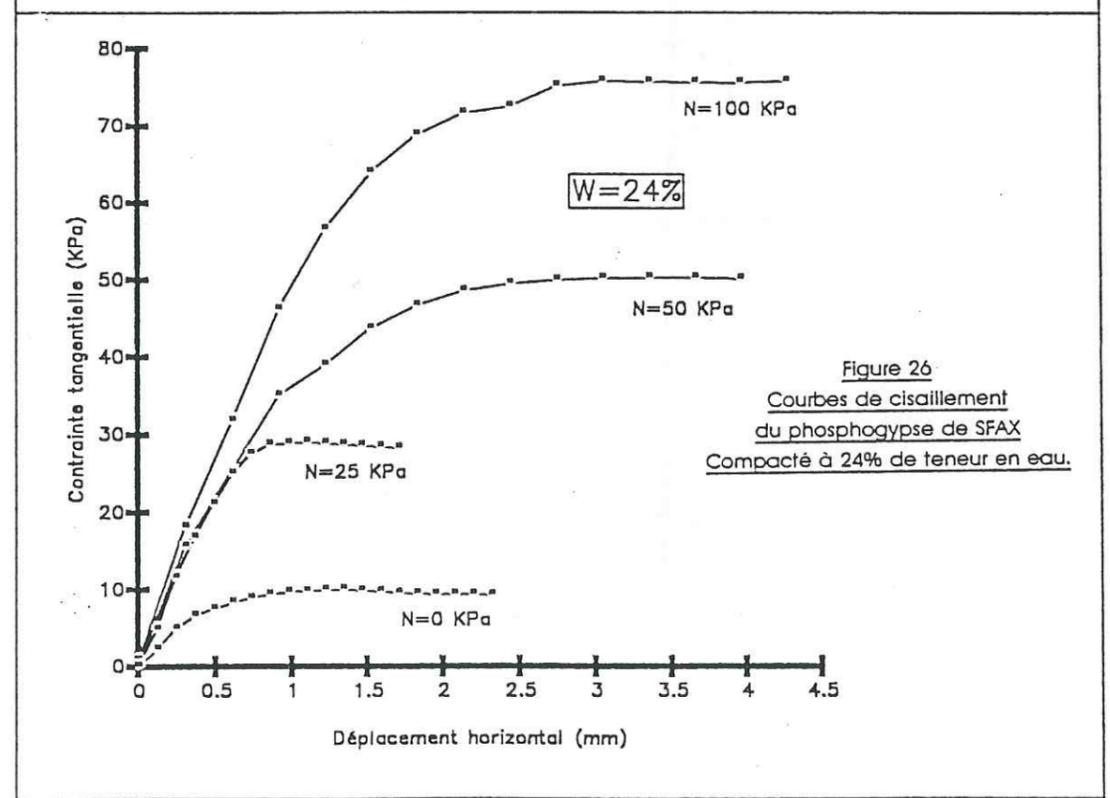
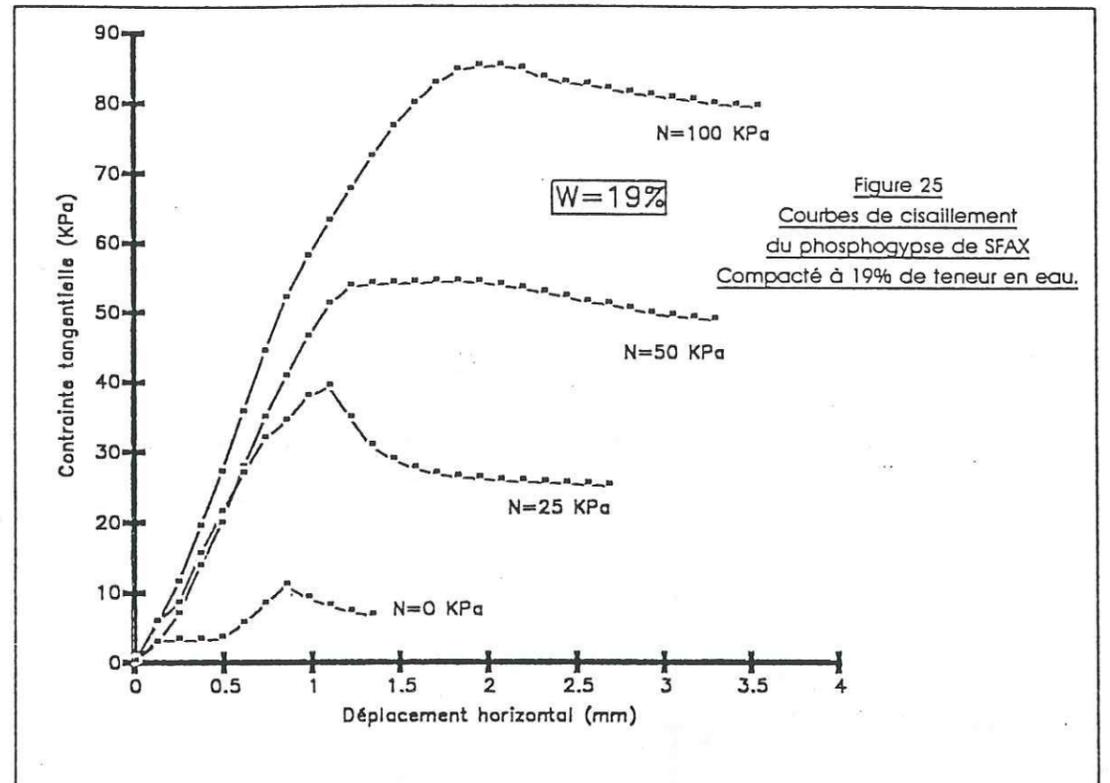
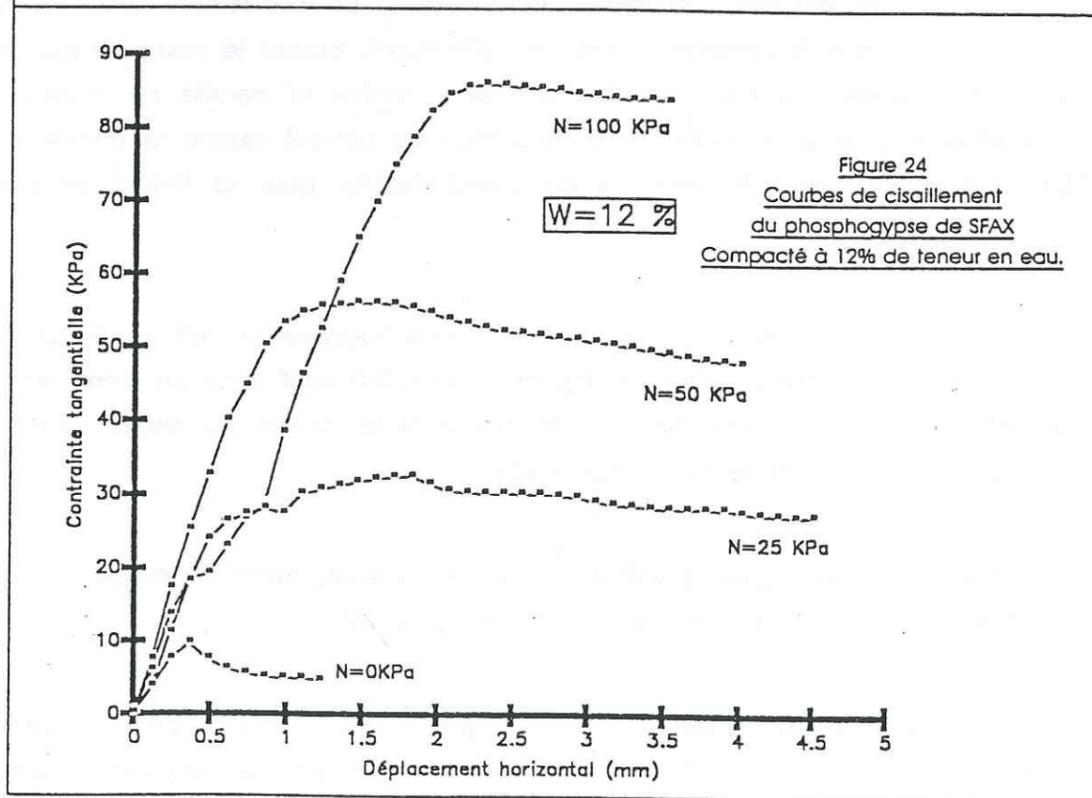
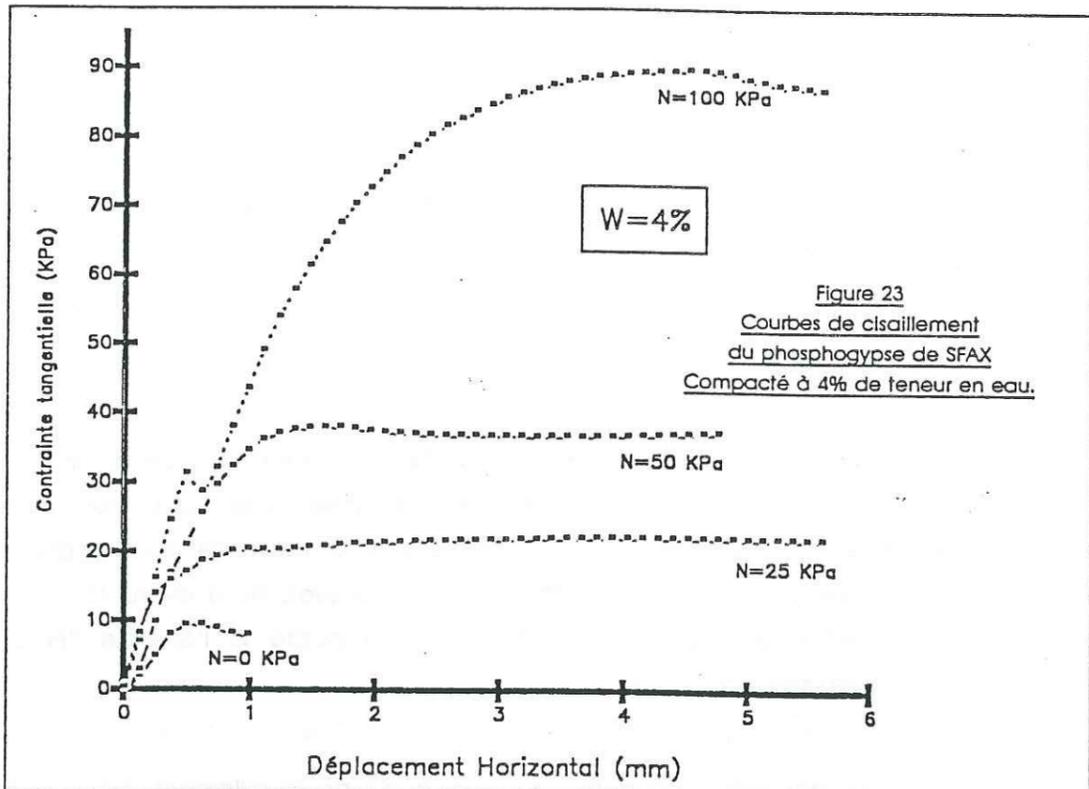
Nous avons remarqué, en effectuant les essais Proctor, l'importance de la teneur en eau sur le compactage et l'assemblage des cristaux de gypse. Aussi, nous avons pensé que cette teneur en eau pouvait avoir, également, une influence sur l'angle de frottement et la cohésion. En tenant compte de ces remarques, nous avons réalisé les essais de cisaillement direct sur du phosphogypse compacté à l'énergie "Proctor normal" et à différentes teneurs en eau

Les échantillons ont été compactés dans la boîte de cisaillement. Nous avons simulé le compactage à l'énergie Proctor en effectuant, durant le compactage du matériau, des pesées qui nous permettaient de connaître la densité du matériau, connaissant le volume de la boîte. Le compactage est achevé quand la densité du matériau atteint la valeur trouvée lors de l'essai Proctor pour la teneur en eau correspondante.

En étudiant les courbes de cisaillement du phosphogypse, on remarque que la rupture s'effectue de manière ductile (figures 23;24;25;26) sauf pour les échantillons compactés à la teneur en eau optimum Proctor dont la courbe de cisaillement est marquée par un pic de rupture fragile (figure 25).

On note également que la valeur de la cohésion du matériau passe par un maximum à la teneur en eau de l'optimum Proctor (figure 28).

L'apparition de cette cohésion peut s'expliquer par la formation des ménisques d'eau entre les cristaux en paillettes de phosphogypse qui forment les blocs et les ponts



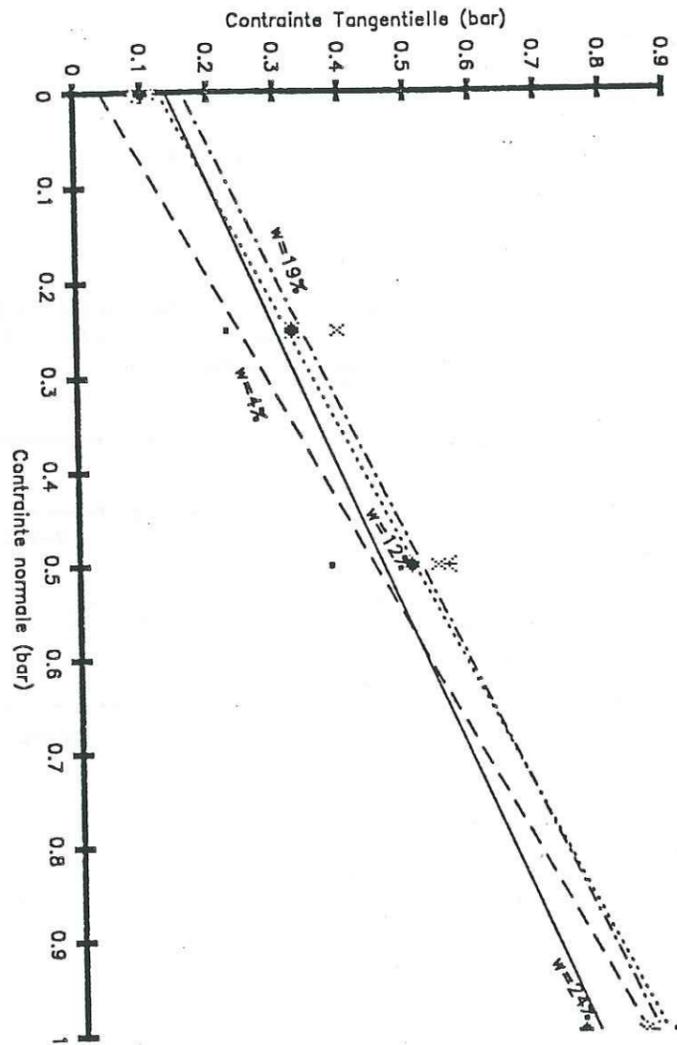


Figure 27  
Courbes Intrinsèques du phosphogypse compacté à différentes teneurs en eau

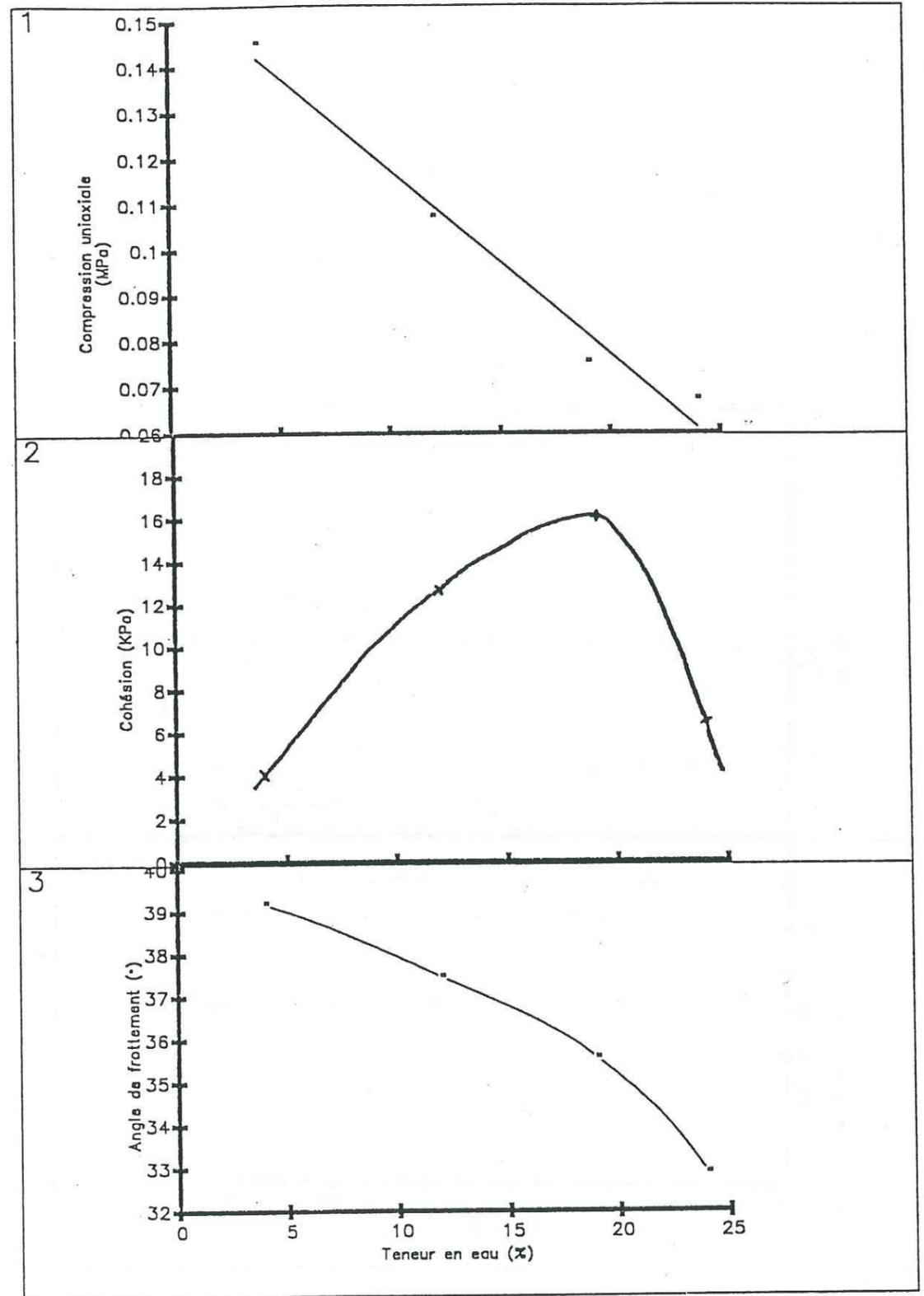


Figure 28  
Variation des caractéristiques mécaniques du phosphogypse avec la teneur en eau.

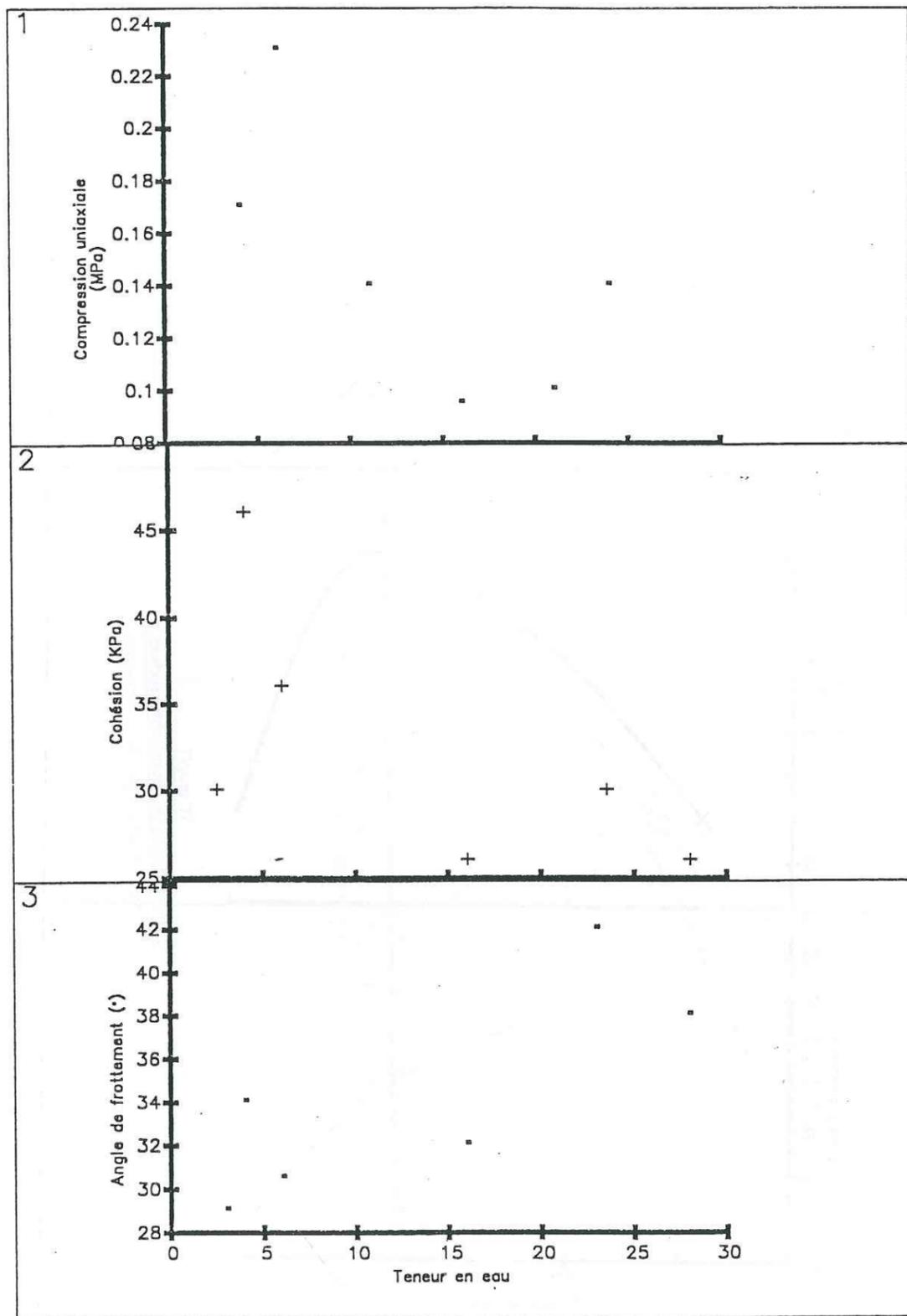


Figure 28 bis  
 Variation des caractéristiques mécaniques  
 du phosphogypse avec la teneur en eau.  
 M. Dhaou (1982).

qui les lient (figure 22). Une forte teneur en eau aurait comme effet la rupture de ces ponts et donc l'affaiblissement de cette cohésion.

En ce qui concerne l'angle de frottement, il décroît de manière parabolique avec l'augmentation de la teneur en eau (figure 28). Ceci pourrait être dû à la forme allongée des cristaux de phosphogypse qui s'alignent sur la surface de glissement. L'augmentation de la teneur en eau du matériau provoque une lubrification de plus en plus forte et, donc, un frottement de plus en plus faible.

### II-5. COMPRESSION UNIAXIALE.

Nous avons effectué ces essais sur des échantillons compactés à l'énergie Proctor normal. Nous avons procédé au carottage de cylindres de matériau, de 4 cm de diamètre et d'élançement 2, dans le moule Proctor.

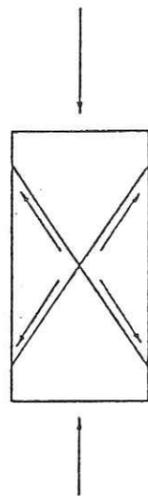
Lors du carottage, nous avons remarqué que l'introduction du carottier dans le matériau, ainsi que la récupération de la carotte du cylindre métallique était très difficile aux faibles teneurs en eau. Elle devenait plus facile en s'approchant des fortes teneurs en eau.

Deux raisons peuvent être évoquées pour expliquer ce phénomène. D'une part, l'augmentation de la teneur en eau provoque une chute de l'angle de frottement du matériau et donc une diminution du frottement entre le matériau et les parois du moule. D'autre part, en exerçant une pression sur la carotte pour la sortir du moule, l'eau du matériau est rejetée vers les parois en lubrifiant la surface de contact.

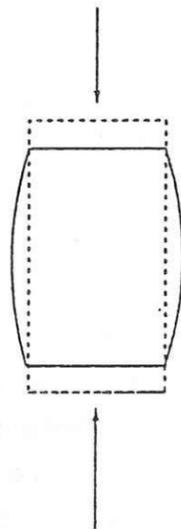
#### II-5-1. Résistance à Court terme.

Nous avons effectué des essais de compression simple à différentes teneurs en eau pour suivre l'influence de ce paramètre sur les résistances immédiates du matériau.

A court terme, la résistance à la compression simple du phosphogypse diminue avec l'augmentation de la teneur en eau (figures 28;29). De plus, le mode de rupture des carottes de phosphogypse varie avec la teneur en eau. Ainsi, pour les faibles teneurs en eau, la rupture s'effectue de manière fragile selon deux plans conjugués :



Avec l'augmentation de la teneur en eau, le mode de rupture des carottes devient de plus en plus ductile pour atteindre à 24 % une forme parfaite en tonneau :



Cette évolution du mode de rupture des carottes peut être due à la chute de la cohésion capillaire du matériau à 24 % de teneur en eau. Il ne subsiste donc que la cohésion d'imbrication due à l'enchevêtrement des cristaux de phosphogypse.

### II-5-2. Etude après conservation.

Pour étudier l'effet de la conservation sur la résistance à la compression simple, nous avons taillé des éprouvettes d'élanement 2 pour les teneurs en eau suivantes : 8 ; 14 ; 19 et 24 %. Pour la valeur 24% de teneur en eau, les éprouvettes montrent un comportement très ductile et une absence de cohérence apparente à la sortie du carottier. Cela se traduit par une forme en tonneau à la base de la carotte. Cet état est

dû à une forte concentration de l'eau dans la partie inférieure de la carotte lors du compactage. Pour les teneurs en eau inférieures à 8 %, le matériau présente une faible cohésion et se comporte comme un sable friable. Il est alors très difficile de confectionner des éprouvettes.

Nos essais ont donc été limités à une plage de teneur en eau comprise entre 8 et 19%.

Ces essais effectués immédiatement après carottage montrent que le comportement du matériau est globalement ductile et viscoélastique avec des paliers de déformation de plus en plus longs vers les fortes teneurs en eau. La variation des résistances à la compression simple est inversement proportionnelle à celle des teneurs en eau.

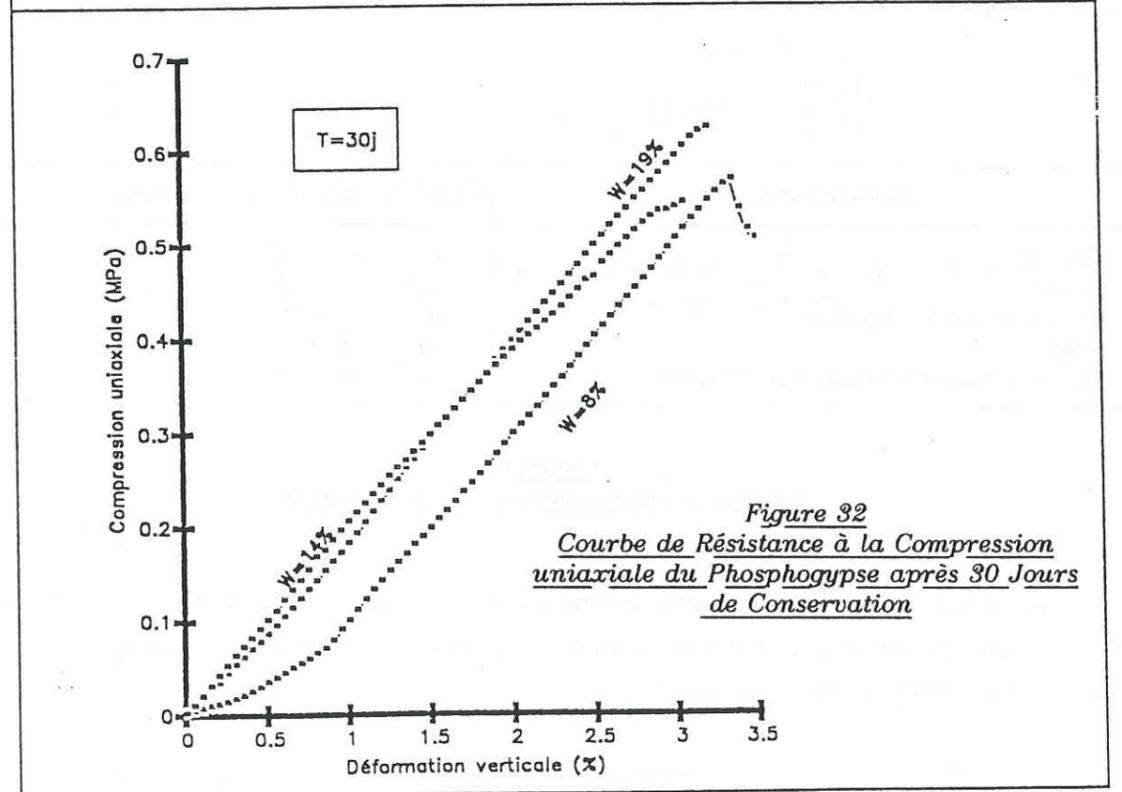
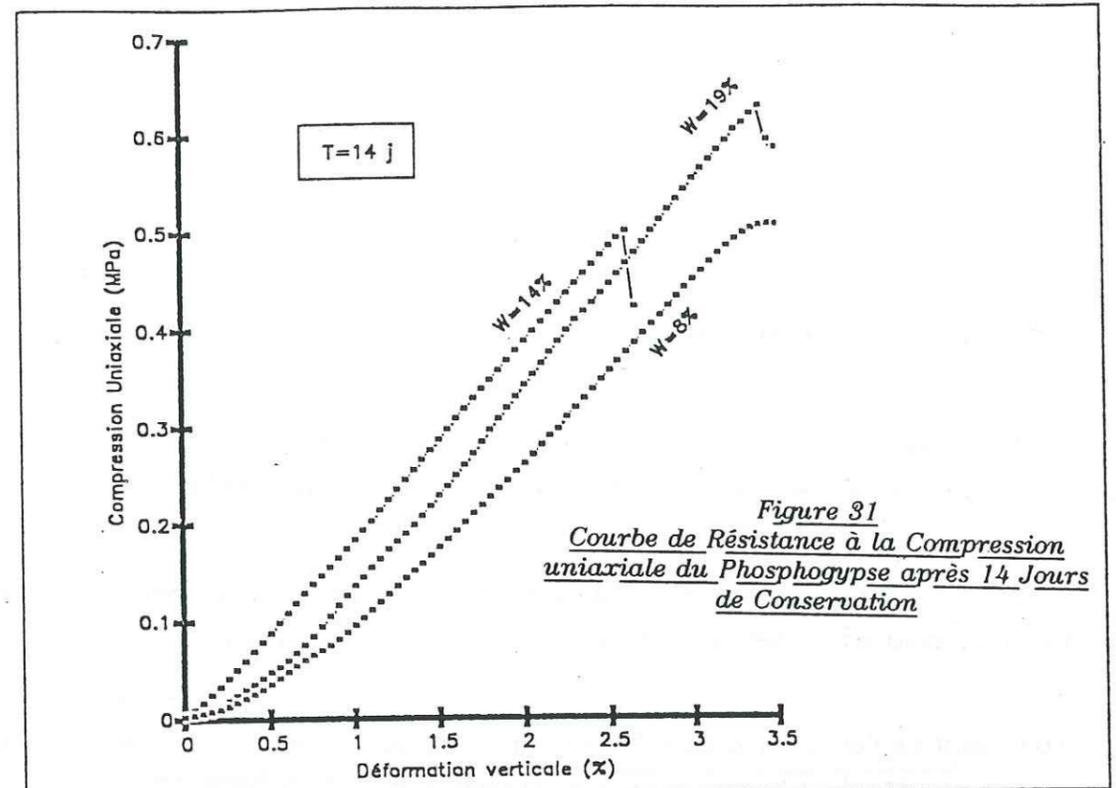
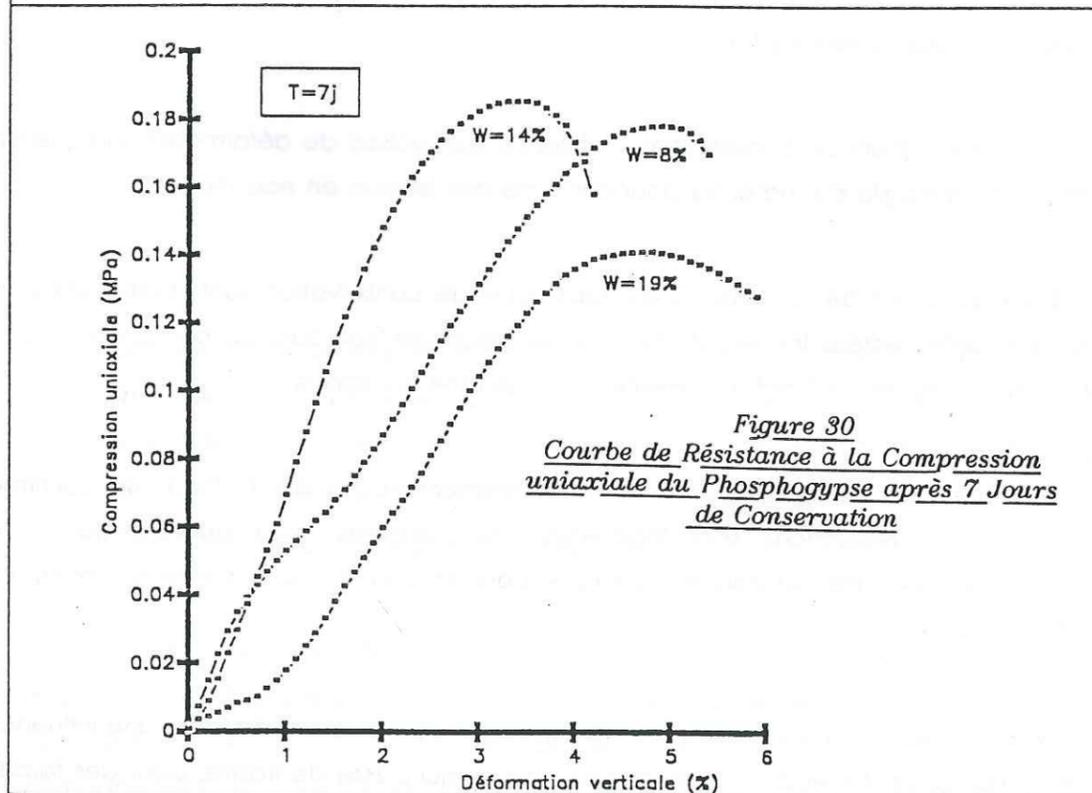
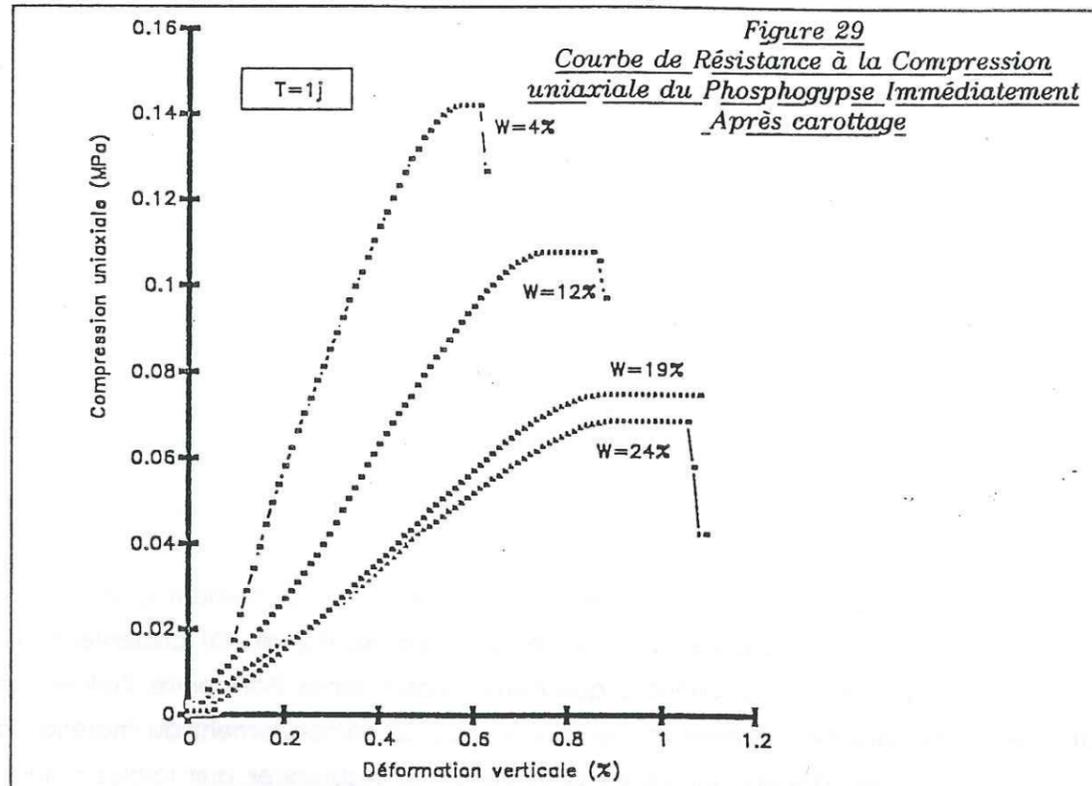
Après sept jours de conservation, les carottes ont un comportement globalement ductile. Les courbes de résistance à la compression simple (figure 30) présentent des paliers de déformation moins prononcés que ceux à court terme. Par contre, l'allure des courbes étant similaire pour différentes teneurs en eau, le comportement du matériau à la rupture semble peu dépendant de ce paramètre. Les résistances aux faibles teneurs en eau sont toujours les plus fortes.

