

# Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité hydraulique d'un ciment bélitique réactif obtenu à basse température en utilisant des déchets industriels servant à la cimentation des puits pétroliers

Wafa MAZOUZI <sup>(1)</sup>,  
Ingénieur chimie N2 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Département : GRP

<sup>(1)</sup> Direction : DC-GRH

<sup>(1)</sup> Structure IAP Ecole d'Arzew

Larbi KACIMI <sup>(2)</sup>

Professeur <sup>(2)</sup>

<sup>(2)</sup> Département : Chimie Industrielle

<sup>(2)</sup> Direction : Faculté des sciences

<sup>(2)</sup> Structure : USTOMB

E-Mail<sup>(1)</sup>: wafa.mazouzi@iap.dz , E-Mail<sup>(2)</sup>: kacimi20002000@yahoo.fr

## Résumé

L'objectif de cette étude est, d'une part, la synthèse d'un ciment bélitique réactif à très basse température, riche en phases très réactives de la bélite  $\alpha$ L et/ou  $\beta$ -C2S à partir de la boue de forage des puits pétroliers et la vase de barrage hydraulique en utilisant la méthode hydrothermale dans une solution alcaline, et d'autre part étudier ses propriétés minéralogiques et physico-mécaniques. Le calcaire a été remplacé par la poussière de chaux éteinte récupérée des ateliers d'ensachage, le traitement hydrothermal a été réalisé dans une solution alcaline de KOH (1M), puis chauffé à 100 °C sous agitation continue pendant 4h et sous pression atmosphérique, la cuisson à 1100 °C a permis d'obtenir un ciment bélitique riche en  $\alpha$ L-C2S.

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les matériaux bruts, les minéraux du ciment bélitique, et pour suivre l'évolution du durcissement des pâtes de ce ciment bélitique obtenu.

Les essais physique et mécanique ont été utilisés pour confirmer la réactivité hydraulique de ce ciment bélitique.

Ce ciment bélitique est classé dans le type 32.5N et est utilisé pour la cimentation des puits pétroliers.

**Mots-clefs** : Ciment bélitique, réactivité hydraulique, méthode hydrothermale, vase de barrage hydraulique, boue de forage, durabilité, déchets industriels, clinker.

## 1. INTRODUCTION

L'utilisation d'importantes quantités de combustibles et de carbonates dans la production du ciment est une des grandes préoccupations environnementales des chercheurs actuellement. L'industrie cimentière consomme de grandes quantités de chaleur (3100–3600 kJ/kg clinker) et produit des quantités énormes d'anhydride

carbonique, qui contribuent au chauffage global de l'atmosphère par l'augmentation de l'effet de serre. L'industrie du ciment est considérée actuellement parmi les industries les plus polluantes, dont les émissions de CO<sub>2</sub> représentent environ 8% de la quantité globale émise à l'atmosphère [1-6].

Une approche pour la réduction de la consommation d'énergie dans la production des ciments est de réduire le facteur de saturation en chaux (FSC) dans le mélange cru. La substitution d'un ciment à fort dosage en chaux par un autre à bas dosage permet de minimiser les dépenses énergétiques et de réduire l'émission de CO<sub>2</sub> résultant de la décarbonatation du CaCO<sub>3</sub>. La réduction du facteur de saturation en chaux conduit à l'augmentation du taux de bélite et à la réduction du taux d'alite dans le clinker [7-9].

La production d'un ciment bélitique, dont l'alite (C3S) est remplacé partiellement par la bélite ( $\beta$ -C2S), est une façon d'économiser l'énergie thermique et de réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, car la formation de C2S s'achève à des températures de cuisson plus basses comparativement à C3S à partir d'un mélange de faible teneur en CaCO<sub>3</sub> [10-12]. La réduction du pourcentage de CaCO<sub>3</sub> dans le mélange cru diminue la demande énergétique de 15 à 20%, pour un FSC de 80 à 85%, et réduit la consommation du combustible d'environ 15% par rapport au ciment ordinaire [13].

Pour produire un ciment bélitique avec des propriétés mécaniques adéquates la bélite doit présenter une réactivité améliorée [8,9]. La bélite (C2S) existe sous différentes formes polymorphiques, qui sont stables dans des domaines de température différents. La stabilisation des formes réactives du silicate bicalcique ( $\alpha'$  et  $\beta$ -C2S) dans le clinker bélitique peut être réalisée par un refroidissement très rapide, au moins 500 °C/min dans le domaine de

température 1300-700°C, ou par l'inclusion d'un minéralisateur approprié [7].