A quatorze jours de conservation, l'absence des paliers de déformation indique un comportement fragile du matériau pour chacune des teneurs en eau (figure 31).

Les résistances des carottes à quatorze jours de conservation sont quatre fois plus fortes que celles testées immédiatement après carottage. Les carottes compactées à la teneur en eau optimum Proctor présentent la plus forte résistance.

A trente jours de conservation, le comportement fragile du matériau se confirme (figure 32). Les résistances sont légèrement plus élevées qu'à quatorze jours de conservation avec une résistance maximale pour la carotte compactée à l'optimum proctor ( $w=19\%$ ).

Nous pouvons donc conclure que la teneur en eau a, à court terme, une influence sur le comportement mécanique du phosphogypse qui passe de fragile, pour des faibles



teneurs en eau, à ductile pour des fortes teneurs en eau. Cette influence s'atténue avec le temps.

De plus, le matériau compacté à l'optimum Proctor présente les meilleures performances mécaniques (figure 33;34).

**II-6. ETUDE DE LA PERMEABILITE DU PHOSPHOGYPSE.**

Cette étude de perméabilité a été effectuée en collaboration avec le laboratoire de mécanique des sols de l'Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax (Tunisie).

L'échantillon de phosphogypse testé est compacté dans un moule Proctor normal, carotté, puis monté sur un perméamètre à charge constante de deux mètres.

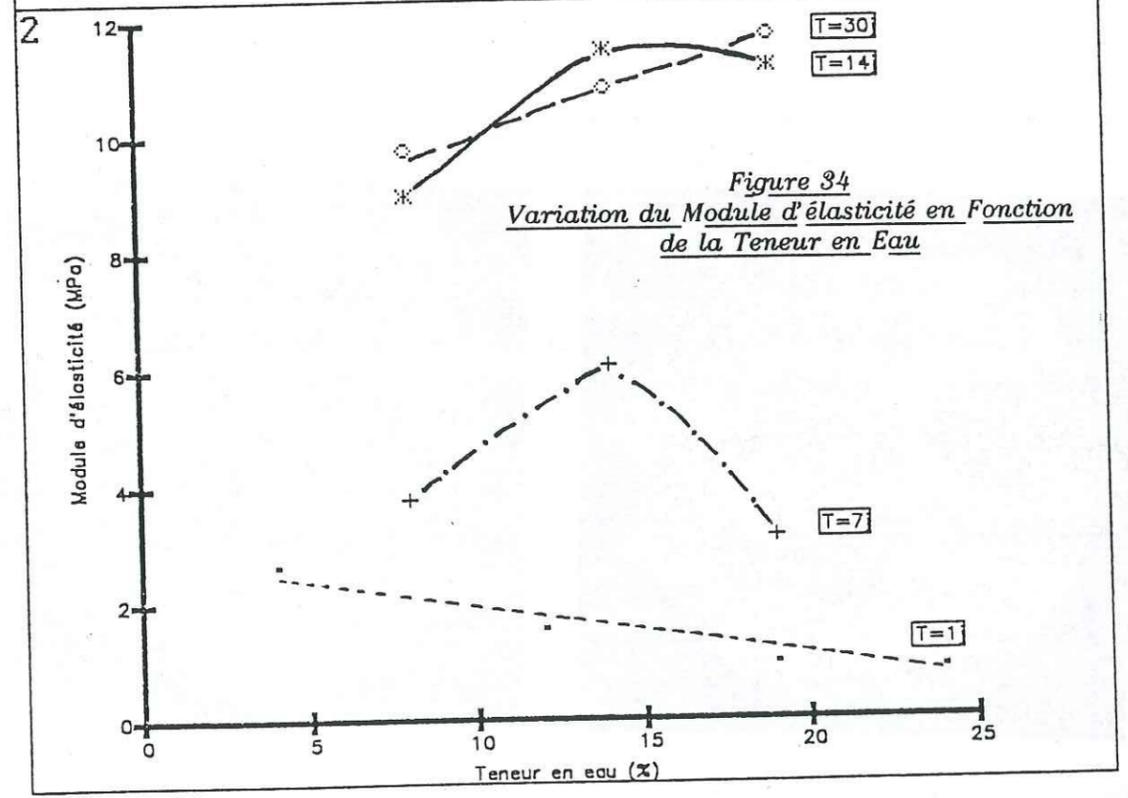
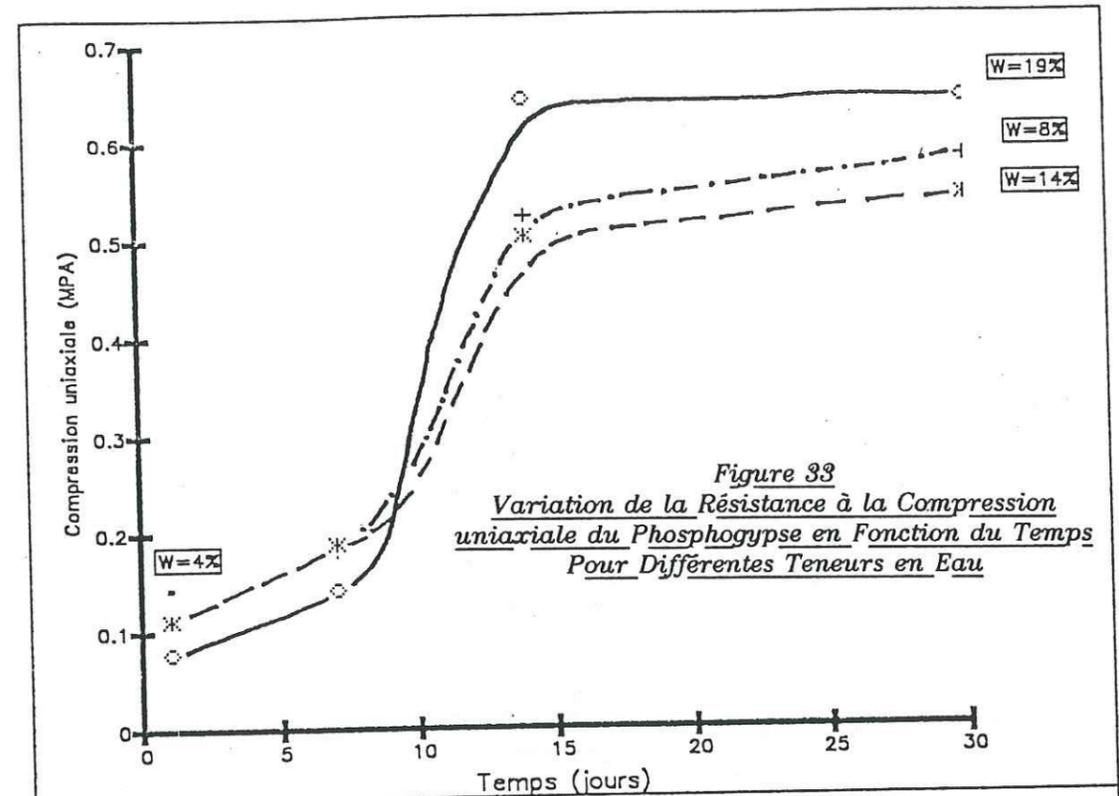
Le résultat de l'essai qui a duré 120 jours montre que la perméabilité immédiate du phosphogypse ( $1.8 \cdot 10^{-3}$  cm/s) est comparable à celle d'un sable (tableau 10).

GRANULARITE	COEF DE PERMEABILITE (cm/s)
Gravier	$10^{-1} < K < 10^2$
Sable	$10^{-3} < K < 10^{-1}$
Limon et sable argileux	$10^{-7} < K < 10^{-3}$
Argile	$10^{-11} < K < 10^{-7}$
Roches apparemment non fissurées	$10^{-10} < K < 10^{-8}$

Tableau 10  
Coefficient de perméabilité de différentes roches.(8)

Au bout de dix jours, cette perméabilité diminue brutalement ( $k=1.7 \cdot 10^{-4}$ cm/s). Ensuite, elle atteint un palier stable jusqu'à 120 jours avec un coefficient de perméabilité de  $5 \cdot 10^{-5}$ cm/s (figure 35).

La baisse de la perméabilité du phosphogypse au bout de dix jours est assez surprenante. En effet, pour une pareille durée de percolation d'eau, la porosité de l'échantillon devrait augmenter suite à la dissolution du gypse. La perméabilité du phosphogypse aurait donc augmenté.



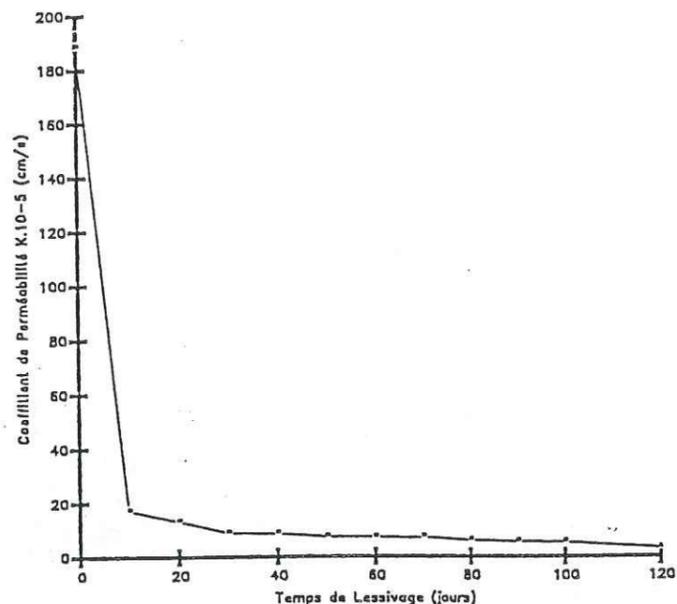


Figure 35  
Variation de la perméabilité du phosphogypse  
avec le temps.

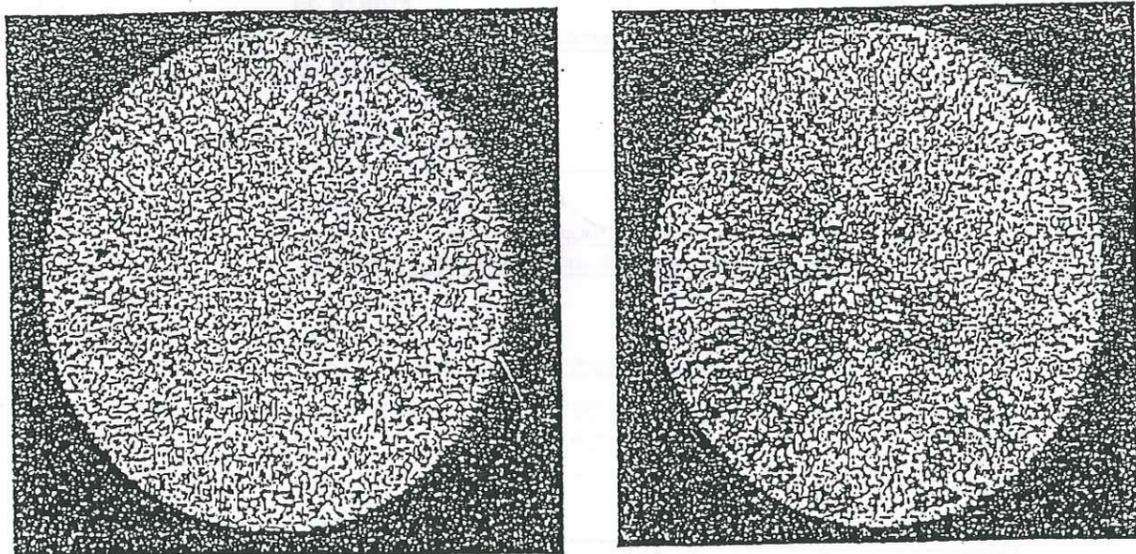


Photo 1  
Variation de la porosité du calcaire  
après le passage du fluide  
J.P. Gratler (1989)

L'effet de la dissolution est donc contrarié par d'autres facteurs qui pourraient être :

- Le gradient hydraulique, aidé par la dissolution qui détruit les liaisons entre les grains, provoque une modification de la structure de l'échantillon par resserrage des grains qui glissent les uns par rapport aux autres en provoquant une réduction du volume des vides du matériau. Cette déformation volumique du phosphogypse est détaillée dans l'étude du tassement du matériau (cf II-8).

- La percolation de l'eau dans le phosphogypse pendant les premiers jours pourrait avoir augmenté sa porosité par dissolution. Quant à la baisse de la valeur de la perméabilité et sa stabilisation, elle pourrait être due au colmatage par précipitation suite à la concentration de l'eau de percolation en sulfate de calcium. Ce cycle de dissolution-colmatage a déjà été mis en évidence dans le cas des calcaires (photo 1) qui sont beaucoup moins solubles que le gypse (9).

Il est difficile d'attribuer cette baisse de la perméabilité à l'un ou l'autre des deux facteurs cités car, d'une part, la charge hydraulique de 2 mètres (soit 20 kPa) n'est pas assez élevée pour provoquer une grande baisse du volume de l'échantillon. D'autre part, l'épaisseur de l'échantillon utilisé est de 24 mm. En considérant une perméabilité du phosphogypse  $1.8 \cdot 10^{-3}$  cm/s, l'eau devrait mettre 22 minutes environ pour traverser l'échantillon. Cette durée nous paraît suffisante pour avoir la dissolution mais pas pour la précipitation et donc le colmatage. Malgré ces remarques, nous n'excluons pas le rôle du phénomène de dissolution colmatage pour notre essai car nous avons remarqué sur le terril de phosphogypse de la société S.I.A.P.E."A", la formation d'une croûte sur les côtés suite à la précipitation du sulfate de calcium concentré dans les eaux de ruissellement. Cette croûte joue un rôle important dans la protection du corps du terril contre la dissolution.

Nous pensons donc que la baisse de la perméabilité du phosphogypse pourrait être due à une combinaison entre le tassement et le colmatage.

#### II-7. ETUDE DU TASSEMENT DU PHOSPHOGYPSE COMPACTE.

Pour étudier le tassement en fonction du temps d'un remblai de phosphogypse sous l'influence de son propre poids, nous avons effectué un essai de compressibilité à l'oedomètre. Cet essai a pour objet essentiel d'étudier la consolidation d'échantillons de

sol intacts ou remaniés, soumis à des charges verticales, drainés suivant cette direction et maintenus latéralement par une paroi rigide.

Nous avons utilisé l'oedomètre de TERZAGHI. Nous avons utilisé un échantillon compacté à l'optimum Proctor (19% de teneur en eau et 1,42 g/cm<sup>3</sup> de densité), il a été carotté dans le moule Proctor et coupé de manière à avoir les dimensions suivantes : 12 cm de hauteur et 7 cm de diamètre. Nous avons utilisé une charge de 2 bars.

La courbe oedométrique obtenue après trois mois de consolidation est présentée suivant deux méthodes d'interprétation (figure 36) : méthode de Taylor (a) ou de Casagrande (b).

Cette courbe ne présente pas l'allure classique d'une courbe oedométrique faite sur une argile ou un limon. En effet, le point d'inflexion qui marque le passage de la consolidation primaire à la consolidation secondaire est absent de cette courbe (b). De plus, la stabilisation du tassement ne commence qu'au bout de deux mois de consolidation.

La forme de cette courbe est également obtenue dans le cas des vases et des tourbes, matériaux réputés à forte consolidation secondaire (6).

L'explication de l'allure de cette courbe réside dans la valeur du coefficient de perméabilité du phosphogypse. En effet, la valeur de ce coefficient K est de 10<sup>-4</sup> cm/s, valeur équivalente à celle d'un sable et environ 100 fois plus élevée que celle d'un limon ou d'une argile où K = 10<sup>-6</sup> cm/s.

Le coefficient de consolidation C<sub>v</sub> étant proportionnel à la perméabilité, d'après la formule suivante :

$$C_v = \frac{KE_0}{\gamma_w}$$

E<sub>0</sub> est le module oedométrique.

γ<sub>w</sub> est la masse volumique de l'eau.

K est le coefficient de perméabilité.

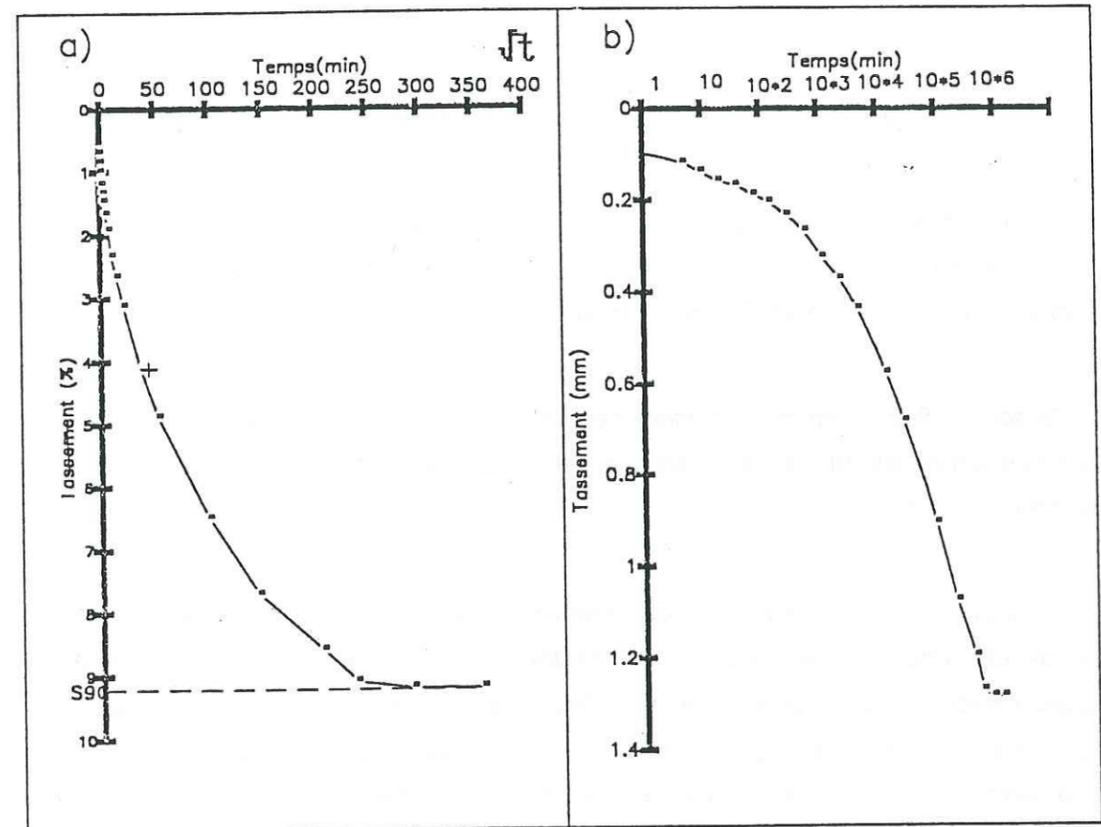


Figure 36  
 Courbes de tassement du Phosphogypse de SFAX  
 a) Méthode de Taylor  
 b) Méthode de Casagrande

Le coefficient de consolidation du phosphogypse sera nettement supérieur à celui d'un limon ou d'une argile. Par conséquent, le temps de consolidation pour le phosphogypse sera beaucoup plus court, de l'ordre de quelques dizaines de secondes. Comme dans le cas des sables, cette phase ne pourra donc pas être observée à l'oedomètre. Ainsi, cette courbe s'assimile entièrement à la consolidation secondaire.

De plus cette courbe ne nous permet pas de calculer le coefficient de consolidation, c'est pourquoi nous avons essayé d'appliquer au phosphogypse une loi de comportement caractéristique du fluage des sols argileux.

Le choix du fluage se justifie par les deux facteurs suivants :

- 1- L'utilisation d'une charge constante lors de l'essai.
- 2- Une durée de la phase de consolidation primaire qui est extrêmement courte lors de la consolidation du phosphogypse.

L'essai de fluage en compression oedométrique consiste à mesurer, à surpressions interstitielles dissipées, la variation dans le temps de la hauteur d'un échantillon de sol freiné latéralement .

En effet, nous pouvons assimiler entièrement la courbe de notre matériau à la phase de consolidation secondaire en considérant que les pressions interstitielles se sont dissipées rapidement. Ce phénomène est important car nous pouvons supposer que la charge reste constante le long de l'essai et ne dépendra pas des pressions interstitielles. Nous pouvons, donc, considérer que les conditions de notre essai correspondent à celles d'un fluage.

Pour appliquer un modèle de fluage au phosphogypse, nous allons commencer par l'étude de l'évolution des théories qui ont conduit au modèle du fluage héréditaire que nous allons appliquer.

### Théorie du Fluage Héréditaire.

En 1874, Boltzman (10) étudie la variation dans le temps de la déformation d'un corps à chargement d'intensité variable dans le temps, et propose la formule suivante :

$$\epsilon(t) = K(t-\zeta)\sigma(\zeta) \Delta \zeta$$

- $\epsilon(t)$ : Déformation en fonction du temps .
- $\zeta$  : Moment initial du chargement .
- $\sigma(\zeta)$ : Charge appliquée au moment .
- $\Delta(\zeta)$ : Temps écoulé depuis le chargement .

$K(t-\zeta)$  est une fonction décroissante du temps écoulé depuis l'application de la charge, appelée "fonction d'influence" .

Cette fonction présente la propriété suivante :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} K(t) = 0$$

Dans le cas d'une succession de charges  $\sigma(\zeta_i)$  appliquées au temps  $t_i$  , et retirées respectivement au bout de  $\tau_i$  , la théorie de Boltzman se formule la déformation de la manière suivante :

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0} + \int_0^t K(t-\tau) f \sigma(\tau) d\tau$$

$E_0$  étant le module élastique instantané .

C'est l'équation fondamentale de la théorie du fluage héréditaire appelée parfois "Théorie visco-élastique héréditaire".

Cette théorie a été développée successivement par plusieurs chercheurs , notamment par G.N. Maslov en 1940, YU.N. Rbotinov en 1948 et N.Kh. Arutyunyan en 1952 (10).

D'après ces auteurs, la connaissance des caractéristiques mécaniques d'un corps obéissant aux lois du fluage héréditaire linéaire se ramène à celle du module élastique instantané  $E_0$  et de la fonction d'influence  $K(t-\zeta)$ .

Il s'agissait donc de trouver la fonction d'influence  $K(t-\zeta)$  ou sa primitive  $C(t)$  :

$$C(t) = \int_0^{\infty} K(t-\tau) d\tau = \int_0^{\infty} K(\tau) d\tau$$

C(t) est appelée "mesure de fluage" ou fonction de fluage .

Pour faciliter le calcul des déformations, ces auteurs ont considéré que les réponses élastiques instantanées des pâtes d'argile sont très petites. L'équation C (t) se réduit donc à la forme suivante :

$$\epsilon(t) = \int_0^t K(t-\tau) f(\sigma\tau) d\tau$$

$$\epsilon(t) = C(t) \int_0^t f(\sigma\tau) d\tau$$

La fonction de contrainte f(σ) est égale à 1 pour la contrainte correspondant à la charge unité. Elle s'annule pour les charges appliquées antérieurement.

La fonction de fluage C(t) a été présentée en 1863 par F. Kohlrausch pour la laine de verre et retenue par B.Felix en 1980 (10) pour le calcul du fluage des sols argileux sous charge constante. Les résultats obtenus concordent très bien avec les résultats expérimentaux obtenus à l'oedomètre .

$$C(t) = \epsilon_f \left( 1 - e^{(-\alpha t^\beta)} \right)$$

La fonction C(t) est nulle et sa dérivée est infinie lorsque t est nul et elle tend asymptotiquement vers ε<sub>f</sub> lorsque t tend vers l'infini .

Les paramètres α et β sont formulés comme suit :

$$\beta = \frac{n \sum_{i=1}^n \ln \left( \ln \frac{\epsilon_f}{\epsilon_f - \epsilon_i} \right) * \ln t_i - \sum_{i=1}^n \ln \left( \ln \frac{\epsilon_f}{\epsilon_f - \epsilon_i} \right) * \sum_{i=1}^n \ln t_i}{n \sum_{i=1}^n \ln t_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n \ln t_i \right)^2}$$

$$\ln \alpha = \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n \ln \left( \ln \frac{\epsilon_f}{\epsilon_f - \epsilon_i} - \beta \sum_{i=1}^n \ln t_i \right) \right)$$

α et β sont calculés à partir de n couples (ε<sub>i</sub>, t<sub>i</sub>), donc à partir d'un seul essai oedométrique qui nous donne également la déformation finale ε<sub>f</sub>.

Les hypothèses suivantes sont retenues pour l'application de cette formule :

- Les déformations ne se produisent que suivant la direction verticale .
- La charge est uniformément répartie sur la surface horizontale supérieure du sol. Elle est appliquée instantanément et maintenue constante.
- La contrainte verticale totale sur un plan horizontal quelconque est à tout instant égale à la charge extérieure .
- La contrainte effective verticale correspondante appliquée au squelette intergranulaire est égale à la contrainte totale diminuée de la surpression interstitielle .
- Le degré de saturation du sol est compris entre 85 et 100% .
- Le débit du liquide interstitiel qui traverse un plan horizontal est égal au produit de la perméabilité par le gradient des surpressions interstitielles .
- Le logarithme de la perméabilité décroît linéairement avec l'indice des vides du sol .
- La longueur du chemin de drainage est affectée par la déformation .
- La déformation finale est petite (moins de 20%).

Concernant le calcul du coefficient de consolidation C<sub>v</sub>, les travaux de B. Felix indiquent qu'il est possible d'utiliser la construction de Casagrande dans le cas où le passage de la courbe de déformation moyenne à celle de fluage est traduit par un coude marqué. Il indique d'autre part une autre méthode simplifiée de calcul du coefficient de consolidation qu'on peut utiliser dans différents cas de figure.

Le nombre de paramètres de cette dernière méthode est réduit à 2 :

- le module de déformation oedométrique E<sub>p</sub> rapport de la charge appliquée et de la déformation finale .
- La perméabilité constante K du sol .

Ensuite, il s'agit de calculer un coefficient appelé coefficient de consolidation-fluage :

$$C_f = \frac{K \cdot E_f}{\gamma_w}$$

Ce coefficient ne diffère du coefficient  $C_v$  classique que par la définition du module oedométrique. Ceci reflète le comportement du squelette intergranulaire qui n'est plus élastique linéaire et instantané représenté par un module élastique, mais visco-élastique non linéaire .

L'allure de la courbe obtenue pour la consolidation justifie l'application de la théorie du fluage héréditaire sur ce matériau.

En effet, en se basant sur les résultats de l'essai oedométrique que nous avons effectué, nous avons calculé les valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de l'équation de fluage  $c(t)$ , et nous avons obtenu les résultats ci dessous pour  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha = 0,158$$

$$\beta = 0,204$$

L'équation de fluage concernant le phosphogypse est donc la suivante :

$$c(t) = (1 - \exp(-0,158 \cdot t^{0,204}))$$

Sur le même graphique (Figure 37), nous avons représenté cette courbe calculée avec la courbe expérimentale obtenue à l'oedomètre. Les deux courbes se superposent pratiquement. La courbe théorique est légèrement plus aplatie que l'expérimentale. Néanmoins, les deux courbes ont le même palier marquant la stabilisation de la consolidation.

Ce léger décalage entre les deux courbes peut être expliqué par la différence de granularité entre le phosphogypse et les argiles pour lesquelles la théorie du fluage héréditaire a été élaborée. En effet, l'homogénéité granulaire du phosphogypse comparée à celle d'une argile et surtout la forme en paillettes de ses grains permet,

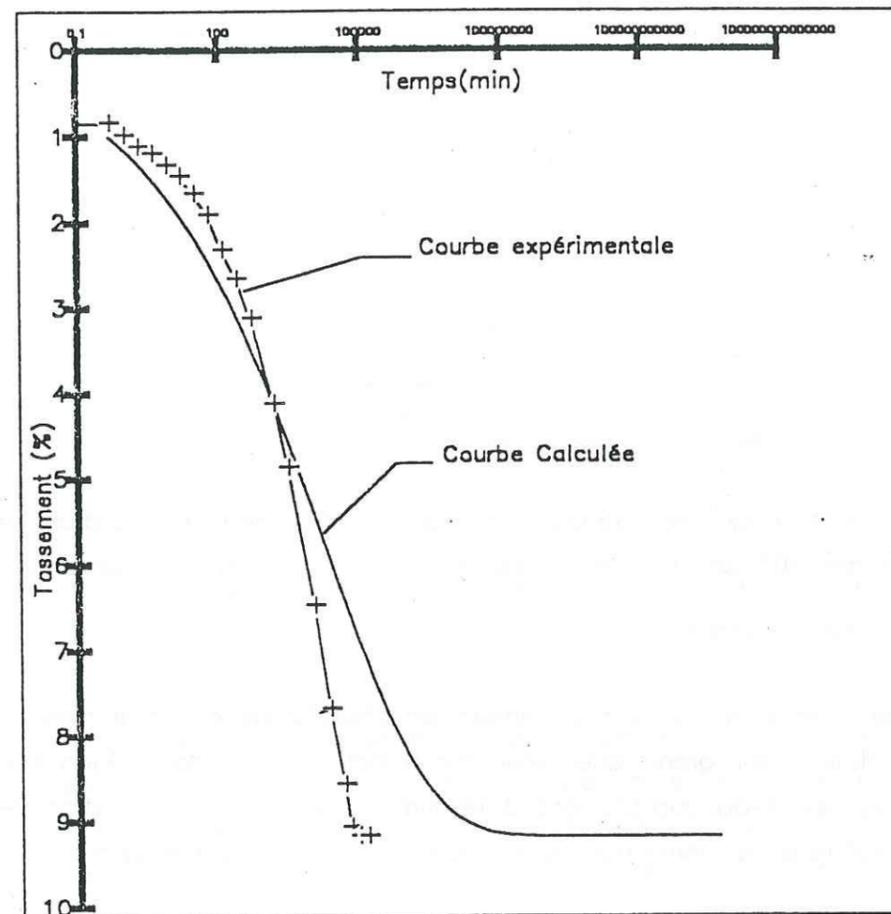


Figure 37  
Courbes de Tassement Expérimentale et Calculée  
du Phosphogypse de Sfax

dans le cas d'une forte teneur en eau, le glissement entre les grains de phosphogypse et donc une certaine rapidité dans la déformation volumique de la structure granulaire.

Nous pouvons donc considérer que la déformation du phosphogypse, lors d'une consolidation à l'oedomètre, suit la loi du fluage héréditaire. C'est, donc un matériau à comportement visco-élastique.

Nous avons effectué le calcul du module de déformation et du coefficient de consolidation-fluage pour le phosphogypse :

$$E_f = \frac{\sigma}{\epsilon_f} = \text{kg/cm}^2 = 2,17 \text{ MPa} .$$

$$E_f = 2,17 \text{ MPa}$$

$$C_f = \frac{k \cdot E_f}{\gamma_w} = 4,34 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Le coefficient obtenu est cent fois plus grand que celui d'une argile ou d'un limon plastique (de l'ordre  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Ceci s'explique par la grande perméabilité du phosphogypse.

Ainsi, lors de la mise en place d'un remblai en phosphogypse, il faut prévoir un temps de consolidation plus grand que celui donné par l'essai oedométrique car le chemin de drainage est beaucoup plus grand. Néanmoins, le palier de relaxation de la consolidation devrait rester le même que celui obtenu par l'essai oedométrique.

### II-8. EFFET D'UN REMBLAI DE PHOSPHOGYPSE SUR L'ENVIRONNEMENT DE LA VILLE DE SFAX.

Dans cette partie, nous avons étudié l'ampleur de la pollution que peut causer l'installation d'un remblai routier de phosphogypse .

Pour effectuer cette étude, nous avons analysé des échantillons de l'eau de lessivage d'un échantillon de phosphogypse placé dans un perméamètre à charge constante, pour suivre l'évolution de ses caractéristiques pendant quatre mois.

Le premier jour de lessivage, la concentration en Fluor est forte (170 mg/l), puis elle chute brutalement au bout de dix jours avec une teneur de 18 mg/l et finit par atteindre un palier de 10 mg/l à quarante jours (figure 38). A 120 jours le palier persiste .

En ce qui concerne le  $P_2O_5$ , il suit la même évolution que le fluor. En effet, la plus grande quantité est lessivée au bout de dix jours (la concentration en  $P_2O_5$  passe de 2000 à 200 mg/l). Au bout de 120 jours, la teneur en phosphates atteint une valeur de 2 mg/l (figure 39).

Il faut noter que l'évolution de la teneur en fluor et en  $P_2O_5$  est identique à celle de la perméabilité (figure 35).

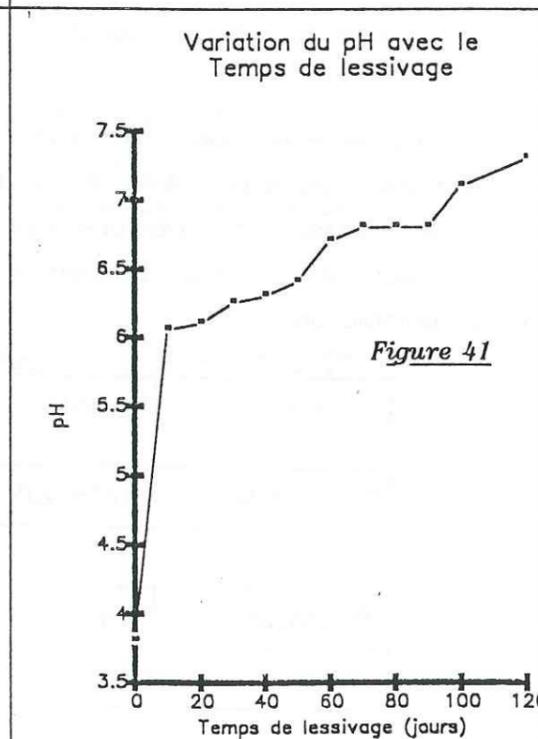
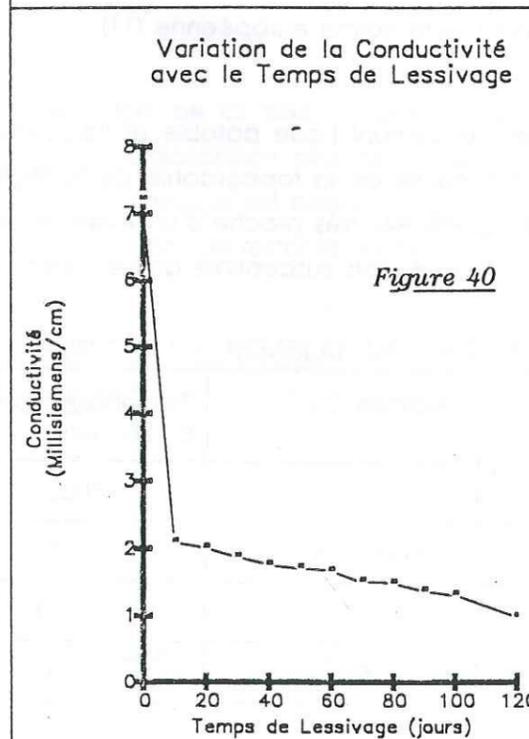
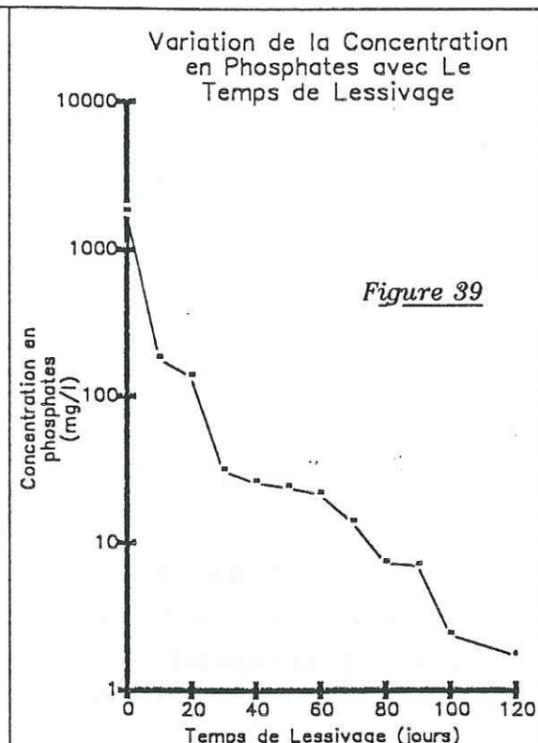
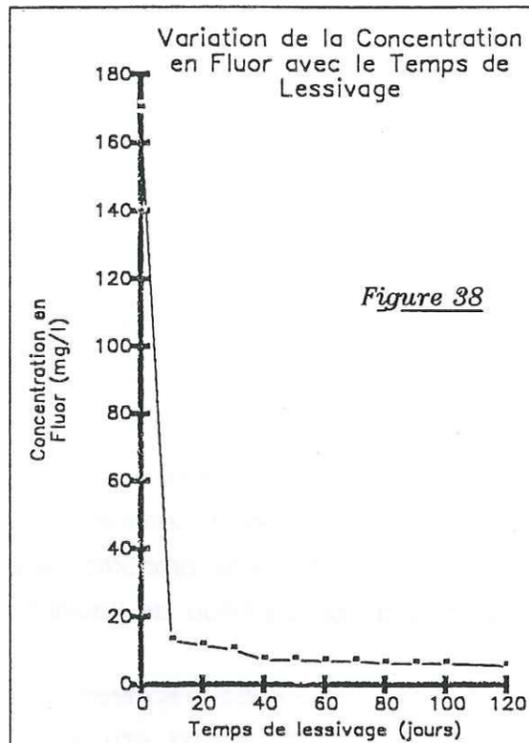
Ces résultats ont été complétés par des mesures de conductivité et de pH. Sur les figures 40 et 41, on retrouve la chute des teneurs en Fluor et en phosphates au bout de dix jours. Elles se traduisent par une chute de la conductivité proportionnelle à la concentration de l'eau en ions et par le passage du pH de l'eau de l'acidité à une zone proche de la neutralité.

Il est intéressant de comparer ces valeurs aux normes relatives à la composition d'eau à usage domestique. Nous avons choisi ici la norme européenne (11).

Nous avons le choix entre les normes concernant l'eau potable et l'eau de rejet. Nous avons choisi la première (tableau 11) à cause de la topographie de la région de Sfax, qui est assez plane, avec une nappe superficielle très proche d'un éventuel remblai routier, l'eau de percolation à travers celui-ci étant alors susceptible de se mêler à l'eau de consommation.

Paramètres	Unité	Normes C.E.E	Phosphogypse à 120 jours
Conductivité	s/Cm 20°C	400	1000
pH		6,5 < pH < 8,5	7,2
Phosphore	mg/l $P_2O_5$	5	2
Fluor	mg F	1,5	10

Tableau 11  
Comparaison entre les caractéristiques de l'eau de lessivage du phosphogypse de Sfax et la norme C.E.E.



En ce qui concerne le  $P_2O_5$ , on remarque que sa concentration dans l'eau de lessivage du phosphogypse reste jusqu'à trois mois supérieure à la norme. La concentration en fluor, au bout de quatre mois est toujours supérieure à la norme. Les premiers jours nous avons enregistré des concentrations en ces deux éléments cent à mille fois supérieures à la norme européenne concernant l'eau potable.

La variation de la conductivité, pour sa part, suit le même chemin que celui du fluor. En effet, nous avons enregistré des valeurs vingt fois plus fortes que la norme les premiers jours. Au bout de trois mois la conductivité de cette eau est toujours nettement supérieure à la norme.

Le pH de l'eau de lessivage du phosphogypse atteint au bout de quatre mois des valeurs proches de la neutralité et dans les limites de la norme.

Ces résultats doivent être retenus dans le cas de la saturation du phosphogypse. Pour déterminer les possibilités d'atteindre cet état de saturation, nous avons essayé d'analyser les possibilités de la circulation de l'eau dans un éventuel remblai de phosphogypse dans le contexte climatique de la Tunisie et plus particulièrement de la région de SFAX. Nous avons donc envisagé quatre possibilités de circulation d'eau.

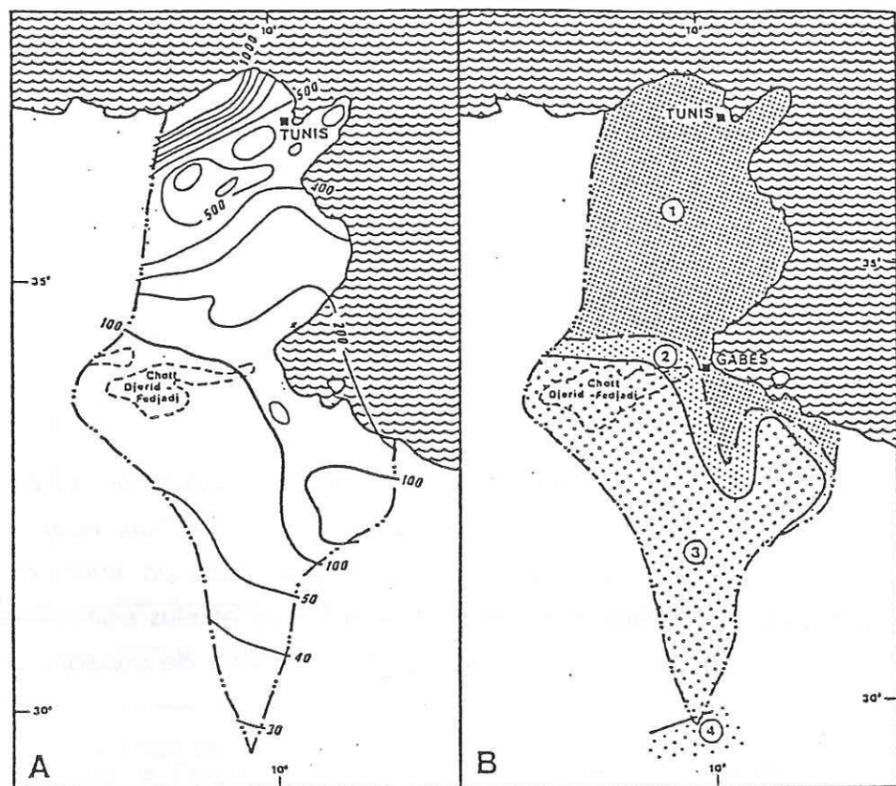
- Les remontées capillaires.

Les études de Schaeffner (5) sur la capillarité du phosphogypse prévoient l'établissement d'une frange capillaire saturée de 2 à 3 mètres de hauteur () dans le cas d'un remblai en contact avec une nappe. Nous pensons que dans le cas de la région de SFAX, avec sa faible pluviométrie (figure 42), cette frange capillaire serait beaucoup plus réduite ou parfois temporaire.

Cette capillarité ne devrait pas constituer une grande source de pollution car le sens de déplacement de l'eau est de la nappe vers le teruil.

- Les percolations du remblai vers la nappe.

Ces percolations seront importantes dans le cas de la saturation du matériau, condition nécessaire pour l'application de loi de Darcy. Mais nous pensons qu'une pseudo-saturation (remplissage des vides (b)) est suffisante pour avoir ce mode de



- Zones climatiques en Tunisie.  
 A : carte pluviométrique (ext. J. Dubief, 1963, in : F. Beucher, 1975).  
 B : carte bioclimatique (ext. P. Cour et D. Duzer, 1976).  
 1 = zones méditerranéennes et sub-désertique atténuée  
 2 = zone sub-désertique accentuée  
 3 = zone désertique  
 4 = zone désertique absolue.

- Climate zones in Tunisia.  
 A : Pluviometric map (ext. J. Dubief, 1963, in : F. Beucher, 1975).  
 B : Bioclimatic map (ext. P. Cour et D. Duzer, 1976).  
 1 = mediterranean and mitigated sub-desertic zones  
 2 = increased sub-desertic zone  
 3 = desertic zone  
 4 = absolute desertic zone.

Figure 42  
 Zones climatiques en Tunisie (12).

circulation de l'eau. En effet, nous avons remarqué lors de l'étude du compactage du phosphogypse qu'une exsudation de l'eau est possible sans que le matériau soit complètement saturé.

La région de SFAX est, certes, à faible pluviométrie mais des averses continues de plus de trois jours sont possibles (1969 et 1982). Nous pensons que ces averses peuvent amener à une pseudo-saturation du remblai de phosphogypse pour avoir des percolations importantes vers la nappe.

- La montée du niveau de la nappe dans le corps du remblai.

C'est la possibilité de pollution la plus importante car, suite à des inondations, l'eau pourrait séjourner dans le remblai pendant une certaine période. Elle aurait donc le temps nécessaire pour le lessivage.

Sfax est une région qui a déjà été inondée en 1969 et en 1982. L'inondation de la ville dans les deux cas a duré quelques jours. Cette période est suffisante pour lessiver la plus grande partie des phosphates et du fluor du phosphogypse.(figures 40 et 41).

- Le ruissellement sur les bords du remblai.

C'est aussi une possibilité de pollution de la nappe, car les eaux de ruissellement sont chargées en éléments lessivés. La formation d'une croûte sur les bords du terril de phosphogypse de la société S.I.A.P.E."A" est à notre avis causée par la saturation de ces eaux en éléments lessivés. La présence des rigoles d'écoulement sur les bords du terrils montre que cette croûte facilite le ruissellement.

Conclusion.

Malgré l'aridité de la Tunisie et sa faible pluviométrie, des inondations suite à des averses de longue durées sont possibles, surtout dans la région de SFAX. On peut donc arriver à un degré de saturation du phosphogypse suffisant pour avoir des percolations importantes vers la nappe avec un apport d'éléments polluants lessivés dans le remblai.

Il est donc nécessaire d'imperméabiliser la surface de contact entre la nappe et le remblai et de protéger ses flancs des eaux de ruissellement qu'il faut récupérer et traiter.

### III. CONCLUSIONS.

Nous avons remarqué lors de cette étude que la teneur en eau est le facteur qui régit les propriétés mécaniques du phosphogypse. En effet, son augmentation a pour effet de faire évoluer les caractéristiques mécaniques sableuses du phosphogypse vers celles des argiles par le développement d'une cohésion capillaire qui s'ajoute à sa cohésion d'imbrication et par la lubrification des paillettes de gypse, ce qui diminue l'angle de frottement.

En dépassant la teneur en eau de l'optimum Proctor, les propriétés mécaniques du phosphogypse se détériorent. En effet, nous remarquons une chute de la cohésion et de l'angle de frottement au delà de 19 % de teneur en eau. Il s'impose donc de la maintenir sous ce chiffre lors de la mise en oeuvre d'un éventuel remblai. D'après la norme R.T.R. (13), cette teneur en eau ne doit en aucun cas dépasser la teneur en eau de l'optimum Proctor + 1.

Il est aussi nécessaire d'empêcher la circulation de l'eau dans le corps du remblai pour ne pas compromettre sa stabilité par la chute de ses caractéristiques mécaniques ou par la dissolution du gypse.

En ce qui concerne la compressibilité du phosphogypse, elle se traduit par un fluage du squelette granulaire. Ceci pourrait poser un problème pour son utilisation en remblai car la stabilisation du tassement n'est atteinte qu'au bout de deux mois avec l'essai oedométrique. Cette période pourrait être plus longue dans le cas d'un remblai car le chemin de drainage est plus long. Pour remédier à ce fluage, Schaeffner (5) recommande une énergie de compactage cinq fois supérieure à l'énergie Proctor normal.

En ce qui concerne l'effet de l'établissement d'un remblai de phosphogypse sur l'environnement, nous avons constaté qu'une pollution de la nappe phréatique est possible dans le cas d'une forte saturation du matériau. Elle peut se produire par remontée du niveau de la nappe dans le corps du remblai ou par les eaux de percolation. Cette pollution pourrait être facilitée par la perméabilité et la solubilité du phosphogypse.

Malgré le manque de pluie dans la région de SFAX, il faut tenir compte de ce risque lors de la construction d'un remblai, car des inondations de longue durée y ont déjà eu lieu.

Il est donc nécessaire de protéger un éventuel remblai de phosphogypse contre l'inondation d'une part, pour éviter la détérioration de ses caractéristiques mécaniques, et d'autre part pour éliminer les risques de pollution de la nappe phréatique.

Plusieurs schémas d'isolation des remblais de phosphogypse ont déjà été proposés (figure 43). Pour notre part, nous proposons un schéma d'isolation qui tient compte des facteurs que nous avons déjà cités (figure 44).

Pour éviter le contact entre le remblai et la nappe, nous proposons l'établissement d'une géomembrane, souvent utilisée dans les travaux d'aménagement comme surface étanche (15). Nous conseillons également la mise en place d'une couche sableuse drainante entre le phosphogypse et la géomembrane. Une deuxième couche sableuse pourrait éviter les remontées capillaires de la nappe vers le terril.

Sur les côtés du remblai, deux cunettes étanches pourraient collecter les eaux de ruissellement.

Pour éviter la percolation de l'eau dans le remblai, il est préférable de mettre en oeuvre une chaussée drainante avec une imperméabilisation à la base.

En ce qui concerne les flancs du remblai, ils pourraient être protégés par l'établissement de la croûte déjà remarquée sur la plupart des terrils de phosphogypse (5). Mais plusieurs auteurs proposent de les couvrir avec de la terre végétale (5). Quoique pour Sfax, on se demande quel végétal pourraient bien pousser sur un tel support.

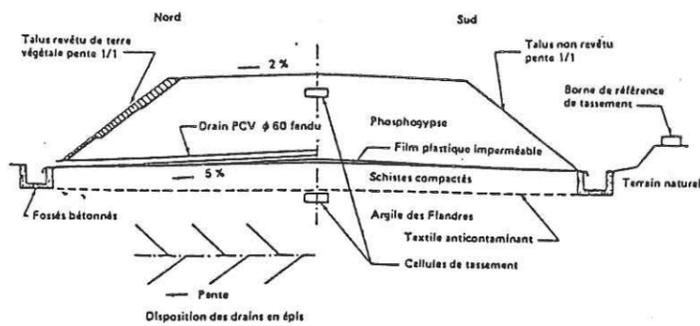


Figure 43  
Schéma du remblai de Thumérie (5)

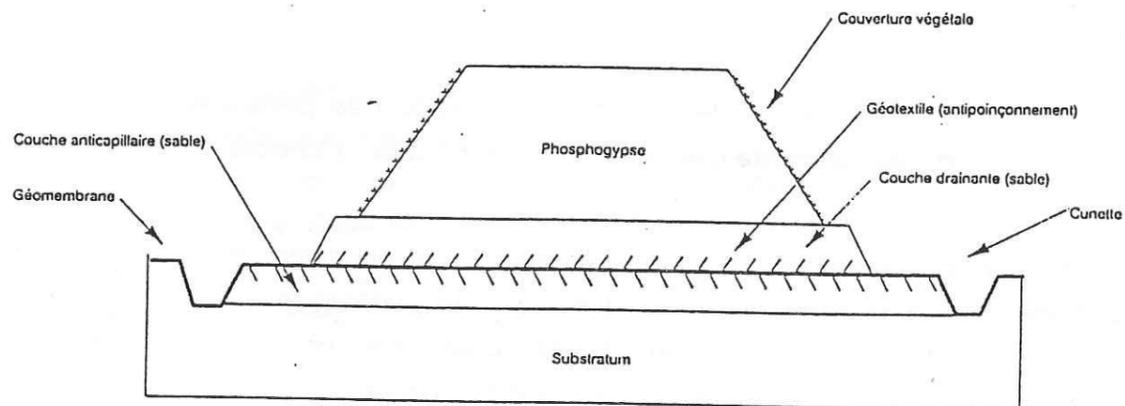


Figure 44  
Schéma d'isolation d'un éventuel remblai  
de phosphogypse de Sfax

## TROISIEME PARTIE

### ETUDE DE LA POSSIBILITE D'UTILISATION DU PHOSPHOGYPSE DANS UN CRU DE CIMENTERIE

## I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I-1. INVENTAIRE DES DIFFERENTES FORMES D'UTILISATION DU GYPSE ET DU PHOSPHOGYPSE POUR LA CONFECTION DE MATERIAUX DE CONSTRUCTION.

D'énormes quantités d'acide phosphorique sont produites annuellement à travers le monde. La production française, par exemple, a atteint en 1988/89 1.500.000 tonnes (16), ce qui correspond à la production simultanée de 7,5 millions de tonnes de phosphogypse par an.

Plusieurs pays ont tenté de trouver des solutions pour valoriser ce sous-produit en l'utilisant dans les domaines de la construction ou agricole.

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé des expériences effectuées pour réutiliser le phosphogypse (tableau 12).

#### I-1-1. Fabrication de plâtre.

Il est logique d'envisager le phosphogypse comme source de plâtre quant on dispose de quantités importantes de ce produit.

Le type de plâtre le plus couramment fabriqué est l'hémihydrate  $\beta$  ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). Il est obtenu par déshydratation du phosphogypse en absence de phase liquide à la pression atmosphérique.

Les sociétés Rhône-Poulenc et Lambert Industries se sont associées pour installer des usines de fabrication de carreaux de plâtre (hémihydrate  $\beta$ ) à partir du phosphogypse. Ces usines sont situées à Quesnoy (Nord), Messac (Ille-et-Vilaine), Strasbourg, Cormeilles en Paris et aux Roches-de-Condrieu. En 1975, ces usines étaient déjà productives (tableaux 13 et 14) (18) (19) (20).

Il existe une deuxième forme de plâtre. C'est l'hémihydrate  $\alpha$  obtenu par déshydratation en présence de phase liquide, à des pressions plus élevées que la pression atmosphérique. Cette forme  $\alpha$  se caractérise par des résistances à la compression simple ( $600 \text{ kg/cm}^2$ ) deux fois plus fortes que la forme  $\beta$  (21).

Sociétés	Sites	Moyenne de production (t)	Destination
Rhône-Poulenc	Roches-de-Condrieu (Lyon)	400 000	Rejet en rivière, et récupération
GESA - Rhône-Poulenc	Le Grand-Quevilly (Rouen)	1 500 000	Rejet en mer et récupération
	Oseraie (Avignon)	250 000	Rejet en rivière
	Bordeaux		Dépôt sur terril
USA - Kuhlmann	Wattrelos (Nord)	350 000	
COFAZ - Pierrefite	Sète	400 000	Rejet en mer
	Bassens (Gironde)		Rejet en rivière
COFAZ	Le Havre	1 500 000	Rejet en mer (estuaire)
APC	Grand-Couronne (Rouen)	1 400 000	Rejet en mer
APC (Asturiona)	Tonnay (Charente)	130 000	Rejet en rivière
APC (PEC-Rhin)	Ottmarsheim (Haut-Rhin)	230 000	Dépôt sur terril et récupération
COF - Chimie	Douvrin (Pas-de-Calais)	300 000	Dépôt sur terril et récupération
SOCADOOUR	Boucau (Landes)	300 000	Rejet en mer
	Tarnos (Landes)		
SATEC	Boucau (Landes)	300 000	Rejet en mer
	Tarnos (Landes)		

Tableau 13  
Caractéristiques de différentes usines de plâtre  
à base de phosphogypse (1982) (18).

Caractéristiques	Unité	P H O S P H O P L Â T R E S							
		Kola	Floride	Maroc	Togo				
Coefficient $E/P$	-	0,65	0,90	0,55	0,65	0,60	0,70	0,65	0,75
Consistance normale	-		+		+		+		+
Temps de prise, $t_1$ / $t_2$ / $t_3$ / $t_4$ / $t_5$ / $t_6$ / $t_7$ / $t_8$ / $t_9$ / $t_{10}$ / $t_{11}$ / $t_{12}$ / $t_{13}$ / $t_{14}$ / $t_{15}$ / $t_{16}$ / $t_{17}$ / $t_{18}$ / $t_{19}$ / $t_{20}$ / $t_{21}$ / $t_{22}$ / $t_{23}$ / $t_{24}$ / $t_{25}$ / $t_{26}$ / $t_{27}$ / $t_{28}$ / $t_{29}$ / $t_{30}$ / $t_{31}$ / $t_{32}$ / $t_{33}$ / $t_{34}$ / $t_{35}$ / $t_{36}$ / $t_{37}$ / $t_{38}$ / $t_{39}$ / $t_{40}$ / $t_{41}$ / $t_{42}$ / $t_{43}$ / $t_{44}$ / $t_{45}$ / $t_{46}$ / $t_{47}$ / $t_{48}$ / $t_{49}$ / $t_{50}$ / $t_{51}$ / $t_{52}$ / $t_{53}$ / $t_{54}$ / $t_{55}$ / $t_{56}$ / $t_{57}$ / $t_{58}$ / $t_{59}$ / $t_{60}$ / $t_{61}$ / $t_{62}$ / $t_{63}$ / $t_{64}$ / $t_{65}$ / $t_{66}$ / $t_{67}$ / $t_{68}$ / $t_{69}$ / $t_{70}$ / $t_{71}$ / $t_{72}$ / $t_{73}$ / $t_{74}$ / $t_{75}$ / $t_{76}$ / $t_{77}$ / $t_{78}$ / $t_{79}$ / $t_{80}$ / $t_{81}$ / $t_{82}$ / $t_{83}$ / $t_{84}$ / $t_{85}$ / $t_{86}$ / $t_{87}$ / $t_{88}$ / $t_{89}$ / $t_{90}$ / $t_{91}$ / $t_{92}$ / $t_{93}$ / $t_{94}$ / $t_{95}$ / $t_{96}$ / $t_{97}$ / $t_{98}$ / $t_{99}$ / $t_{100}$	min	7/13	15/45	5/9	6/16	15/28	22/42	7/16	10/20
Densité apparente,	kg/m <sup>3</sup>	1150	1000	1300	1250	1280	1150	1230	1150
Résistance à la compression :	kg/cm <sup>2</sup>								
- en état sec, $R_{cs}$		130	50	125	75	120	58	130	100
- en état humide, $R_{ch}$		55	22	70	40	55	33	60	45
Coefficient $R_{ch}/R_{cs}$	-	0,42	0,44	0,56	0,54	0,45	0,56	0,46	0,45
Stabilité en eau, $n$	%	29	45	17	25	20	30	25	30
Dureté Brinell	kg/cm <sup>2</sup>	540	260	400	500	420	150	450	

Tableau 14  
Caractéristiques des plâtres à base de phosphogypse (18).

	Reference year	Cement/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> manufacture	Cement relander	Building plaster	Plaster board	Gypsum blocks	Floor screed	Other	Total	Natural (*) produced gypsum
India.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7
Australia.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
South Africa.....	1977	0.125	-	-	0.066	-	-	No significant use as soil conditioner	0.196	0.54
USA.....	1976	-	-	0.03	0.006	-	-	0.035 used as soil conditioner	0.6	12
Japan (*).....	1977	-	2.981	0.593	2.267	-	-	Mainly used as soil conditioner	6.389	(~ 21 Mtpa used)
Israel.....	-	-	-	-	-	-	-	0.11 of plaster of Paris	-	0.2
France.....	1976	-	-	0.42	-	-	-	No significant use	-	0.2
Denmark.....	-	-	-	-	-	-	-	No use	-	6
Finland.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Netherlands.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Belgium.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UK.....	1970	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
Norway.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Sweden.....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(\*) Estimated figures for 1977. Uses include all forms of gypsum but nearly all from phosphogypsum.  
(\*) From by-product anhydrite.  
(\*) Information from [37].

Tableau 12  
Consommation de phosphogypse et de gypse  
naturel dans différents domaines. (17).

La production de l'hémihydrate  $\alpha$  à partir du phosphogypse est possible (21), mais son coût de production est assez élevé comparé à celui de la forme  $\beta$ . D'ailleurs, les auteurs ne citent pas d'exemples de production industrielle de carreaux de plâtre d'hémihydrate  $\alpha$  à partir du phosphogypse ni même du gypse naturel.

L'utilisation des phosphogypses pour la fabrication du plâtre pose un certain nombre de problèmes liés aux impuretés qu'ils contiennent. Ainsi, dans tous les procédés de fabrication, la transformation du phosphogypse en plâtre doit être précédée d'une opération de purification.

La technologie d'obtention du plâtre comporte, donc, deux phases : une phase de purification et de neutralisation suivie d'une phase de déshydratation.

Pour la fabrication de carreaux de plâtre, le procédé Rhône-Poulenc (22) comprend les trois étapes suivantes :

#### 1. Purification :

Les impuretés solubles sont éliminées dans une solution saturée de sulfate de calcium. Les matières insolubles (Quartz, matière organique, etc.) sont transformées à haute température en matières insolubles thermiquement stables pouvant subsister sans problèmes dans le produit final.

#### 2. Obtention du plâtre :

Le phosphogypse imprégné d'humidité est séché puis calciné sec.

#### 3. Application :

Le produit de la calcination est alors transformé en éléments préfabriqués par des opérations de moulage, séchage et conditionnement.