La synthèse d'un clinker bélitique à grande réactivité chimique constitue le but de cette étude dont les conséquences sont de réaliser un important gain énergétique et de réduire le pourcentage de CaCO<sub>3</sub> utilisé dans le mélange de départ. Le clinker bélitique, renfermant un taux élevé en C<sub>2</sub>S, peut être obtenu déjà à 1200°C mais avec une faible réactivité hydraulique, ce qui limite son emploi. Ce clinker, si les conditions de son obtention sont favorables, peut présenter des propriétés identiques à celui du clinker Portland ordinaire.

Pour réaliser ces objectifs une nouvelle technique de synthèse a été utilisée, il s'agit de la méthode hydrothermale, afin de produire un ciment bélitique et fortement réactif à basses températures. Le mélange cru préparé est composé de deux déchets industriels : la boue de traitement de sable comme source de silice et la poussière de la chaux éteinte récupérées des ateliers d'ensachage comme source de chaux. L'utilisation de ces deux déchets dans la production de ce ciment bélitique constitue une autre contribution à la protection de l'environnement.

Il est à signaler que cette étude fait partie de l'accord programme Tassili N° 09 MDU 773, entre le Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (LPCM)- USTO, Algérie et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), INSA- Toulouse, France.

## 2. EXPERIMENTATION

La méthode hydrothermale utilisée dans la synthèse du ciment bélitique consiste à préparer des précurseurs hydratés à partir d'un mélange cru composé de matière source de chaux (poussière de chaux éteinte) et de matière source de silice (boue de traitement de sable). Le mélange sec est mis dans une solution basique de KOH (1M), puis chauffé à 100°C sous agitation continue pendant 5 heures et sous pression atmosphérique. La suspension ainsi obtenue est filtrée sous vide puis séchée dans une étuve à 105°C pendant 2 heures avant d'être mise dans un four à moufle pour cuisson à une température variant de 900 à 1100°C.

Plusieurs techniques d'analyses et de caractérisations ont été utilisées dans ce travail. La formation des phases pendant les différentes étapes de synthèse a été étudiée par la diffraction des rayons X (DRX) et les techniques thermiques (ATD-TG). D'autres techniques ont été utilisées pour caractériser les minéraux

du ciment bélitique obtenu, en l'occurrence la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse élémentaire couplé au MEB (EDX). La fluorescence X et l'analyse chimique classique ont été utilisées pour déterminer les compositions minéralogiques des matériaux utilisés et des clinkers synthétisés. Des essais physiques et mécaniques ont été effectués pour évaluer la réactivité hydrauliques et les performances mécaniques de ce ciment.

## 3. Résultats et Discussions

Le mélange hydrothermal préparé à partir de chaux éteinte et boue de sable est analysé par ATD-TG et par DRX (Figures 1 et 2).

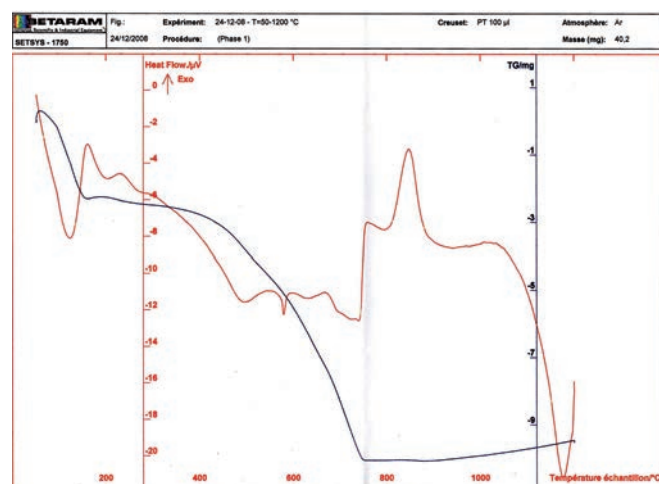


Fig 1. ATD-TG du mélange hydrothermal

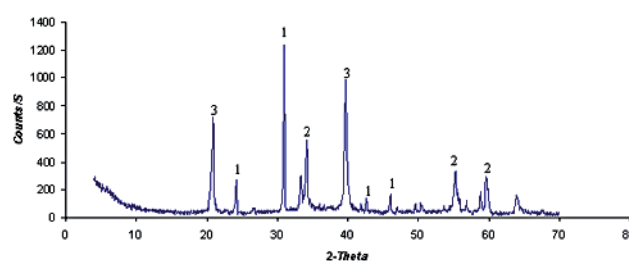


Fig 2. DRX du mélange hydrothermal

Selon la Figure 1, les transformations minéralogiques constatées sont l'évaporation de l'eau libre vers 150°C, la décomposition de la portlandite [Ca(OH)<sub>2</sub>] et de l'argile à 450°C et 600°C successivement, la décomposition du CaCO<sub>3</sub> à 750°C et la désulfatation de certains minéraux de sulfates vers 1150°C.