### I-1-2. Plâtres Mixtes A Base d'Hémihydrate.

D'après une étude effectuée en 1977 par M. Enculescu (23), plusieurs liants de bonnes caractéristiques mécaniques pourraient être obtenus à partir de l'hémihydrate additionné de différents produits. Ainsi, ces liants auraient été confectionnés en utilisant comme adjuvants de l'alumine, de l'argile, de la chaux, du ciment portland, du laitier, des pouzzolanes, de l'alun ou du borax. L'auteur ne cite pas d'utilisation à l'échelle industrielle de ces procédés.

Il faut noter que ces travaux ont été effectués sur du gypse naturel et non du phosphogypse.

### I-1-3. Liants mixte à la chaux éteinte et au plâtre.

C'est un mélange de chaux éteinte et de plâtre utilisé dans le bassin méditerranéen depuis très longtemps, et également dans la région parisienne (Le MARAIS).

Il existe également un procédé allemand assez ancien qui consiste à hydrater de la chaux vive en présence de gypse. Le gypse se déshydrate au cours de cette réaction fortement exothermique. Celui-ci se transforme alors soit en hémihydrate, soit en anhydrite susceptible de faire prise. Notre source est ancienne (24), et nous ne connaissons pas d'utilisation actuelle de ce procédé.

### I-1-4. Utilisation Agricole.

Le phosphogypse aurait été utilisé à l'échelle industrielle en France, en 1942 (25), pour produire du sulfate d'ammonium : le phosphogypse est alors attaqué par du carbonate d'ammonium. Mais certains problèmes liés aux impuretés contenues dans le phosphogypse ont été rencontrés.

Ce procédé serait utilisé en Inde où une usine importante fonctionne depuis 1966.

Les sociétés COFAZ et Rhône-Poulenc ont également utilisé le phosphogypse pour ajuster le pH des engrais.

Le phosphogypse aurait été aussi utilisé en France, en Grande Bretagne et surtout au Pays-Bas comme échangeur d'ions pour enlever le sodium des sols salés (25).

### I-1-5. Régulation de prise du ciment Portland.

Le phosphogypse a été utilisé en remplacement du gypse naturel pour la régulation de la prise du ciment portland notamment au Japon (25). Ce remplacement aurait deux inconvénients majeurs :

- La dépense énergétique pour le broyage serait plus importante que pour un gypse naturel.

- Le retard de la prise serait plus important à cause des impuretés.

**I-1-6. Fabrication de ciment et extraction du Soufre.**

Ce procédé a été développé à l'origine par Müller et Kühne en Allemagne en 1920. Il fut repris et amélioré par "Imperial Chemical Industry" en Angleterre en 1930. Le cru se compose d'un mélange d'anhydrite naturelle, de schiste argileux, de silice et de charbon dans un four rotatif. En 1969, l'utilisation de ce procédé s'est étendue, des usines ont été construites en Allemagne de l'Est, en Angleterre, en Pologne et en Autriche (17).

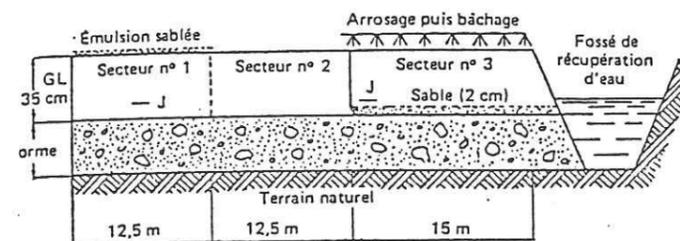
L'utilisation du phosphogypse dans ce domaine a démarré en 1971 en Afrique du Sud où une usine fabrique annuellement 100.000 tonnes d'acide sulfurique et autant de ciment. Le cru est à base de phosphohemihydrate employé seul ou mélangé à de l'anhydrite naturelle (17). La composition du cru est obtenue par des ajouts d'argile et de sable.

**I-1-7. Utilisation du phosphogypse en assises de chaussées.**

Le phosphogypse est utilisé avec la soude comme activant du laitier granulé pour la confection d'assises de chaussées.

L'origine de cette idée vient d'un produit appelé "Gypsonat", composé de 93 % de phosphogypse surséché et 5 % de soude. Ce produit est commercialisé par Rhône-Poulenc et Lambert Industries qui ont installé une usine à Grand Quevilly produisant environ 100.000 tonnes/an de gypsonat (26).

Le Laboratoire des Ponts Chaussées de Rouen a effectué une étude sur ce produit avec une expérimentation en semi-vraie grandeur. Cette expérimentation est présentée sur la figure 45.



(longueur : 40 m ; largeur : 6 m ; J : jauge de déformation).

Figure 45

Les proportions pondérales utilisées sont : grave + laitier : 100 ; phosphogypse : 2 et soude : 0,15.

Le phosphogypse est également utilisé avec la chaux pour activer les cendres volantes. Ce mélange a fait l'objet d'une étude en 1977 au Laboratoire des Ponts et Chaussées de Lille (27).

En France, le mélange cendres volantes-phosphogypse-chaux a été utilisé pour la construction des couches de fondation de quelques tronçons des autoroutes A2, A27 2<sup>e</sup> section, A26, de la rocade minière dans le Pas-de-Calais, du boulevard périphérique Sud et de la rocade Est de Lille et de l'aire de douane près de l'accès au pont de Brotonne en Normandie. Ce dernier exemple est l'objet de la coupe schématique de la figure 46.

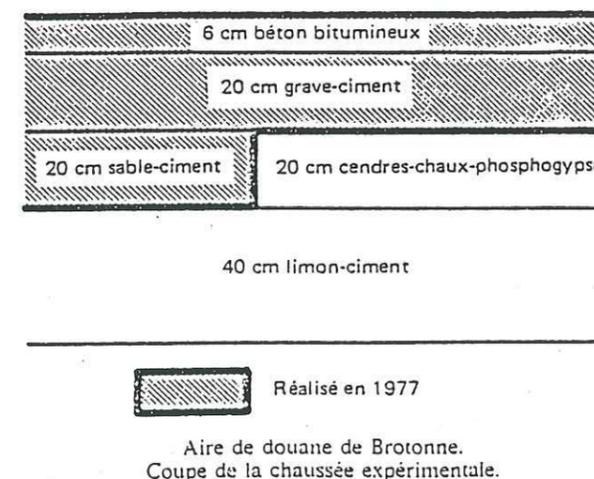


Figure 46

**I-1-8. Conclusion.**

Comme nous venons de le voir dans ce chapitre, les utilisations du phosphogypse sont multiples. Dans la plupart des cas, il est utilisé en remplacement du gypse naturel (tableau 12). Le choix de l'utilisation du phosphogypse dépend de plusieurs facteurs :

- \*. le manque de ciment;
- \*. l'absence de gypse. C'est le cas du Japon ;
- \*. l'absence de soufre. c'est le cas de l'Afrique du Sud;
- \*. l'absence de soufre, c'est le cas de la France et de la Grande Bretagne.

Nous pouvons, donc, conclure que l'utilisation de ce matériau n'est pas dictée par des choix techniques mais plutôt politico-économiques. Ceci pourrait être dû à la qualité médiocre des matériaux à base de phosphogypse en l'absence d'opérations de purification et de neutralisation coûteuses. Nous allons détailler dans ce qui suit l'effet des impuretés contenues dans le phosphogypse sur la qualité des matériaux qui en dérivent.

**I-2. EFFETS DES IMPURETES CONTENUES DANS LE PHOSPHOGYPSE SUR LES PROPRIETES MECANQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS OBTENUS.**

La composition du phosphogypse varie d'un pays à l'autre (tableau 15). Les différences de composition résident généralement dans les teneurs en éléments mineurs : silice, les phosphates, le fer, le fluor, et l'alumine.

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Maroc	32	1,3	0,06	0,02	2	0,7	44	20
U.R.S.S	32	1,1	0,07	0,03	1,7	1,6	45	19
France RP	31	1,5	0,33	-	0,8	1,1	52	0
Australie	33	-	0,12	0,2	0,1	0,4	46	19
Afrique S	32	1,1	0,08	0,07	0,7	1	44	20
Israël	33	-	-	-	0,5	1,2	44	-
U.S.A	31	2,4	0,12	0,02	0,7	0,5	48	20
Inde	32	2,39	0,04	0,03	0,7	0,8	43	19
Tunisie	30	1,12	0,8	0,7	-	2,35	42	19

Tableau 15  
Composition de phosphogypses de différentes origines. (28)

Le phosphogypse tunisien a été caractérisé lors de notre étude par spectroscopie fluorescence X. Dans ce phosphogypse, les éléments traces sont plus abondants. La teneur en sulfates varie de manière plus large que celle de la chaux. Ceci peut être dû à l'existence d'autres formes de sulfates que le CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O dans le phosphogypse.

La composition chimique du phosphogypse dépend essentiellement de deux facteurs:

1- Procédé d'extraction du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En effet, le rendement du procédé d'extraction du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> conditionne la teneur du phosphogypse en phosphates. Ainsi, d'après la figure 47, on déduit que le procédé soviétique a le rendement le plus faible.

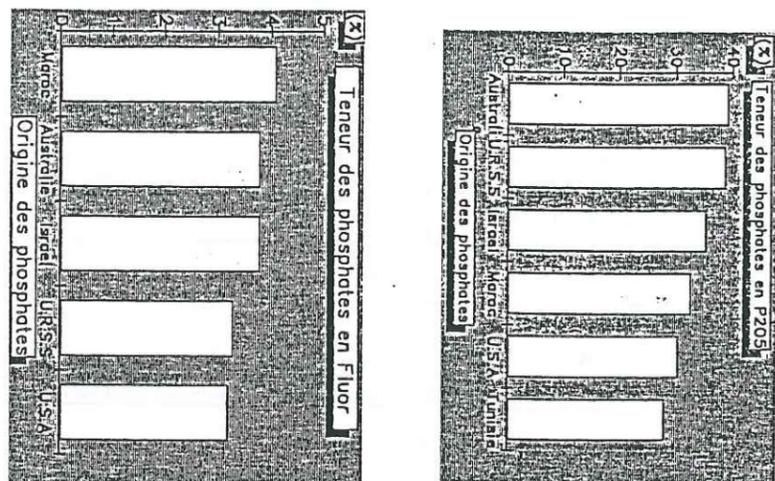
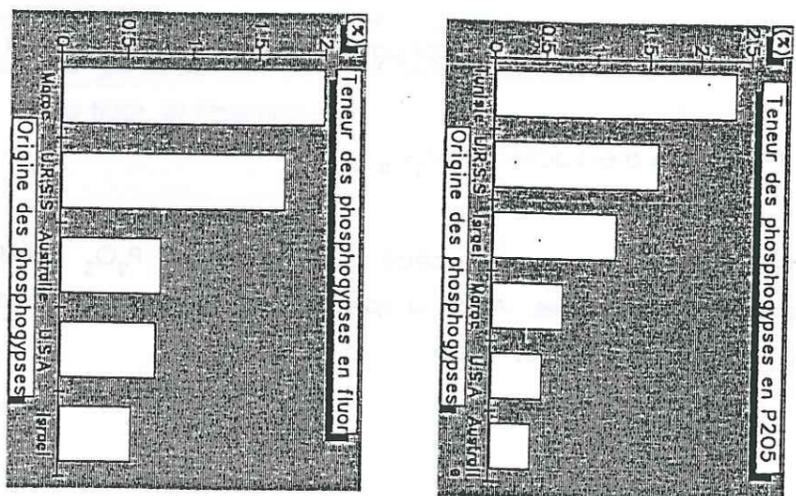


Figure 47  
Composition de plusieurs phosphates et phosphogypses.



2- Le Facteur Ecologique.

Les phosphogypses contenant les teneurs les plus faibles en fluor sont ceux produits dans des pays où le souci écologique est assez important (Etats Unis, Australie...). Une plus ou moins bonne purification du phosphogypse conditionne sa teneur en fluor.

Le phosphogypse contient également un grand nombre d'éléments toxiques ou radioactifs (tableau 16).

Éléments	Sénégal			Normes		Togo		
	pH = 3	pH = 5,5	pH = 7	Potabilité	Rejet	pH = 3	pH = 5,5	pH = 7
Co	—	—	—	1 000	—	200	100	10
V	abs.	abs.	abs.	10	—	230	200	abs.
As	—	—	—	50	—	6	5	9
Cu	59	19	24	50	—	55	30	25
Cr (total)	18	6	4	50	100	90	30	30
Pb	4	4	5	50	100	22	24	40
Ni	—	—	—	1 000	—	295	190	80
Hg	9	1,34	0,92	1	—	15	35	15
Cd	11	28	7	5	3 000	113	43	2
F	17.10 <sup>4</sup>	19.10 <sup>3</sup>	17.10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	15.10 <sup>3</sup>	261.10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>	25.10 <sup>3</sup>
PO <sub>4</sub>	—	37.10 <sup>3</sup>	23.10 <sup>3</sup>	5.10 <sup>3</sup>	—	—	73.10 <sup>3</sup>	79.10 <sup>3</sup>

Tbleau 16  
Teneur du phosphogypse en éléments toxiques  
(ppb ou microgramme/l) (29).

Les éléments radioactifs comme l'uranium et le radium sont généralement plus fréquents dans les phosphogypses d'origine sédimentaire. Cette radioactivité peut donc se retrouver dans les matériaux à base de phosphogypse. La Grande Bretagne et le Canada ont imposé le contrôle du niveau de radioactivité du phosphogypse avant de l'utiliser pour la fabrication de carreaux de plâtre. L'origine de cette mesure fait suite à certains problèmes de taux de radioactivité élevés rencontrés dans des bâtiments construits avec du plâtre à base de phosphogypse.

Une étude effectuée par Liekens en 1981 (30) mentionne un accroissement du rayonnement radioactif lors de l'emploi du phosphogypse en grandes quantités dans la construction.

Les impuretés qui causent les problèmes les plus importants pour l'utilisation du phosphogypse comme matériau de construction sont le fluor et surtout le phosphore. En effet, ces deux éléments se trouvent sous différentes formes dans le phosphogypse:

- des formes solubles, qui peuvent être éliminées par lavage du phosphogypse;
- des formes insolubles qui adhèrent à la surface des cristaux de gypse. Il s'agit de phosphates non transformés, de siliciure de sodium hexafluoré ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), de sulfate de sodium, de fluorure de calcium et de l'acide silicique ainsi que diverses substances organiques issues du minerai;
- les impuretés isomorphes du gypse qui cristallisent par croissance épitaxiale sur ses noyaux. Il s'agit de phosphate de calcium ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de phosphate monosodique (30).

Nous allons étudier maintenant l'incidence de la présence de ces impuretés sur les différentes utilisations du phosphogypse.

#### **I-2-1. Effet des impuretés sur le plâtre.**

La croissance épitaxiale du  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sur les noyaux de gypse réduit leur surface spécifique. Ce phénomène a plusieurs effets (17):

- Les résistances mécaniques du plâtre sont faibles à cause de son hydratation incomplète.
- L'apparition d'efflorescences, de fissurations et de moisissures.
- Une inhibition de l'action de certains retardateurs.
- Une mauvaise adhérence sur le carton et le papier peint.
- Un risque de corrosion des métaux.
- Une coloration indésirable (grise ou chamois).

#### **I-2-2. Effet des impuretés sur l'utilisation du phosphogypse comme régulateur de prise du ciment.**

Le remplacement du gypse naturel par le phosphogypse comme régulateur de prise du ciment cause une augmentation significative du temps de prise, un retrait du ciment et une diminution des résistances aux jeunes âges.

#### **I-2-3. Effet des impuretés sur les ciments à base de cru de phosphogypse.**

La présence des phosphates dans le cru de cimenterie limite la formation de l'alite, retardant ainsi le développement des résistances aux jeunes âges et la prise du ciment. Il est donc nécessaire de limiter la teneur du cru en  $\text{P}_2\text{O}_5$  à 2-2,5 %. A 28 jours, les résistances du ciment phosphaté sont comparables à celles d'un ciment ordinaire. (17)

#### **I-2-4. Effet des impuretés sur l'utilisation du phosphogypse en techniques routières.**

L'utilisation du phosphogypse en technique routière peut poser certains problèmes du fait de la solubilité de ce matériau. En effet, les impuretés, souvent toxiques, contenues dans le phosphogypse, peuvent être remaniées par les eaux d'infiltration, polluant ainsi la nappe phréatique. Dans la première partie de notre travail, nous avons montré l'incidence néfaste de ce phénomène sur l'environnement.

#### **I-2-5. Effet des impuretés dans d'autres cas d'utilisation du phosphogypse.**

En ce qui concerne l'utilisation du phosphogypse dans le domaine agricole, les auteurs ne citent pas d'inconvénients. Mais, nous pensons qu'il existe tout de même un risque de pollution de la nappe phréatique.

## II. ETUDE DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX.

La connaissance de la composition minéralogique et chimique est nécessaire pour toute étude d'une éventuelle utilisation du phosphogypse de SFAX. Nous avons, donc utilisé différents moyens comme la loupe binoculaire, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra-rouge et la spectroscopie fluorescence X. Les informations que nous avons recueillies grâce à ces différentes techniques sont différentes mais complémentaires.

### II-1. ANALYSE VISUELLE A LA LOUPE BINOCULAIRE.

Nous avons utilisé la loupe binoculaire pour étudier la composition minéralogique du phosphogypse car ce matériau se présente sous forme pulvérulente. Son observation au microscope polarisant n'est donc pas possible.

Nous avons choisi d'effectuer les observations à la loupe binoculaire sur les fractions issues de l'analyse granulométrique. Ce choix pourrait nous permettre de localiser les éventuelles fractions granulaires contenant des concentrations d'impuretés phosphatées et les éliminer.

Le phosphogypse est constitué essentiellement de cristaux de gypse de formes différentes suivant la fraction granulométrique. Le gypse présente une forme lamellaire pour la fraction >2mm (photo 2), contrairement à la fraction 2/1 où nous avons noté des formes saccharoïdes, en paillettes ou en amas (Photo 3). Le ciment des amas est très hétérogène et sa couleur est différente d'un amas à l'autre. La couleur des amas et des cristaux de gypse est assez variable.

Pour les fractions inférieures à 1mm, le gypse se présente sous une forme unique, il s'agit de cristaux allongés et assez transparents.

En ce qui concerne le quartz, nous avons noté sa présence en très faibles quantités dans les fractions 0,4/0,25 ; 0,25/0,1 et 0,1/0,074mm (Photos 4;5;6). On le retrouve aussi dans le ciment des amas de gypse. Il se présente sous une forme arrondie. Il a donc une origine naturelle et non synthétique.

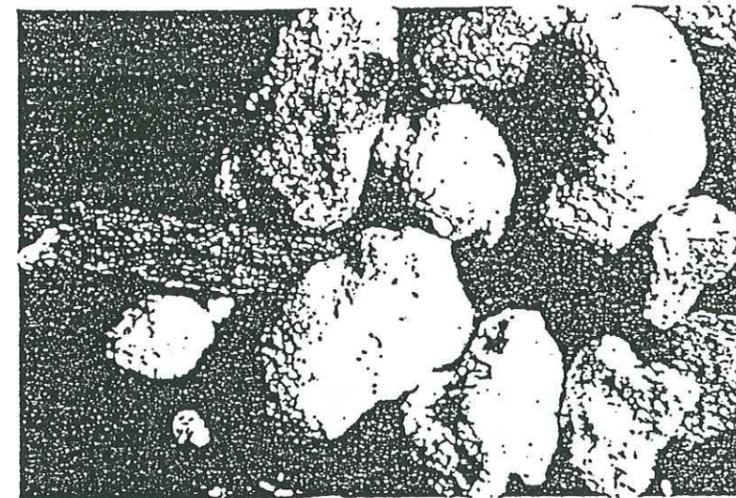


Photo 2 (x 10)  
Fraction 2 mm.

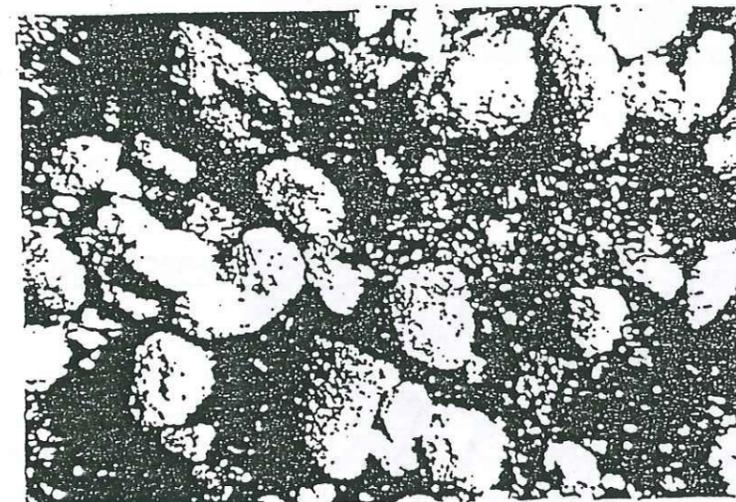


Photo 3 (x 10)  
Fraction 1/2 mm.

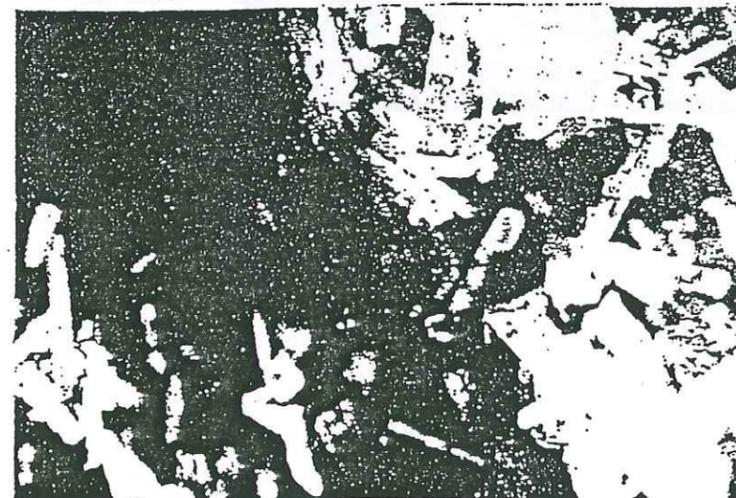


photo 4 (x 100)  
Fraction 0,4/0,25 mm.



Photo 5 (x 100)  
fraction 0,25/0,1 mm.



Photo 6 (x 100)  
Fraction 0,1/0,074 mm.

Le quartz est souvent accompagné de fragments de nodules phosphatés peu nombreux, sauf pour la fraction 0,4/0,25mm (photo 4) où ils sont assez fréquents.

Le phosphogypse contient aussi de la matière organique libre (fraction >2mm) ou contenue dans le ciment des amas saccharoïdes de gypse (fraction 1/0,4).

Nous pouvons donc conclure que ce matériau est constitué presque exclusivement de gypse avec des traces de quartz, d'apatite supposée dans les nodules phosphatés et de matière organique. La forme sous laquelle se présentent ces traces indique qu'elles sont issues du minerai phosphaté dont l'attaque a été incomplète.

Ces traces de quartz et d'apatite sont réparties dans des fractions granulaires qui existent en très faibles proportions par rapport à la masse totale du matériau comme l'indique la courbe granulométrique du phosphogypse (figure 19). Par conséquent, les éléments en traces constitueront un très faible pourcentage en masse dans le phosphogypse.

Les différentes couleurs des cristaux de gypse indiquent la présence d'une deuxième forme d'éléments traces inclus dans sa maille cristalline.

## II-2. ETUDE DU PHOSPHOGYPSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Nous avons utilisé la méthode du diagramme de poudre. Les résultats sont présentés sous formes de spectre correspondant au nombre de coups (intensité du rayonnement diffracté) enregistrés par le compteur en fonction de sa position angulaire.

Nous avons analysé le phosphogypse séché à la température ambiante, puis calciné à différentes températures pour étudier la variation de sa forme minéralogique et son incidence sur la possibilité de détecter les éventuelles impuretés syncristallines du gypse.

Ensuite, nous avons analysé les différentes fractions granulométriques pour pouvoir localiser les éventuelles concentrations de quartz et de phosphates.

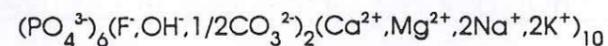
### II-2-1. Analyse du phosphogypse séché à 20°C.

Le diagramme RX du phosphogypse (figure 48) présente un matériau à plus de 90% de Gypse avec des traces de silice SiO<sub>2</sub> dont on détecte uniquement le pic majeur, à cause de sa faible proportion dans le matériau (tableau 17).

Pics de diffraction	7,56	4,27	4,26	3,34	3,06	2,81	2,72	2,26	1,82
Gypse	100	50			55				
Quartz			35	100					17
Carbonate-Fluorapatite						80	100	35	

Figure 17  
Pics majeurs de diffraction des minéraux contenus dans le phosphogypse de Sfax

Le dernier minéral que nous avons trouvé dans notre spectre est le carbonate-fluorapatite de formule chimique :



La hauteur des pics majeurs de la silice et de l'apatite est très faible comparée à celle du pic majeur du gypse.

Le phosphate présent dans le phosphogypse peut se trouver sous la forme de CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (31). Malheureusement, la diffraction des rayons X ne pourra pas nous renseigner sur sa présence dans notre matériau à cause de sa similitude de structure cristalline avec le gypse CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Dans un spectre de diffraction des rayons X, les pics de ces deux produits sont à des endroits très proches (tableau 18). Par conséquent si le CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O existe dans le phosphogypse, ses pics seront masqués par les pics du gypse.(32)

La présence du phosphate de calcium dihydraté sera étudiée dans le paragraphe consacrée à la spectroscopie Infra Rouge.

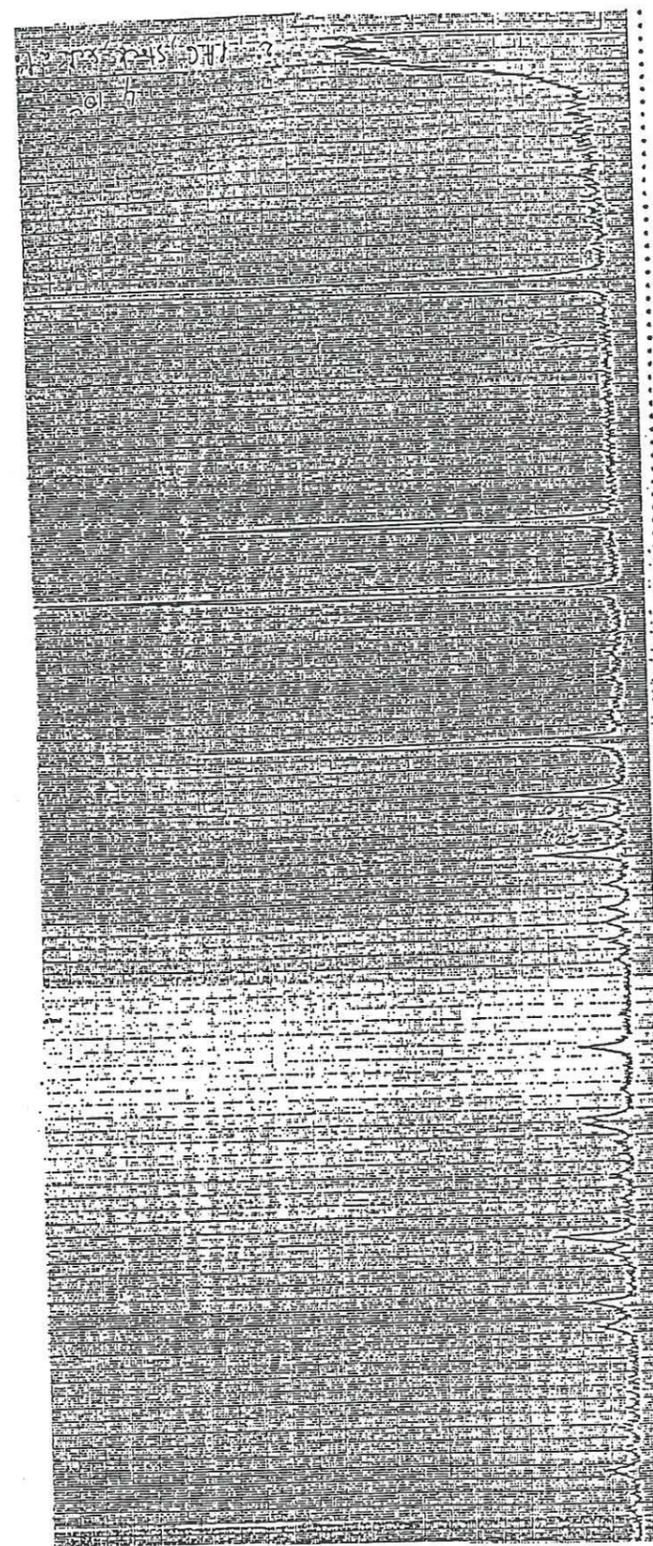


Figure 48  
Diagramme de poudre du phosphogypse de Sfax.

(hkl)		d <sub>hkl</sub> (Å)		Intensité(%)	
CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O* (p.a.)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O** (p.a.)	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O* (p.a.)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O** (p.a.)	CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O* (p.a.)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O** (p.a.)
?	-	15,136	-	ε	-
-	?	-	15,059	-	5
-	?	-	9,214	-	ε
-	?	-	8,590	-	ε
(020)	-	7,631	-	100	-
-	(020)	-	7,606	-	100
?	?	6,765	6,777	ε	ε
-	?	-	6,036	-	ε
-	(121)	-	4,283	-	12
(021)	-	4,247	-	65	-
(040)	(031),(040)	3,803	3,798	9	19
(131)	-	3,635	-	ε	-
-	?	-	3,468	-	ε
?	-	3,375	-	8	-
?	-	3,127	-	ε	-
(111),(041)	(141)	3,050	3,064	59	20
?	-	2,960	-	8	-
(221)	-	2,930	-	22	-
(112)	(002)	2,853	2,872	5	ε
-	(211)	-	2,791	-	ε
?	-	2,756	-	ε	-
?	-	2,726	-	ε	-
(150)	(022),(051)	2,670	2,683	ε	ε
(131)	-	2,646	-	ε	-
(220),(151)	-	2,625	-	21	-
(202)	(150),(202)	2,608	2,595	ε	ε
(002)	(060)	2,554	2,533	ε	ε
(132)	-	2,522	-	ε	-
?	(200)	2,492	2,495	ε	ε
(241)	(222)	2,434	2,452	7	ε
(022)	(141)	2,423	2,404	6	ε
(061)	-	2,268	-	5	-
(240)	-	2,252	-	ε	-
-	(152)	-	2,217	-	ε
(151)	-	2,172	-	14	-
(242)	(242)	2,148	2,138	10	ε
(042)	-	2,119	-	ε	-
(152)	-	2,100	-	ε	-
(311)	(123)	2,085	2,083	5	ε
(170),(312)	?	2,022	2,030	ε	ε
(221),(171)	(170)	2,001	1,990	8	ε
(261),(112)	-	1,975	-	ε	ε
?	-	1,916	-	ε	-
(080)	(080),(062)	1,899	1,899	ε	-
(260)	(143)	1,877	1,879	11	ε
(223)	-	1,858	-	ε	-
(241)	-	1,816	-	15	-
(062)	(262)	1,799	1,811	7	ε
(081),(171)	(321)	1,780	1,780	ε	ε
?	-	1,726	-	ε	-
?	-	1,711	-	6	-
?	(341)	1,662	1,663	ε	ε
-	(163)	-	1,644	-	ε
?	(181),(053)	1,629	1,619	ε	ε
?	(352),(190)	1,603	1,598	ε	ε
?	(224)	1,571	1,583	ε	ε
?	-	1,552	-	5	-

\* FICHE A.S.T.M. n° 9 - 77  
 \*\* FICHE A.S.T.M. n° 6.00.46 et 6.00.47

Tableau 18  
 Pics de diffraction du gypse CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O  
 et de la Brushite CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

**II-2-2. Analyse des différentes fractions granulométriques séparées.**

Ces analyses ont été effectuées sur les fractions granulométriques déjà étudiées à la loupe binoculaire dans le but d'établir la répartition quantitative des impuretés phosphatées dans le matériau et de déterminer la forme cristallographique de ces impuretés.

Pour toutes les fractions, nous avons eu des diagrammes RX (figures 49..55) présentant un matériau composé essentiellement de gypse, notamment dans les fraction 0,1/0,074 et 0,074/0,04 mm où le gypse est pur. Pour les fractions >2 ; 2/1 et 1/0,4 mm, au gypse s'ajoutent des traces de quartz avec un peu d'hémihydrate. Enfin, les fractions 0,25/0,1 et 0,4/0,25 mm, sont composées de gypse et de quartz en quantité plus importante.

En ce qui concerne la carbonate-fluorapatite, elle est présente en très faibles quantités dans les fractions 1/2 ; 0,4/1 et 0,25/0,4 mm.

Ces résultats concordent assez bien avec ceux donnés par l'observation à la loupe binoculaire.

**II-2-3. Evolution de la composition du phosphogypse avec la température.**

A 60°C, le phosphogypse est composé de sulfate de calcium dihydraté CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, avec des traces de silice et d'apatite (figure 56). Donc, à cette température, la forme minéralogique du phosphogypse n'a subi aucune transformation.

A 110°C, Le diagramme de diffraction du phosphogypse (figure 57) présente un matériau composé d'anhydrite CaSO<sub>4</sub> et surtout d'hémihydrate 2CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Donc, entre 60°C et 110°C, s'effectue la transformation totale du phosphogypse en hémihydrate traduite par une perte partielle de son eau de constitution et une deuxième transformation d'une partie de la bassanite en anhydrite traduite par une déshydratation totale. Les traces de silice et d'apatite sont toujours présentes à cette température.

En l'absence du gypse, nous n'avons remarqué la présence d'aucun composé ayant la même structure cristallographique comme CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Figure 49  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au tamis 0,04 mm .

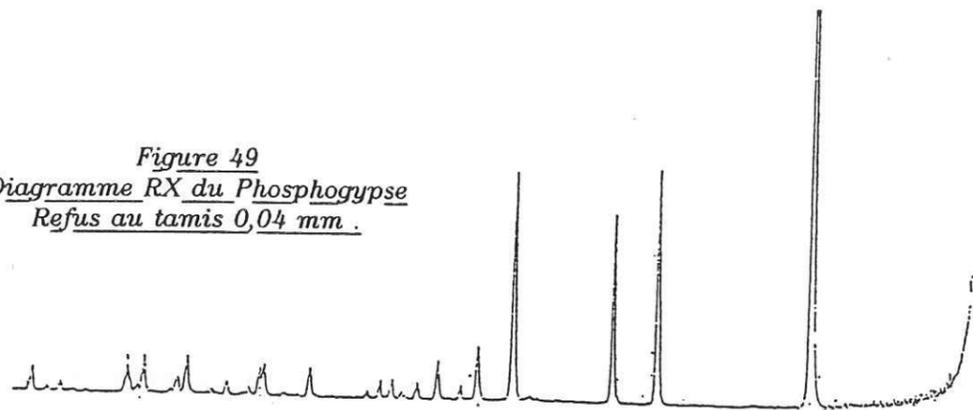


Figure 50  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au tamis 0,074 mm .

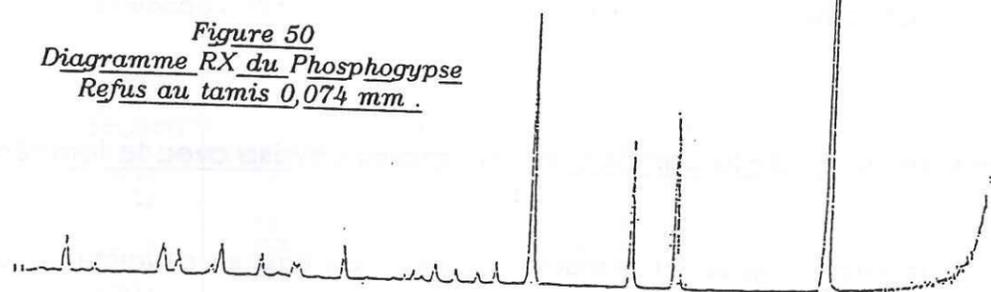


Figure 51  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au Tamis 0,1 mm .

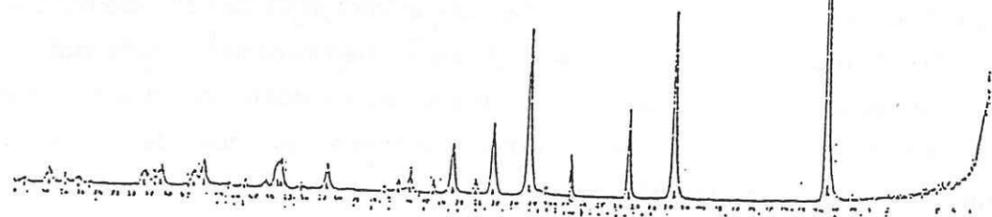


Figure 52  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au Tamis 0,25 mm.

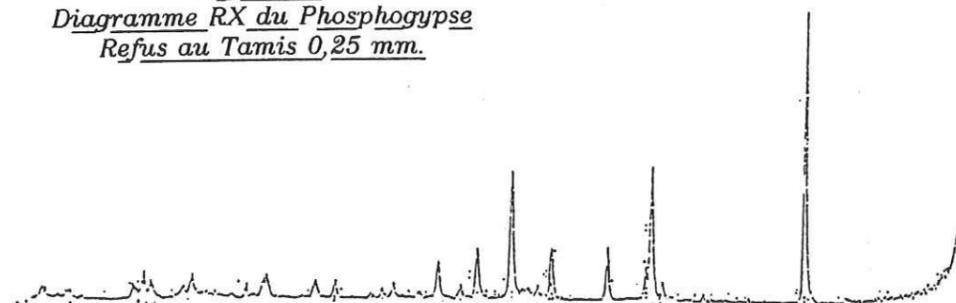


Figure 53  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au Tamis 0,4 mm .

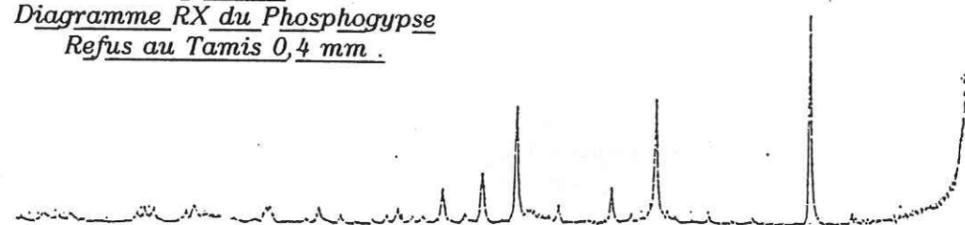


Figure 54  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au Tamis 1 mm.

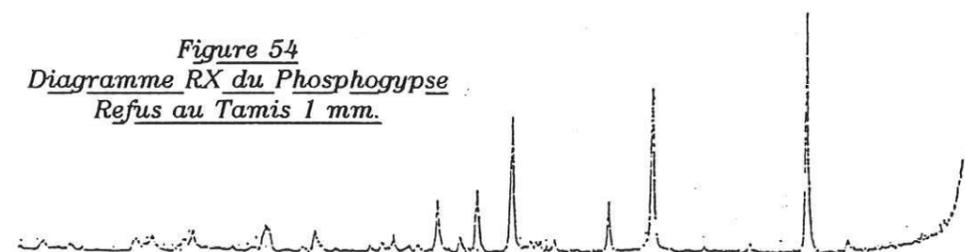
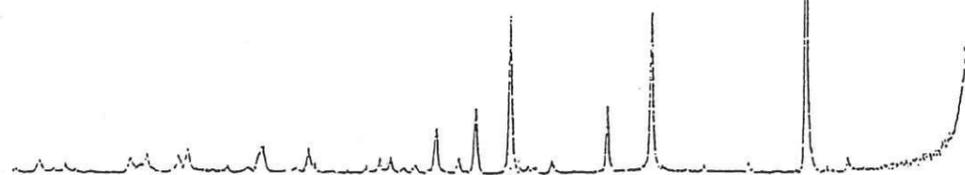
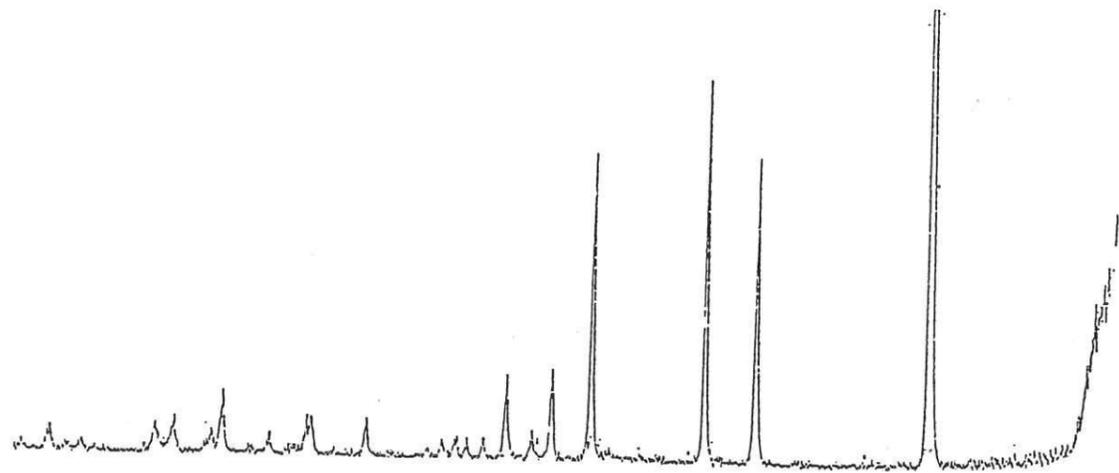
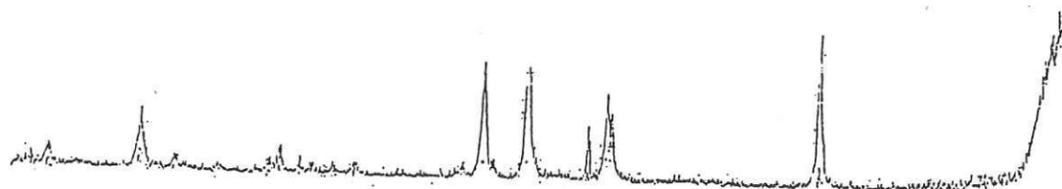


Figure 55  
Diagramme RX du Phosphogypse  
Refus au Tamis 2 mm.





*Figure 56*  
*Diagramme RX du Phosphogypse*  
*Séché à 60°C*



*Figure 57*  
*Diagramme RX du Phosphogypse*  
*Séché à 110°C*

### II-3. ETUDE DU PHOSPHOGYPSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

La spectroscopie Infrarouge est une méthode analytique qui consiste en l'observation des fréquences d'absorption des vibrations moléculaires. Grâce à cette méthode, nous allons caractériser la nature des différents groupements chimiques de notre phosphogypse. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux groupements phosphatés.

Nous avons effectué l'analyse infrarouge du phosphogypse, après l'avoir séché à 50°C, broyé et dispersé dans une pastille KBr.

Une fois placée dans un spectrophotomètre, cette pastille est traversée par un rayonnement lumineux dont la longueur d'onde varie dans le domaine infrarouge. Le spectre obtenu (figure 58) correspond au pourcentage de rayonnement transmis au travers de l'échantillon (% de transmission) en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ).

A chaque type de groupement chimique du phosphogypse analysé correspond une bande d'absorption à un nombre d'onde caractéristique (tableau 19) :

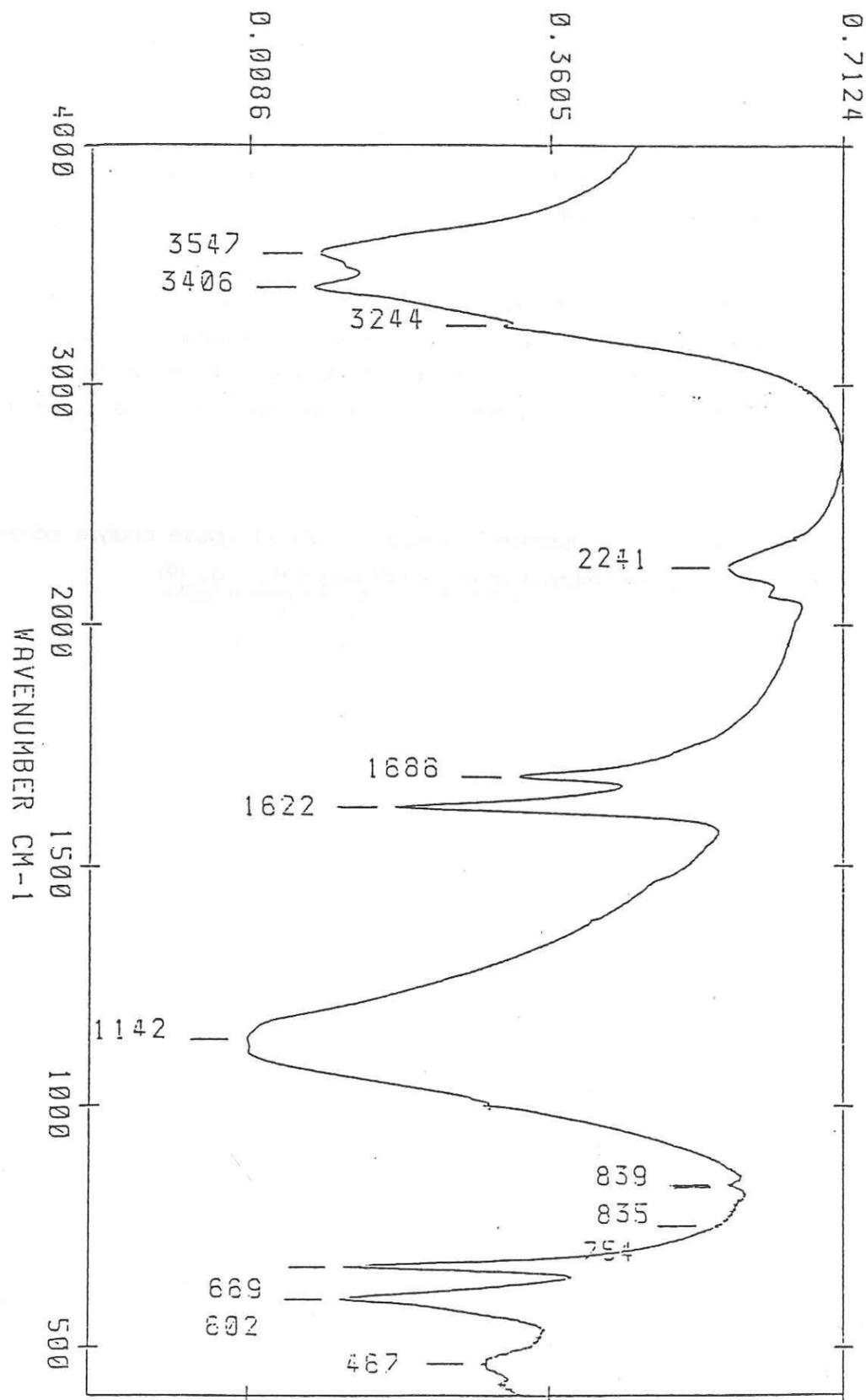


Figure 58  
Spectre Infra Rouge du Phosphogypse  
Séché à 50°C

Nombre d'onde cm <sup>-1</sup>	Type de groupement chimique
3547	ζa Cristallisation de l'eau .
3406	ζa Cristallisation de l'eau .
3244	2δa de Cristallisation de l'eau .
2241	2δa du groupe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .
1686	δa de cristallisation de l'eau .
1622	δs de cristallisation de l'eau .
1142	ζa du groupe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .
839	s du groupe PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .
835	ζs du groupe PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .
669	δa du groupe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .
602	δa du groupe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .

Figure 18  
Bandes d'absorption du phosphogypse.

Par rapport au gypse pur (figure 59) (31), le spectre infrarouge de notre phosphogypse présente deux faibles bandes d'absorption supplémentaires à 839 et 835 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont caractéristiques du groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. En effet, Bacchiorini (33) en 1977 et Elmornan (31) en 1990 détectent la présence du CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O dans le phosphogypse par l'observation des bandes caractéristiques du groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> à 839 et 1017 cm<sup>-1</sup> (figure 60). Le CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O pourrait provenir de la substitution des ions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans le réseau du gypse (31).

Dans notre cas, seule la bande à 839 cm<sup>-1</sup> indique la présence du CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, la bande à 1017 cm<sup>-1</sup> étant masquée par la présence d'une large bande correspondant au groupement SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 1142 cm<sup>-1</sup>.

Ces résultats nous permettent donc, de conclure à la présence du phosphate de calcium dihydraté dans le phosphogypse, à côté de la fluor-carbonapatite précédemment révélée par l'étude par diffraction des rayons X.

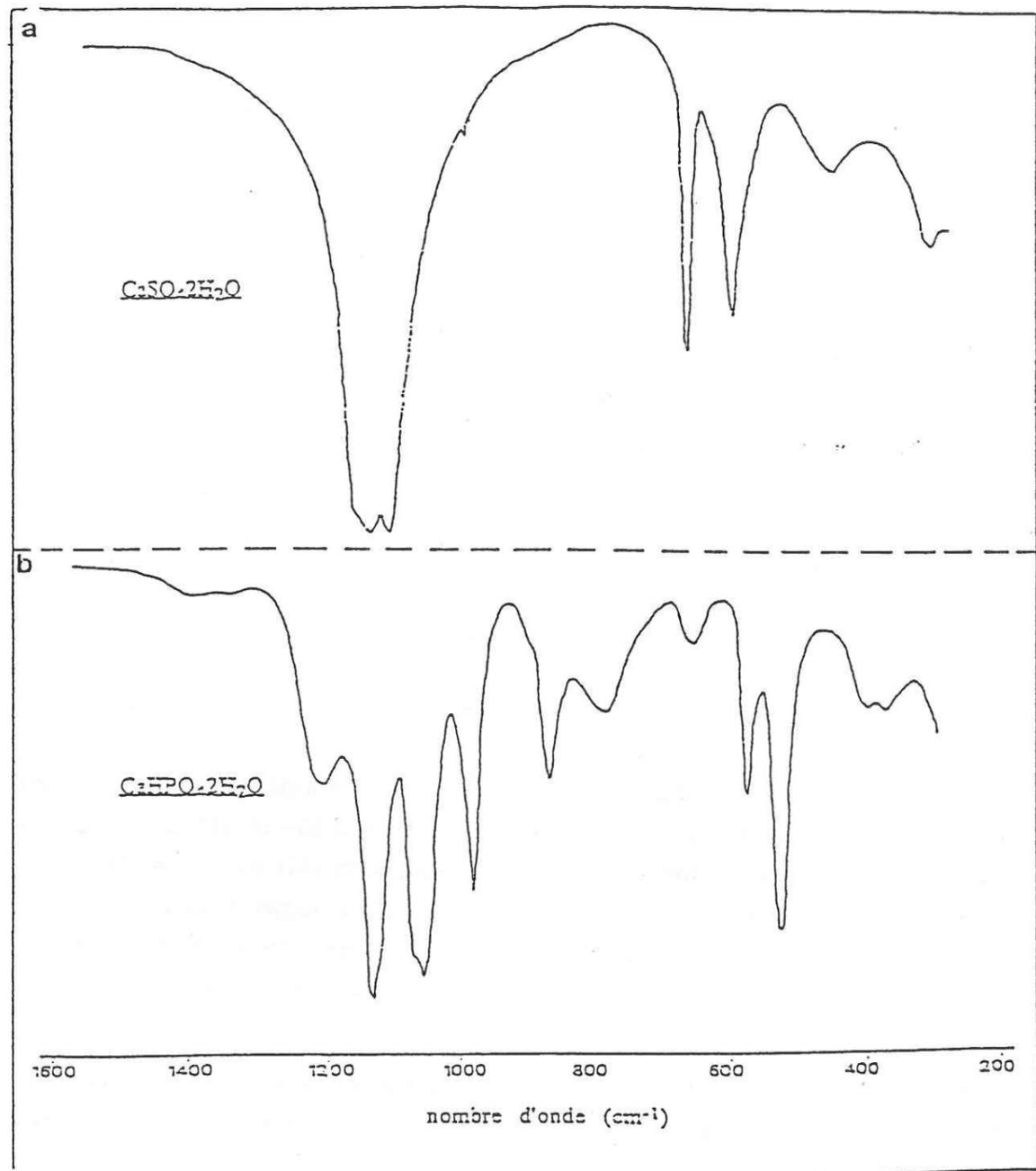


Figure 59  
 Spectre infra rouge du gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a)  
 et de la Brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b)  
 Elmoran (1990) (31).

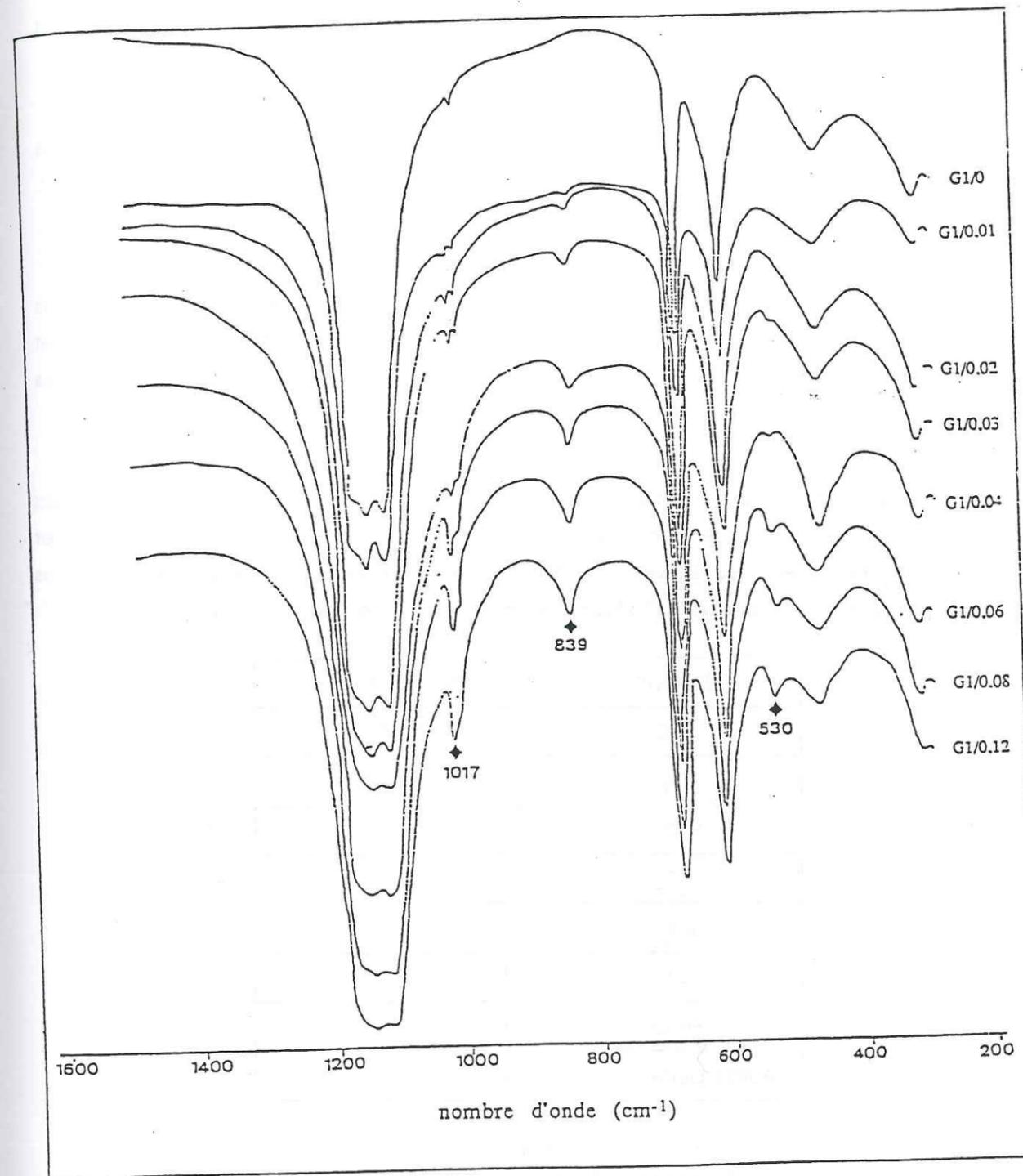


Figure 60  
 Spectre infra rouge du phosphogypse  
 Elmoran (1990) (31)

II-4. COMPOSITION CHIMIQUE ETUDIEE PAR DES ANALYSES FLUORESCENCE X.

La fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire quantitative permettant la détection d'éléments à l'état de traces.

Le principe de la méthode consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons fluorescence X primaires. L'analyse des rayons secondaires caractéristiques qu'il émet, détectés sous la forme d'un taux de comptage Nc/t, renseigne sur sa composition.

Pour pouvoir analyser le phosphogypse, nous avons constitué des échantillons étalons (figure 61) composés de sulfate de calcium dihydraté et de traces de Silice, de phosphate et d'oxydes de fer et d'aluminium avec des teneurs allant de 0 à 5% en poids. Ces traces correspondent à des éléments qui entrent dans la composition des minéraux du clinker.

L'analyse du phosphogypse de Sfax montre qu'il est composé de 91 % de gypse avec des teneurs en éléments traces allant de 0,7 à 2,35 % (tableau 19). La présence du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de la silice à des teneurs respectives de 2,35 % et 1,12 confirme les résultats obtenus par les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

ELEMENTS	TENEURS (%)
CaO	29,64
SO <sub>3</sub>	42,31
H <sub>2</sub> O	19,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,35
SiO <sub>2</sub>	1,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7
Autres Eléments	4

Tableau 19  
Composition chimique du phosphogypse de Sfax.

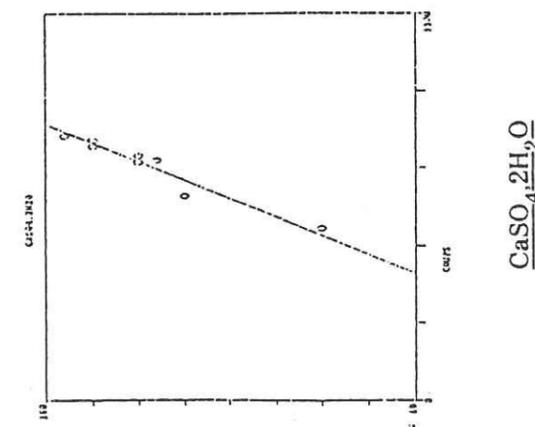
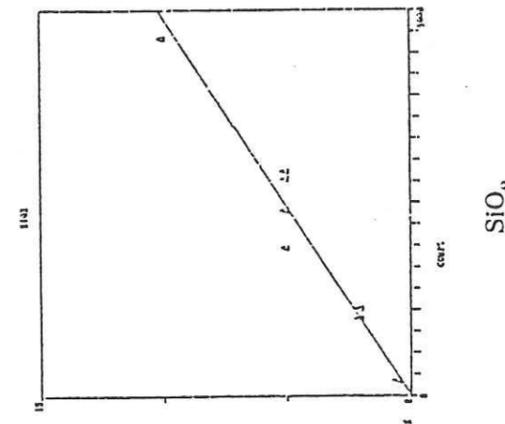
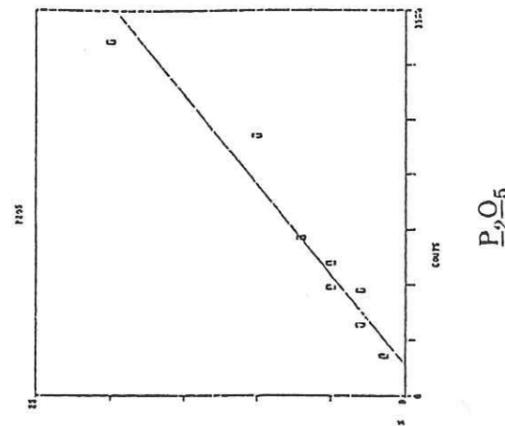


Figure 61  
Courbes d'étalonnage de l'appareil d'analyse  
par spectroscopie fluorescence X.  
Nombre de coups en fonction de la teneur.

Les autres éléments qui se trouvent dans le phosphogypse n'ont pas fait l'objet de cette analyse, car ils n'entrent pas dans la composition des minéraux du clinker. Leur présence en traces dans le cru ne compromet pas les propriétés du ciment.

**II-5. REPARTITION DES PHOSPHATES DANS LES FRACTIONS GRANULAIRES DU PHOSPHOGYPSE.**

Nous avons effectué des analyses de fluorescence X sur les différentes fractions granulométriques du phosphogypse pour connaître la répartition des phosphates dans le phosphogypse, ainsi que sa relation avec la granularité. La détection d'une éventuelle concentration de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nous permettrait d'éliminer la fraction granulaire correspondante pour pouvoir abaisser la teneur du matériau en cet oxyde.

Fraction granulaire (mm)	Teneur en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
<0,04	1,59
0,074/0,04	1,74
0,1/0,074	1,48
0,25/0,1	1,55
0,4/0,25	1,98
1/0,4	1,25
2/1	1,13
>2	3,57

Tableau 20  
Répartition du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les fractions  
granulaires du phosphogypse.

Nous avons effectué l'analyse d'une vingtaine d'échantillons prélevés dans différents endroits du terril de la société S.I.A.P.E."A". Dans cette étude, nous allons présenter une composition moyenne de ces échantillons.

Les résultats de cette analyse (tableau 20) indiquent une répartition assez homogène du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le phosphogypse avec des teneurs variant de 1,13 à 1,98 % sauf pour la fraction >2 mm qui présente une teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 3 % qui peut être due à la présence d'un fragment de nodule phosphaté. Nous n'allons pas tenir compte de la fraction >2 mm car elle représente un très faible partie du phosphogypse. La teneur la plus forte en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est celle de

la fraction 0,4/0,25 mm, résultat qui correspond à celui de l'analyse par diffraction des rayons X.

La teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (<2 %) de ces fractions granulaires est faible, comparée à celle du phosphogypse (2,35 %). Cela s'explique par le manque de représentativité du seul échantillon analysé.

**II-6. CONCLUSION.**

Les différentes analyses que nous avons effectuées sur le phosphogypse nous présentent du gypse avec des traces de silice SiO<sub>2</sub> et de phosphates sous deux formes différentes. La première forme est la carbonate-fluorapatite issue du minerai, alors que la deuxième forme est le CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O qui pourrait provenir de la substitution partielle de l'ion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> du gypse.

### III. CALCUL DE LA COMPOSITION CORRIGEE D'UN CLINKER A BASE DE PHOSPHOGYPSE.

Après avoir étudié les différentes utilisations possibles du phosphogypse comme matériau de construction, ainsi que sa composition chimique et minéralogique, nous avons choisi de nous intéresser spécialement à la possibilité de son utilisation comme cru pour la fabrication simultanée de ciment portland et de soufre. Ce choix se justifierait par plusieurs raisons.

1- Le ciment est un produit nécessaire au développement d'un pays comme la Tunisie. Et bien que ce pays dispose de plusieurs cimenteries, il n'a pas encore acquis son autosuffisance dans ce domaine.

2- L'acide sulfurique utilisé par la société S.A.P.E."A" pour l'attaque des phosphates est importé, c'est donc un produit coûteux pour le pays. L'installation d'une usine de production de ciment pourrait fournir une partie du soufre nécessaire pour le fonctionnement de l'usine.

3- Il est économiquement justifié d'implanter une cimenterie auprès du stock de phosphogypse sfaxien, ce dernier constituant 70% de la matière première utilisée, la proximité de carrières de sable et d'argile réduisant également les frais de transport.

4- La nature granulaire du phosphogypse réduit le coût économique de l'opération. En effet, étant sous forme de sable fragile très fin, le phosphogypse est très facile à broyer.

En contre-partie, l'utilisation du phosphogypse dans un cru de cimenterie comporte deux inconvénients. D'une part sa teneur en phosphate est trop forte, ce qui pourrait avoir une incidence nuisible sur le clinker. Et d'autre part, ses teneurs en  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  et surtout en  $SiO_2$  sont trop faibles. Il est donc nécessaire de corriger sa composition. Pour cela, nous allons rappeler les minéraux du clinker et exposer, ensuite les différents travaux effectués sur les paramètres variés qui s'imposent dans la composition du cru de cimenterie, comme le facteur de saturation en chaux, le module de silice et la composition potentielle de Bogue. Ensuite, nous exposerons les différentes corrections effectuées par les auteurs au niveau de ces paramètres, pour tenir compte de la présence des phosphates dans le cru.

### III-1. ETUDE DU FACTEUR DE SATURATION EN CHAUX.

Le comportement de la chaux dans un cru de cimenterie pendant la cuisson constitue le centre de toutes les études effectuées pour pouvoir fixer la composition finale d'un clinker à partir de la composition de son cru. En effet, tous les constituants fondamentaux du clinker sont des composés du calcium.

Plusieurs auteurs ont essayé de définir la composition du cru par des paramètres caractéristiques (tableau 21).

symbole	paramètre	dénomination	réf.
GG	$2.8S+1.65A+0.35F$	max. CaO combinable sel. Gurtmann e Gille	(35)
SP	$2.8S+1.1A+0.70F$	max. CaO combinable sel. Spohn	(36)
LP	$2.8S+1.18A+0.65F$	max. CaO combinable sel. Lea e Parker	(37)
BO	% de $C_3S, C_2S, C_3A$ ( $C_2F$ ) et $C_4AF$	"composition potentielle" sel. Bogue	(38)
SA	% de liquide a $t_1$ °C	"phase liquide" sel. Dahl "diagrammes de clin-kérisation"	(22) (39)
SM	$S:(A+F)$	module silicique	(40)
TM	$A:F$	module alumine	(41)
CM	$C^*:S$	module calcaire	(35)
$MSO_3$	$\bar{S} : 0.85 \bar{K}$	module sulfates	(42)

NOTES. S, A, F, C,  $\bar{S}$  e  $\bar{K}$  sont % en masse respectivement de  $SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, SO_3$  et  $K_2O+Na_2O$  equiv. dans le cru dépourvu de p.a.f. (ou dans le clinker).  
C\* est % en masse de CaO, dans le cru dépourvu de p.a.f. (ou dans le clinker), combinée dans les silicates.