La diffraction des rayons X a confirmé la présence des phases minéralogiques suivantes : la silice, le carbonate de calcium et l'hydroxyde de calcium qui peuvent donner après cuisson les minéraux désirés du clinker bélitiques. Un début de formation de C-S-H est constaté dans le mélange hydrothermal (Figure 2), ce qui est

du à l'attaque basique de KOH sur la structure des minéraux argileux. Ceci peut faciliter les réactions de combinaison entre la silice de ces matériaux et la portlandite de la chaux éteinte pour la formation de la bélite.

Les résultats de DRX des ciments synthétisés à 900, 1000 et 1100°C sont présentés dans les Figures 3, 4, 5.

Il est constaté la présence d'un mélange de deux phases de silicates bicalciques ( $\alpha$ -C2S et  $\beta$ -C2S), ainsi que les phases d'aluminates calciques (C12A7) et de sulfoaluminate calcique (C4A3S\*) qui sont connues par leurs fortes réactivités hydrauliques. La présence de ces phases dans les clinkers obtenus à 1000 et 1100°C conduit à l'amélioration des propriétés hydrauliques de ces clinkers. Il est à noter qu'une phase stable d'aluminosilicate calcique (C2AS) est formée dans certains mélanges. Pour le clinker cuit à 900°C, il y a beaucoup d'aluminates calciques et moins de silicates bicalciques, avec un pourcentage important de chaux libre, ce qui peut être expliqué par la mauvaise combinaison des oxydes. Ceci est confirmé par l'apparition des pics de quartz et de calcite dans ce mélange cuit. La température optimum de synthèse de ce ciment béltique réactif est donc 1000°C. Ce ciment est retenu pour étudier ses propriétés hydrauliques.

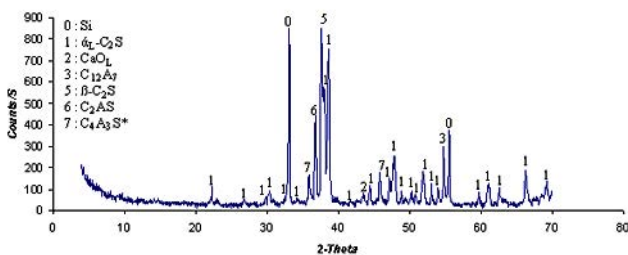


Fig3. DRX du ciment obtenu à 1100°C

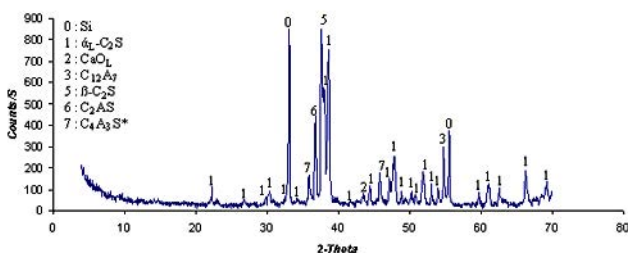


Fig 4. DRX du ciment obtenu à 1000°C

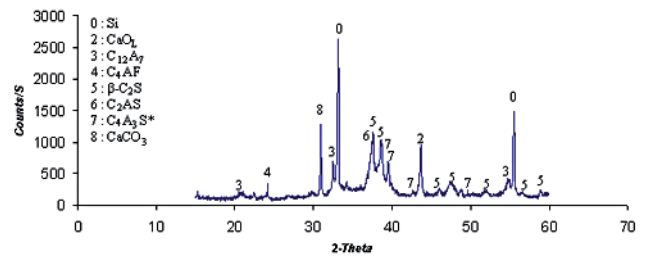


Fig 5. DRX du ciment obtenu à 900°C

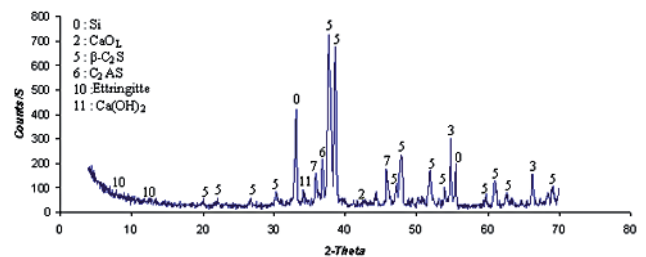


Fig 6. DRX de la pâte du ciment béltique synthétisé à 1000°C (hydratation à 2 jours)