Tableau 21  
Paramètre de la composition d'un clinker de ciment portland.(34)

Ainsi, en 1929, Bogue (24) a établi une composition potentielle sous forme de relation entre les teneurs en oxydes du cru et les teneurs en minéraux du clinker refroidi. Nous développerons cette composition dans le paragraphe III-5.

Au cours de la même année, Guttman et Gille (34) ont introduit la notion de "Maximum de chaux combinable", GG (tableau 21). Ce facteur a été repris et modifié par Spohn (34) en 1932, il a proposé un nouveau paramètre qu'il a appelé SP (tableau 21). En 1933, Kühl (34) a introduit la notion de "Kalkstandard" (Standard de chaux) :

$$K_{st} = \frac{CaO}{SP}$$

En 1935, Lea et Parker qui ont utilisé pour la première fois la notation des oxydes en vigueur actuellement (C=CaO ; S=SiO<sub>2</sub> ; etc.), ont proposé une nouvelle formule du "Maximum de chaux combinable" (LP) (34). Ainsi, les compositions avec CaO<LP sont dépourvues de chaux libre.

Lea et Parker ont appelé le rapport CaO/LP "Lime Saturation Factor" (LSF) : "facteur de saturation en chaux" ou "Kalkstandard modifié K<sub>st</sub>II".

$$\frac{\text{CaO}}{2,8 * \text{SiO}_2 + 1,18 * \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 * \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

C'est la formule du facteur de saturation en chaux utilisée de nos jours (35)(36).

Ce rapport généralement compris entre 0,90 et 0,95 est le rapport de la chaux totale présente dans le mélange à la chaux susceptible de se combiner totalement avec la silice SiO<sub>2</sub>, l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'oxyde ferrique Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (37)

Il faut remarquer que toutes les formules proposées pour le facteur de saturation en chaux ont pour base de calcul "la composition potentielle de Bogue" dans laquelle on suppose que la teneur en bélite C<sub>2</sub>S est nulle.

Plus tard, la formule du facteur de saturation en chaux a été de nouveau modifiée par Christensen (34) en 1978 pour tenir compte de l'effet du MgO sur les réactions de clinkérisation. En ce qui concerne le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nous n'avons pas trouvé de références présentant un facteur de saturation en chaux corrigé pour cet élément.

**III-2. ETUDE DU MODULE DE SILICE.**

Lors de la clinkérisation, la silice est contenue dans la phase solide (C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>S). C'est donc un élément essentiel pour la formation des silicates responsables des résistances du ciment. Ainsi, en 1913, Kühl (34) (tableau 21) a introduit la notion de "Module de Silice" qui définit la teneur du cru en silice en fonction de sa teneur en R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$$\text{SM} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{oxydes exprimés en \% de masse})$$

Ce module est encore utilisé actuellement avec la même formule (36). Sa valeur pour le clinker de ciment portland est généralement comprise entre 2 et 3.

En 1983, Haliez L., Nathan Y. et Ben-Dor L. (38), dans le cadre de leur étude de l'effet des phosphates sur les réactions du clinker ont suggéré qu'un module de silice légèrement différent soit défini en présence du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :

$$\text{SM}' = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5}$$

Cette étude a montré qu'on peut atténuer l'effet du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur la composition du clinker en agissant sur la formule et la valeur du module de silice. Ceci revient à augmenter la teneur en silice du cru. Cette étude a donné de bons résultats expérimentaux car, pour des échantillons riches en silice et en phosphate, la teneur en silicates tricalciques a été plus forte que pour des échantillons contenant moins de phosphate mais aussi moins de silice (tableau 22).

Origine de l'Echantillon	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	C <sub>3</sub> S %	C <sub>2</sub> S %	SM	SM'
Afrique de l'Ouest	3	59	31	2,46	1,79
Afrique de l'Ouest	3,5	54	33	2,43	1,69
Afrique de l'Ouest	4	45	43	2,40	1,61
Ouganda	2,95	38	40	1,42	1,14
Ouganda	3,33	18	53	1,27	1,02

Tableau 22  
Variation de la composition d'un clinker avec le module de silice. Haliez; Nathan; et ben-dor (1983).

La modification de la formule du module de silice, autrement dit l'augmentation de la teneur en silice, permet d'utiliser des crus dont la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est supérieure à la limite proposée par R.W.Nurse : 2,5 % (39).

### III-3. MODULE ALUMINO FERRIQUE.

Ce facteur exprime le rapport entre le pourcentage pondéral d'alumine et celui du sesquioxyde de fer.

$$\text{Module aluminoferrique} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{A}{F}$$

Dans les ciments portland, ce rapport est généralement compris entre 1,5 et 2,5 (37).

### III-4. RAPPEL DE LA COMPOSITION D'UN CIMENT PORTLAND.

Le clinker de ciment est constitué principalement de silicate tricalcique, de silicate bicalcique, d'aluminat tricalcique et d'aluminoferrite tetracalcique (photos 7..11).

Ces minéraux ont été découverts en 1897 par Törnebohm (40) lors d'examen microscopiques du clinker.

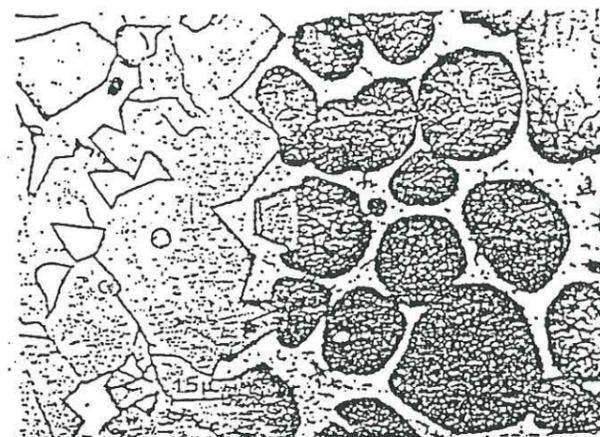
Ces minéraux se distinguent nettement des combinaisons pures, d'abord par les solutions solides qu'ils forment (entre eux). D'autre part, du fait d'un refroidissement rapide, le clinker ne dispose pas du temps nécessaire pour établir les équilibres de phase qui correspondent à la température de cuisson : L'examen minéralogique le prouve en montrant la présence de substances vitreuses isotropes.

Les minéraux identifiables par voie optique sont les suivants :

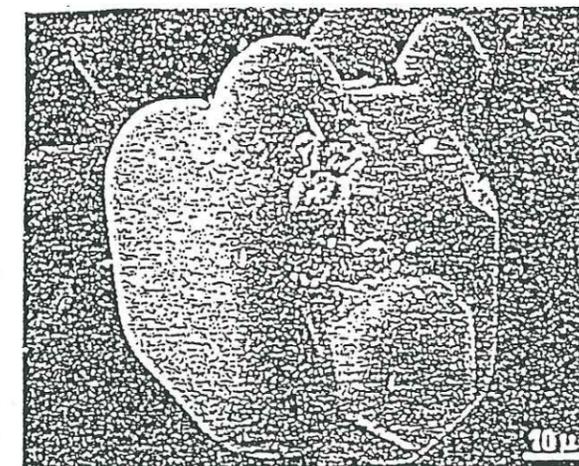
1- L'alite.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  : Silicate tricalcique ou  $\text{C}_3\text{S}$ .

Ce minéral se présente sous plusieurs formes cristallographiques : une hexagonale, une orthorhombique, une monoclinique et trois tricliniques. L'alite est transparente, incolore avec un faciès généralement hexagonal. Son relief est fort et sa birefringence est très faible ( $n_g - n_p = 0,006$ ). Les cristaux polarisent dans des teintes gris foncé sans présenter de clivage apparent.



silicate tricalcique



— Vue stéréographique de cristaux de silicate tricalcique au microscope électronique à balayage.

Photo 7

Photo 8



— Cristaux de silicate tricalcique dans une phase interstitielle d'aluminates enchevêtrés (section polie).

Photo 9

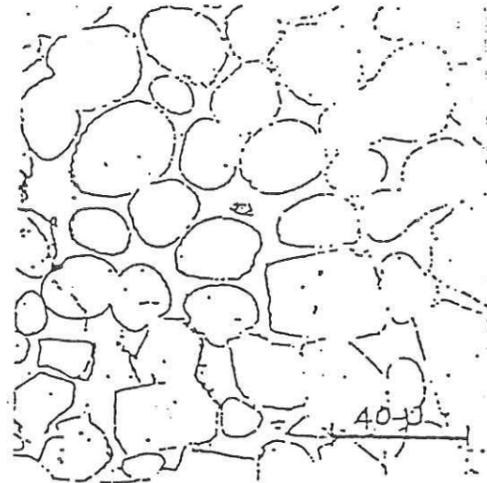
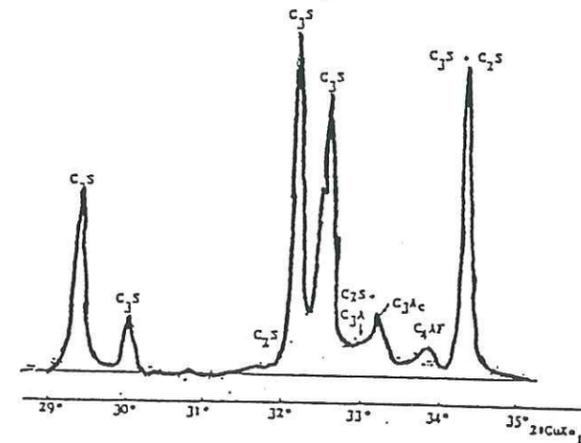


Photo 10



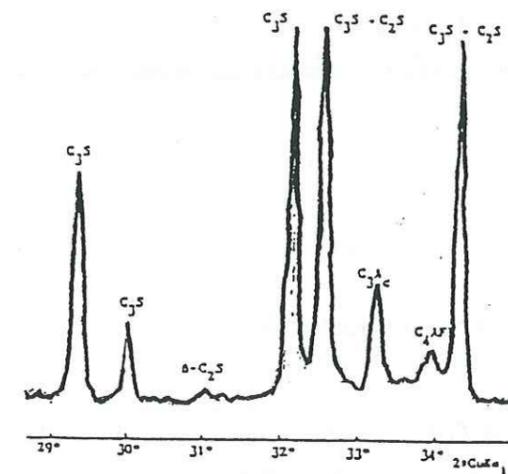
Cristaux cubiques de C<sub>3</sub>A dans un clinker refroidi lentement : lumière réfléchie, attaque à NaOH, (C<sub>3</sub>A noir).

Photo 11



Portland cement clinker. X-ray diffractometer step scanning. C<sub>3</sub>S, monoclinic M<sub>1</sub>; C<sub>2</sub>S, hexagonal; C<sub>3</sub>A, cubic + orthorhombic.

Figure 62  
Diagramme RX du Clinker de Ciment Portland  
C<sub>3</sub>S Monoclinique M<sub>1</sub>; C<sub>2</sub>S Hexagonal; C<sub>3</sub>A Orthorhombique  
+ Cubique.



Portland cement clinker. X-ray diffractometer step scanning. C<sub>3</sub>S, monoclinic M<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>S, monoclinic; C<sub>3</sub>A, cubic.

Figure 63  
Diagramme RX du Clinker de Ciment Portland  
C<sub>3</sub>S Monoclinique M<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>S Monoclinique;  
C<sub>3</sub>A Cubique.

L'alite est essentiellement composé de  $C_3S$ . Il renferme de petites quantités d'impuretés sous forme de solution solide ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ , etc..). Ce minéral est stable entre 1200 et 1900°C . Il détermine essentiellement l'obtention des résistances du ciment aux jeunes âges.

2- La bélite.

$2CaO.SiO_2$  : Silicate bicalcique ou  $C_2S$  .

Le silicate bicalcique cristallise dans le système monoclinique. Son relief est fort et sa biréfringence est moyenne ( $n_g - n_p = 0,023$ ). Les cristaux ne présentent pas de clivage apparent. Le minéral est transparent, incolore ou parfois brunâtre.

La bélite est formée essentiellement de  $C_2S$  avec de petites quantités d'aluminates, de ferrites et d'accessoires en solution solide. C'est la forme de haute température, stable au dessus de 1420°C. Il existe une deuxième forme de  $C_2S$  stable entre 1420 et 675°C. C'est la forme  $\beta$  appelée Féélite (40)(41).

L'hydratation et le durcissement du silicate bicalcique sont plus lents que ceux du silicate tricalcique. A long terme, il atteint les mêmes valeurs de résistance mécaniques que le silicate tricalcique.(41)

3- La céélite.

$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$  : Alumino-ferrite tetracalcique ou  $C_4AF$ .

Ce minéral constitue avec le  $C_3A$  la phase interstitielle du clinker. C'est un minéral très coloré, brun orange. Il cristallise dans le système orthorhombique, sa biréfringence est forte. La céélite est essentiellement composée de  $C_4AF$ , mais dissout d'autres composés, et notamment d'importantes quantités de  $C_3A$ . Elle peut aussi dissoudre 2 à 3% de  $MgO$  .

Le  $C_4AF$  a une influence favorable sur la facilité de mise en oeuvre du ciment et sa résistance aux sulfates.

4- Le  $C_3A$ .

$3CaO.Al_2O_3$  : Aluminate tricalcique ou  $C_3A$  .

Le  $C_3A$  cristallise dans le système cubique. Examiné en lumière transmise, les cristaux sont carrés ou rectangulaires, parfois clivés et incolores.

5- La chaux libre  $CaO$  et la magnésie  $MgO$ .

Ces deux oxydes peuvent apparaître dans le clinker comme composés mineurs.

La chaux se présente sous forme de grains ronds, incolores, isotropes avec deux clivages à 90°. La magnésie se rencontre sous forme de petits grains anguleux, en relief, de couleur rose violacé et isotropes en lumière transmise. La magnésie participe à la formation du liquide dans la zone de cuisson et se retrouve en solution dans les minéraux du clinker.

La présence de ces deux oxydes en quantités supérieures à 2 % peut avoir des effets néfastes sur la qualité du ciment.

**III-5. RAPPEL DE LA FORMULE DE BOGUE (1929).**

La correction de la composition du phosphogypse pour tenir compte de sa teneur en phosphates passe par la correction du facteur de saturation en chaux. Or ce facteur dérive de la formule de Bogue que nous allons rappeler auparavant.

Cette méthode permet le calcul de la composition potentielle du clinker de ciment Portland à partir des teneurs en oxydes issues de l'analyse chimique .

La méthode suppose un ordre dans les réactions de cuisson. En effet, une partie de la chaux se combine avec le fer et l'aluminium pour donner le  $C_4AF$  et le  $C_3A$  de formules respectives :

$C_4AF$ (%) = 3,04 * F(%) .	(1) (% en poids) .
$C_3A$ (%) = 2,65*A - 1,69*F	(2)

La chaux restante se combine avec la silice pour former le  $C_2S$  et le  $C_3S$ . En supposant que toute la silice  $SiO_2$  se combine en  $C_2S$ , la quantité de chaux restante pouvant réagir avec une partie du  $C_2S$  pour former le  $C_3S$  est  $C_r$  :

$$C_r = C - 1,867*S - 1,65*A - 0,35*F .$$

Etant donné que chaque molécule de chaux restante se combine avec une molécule de  $C_2S$  (une molécule de S et deux molécules de C), le nombre de molécules de CaO dans le  $C_3S$  sera le triple du nombre de molécules de chaux restantes d'où :

$$d'où : C_{c3s} = 3 C_r = \text{teneur du } C_3S \text{ en chaux .}$$

$$d'autre part nous avons : \quad \frac{C_3S}{C_{c3s}} = 1,35 .$$

$$C_3S = 1,35 * (3*C - 5,6*S - 4,95*A - 1,05*F) .$$

$$C_3S = 4,07*C - 7,6*S - 6,7*A - 1,43*F \quad (3)$$

Pour 100g de clinker nous avons l'équation générale suivante :

$$C_2S + C_3S + C_3A + C_4AF = C + S + A + F$$

En comparant cette équation avec les équations (1), (2) et (3), nous aurons la formule suivante :

$$C_2S = 8,6*S - 3,07*C + 5,1*A - 1,08*F \quad (4)$$

### III-6. CALCUL DE LA COMPOSITION MODIFIEE.

#### III-6-1. Etude de l'effet du $P_2O_5$ sur les réactions de cuisson.

La présence du  $P_2O_5$  dans le cru du ciment portland peut détériorer les qualités du ciment résultant, qui présente une prise assez lente et un retard de durcissement. En effet, en 1922, Eckel, en effectuant des tests de résistance sur des ciments contenant de 2 à 3,8% de  $P_2O_5$ , a mis en évidence une baisse des résistances du ciment avec l'augmentation de la teneur en phosphates (34).

En 1935, les travaux de Lea et Desch ont démontré que la présence de 1 à 2% de  $P_2O_5$  dans le clinker peut causer le ralentissement de son durcissement (34).

Lors du calcul de la composition d'un clinker, plusieurs auteurs ont ignoré la présence du  $P_2O_5$ . En 1942, Barrett et McCaughey (42), en établissant le diagramme de phase  $SiO_2$ -CaO- $P_2O_5$  (figure 64), ont montré que les phases présentes dans un clinker contenant du  $P_2O_5$  sont le CaO,  $C_2S$  et la Nagelschmidite  $C_7PS_2$ . La conclusion la plus importante qu'ils ont tiré est l'absence de l'Alite  $C_3S$ .

Les travaux de Bredig (1950) (34) et Lea et Nurse (1951) (34) ont montré que le Nagelschmidite n'est probablement pas un composé distinct mais une solution solide du phosphate tricalcique  $C_3P$  dans le  $C_2S$  (figure 65). Le  $C_2S$  est stabilisé sous la forme

En 1952, R.W. Nurse (39) a exploité le diagramme de Barrett et Mc Caughey (figure 64) pour avoir plus de détails sur l'effet du  $P_2O_5$  sur les réactions de clinkérisation. Il a effectué la calcination à 1400°C d'un matériau composé de 70,2 % de chaux, 24,2 % de  $SiO_2$  et 5,6 % de  $P_2O_5$ . Les examens microscopiques et aux rayons X ont montré l'existence de 10 % de chaux libre et la formation d'un peu de  $C_3S$  avec une solution à base de  $C_2S$ . La composition de cet assemblage de  $C_3S$  et de la solution solide  $C_2S$ -phosphate est la suivante :

CaO	$SiO_2$	$P_2O_5$
67 %	26,8 %	6,2 %

Sur le diagramme de Barrett et Mc Caughey, la composition solide  $C_2S$ -phosphate doit se trouver sur la ligne joignant la composition totale ( $C_2S$ -phosphate- $C_3S$ ) au  $C_3S$ . Or cette

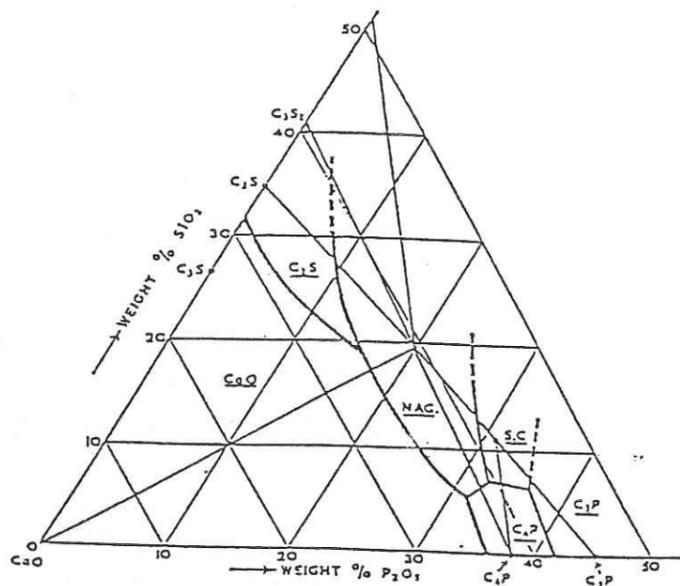


Figure 64  
Partie du Système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>  
(Barrett et McCaughey 1942)

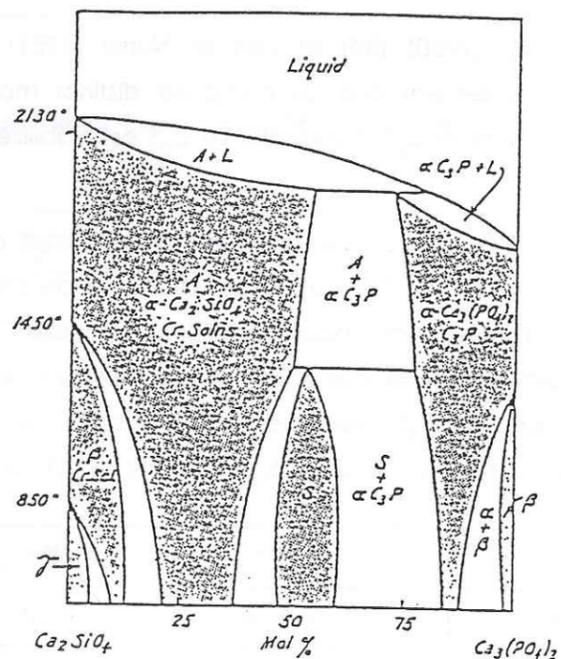


Figure 65  
Diagramme Shématique du système C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P  
(Bredig 1950)

ligne est parallèle à l'axe CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, elle a donc une teneur constante en SiO<sub>2</sub>. Cette teneur en SiO<sub>2</sub>, qui est également celle de la composition solide C<sub>2</sub>S-phosphate est de 26,5 %.

A partir de là, Nurse a testé plusieurs compositions avec une teneur en SiO<sub>2</sub> constante à 26,5 %. Il a obtenu une série de points sur cette ligne. Il a conclu que la composition de la solution solide de C<sub>2</sub>S-phosphate n'est pas affectée par la présence du C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF. Il lui restait, donc, à localiser la position de la solution solide sur la ligne à 26,5 % de SiO<sub>2</sub>.

Pour cela, Nurse a testé des compositions contenant 10 % de C<sub>3</sub>A, 10 % de C<sub>4</sub>AF et 26,5 % de SiO<sub>2</sub> avec des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augmentant par pas de 1 %. Après une calcination à 1400°C, l'examen de ces échantillons a montré que la teneur en C<sub>3</sub>S de ces mélanges est nulle pour 7 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figure 66). Cette réduction de la teneur en C<sub>3</sub>S est illustrée par les photos prises au microscope électronique à balayage (photo 12).

La composition de la solution solide C<sub>2</sub>S-phosphate (Pss) a donc été établie comme suit :

CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
66,5 %	26,5 %	7 %

D'autres auteurs ont proposé d'autres compositions pour le Pss (tableau 23). Notamment Gutt en 1963 (43), Sclaudt en 1964 (34) et Salge et Thorman en 1973 (34). Mais d'après Bucchi (34), les auteurs privilégient la composition du Pss la plus riche en chaux, donc, celle de Nurse.

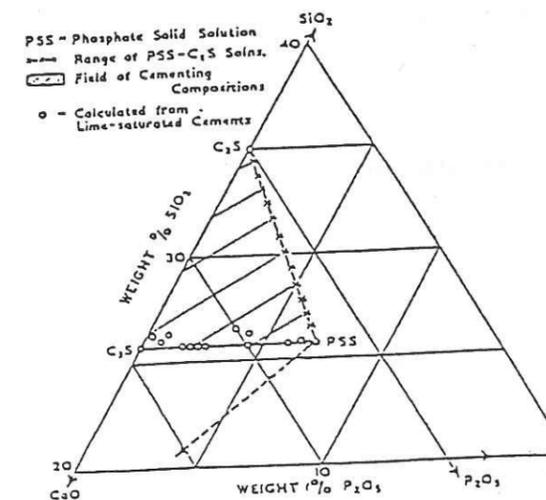


Figure 66  
(R.W. Nurse 1952)

	Nurse (*) (1952)	Gutt (1963)	Schlaudt (1964)	Salge et Thormann (**) (1973)
CaO	66.5	63.7	64.1	63.9
SiO <sub>2</sub>	26.5	30.3	31.8	31.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.0	6.0	4.1	5.1
C <sub>2</sub> S	76.0	86.9	91	88.8
C <sub>3</sub> P	15.3	13.1	9	11.2
CaO	8.7	-	-	-

(\*) indiquée comme PSS. En présence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et alcalis, à 1400°C.  
 (\*\*) tirée de FIG. 14 de (237). En présence de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et alcalis.

Tableau 23  
Composition du PSS proposée par différents auteurs (34).

L'effet de la présence des phosphates dans les clinkers sur la teneur en alite a fait l'objet, en 1983, d'une étude effectuée par Haliez, Nathan et Ben-Dor (38). Ces auteurs ont produit du clinker à partir de schistes bitumineux ayant des teneurs en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> allant de 0 à 5%. Les échantillons ont été calcinés à 1450°C. Après analyse du produit de calcination, on a remarqué une baisse de la teneur en Alite et une augmentation de la teneur en bélite relative à la concentration en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (figures 68;69).

Le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a, donc un effet néfaste sur le clinker (photo 12) traduit par une baisse de la teneur en silicate tricalcique due à la stabilisation d'une partie de la silice du cru dans la solution solide C<sub>2</sub>S-phosphate (Pss), ce qui empêche sa combinaison avec la chaux pour donner le silicate tricalcique. La stabilisation de la silice a comme autre effet une augmentation de la teneur en chaux libre dans le clinker. Ces effets se traduisent plus tard par une baisse des résistances du ciment aux jeunes âges (figure 67).

### III-6-2. Calcul des formules de combinaison modifiées pour le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Pour arriver aux formules de composition modifiées pour le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nous avons choisi d'utiliser comme base de calcul la composition potentielle de Bogue. Cette composition reste aujourd'hui la base de tout calcul de composition de clinker (34)(35)(36).

En 1952, Nurse a effectué la correction de la composition potentielle pour tenir compte de l'effet du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous allons, donc, reconstituer le raisonnement de Nurse pour arriver à cette composition potentielle modifiée.

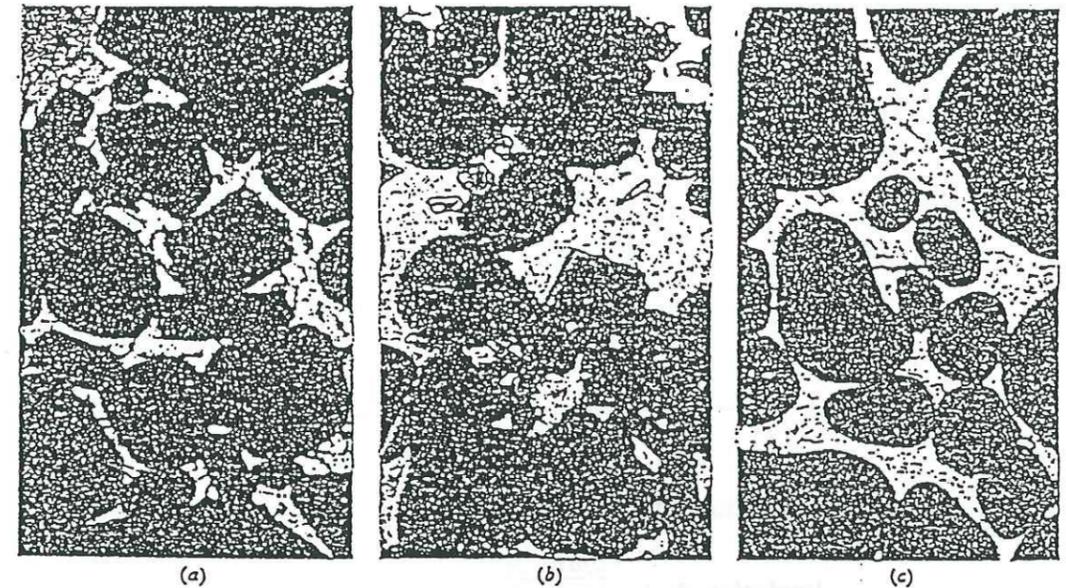


FIG. 4. Cement clinkers polished and etched with water and 1% nitric acid (x 560)  
 (a) 2% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (b) 4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c) 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 C<sub>2</sub>S is angular and lighter in colour than C<sub>3</sub>S, which is rounded and striated

Photo 12  
Nurse (39)

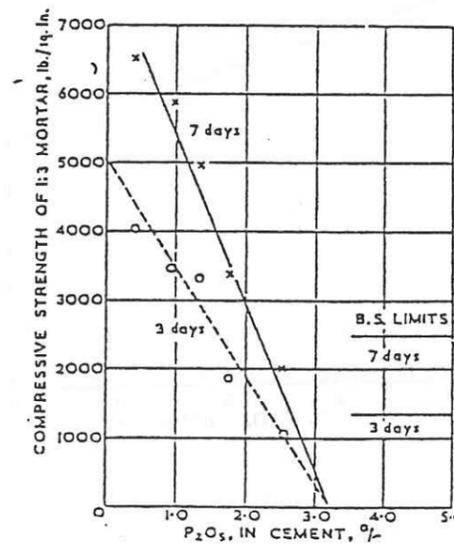


Figure 67  
Effet de la teneur du ciment en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur sa résistance à la compression simple.  
(Nurse)

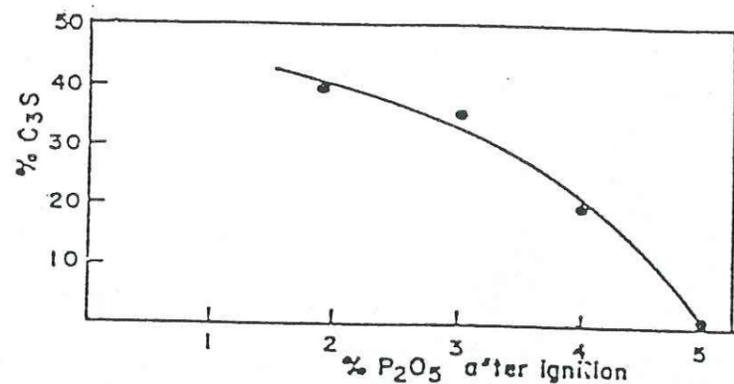


Figure 68  
Variation de la teneur du clinker en C<sub>3</sub>S avec le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Module de silice non modifié.

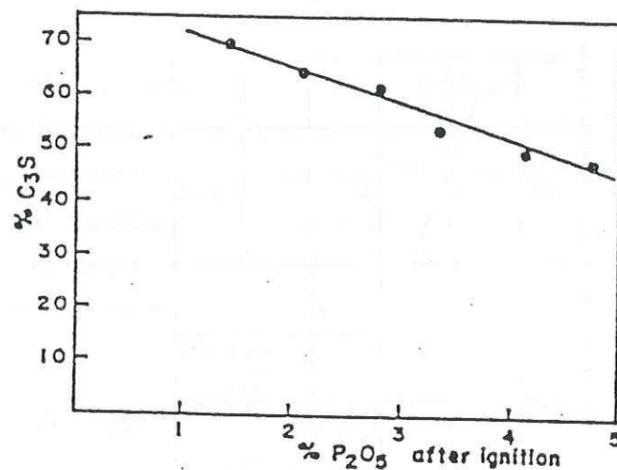


Figure 69  
Variation de la teneur du clinker en C<sub>3</sub>S avec le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Module de silice modifié.

En tenant compte de l'étude précédente, nous concluons que lors de la calcination de crus contenant du phosphore, il reste un résidu de solution composé de CaO, SiO<sub>2</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> après la formation du C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF. L'acide phosphorique se combine avec une partie de la chaux et de la silice pour former une solution solide de composition : (1)

Oxyde	% en masse
CaO	66,5
SiO <sub>2</sub>	26,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7

La chaux et la silice en excès vont former du silicate bicalcique et du silicate tricalcique.

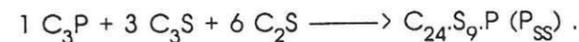
La composition (1) correspond à un composé de formule : C<sub>24</sub>S<sub>9</sub>P que l'on peut exprimer de la manière suivante :



Pour obtenir les formules de composition de ce clinker, nous allons supposer l'ordre des réactions suivant :

- 1- Formation du C<sub>4</sub>AF.
- 2- " du C<sub>3</sub>A.
- 3- " du C<sub>3</sub>P.
- 4- " du C<sub>2</sub>S.
- 5- " du C<sub>3</sub>S.

6- Combinaison entre le phosphate tricalcique et une partie du silicate bicalcique et du silicate tricalcique pour former une solution solide de phosphate P<sub>SS</sub>.



Pour l'aluminate tricalcique et le ferro-aluminate tetracalcique, nous aurons les mêmes formules que pour un clinker sans phosphates car ces deux composés se forment d'une manière totalement indépendante de la teneur du mélange en phosphates. On aura donc les deux formules suivantes :

$C_4AF = 3,04 * F$ . (5)
$C_3A = 2,65 * A - 1,69 * F$ . (6)

Remarque : Lorsqu'on calcule la composition d'un clinker, les minéraux et les oxydes sont toujours exprimés en pourcentage pondéral.