Selon les résultats de DRX (Figure 6), le ciment a fortement commencé son hydratation. Nous constatons après deux jours d'hydratation, la formation de C-S-H ( $2\theta/30-40^\circ$ ), la portlandite ainsi que l'ettringite. La formation de ces minéraux, qui sont les principaux produits de l'hydratation, en plus de la diminution des quantités des phases anhydres notamment  $\alpha$ -C2S,  $\beta$ -C2S, C4A3S\* et C12A7 (baisse des intensités de leurs pics caractéristiques), montrent que l'hydratation est initialement rapide, notamment pour le ciment à base de marne, ce qui peut développer une résistance mécanique convenable à court terme.

Ceci a été confirmé par la détermination du temps de prise qui montre que ce ciment est de prise rapide (début de prise 10 min et fin de prise 120min). La résistance mécanique à 28 jours a atteint 35 MPa, ce qui peut lui classé dans la classe de 32,5.

#### 4.CONCLUSION & RECOMMANDATIONS

Le ciment synthétisé par la méthode hydrothermale entre 900 et 1100°C à partir d'un mélange de chaux éteinte et boue de sable, renferme un très faible taux de chaux libre et les phases réactives de la bélite ( $\alpha$ L,  $\beta$ -C2S), en plus d'autres phases connues par leur forte réactivité hydraulique, en l'occurrence C4A3S\*, C12A7 et C3A.

Le ciment bélitique synthétisé est caractérisé par une morphologie arrondie de la bélite avec une taille réduite et une grande surface spécifique. Les phases de la bélite ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S) renferment, en plus de Ca et Si, d'autres éléments comme Al, Fe, Mg, K, Na qui augmentent le désordre de leur structure. Ces caractéristiques des minéraux conduisent à l'amélioration de la réactivité hydraulique de ce ciment bélitique à  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S. Les essais de réactivité (DRX, Prise et résistance à la compression) réalisés sur des pâtes de ce ciment bélitique ont confirmé sa forte réactivité hydraulique.

## 5. REFERENCES

- [1] C.H. Page, D. Ghosh, A.K. Chatterjee, (1986), Influence of mineralizers on the constitution and properties of industrial clinkers, The 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, Vol. 2, pp. 152-157.
- [2] W.A. Klemm, I. Jawed (1980), Mineralizers and fluxes in the clinkering process: III. Burnability of synthetic and industrial raw mixes, 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, pp. 150-155.
- [3] N.H. Christensen, V. Johansen, (1980), Mineralizers and fluxes in the clinkering process: II. Kinetics effects on alite formation, 7th Int. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, II, pp. 11-15.
- [4] S. Gimenez-Molina, M.T. Blanco-Varela, (1995), Solid state phases relationship in the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> system. Cement and Concrete Research 25 (4) 870-882.
- [5] M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas, T. Vazquez, (1997), CaF<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> in white cement clinker production. Cement and Concrete Research 9 (35) 105-113.
- [6] E. Wei, F. Mingfen, (1986), A study of the effects of CaF<sub>2</sub> on clinker doped with compound mineralizer, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, II, , pp. 111-116.
- [7] C.D. Popescu, M. Muntean and J.H. Sharp, (2003), Industrial trial production of low energy belite cement, Cement and Concrete Composites 25 689-693.
- [8] C.D. Lawrence, The production of low energy cements, Hewlett PC editor, Leas chemistry of cement and concrete, 4th Ed. London: Arnold, 1998, pp.421-470.
- [9] J.H. Sharp, C.D. Lawrence and R. Yang, (1999), Calcium sulfoaluminate cements-low energy cements-special cements, Cement Research 11 3-13.
- [10] W. Kurdowski, S. Duszak and B. Trybalska, (1997), Belite produced by means of low-temperature synthesis, Cement and Concrete Research 27 (1) 51-62.
- [11] W. Weisweiler, E. Osen, J. Eck and H. Hofer, (1986), Kinetic studies in the CaO-SiO<sub>2</sub> system: Part I. Mechanism and kinetic data of the reactions between CaO and SiO<sub>2</sub> powder compacts, Cement and Concrete Research 16 283-295.
- [12] V.N. Viswanathan, S.J. Raina and A.K. Chatterjee, (1978), An exploratory investigation on Porsal cement, World Cement Technology 109-118.
- [13] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, (1999), Development of the use of sulfo and ferroaluminate cements in China, Adv. Cement Research 11 15.