En supposant que la formation de ces deux minéraux est complète, nous allons calculer la teneur d'un clinker en phosphate tricalcique  $C_3P$ . C'est donc la troisième étape de cette calcination.

Le rapport molaire  $\frac{C_3P}{P}$  est de 2,18. Donc la teneur d'un clinker en phosphate tricalcique est :

$C_3P = 2,18 * P$ . (7)
-------------------------

Lors de la quatrième étape de la calcination, nous considérons que toute la silice se combine en silicate bicalcique  $C_2S$ . Nous aurons donc en premier temps :

$$C_{C_2S} = 1,867 * S$$

$C_{C_2S}$  est la quantité de chaux utilisée pour la formation du silicate bicalcique primaire dont une partie va participer à la formation de la solution solide de phosphate, alors que la partie restante constituera la quantité finale de ce minéral dans le clinker.

Pour former une molécule de silicate tricalcique  $C_3S$ , on suppose -pour les besoins du calcul- que chaque molécule de chaux restante CaO se combine avec deux molécules de  $C_2S$ . Donc, après la formation du  $C_4AF$ ,  $C_3A$ ,  $C_3P$  et  $C_2S$ , la quantité de chaux restante dans le mélange va se combiner avec une quantité équivalente de silicate bicalcique pour former le silicate tricalcique. On aura donc :

$$C_R = C - C_{C_3A} - C_{C_4AF} - C_{C_3P} - C_{C_2S}$$

$$C_R = C - 1,65 * A + 1,05 * F - 1,4 * F - 1,18 * P - 1,867 * S$$

$$C_R = C - 1,867 * S - 1,65 * A - 0,35 * F - 1,18 * P$$

Avec

$C_R$  : Quantité de chaux restant dans le mélange après la formation du silicate bicalcique

$C$  : Quantité de chaux totale dans le mélange .

$C_{C_3A}$  : " " " utilisée pour la formation du  $C_3A$ .

$C_{C_4AF}$  : " " " " " " " "  $C_4AF$ .

$C_{C_3P}$  : " " " " " " " "  $C_3P$ .

$C_{C_2S}$  : " " " " " " " "  $C_2S$ .

La quantité de chaux nécessaire pour la formation du silicate tricalcique primaire (avant la formation de la solution solide de phosphate) est :

$$C_{C_3S} = 3 * C_R$$

$$C_{C_3S} = 3 * C - 5,6 * F - 4,95 * A - 1,05 * F - 3,45 * P$$

Le rapport pondéral du silicate bicalcique à la quantité de chaux qu'il contient est de 1,355. Donc on a :

$$C_3S = 1,355 * C_{C_3S}$$

$$C_3S = 4,07 * C - 7,58 * S - 6,70 * A - 1,42 * F - 4,8 * P$$

D'autre part, la teneur du silicate tricalcique en silice est de 0,26. Donc :

$$S_{C_3S} = 0,26 * C_3S$$

La quantité de silice qui entre dans la composition du silicate tricalcique du mélange est donc :

$$S_{C_3S} = 1,06 * C - 1,97 * S - 1,74 * A - 0,37 * F - 1,25 * P .$$

La quantité de silice restante entre , donc , dans la composition du silicate bicalcique ("C<sub>2S</sub>) qui existe dans le mélange avant la formation de la solution solide de phosphate.

$$C_{C_2S} = 2,86 * ( S - S_{C_3S} ) .$$

$$C_{C_2S} = 8,49 * S - 3,03 * C + 4,97 * A + 1,06 * F + 3,57 * P .$$

La dernière étape de cette démarche concerne l'établissement des formules finales de calcul après la formation de la solution solide de phosphate C<sub>24</sub>S<sub>9</sub>P (P<sub>SS</sub>) .

Nous avons :  $\frac{3C_3S}{C_3P} = 2,2$  et  $C_3P = 2,18 * P$  , d'où :

La quantité de silicate tricalcique utilisée pour la formation de la solution solide de phosphate est :

$$3 C_3S = 4,79 * P .$$

donc la quantité de C<sub>3S</sub> dans le mélange final sera :

$$C_3S = C'_3S - (3C_3S) = C'_3S - 4,79 * P .$$

$$C_3S = 4,07 * C - 7,58 * S - 6,70 * A - 1,42 * F - 9,6 * P$$

Nous pouvons constater, d'après cette formule, qu'une augmentation de 1 % de la teneur du cru en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se traduit par une baisse de 9,6 % de la teneur du clinker en C<sub>3</sub>S. Ce résultat explique les observations expérimentales de Nurse en 1952 et Haliez, Nathan et Ben-Dor concernant ce phénomène.

D'autre part, nous avons  $6C_2S = 3,32 * C_3P$  . Donc la quantité de silicate bicalcique utilisée pour la formation de la solution solide de phosphate est :

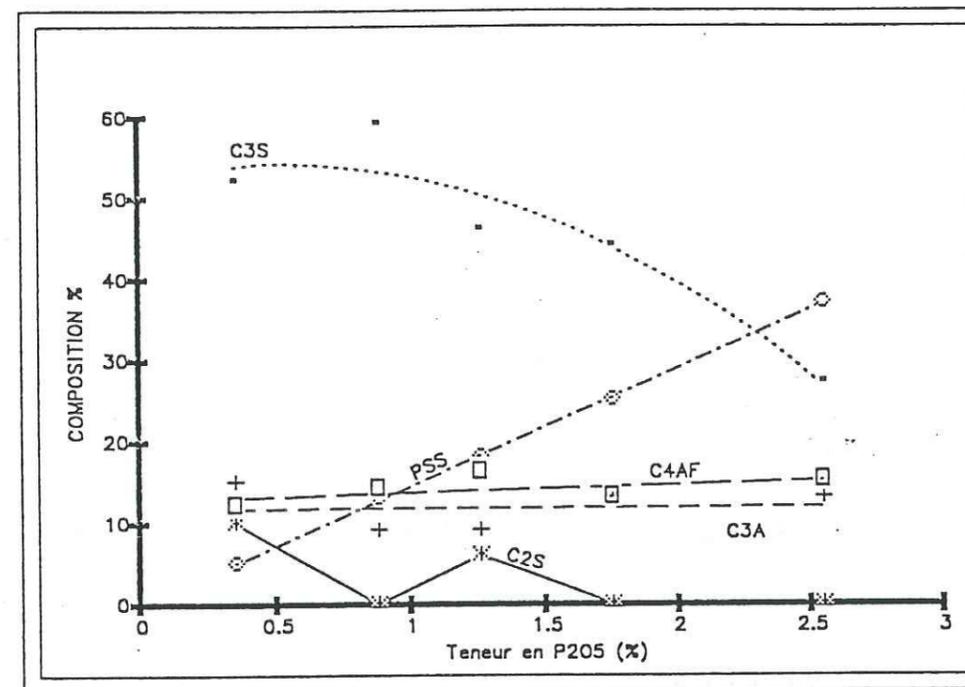


Figure 70  
Variation de la composition minéralogique  
d'un clinker avec sa teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
(R.W. Nurse).

$$6C_2S = 7,25 * P .$$

La quantité de silicate bicalcique dans le produit final sera donc :

$$C_2S = ''C_2S - 7,25 * P .$$

$$C_2S = 8,49*S - 3,03*C + 4,97*A + 1,06*F - 3,67*P$$

En ce qui concerne la solution solide de phosphate, elle aura la formule suivante:

$$C_{24}S_9P = 14,29 * P .$$

Nurse a appelé  $C_2S$  "solution solide ( $C_2S_{ss}$ ), la somme du  $C_2S$  et  $C_{24}S_9P$ . Nous avons donc :

$$C_2S_{ss} = 8,49*S - 3,03*C + 4,97*A + 1,06*F - 10,62*P$$

### III-6-3. Calcul du facteur de saturation en chaux modifié pour le $P_2O_5$ .

Nous avons vu dans la chapitre III que le module de silice a été modifié en 1983 par Haliez, Nathan et Ben-Dor pour tenir compte de la présence du  $P_2O_5$  dans le cru et d'autre part nous n'avons pas besoin de modifier le module alumino-ferrique car le  $P_2O_5$  n'affecte pas la teneur du clinker en  $C_3A$  et  $C_4AF$ . Il ne nous reste donc qu'à proposer une formule du facteur de saturation en chaux modifiée.

Ce facteur sert à préciser la quantité de chaux optimale dans le mélange . Ainsi, on a la quantité de chaux nécessaire pour former tous les composés du clinker sans avoir de chaux en excès à la fin de la calcination.

Pour avoir un clinker de résistance mécanique maximale, il faut avoir un maximum de silicate tricalcique dans la composition minéralogique . Ceci revient à avoir un minimum de solution solide de silicate bicalcique ( $C_2S_{ss}$ ) . Donc, en supposant que  $C_2S_{ss} = 0$ , on aura :

$$C_2S_{ss} = 8,49*S - 3,03*C + 4,97*A + 1,06*F + 10,62*P = 0$$

$$d'où, C = 2,80 * S + 1,64 * A + 0,34 * F + 3,5 * P .$$

Nous prendrons donc une expression modifiée du facteur de saturation en chaux tenant compte de la présence du  $P_2O_5$ . Il doit être proche de 1 pour ne pas avoir de chaux en excès.

$$F.S.C' = \frac{C}{2,80*S + 1,64*A + 0,34*F + 3,5*P}$$

### III-6-4. Méthode de calcul de la composition modifiée pour le $P_2O_5$ .

Dans cette partie nous exposerons la méthode générale de composition d'un clinker en tenant compte de toutes les modifications que doit entraîner la présence du phosphore par rapport à un clinker de composition normale.

Dans la composition du phosphogypse de SFAX , on remarque que les teneurs en silice , aluminium et fer sont faibles . Un ajout de ces trois éléments s'impose donc , vu leur importance capitale pour le déroulement des phénomènes de cuisson et la composition finale du clinker . En effet la silice est indispensable pour la formation de quantités suffisantes de silicate bicalcique  $C_2S$  et de silicate tricalcique  $C_3S$  , alors que le Fer et l'aluminium sont indispensables pour la constitution de la phase liquide du clinker qui facilite le déplacement des éléments lors des réactions solide-solide.

La correction peut consister, donc, en un ajout de ces trois éléments et de la chaux en tenant compte du facteur de saturation en chaux modifié, du module de silice modifié et du module alumino-ferrique.

Nous commençons par ajouter du fer et de l'aluminium en respectant un module alumino-ferrique de 1,7 à 2,3 , puis nous ajoutons la quantité de silice nécessaire pour arriver à un module de silice modifié de 2,2 . Cette valeur du module de silice modifié était retenue par Nathan et Haliez (38) comme valeur optimale pour avoir un maximum de silicate tricalcique dans un clinker .

Finalement, nous ajoutons la quantité de chaux nécessaire pour ramener la valeur du facteur de saturation en chaux modifié à l'unité .

En suivant cette démarche, nous avons effectué le calcul d'une composition d'un clinker portland à partir de phosphogypse de la société S.I.A.P.E."A" (tableau 24). La correction de sa composition tient compte du module de silice modifié (# 2,2) et du facteur de saturation en chaux modifié (# 1) .

ELEMENT	Composition Corrigée(%)	Composition d'un Ciment Portland (%)
CaO	67,31	63,31
SiO <sub>2</sub>	19,12	25,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,05	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97	4,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,38	1,39
Autres Eléments	5,13	5,45

Tableau 24  
Composition corrigée d'un cru à base de phosphogypse comparée à la composition d'un cru de ciment portland.

Cette composition se rapproche de celle d'un clinker portland normal sans phosphates .

## IV. ETUDE EXPERIMENTALE.

La décision de développement d'une filière de fabrication de ciment avec production de soufre à partir du phosphogypse ne peut être prise sans une étude expérimentale, technologique et économique approfondie. Notre travail, situé à l'amont, consiste en une approche préliminaire afin de vérifier que ce genre de filière est envisageable dans le contexte tunisien.

### IV-1. CRUS UTILISES.

Notre étude a consisté à vérifier la composition corrigée pour le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (cf,III-6-4) en effectuant la calcination de quatre séries d'échantillons à base de phosphogypse avec des ajouts d'oxydes purs et de matériaux locaux de la région de SFAX.

Pour cela, nous avons testé des crus composés de phosphogypse pur (composition I, tableau 25) pour connaître la température de dissociation de l'anhydrite, ainsi qu'une composition qui tient compte, uniquement, de la correction du module de silice (composition II, tableau 25) dans le but de comparer nos travaux avec ceux de Nathan, Haliez et Ben-Dor (38).

Ensuite, nous avons effectué la calcination de deux crus dont la composition chimique tient compte du facteur de saturation en chaux et du module de silice modifiés pour le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (LSF' et SM'). Le premier cru (Composition III; tableau 25) était composé en utilisant du phosphogypse avec des oxydes purs, alors que dans le deuxième cru (composition IV; tableau 25), nous avons utilisé du phosphogypse avec des ajouts d'argile, de sable et de chaux (CaO pur).

Produit	Compo°I	Compo°II	Compo°III	Compo°IV
Phosphogypse	100	84,40	73,20	78,26
SiO <sub>2</sub>	-	12,66	10,04	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,96	1,70	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,98	0,85	-
CaO	-	-	14,21	7,95
Argile A	-	-	-	12,13
Sable B	-	-	-	0,93

Tableau 25  
Composition des crus testés (% pondéral).

En effet, dans le cas d'une utilisation éventuelle du phosphogypse de Sfax pour la fabrication du ciment portland à l'échelle industrielle, il est évident qu'on devra limiter le plus possible l'utilisation des oxydes purs pour corriger sa composition. Pour cela, nous avons tenté d'utiliser des matériaux locaux pour remplacer ces oxydes. Nous nous sommes, donc, intéressés aux carrières de granulats exploitées dans la région. Notre choix s'est porté sur une exploitation à quelques dizaines de kilomètres de la ville de Sfax. Elle est composée d'une couche de sable entre deux couches d'argile.

L'intérêt de ces couches est double car, d'une part, elles contiennent les deux produits essentiels pour la correction de la composition du phosphogypse, à savoir la silice et la chaux et, d'autre part, elles sont proches de SFAX, ce qui pourrait améliorer la rentabilité d'un éventuel projet d'implantation d'une usine de fabrication de ciment.

Nous avons, donc, prélevé des échantillons de ces trois couches et les avons analysés par spectroscopie fluorescence X (tableau 26).

	Argile A	Sable B	Argile C
SiO <sub>2</sub>	71,69	88,96	58,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,42	3,11	21,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,63	1,30	5,60
MgO	1,33	1,43	1,50
CaO	11,39	2,34	5,20
Na <sub>2</sub> O	0,92	1,95	3,74
K <sub>2</sub> O	2,01	0,80	1,80
TiO <sub>2</sub>	0,55	0,19	0,70
MnO	1,38	0,03	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,35	0,05	1,70

Tableau 26  
Composition des matériaux de Sfax (% pondéral).

Pour la correction de la composition du phosphogypse, nous avons choisi d'utiliser uniquement l'argile A et le sable B (tableau 26) car, d'après nos analyses, l'argile C (tableau 26) est la roche la plus pauvre en silice, et la plus riche en éléments mineurs. En particulier, son inconvénient majeur est la teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui est de 1,7 % ce qui rend son utilisation incompatible avec le but de notre étude qui est de limiter l'effet nocif des phosphates sur le ciment.

#### IV-2. MODE DE CUISSON.

Pour contrôler les différentes étapes de la clinkérisation, nous avons effectué, pour chaque composition, des calcinations à différentes températures allant de 700°C à 1300°C.

Les échantillons ont été calcinés dans un four électrique. Pour chaque température de calcination, quatre échantillons, de cinquante grammes chacun, correspondant aux quatre compositions sont cuits en même temps. Pour essayer d'annuler l'effet du gaz sulfureux qui se dégage suite à la décomposition du sulfate de calcium, un balayage d'air était assuré dans le four.

Nous avons choisi une vitesse de réchauffement et de refroidissement de 100°C par heure pour ne pas nuire au revêtement du four. en effet, un changement de température brutal peut causer sa fissuration.

Une fois la température souhaitée atteinte, nous effectuons un palier de température d'une heure pour permettre la calcination de l'échantillon, puis nous refroidissons le four, toujours à la même vitesse de 100°C/h (figure 71).

### IV-3. ANALYSE DES MATERIAUX OBTENUS.

Pour l'analyse des matériaux calcinés, nous nous sommes limités à la diffraction des rayons X. Nos résultats sont, donc, présentés sous forme de description qualitative de la minéralogie des différents produits.

#### IV-3-1. Variation de la Composition I avec la Température.

Nous avons effectué la calcination du phosphogypse pour étudier la variation de sa composition minéralogique avec la température. A 700°C, on remarque qu'il s'agit d'anhydrite avec des traces de silice et d'un composé ayant le même diagramme de poudre que l'apatite (figure 72). Avec l'augmentation de la température, la silice disparaît, alors que le pic majeur de l'"apatite" devient de plus en plus important.

Le pic à 2,72 Å et les nouveaux pics qui apparaissent, correspondent parfaitement aux pics de diffraction d'une apatite ; or la quantité de phosphates dans notre matériau est de l'ordre de 2%, la quantité d'apatite qu'elle pourrait donner ne peut pas engendrer un pic de cette importance . Il s'agit, donc, d'un composé ayant les mêmes caractéristiques cristallographiques que l'apatite et composé essentiellement de chaux CaO et de sulfate  $SO_4^{2-}$

Les seules familles de minéraux isostructuraux de l'apatite sont la wilkeite et l'ellestadite (44) de formules respectives  $Ca_5(SO_4, SiO_4, PO_4)_2OH$  et  $Ca_5(SiO_4, SO_4, PO_4, CO_3)_2(Cl, F, OH)$  (figure 73).

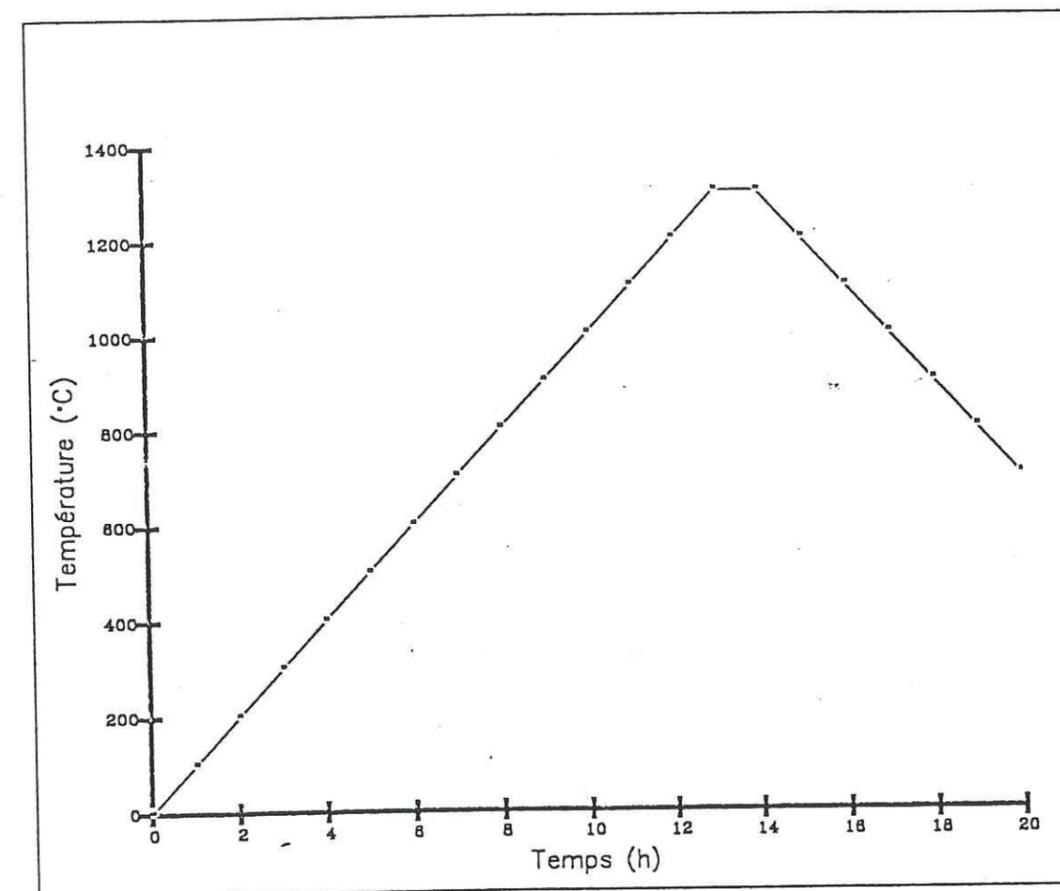


Figure 71  
Variation de la température du four en fonction du temps

W-E : Wilkéite-Ellestadite

A : Anhydrite

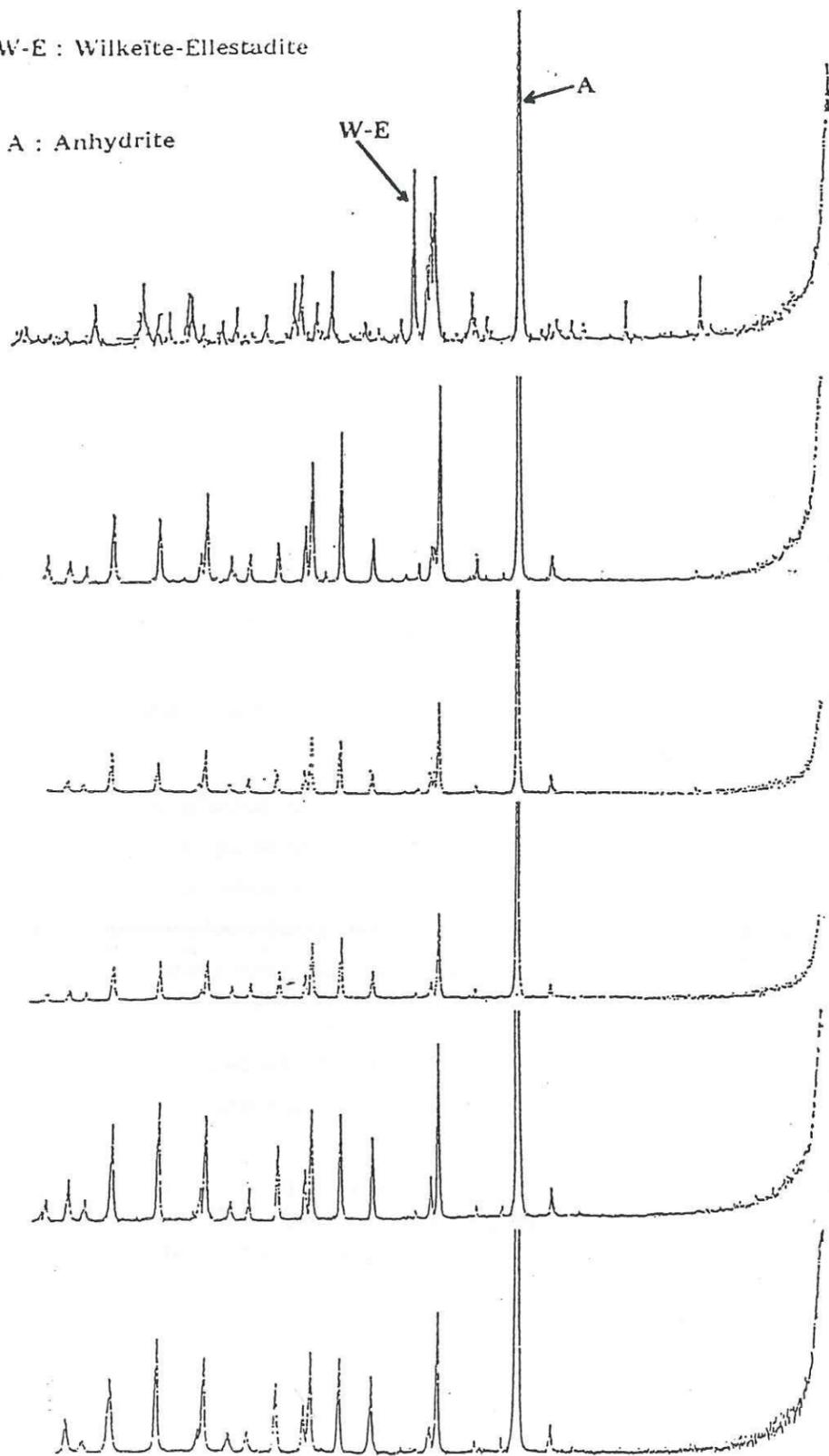


Figure 72  
Variation de la composition I  
avec la température.

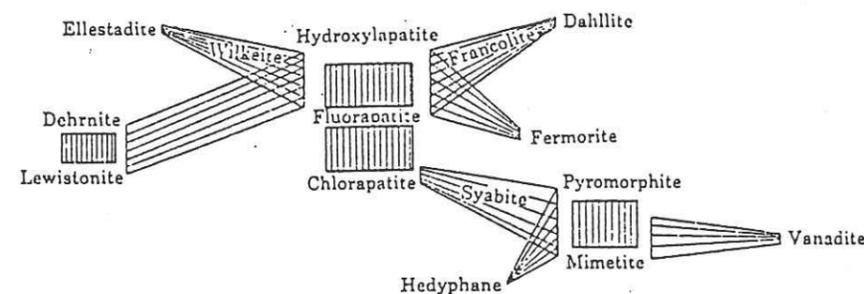


Fig. 9-24. Schematic diagram showing the solid solutions found between various naturally occurring apatite minerals. The approximate chemical constitution of these minerals is given in Table 9-4.

Figure 73

D'autres minéraux se sont formés comme l'anorthite (3,21 Å) et le gypse (7,56 Å). Le pic d'anorthite prend une certaine importance avec l'augmentation de la température, mais ce constituant reste à l'état de trace dans le matériau.

En ce qui concerne le gypse, on peut penser qu'il provient peut être de l'hydratation de l'anhydrite lors de sa conservation après la calcination.

La présence de la Wilkéite-ellestadite, ainsi que la baisse du poids de l'échantillon au dessus de 700°C (figure 72) indiquent qu'une partie de l'anhydrite s'est décomposée. La chaux issue de cette décomposition s'est combinée avec la silice et le soufre pour donner la Wilkéite-ellestadite.

cette conclusion constitue, pour nous, une référence pour l'étude des trois autres compositions calcinées.

**IV-3-2. Variation de la Composition II avec la Température.**

Le but de cette calcination est d'étudier l'effet de l'augmentation de la teneur en silice à travers le module de silice sur le comportement du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans le clinker

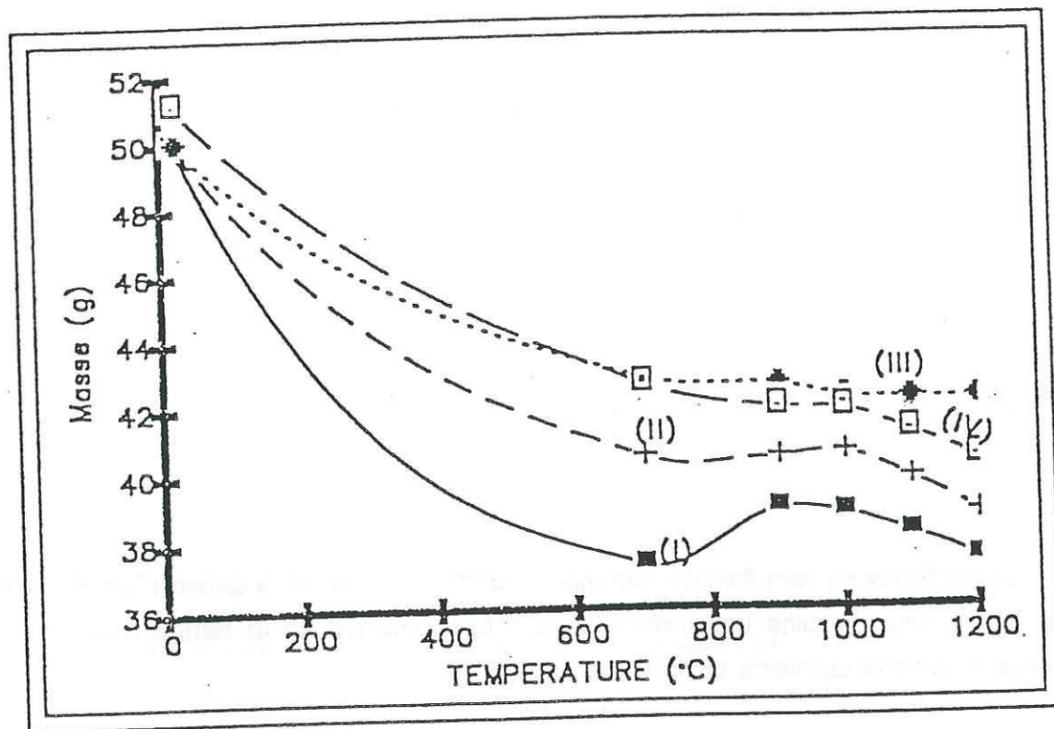


Figure 74  
Variation de la masse des échantillons  
de phosphogypse calcinés avec  
la température .

A 700°C, le matériau est composé essentiellement d'anhydrite et de silice libre avec des traces de wilkeite-ellestadite à 2,72 Å (figure 75).

A 1000°C, on remarque la présence de petits pics correspondant au silicate tricalcique, au silicate bicalcique  $BC_2S$  (2,79 Å) et à la chaux. Les pics du  $C_2S$  et  $C_3S$  deviennent à 1300°C aussi importants que les pics de l'anhydrite et s'y ajoutent des petits pics correspondant à des traces de chaux, d'anorthite et de wollastonite  $CaSiO_3$  (2,98 Å). La présence de ces silicates est confirmée, d'une part par la baisse sensible de la teneur du mélange en silice à 1300°C et, d'autre part par l'apparition d'une phase liquide lors de la calcination. On remarque également à 1300°C la présence de la wilkeite-ellestadite, mais à faible proportion dans le mélange.

La présence de la silice et des ferro-aluminates dans le cru a, donc, plusieurs effets :

- \*. Une baisse de la température du mélange traduite par l'apparition de la phase liquide à 1200°C.
- \*. Une baisse de la température de dissociation de l'anhydrite.
- \*. L'apparition d'une importante quantité de silicates dicalcique et tricalcique dans le produit final.
- \*. La baisse de la teneur en wilkeite-ellestadite par rapport à la composition I.

#### IV-3-3. Variation de la Composition III et IV avec la Température.

Il est logique que ces deux crus se comportent de la même manière lors de la calcination car ils ont la même composition chimique. En effet, L'évolution de leur composition était identique (figure 76 et 77). Les résultats que nous exposons dans ce paragraphe sont, donc, valables pour les deux crus.

Lors de la calcination, la phase liquide est apparue à 900°C. Sur le diagramme de poudre fait ultérieurement, ceci se confirme par l'apparition de pics correspondant au  $C_3A$  et  $C_4AF$  (33° et 34°) au côté des silicates bicalcique et tricalcique et de la wilkeite-ellestadite. L'anhydrite reste le composant majeure. La présence des silicates est confirmée par la baisse de la teneur en silice libre dans le mélange.

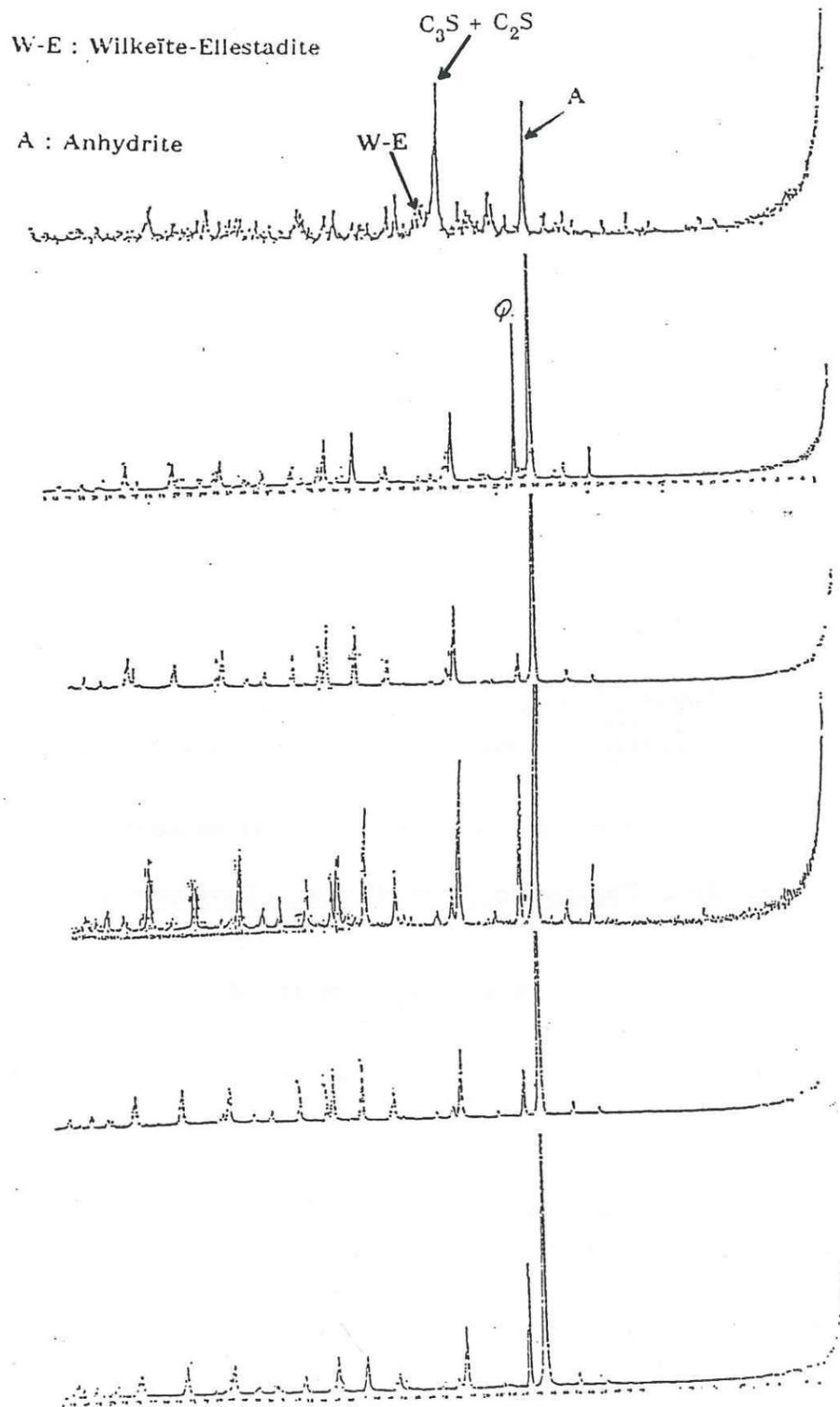


Figure 75  
 Variation de la composition II avec la température

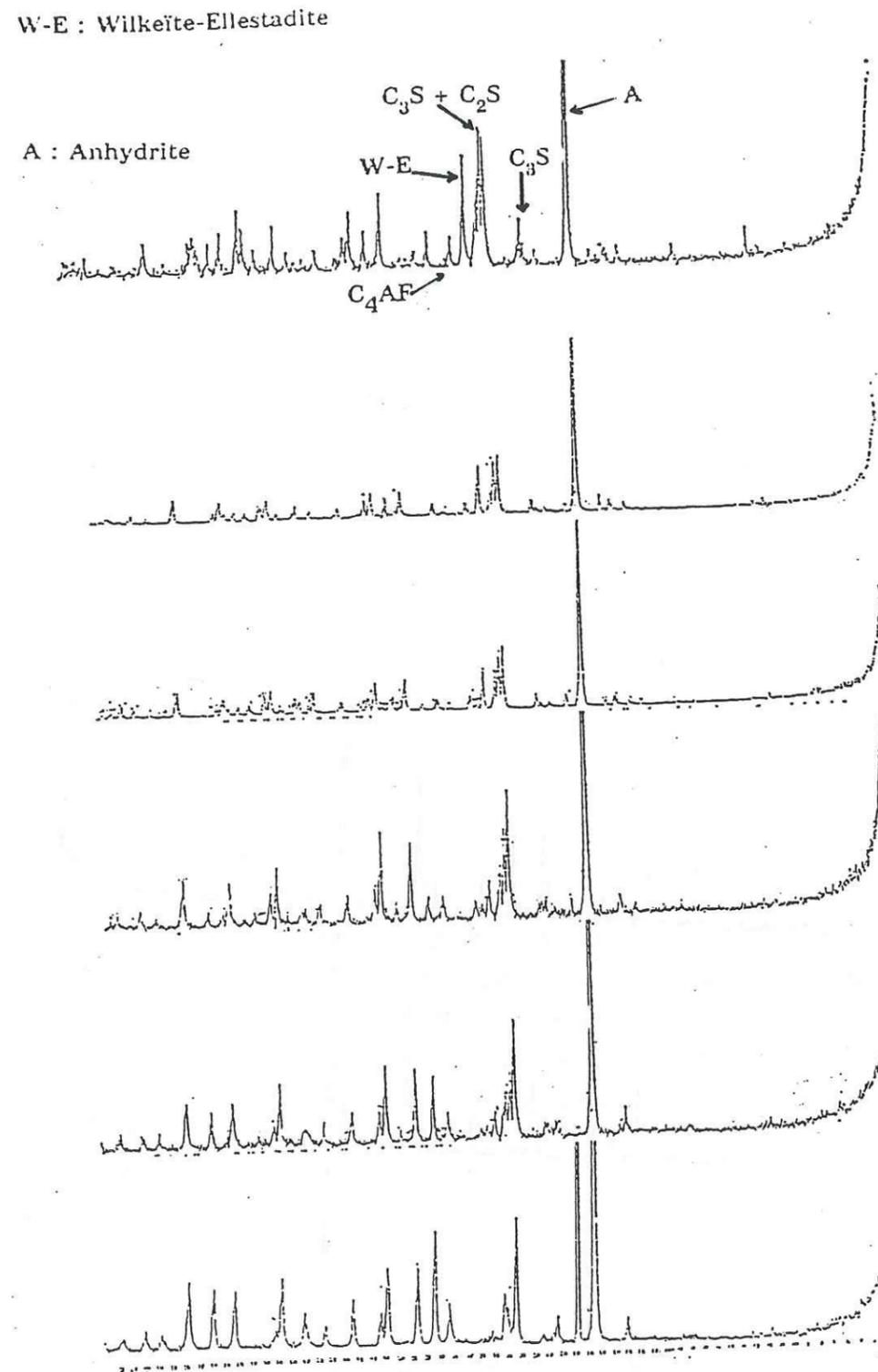


Figure 76  
 Variation de la composition III avec la température

DOCUMENTATION  
 P. 55

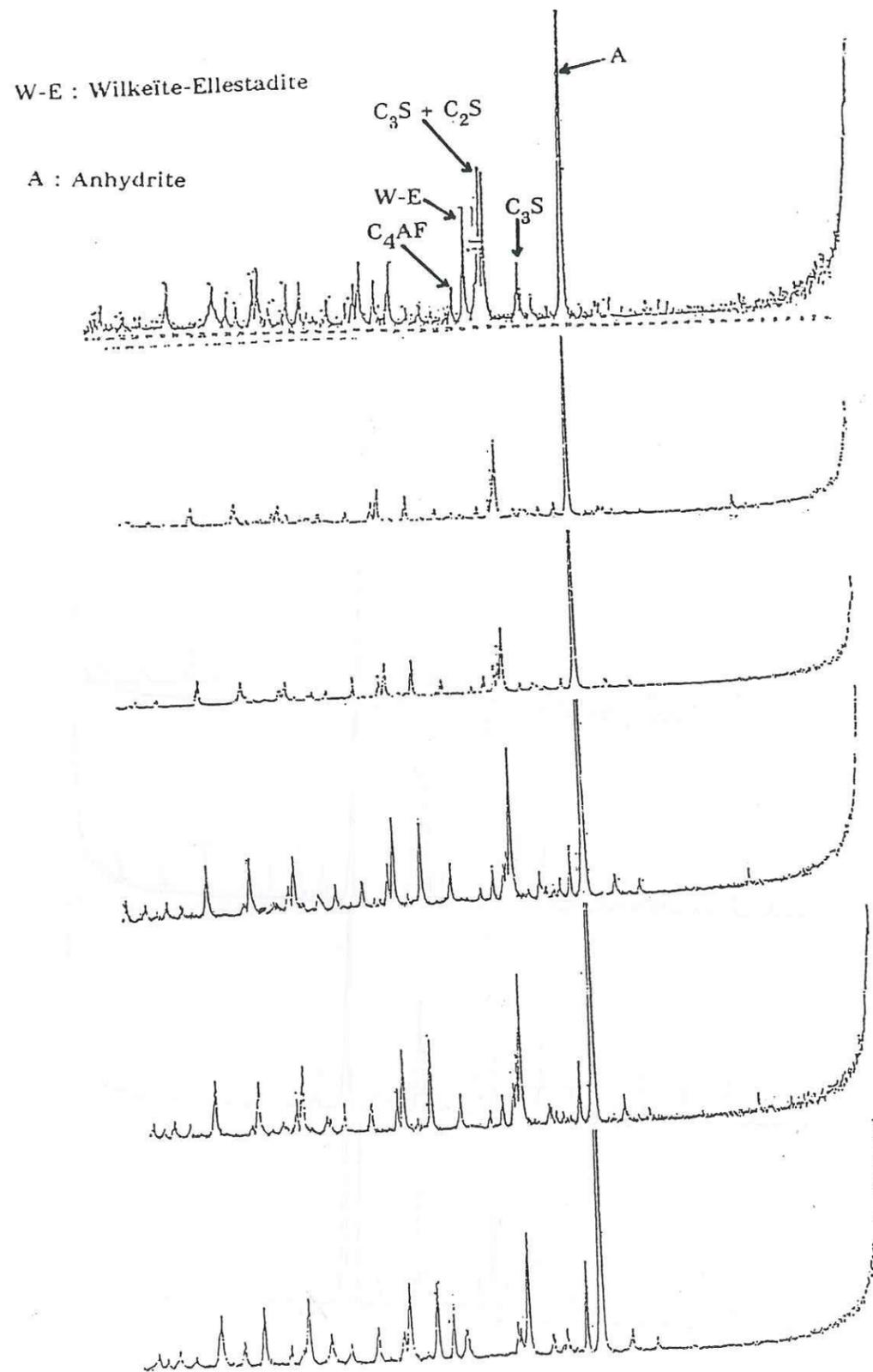


Figure 77  
 Variation de la composition IV avec la température

A 1300°C, l'anhydrite reste toujours le composant majeur dans le mélange alors que la silice est totalement combinée en  $C_2S$  et surtout en  $C_3S$  et en wilkeite-ellestadite qui présentent des pics assez importants.

Nous avons tiré de cette étude trois conclusions importantes :

- \*. Le comportement des matériaux locaux utilisés est identique à celui des oxydes purs.
- \*. Une baisse de la teneur du cru en silice entraîne l'augmentation de la température de dissociation de l'anhydrite ( $CaSO_4$ ).
- \*. La quantité de silicate tricalcique formée dans les compositions III et IV est importante mais plus faible que celle de la composition II plus riche en silice.

## V. CONCLUSIONS.

Nous avons tiré de cette étude, malgré son aspect préliminaire, plusieurs conclusions pouvant orienter une éventuelle étude approfondie du problème de l'utilisation du phosphogypse de SFAX dans les cruds de cimenteries.

### V-1. Dissociation de l'anhydrite.

L'anhydrite est présente dans les quatre compositions jusqu'à 1300°C. Ceci est normal pour la composition I constituée de phosphogypse pur, car la température de dissociation de l'anhydrite pure est de 1450°C (tableau 27). En ce qui concerne les autres compositions, la présence de la silice et des ferro-aluminates a abaissé la température de fusion du mélange, mais la dissociation totale de l'anhydrite n'a jamais été atteinte même dans le cas d'échantillons qui ont atteint la fusion totale.

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gypse	—150°C—>	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hémihydrate $\alpha$ ou $\beta$
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ hémihydrate $\alpha$ ou $\beta$	—190°C—>	$\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$ anhydrite soluble
$\text{CaSO}_4 \cdot \varepsilon\text{H}_2\text{O}$ anhydrite soluble	—250 à 700°C—>	$\text{CaSO}_4$ anhydrite II
$\text{CaSO}_4$ anhydrite II	—1200°C—>	$\text{CaSO}_4$ anhydrite I
$\text{CaSO}_4$ anhydrite I	—1450°C—>	$\text{CaO} + \text{SO}_3$ chaux

TEMPERATURES INDUSTRIELLES MOYENNES DE CUISSON

Tableau 27 (30)

Nous pensons donc que le problème se situe au niveau des catalyseurs de la dissociation de l'anhydrite. Des ajouts de charbon et d'eau dans le cru pourraient faciliter cette réaction (34) (40).

### V-2. Effets de la teneur en silice.

Le cru II corrigé uniquement par le module de silice a donné des teneurs en silicates dicalcique et tricalcique supérieures à ceux des crus III et IV. Cet avantage est dû à l'action catalytique de la silice dans la décomposition de l'anhydrite, ce qui a fourni la chaux nécessaire pour la formation de l'alite et de la bélite.

Nous ne pouvons donc pas comparer notre composition (crus III et IV) à celle donnée par Nathan, Haliez et Ben-Dhor (cru II) avant de régler le problème de la décomposition de l'anhydrite.

### V-3. La présence des silicates du ciment et le comportement des matériaux locaux.

La dissociation partielle de l'anhydrite était accompagnée, pour les trois compositions (II, III et IV), par l'apparition d'une importante quantité de silicates dicalcique et tricalcique issue de la combinaison entre la chaux libérée par cette réaction et la silice.

Ce résultat est encourageant car nous pouvons penser que dans le cas d'une dissociation totale de l'anhydrite, la production d'un ciment portland à base de phosphogypse est techniquement envisageable.

En ce qui concerne l'utilisation des matériaux locaux de SFAX, le résultat est aussi encourageant, car ces matériaux se sont comportés de la même manière que les oxydes purs. Ceci est confirmé par la similitude des diagrammes de poudre des compositions III et IV (figure 75 et 76).

CONCLUSION GENERALE

DOCUMENTATION  
G.P. 55

Les conséquences de l'installation du terril de phosphogypse de la société S.I.A.P.E."A", notamment la pollution induite, nous incitent à conseiller l'aménagement de sites protégés pour les futurs stockages comme celui de SKHIRA (S.I.A.P.E."B") ou GABES (I.C.M.).

En ce qui concerne le stock actuel de la société S.I.A.P.E."A", les deux domaines de recyclage que nous avons étudiés nous semblent valables, en tenant compte de certaines conditions.

Le stock actuel de phosphogypse (8 millions de mètres cubes) pourrait servir à la construction d'environ 80 kilomètres de remblai routier de 30 mètres de largeur et de 3 mètres de hauteur. Ces dimensions sont assez importantes pour un pays de la taille de la Tunisie.

De toute façon, la protection de ce remblai s'impose, vu l'éventualité de conditions climatiques exceptionnelles, comme les inondations, en l'isolant par un dispositif de géomembranes et de sable. Cette utilisation nécessite donc une étude de rentabilité en fonction du coût des géomembranes et de la disponibilité du sable.

Pour sa part, l'étude de l'utilisation du phosphogypse dans le cru de cimenterie, malgré son aspect préliminaire, a révélé plusieurs points qui méritent d'être étudiés de manière plus détaillée, comme les conditions de décomposition de l'anhydrite.

Nous pensons que cette deuxième solution mérite d'être prise en considération car, d'une part les produits que nous avons obtenus contenaient une importante quantité de minéraux du ciment portland, et d'autre part le comportement des matériaux locaux utilisés lors de la cuisson était satisfaisant.

Il nous semble donc raisonnable de poursuivre cette voie de recherche. En effet, l'installation d'une usine de production de ciment portland et d'acide sulfurique pourrait fournir 6 millions de tonnes de clinker et autant d'acide sulfurique en utilisant uniquement le stock

actuel de phosphogypse de la société S.I.A.P.E."A". En considérant une production annuelle de 100.000 de tonnes de clinker, cette usine aurait une durée de vie de 60 ans environ, et pourrait pendant cette période offrir de nombreux emplois aux habitants de la région de SFAX.

De plus, cette estimation ne tient pas compte des stocks des sociétés S.I.A.P.E."B" (SKHIRA) et I.C.M. (GABES).

Bien sûr, avant de concrétiser un projet de cette envergure, il est nécessaire d'effectuer une étude de rentabilité du procédé en fonction des contraintes économiques et géographiques de la région. Il faudra également prendre en considération la disponibilité des matériaux, tels que 17.000 tonnes de chaux, 26.000 tonnes d'argile et 2.000 tonnes de sables par an, indispensables pour le fonctionnement de cette usine.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) EL HABAIEB A., (1985) - Exploration de la relation fonctionnelle entre la planification spatiale et les données écologiques : référence au cas sfaxien. Faculté des Sciences Economiques et Gestion de Sfax.
- (2) SASSI S., (1974) - La Sédimentation phosphatée au Paléocène dans le Sud et le Centre Ouest de la Tunisie, Thèse 3<sup>ème</sup> cycle - Université de Paris Sud.
- (3) Rapport de fin d'étude. Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax.
- (4) DELEUIL M., (1983) - Etude sur les matériaux composites à base de plâtres ex-phosphogypses dont la mise en oeuvre serait obtenue par extrusion ; Compte rendu de fin d'étude d'une recherche (Rhône-Poulenc).
- (5) SCHAEFFNER. M. LCPC, Bulletin de liaison des LPC -Numéro spécial VII- Novembre 1978 , LE PHOSPHOGYPSE : utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière .
- (6) LCPC, Bulletin de liaison des LPC 1983, PHOSPHOGYPSE : Emploi en terrassement et en chaussées .
- (7) DHAOU M., (1982) - Etude des caractéristiques mécaniques du phosphogypse de la S.I.A.P.E. (TUNISIE) en vue d'une utilisation en remblai. thèse 3<sup>e</sup> cycle - Toulouse.
- (8) COSTET J. ET SANGLERAT G., (1981) - Cours pratiques de mécanique des sols, Volume 1, Plasticité et calcul des tassements.

- (9) GRATIER J.P. - BETTON R. - R. GUIGUET, (1989) - Modification de la porosité des calcaires, colmatage ou dissolution par circulation de fluide : réalisation expérimentale et caractérisation géophysique. Colloque géotechnique. Paris .
- (10) FELIX B., (1980) - Le fluage et la consolidation unidimensionnelle des sols argileux. Rapport de recherche L.P.C. N°94. pp.
- (11) DEGREMONT, (1972) - Mémento technique de l'eau.
- (12) Université de Provence. Géologie méditerranéenne, la mer pélagienne. Annales de l'Université de provence; Tome VI - N°1 - 1979. pp.
- (13) Normes R.T.R.
- (14) GOURC J.P., Communication orale .
- (15) ROLLIN A. - RIGO J. M., (1991) - Geomembranes : Identification and performance testing. RILEM report 4.pp.
- (16) Economie géographique. N°279, Novembre 1990. pp.
- (17) GUTT W. - NIXON P.J., (1982) - Use of waste materials in construction industry. pp.282
- (18) EUDIER D., (1982) - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Dossier: Perspectives d'utilisation des phosphogypses. pp.56.
- (19) PUIATTI D. - BOULAY R. - ARNAL G. (1982), Mise en végétation d'un déchet : le phosphogypse, résultats des essais sur l'accotement d'une chaussée expérimentale. Bulletin de Liaison des LPC , 122, Nov.-Dec. 1982, Ref.2762, pp.37-40 .
- (20) BONNEAU M., (1975) - Congrès National sur la Prévention des Pollutions Industrielles à l'aide des "Techniques Propres". Toulouse, 16-18 Décembre. pp.178-186.

- (21) WIRSCHING F., (1962) - The production of hemihydrate gypsum plaster from by-product gypsum in salt solutions. Zement-Kalk-Gips. Janvier. pp.265
- (22) RHONE-POULENC, (1975) - Les Phosphogypses. Procédé Rhône-Poulenc de transformation.
- (23) ENCULESCU M., (1977) - Matériaux et Constructions, N°61, Vol.11, Fev., pp.57-61 .
- (24) DURIEZ M. - ARRAMBIDEJ., (1961) - Nouveau traité des matériaux de construction Tome 1.
- (25) VEKTARISB. - STONIS S., (1983) - Utilisation of the phosphate fertilizer industry wastes for the production of building materials, 9<sup>th</sup> CIB congress - Stokholm, pp.277-287 .
- (26) ASTESAN A., (1978) - LE PHOSPHOGYPSE : Utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. Bull. liaison Labo.P. et Ch -N° spécial VII, Novembre 1978, pp.
- (27) ANDRIEUX P. - RIVETB. - DRON R., (1978) - LE PHOSPHOGYPSE : Utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. Bull. liaison Labo.P. et Ch -N° spécial VII, Novembre 1978, pp.
- (28) MANGIN S., (1978) - LE PHOSPHOGYPSE : Utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. Bull. liaison Labo.P. et Ch -N° spécial VII, Novembre 1978, pp.
- (29) COLOMBEL J.-H., (1978) - LE PHOSPHOGYPSE : Utilisation d'un sous-produit industriel en technique routière. Bull. liaison Labo.P. et Ch -N° spécial VII, Novembre 1978, pp.
- (30) NOLHIER M., - Le plâtre . (1986)
- (31) ELMORNAN A., (1990) - Synthèse, comportement thermique et réactivité de la solution solide Gypse-Brushite (1-n)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - x\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 0,2$ ) et de ses produits de déshydratation. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Lyon I.

- (32) SINGH M., (1982) - Processing of phosphogypsum for the manufacture of gypsum plaster. Research and Industry - N°27, Juin 1982, pp. 167-169.
- (33) BACHIORRINI A. - SASSI F., (1974) - Phosphogypsum study by infrared spectroscopy; Il Cemento - Vol.71, Octobre-Décembre 1974, pp.176-184.
- (34) BUCCHI R., (1980) - Influence de la nature de la préparation des matières premières sur la réactivité des crus. 7<sup>e</sup> Congrès international de la chimie des ciments. Volume I, Paris .
- (35) EREL Y. - MATTHEWS A. - NATHAN Y, (1988) - Potential use of coal ash in the Israel cement industry. Cement and concrete research - vol. 18, pp 503-512.
- (36) ARLIGUIE G. - GRANDET J., (1990) - Influence de la composition d'un ciment portland sur son hydratation en présence de Zinc. Cement and concrete research - vol. 20, pp 517-524, .
- (37) VENUAT M., (1978) - Ciments et Bétons. Que Sais-je ?, Troisième édition.
- (38) HALIEZ L. - NATHAN Y. - BEN DOR L., (1983) - Cement and concrete research - Vol14, pp.11-18.
- (39) NURSE R.W., (1952) - Journal of applied chemistry - N°2, Décembre (1952), pp.708-716.
- (40) LEA F.M., (1970) - The Chemistry of Cement and Concrete. pp.72.
- (41) TERRIER P. - HORNAIN H., (1983) - Section de minéralogie du C.E.R.I.L.H., Sur l'application des méthodes minéralogiques à l'industrie des liants hydrauliques .
- (42) WILHELM E., (1979) - Ceramics and hydraulic binders. Silicate science - Vol V, pp.
- (43) GUTT W., (1963) - High-temperature equilibria in the system  $2\text{CaO}-3\text{CaO}.\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ . Nature - Vol.179, January 12, pp.142-143.

- (44) Phosphorus and its compounds. (1982). Volume I, pp.89.
- (45) ADAMI A. - RIDGE M.J., (1968) - Observations on calcium sulfate dihydrate formed in media rich in phosphoric acid. Journal of Applied Chemistry - Vol. 18, December 1968, pp.361-363.
- (46) BUREAU D'ETUDES GEOLOGIQUES ET MINIERES COLONIALES. Les ressources minérales de la France d'outre-mer IV LE PHOSPHATE .
- (47) HAERTER M., (1978) - Expériences faites en Allemagne dans le traitement du gypse synthétique. Revue des matériaux de construction - N°669-670, pp.187-191.
- (48) JEANDOT G. - MURAT M., (1983). Bulletin de la société Française de céramique , pp.1-13 .
- (49) KARMAZSIN E. - MURAT M. - BLANCHARD J.M.,(1984). Ciment Bétons Plâtres Chaux, N°6/78,715, pp.367-372 .
- (50) MAES M., (1986) - Déchets industriels. pp.22-37.
- (51) MURAT M., (1985) - Sulfates de calcium et matériaux dérivés . Rapport de synthèse sur les méthodes d'analyse. Matériaux et Constructions - Vol.15, N°85, pp.63-91 .
- (52) SINGH M., (1982) - Research and Industry - Vol. 27, Juin 1982, pp.167-169.
- (53) SOROKA I., (1984) - Ceramic Bulletin - Vol.63, N°12, pp.1502-1504.
- (54) SYNDICAT NATIONAL DES INDUSTRIES DU PLATRE, (1983) - Catalogue des Méthodes d'Essais des Plâtres. Avril 1983, pp.
- (55) WIRSCHING F., (1985),- Encyclopaedia of Industrial Chemistry - Vol. A4, pp.555-584.

# TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	<u>1</u>
---------------------	----------

<u>PREMIERE PARTIE : ETUDE DU TERRIL ET DES PROBLEMES QU'IL POURRAIT ENGENDRER.</u>	<u>7</u>
---	----------

<u>I. LE PHOSPHOGYPSE</u>	<u>9</u>
I-1. Extraction du phosphate.	9
I-2. Potentiel Minier Tunisien.	10
I-3. Composition Minéralogique du Phosphate Tunisien.	10
I-4. L'Usine S.I.A.P.E."A".	11
I-4-1. Présentation de L'Usine.	11
I-4-1-1. Première Unité.	11
I-4-1-2. Deuxième Unité.	13
I-4-1-2-1. Procède au dihydrate (n=2).	13
I-4-1-2-2. Procède à l'hémihydrate (n= 1/2).	13
I-4-1-2-3. Procède au dihydrate-hémihydrate (n=0).	13
I-4-1-3. Troisième Unité.	14
I-4-2. Produits Obtenus.	15
I-4-3. Mode de stockage dū phosphogypse.	17
<u>II. PROBLEMES POSES.</u>	<u>21</u>
II-1. Aire de stockage.	21
II-2. Pollution.	22
II-2-1. Prélèvement d'échantillons.	24
II-2-2. Comportement des Polluants.	25
II-2-2-1. les phosphates.	25
II-2-2-2. Le Cadmium.	25
II-2-2-3. Le Fluor.	27
II-2-2-4. Le Cuivre.	27
II-2-2-5. Le Zinc.	27
II-2-2-6. Extension de la Pollution.	32

**DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE LA POSSIBILITE D'UTILISATION DU PHOSPHOGYPSE EN REMLAI.** 39

<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .</b>	41
I-1. Description et résultats d'essais géotechniques réalisés sur des phosphogypses de différentes origines.	41
I-1-1. Etude du malaxage du phosphogypse.	41
I-1-1-1. Limites d'Atterberg.	42
I-1-2. Etude de l'utilisation du phosphogypse en remblai.	44
I-1-2-1. Etude in situ d'un terril de phosphogypse (terril de wattrelos).	44
I-1-2-2. Résultats des essais de laboratoire.	45
I-1-2-2-1. Teneur en eau.	45
I-1-2-2-2. Masse volumique sèche en place sur le terril.	45
I-1-2-2-3. Granularité.	45
I-1-2-2-4. Perméabilité.	45
I-1-2-2-5. Limites d'Atterberg.	46
I-1-2-2-6. Essais Proctor normal-CBR et modifié-CBR.	46
I-1-2-2-7. Essai de cisaillement direct.	46
I-1-2-2-8. Mesure de la compressibilité du phosphogypse à l'oedomètre.	47
I-1-2-2-9. Les mesures d'ascension capillaire.	47
I-1-2-2-10. Les mesures de retrait et de gonflement.	47
I-2. Résultats d'utilisation du phosphogypse de sfax en remblai.	48
I-2-1. Etude du compactage du phosphogypse.	48
I-2-2. Essais de cisaillement.	49
<b>II. ETUDE DES PROPRIETES GEOTECHNIQUES DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX.</b>	53
II-1. Etude Granulométrique.	53
II-2. Limites d'Atterberg.	53
II-3. Essai Proctor.	55
II-4. Cisaillement Direct.	61
II-5. Compression uniaxiale.	67
II-5-1. Résistance à Court terme.	67
II-5-2. Etude après conservation.	68
II-6. Etude de la Perméabilité du Phosphogypse.	72
II-7. Etude du Tassement du Phosphogypse Compacté.	75
Théorie du Fluage Héritaire.	78
II-8. Effet d'un Remblai de Phosphogypse sur l'environnement de Sfax.	84
<b>III. CONCLUSIONS.</b>	90

**TROISIEME PARTIE : ETUDE DE LA POSSIBILITE D'UTILISATION DU PHOSPHOGYPSE DANS UN CRU DE CIMENTERIE** 93

<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	95
I-1. Inventaire des différentes formes d'utilisation du gypse et du phosphogypse pour la confection de matériaux de construction.	95
I-1-1. Fabrication de plâtre.	95
I-1-2. Plâtres Mixtes A Base d'Hémihydrate.	98
I-1-3. Liants mixte à la chaux éteinte et au plâtre.	99
I-1-4. Utilisation Agricole.	99
I-1-5. Régulation de prise du ciment Portland.	99
I-1-6. Fabrication de ciment et extraction du Soufre.	100
I-1-7. Utilisation du phosphogypse en assises de chaussées.	100
I-1-8. Conclusion.	102
I-2. Effets des impuretés contenues dans le phosphogypse sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des produits obtenus.	102
I-2-1. Effet des impuretés sur le plâtre.	106
I-2-2. Effet des impuretés sur l'utilisation du phosphogypse comme régulateur de prise du ciment.	107
I-2-3. Effet des impuretés sur les ciments à base de cru de phosphogypse.	107
I-2-4. Effet des impuretés sur l'utilisation du phosphogypse en techniques routières	107
I-2-5. Effet des impuretés dans d'autres cas d'utilisation du phosphogypse.	107
<b>II. ETUDE DE LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX.</b>	108
II-1. Analyse visuelle à la loupe binoculaire.	108
II-2. Etude du phosphogypse par Diffraction des rayons X.	111
II-2-1. Analyse du phosphogypse séché à 20°C.	112
II-2-2. Analyse des différentes fractions granulométriques séparées.	115
II-2-3. Evolution de la composition du phosphogypse avec la température.	115
II-3. Etude du phosphogypse par spectroscopie InfraRouge.	119
II-4. Composition chimique étudiée par des analyses fluorescence X.	124
II-5. répartition des phosphates dans les fractions granulaires du phosphogypse.	126
II-6. conclusion.	127
<b>III. CALCUL DE LA COMPOSITION CORRIGEE D'UN CLINKER A BASE DE PHOSPHOGYPSE.</b>	128
III-1. Etude du facteur de saturation en chaux.	129
III-2. Etude du module de silice.	130
III-3. Module alumino ferrique.	132
III-4. Rappel de la composition d'un ciment portland.	132
III-5. Rappel de la formule de Bogue (1929).	137
III-6. Calcul de la composition modifiée.	139

III-6-1. Etude de l'effet du P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sur les réactions de cuisson.	139
III-6-2. Calcul des formules de combinaison modifiées pour le P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	142
III-6-3. Calcul du facteur de saturation en chaux modifié pour le P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	150
III-6-4. Méthode de calcul de la composition modifiée pour le P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	151
<b><u>IV. ETUDE EXPERIMENTALE.</u></b>	<b>153</b>
IV-1. Crus Utilisés.	153
IV-2. mode de Cuisson.	155
IV-3. Analyse des matériaux Obtenus.	156
IV-3-1. Variation de la Composition I avec la Température.	156
IV-3-2. Variation de la Composition II avec la Température.	159
IV-3-3. Variation de la Composition III et IV avec la Température.	161
<b><u>V. CONCLUSIONS.</u></b>	<b>165</b>
V-1. Dissociation de l'anhydrite.	165
V-2. Effets de la teneur en silice.	166
V-3. La présence des silicates du ciment et le comportement des matériaux locaux.	167
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	<b>169</b>

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier

Grenoble I

*Titre de l'ouvrage :*

**CONTRIBUTION A L'UTILISATION DE SOUS-PRODUITS  
INDUSTRIELS. APPLICATION AU CAS DU PHOSPHOGYPSE  
DE SFAX.**

*Nom de l'auteur :* Badreddine ROUIS

*Etablissement :*

**Institut de Recherches Interdisciplinaires de Géologie et de  
Mécanique**

#### **RESUME**

Le travail exposé dans ce mémoire est une approche pour la réutilisation d'un sous produit industriel : Le PHOSPHOGYPSE.

Nous avons commencé par un rappel du cadre géo-politique de cette étude en précisant l'origine du matériau, son mode de stockage et son incidence sur l'environnement de la ville de SFAX (Tunisie).

En deuxième partie, nous avons étudié la possibilité de l'utilisation du phosphogypse en remblai en effectuant une série d'essais géotechniques dont le paramètre principal est la teneur en eau. Nous avons placé cette étude dans le cadre climatique de la ville de SFAX.

La troisième partie de ce travail est une étude préliminaire de la possibilité de la fabrication d'un clinker de ciment portland à partir de phosphogypse. Pour cela, nous avons effectué une série d'analyses pour déterminer les compositions, chimique et minéralogique, de ce matériau. Ceci nous a permis de proposer une composition corrigée d'un cru à base de phosphogypse qui tient compte de la présence des phosphates dans sa composition.

#### **MOTS CLES**

Phosphogypse ; Pollution ; Sfax ; Remblai ; Teneur en eau ; Perméabilité ; Ciment ; Composition ; Phosphates ; Clinker.