
Elaboration et activation d'un écociment à base de vase calcinée en utilisant un accélérateur de prise

Mekkaoui Fatiha¹, Kacimi Larbi^{1*}, Cyr Martin², Clastres Pierre²

¹ Département de Chimie, USTO, B.P. 1505- El-M'nouar-Oran-Algérie.

² Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)- INSA, Toulouse, France

*kacimi20002000@yahoo.fr

RÉSUMÉ. L'élaboration d'un écociment avec des performances similaires au ciment ordinaire constitue l'objectif de cette étude. Ce ciment est préparé par une substitution de 30% de clinker par une pouzzolane artificielle de faible impact environnemental : la vase d'un barrage algérien calcinée à 800°C. La calcination de cet ajout à cette température permet d'activer la silice et l'alumine qu'elle renferme, ce qui améliore leur réaction avec la portlandite lors de l'hydratation du ciment en formant plus de C-S-H responsable des propriétés mécaniques des matériaux du ciment. Ces réactions peuvent être accélérées par l'addition de 2% d'un accélérateur de prise $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Les résultats obtenus montrent que la résistance mécanique à 28 jours du ciment élaboré dépasse celle du ciment ordinaire et que son temps de prise a aussi diminué. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour suivre l'évolution de son hydratation. Une analyse chimique normalisée a été effectuée afin de quantifier la portlandite consommée par la silice.

ABSTRACT. The elaboration of ecocement with similar performance of ordinary cement is the objective of this study. This cement is prepared by substitution of 30 % of clinker by artificial pozzolana of low environmental impact, which is hydraulic barrage sludge burned at 800°C. The calcination of this additive at this temperature activates its silica and alumina, which improves their reaction with portlandite during the cement hydration, by forming more amount of C-S-H, and improves the mechanical properties of cement materials. These reactions can be accelerated by the addition of 2 % of a setting accelerator [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]. The results show that the mechanical strength at 28 days of this blended cement is higher than ordinary cement; the setting time is also decreased. The X-ray diffraction (XRD) was used to study the hydration evolution. A standard chemical analysis was used to quantify the portlandite consumption by silica.

MOTS-CLÉS : Ecociment, pouzzolane, hydratation du ciment, activation du ciment, accélérateurs de prise.

KEYWORDS : Ecocement, pozzolana, cement hydration, cement activation, setting accelerators.

1. Introduction

La substitution d'une partie du clinker par un ajout minéral dans l'élaboration d'écociments composés, de performances similaires au ciment ordinaire est liée à l'activité pouzzolanique de l'ajout. Cette activité non rencontrée dans les matériaux naturels, peut être obtenue par une activation des minéraux, notamment la silice et/ou l'alumine, contenus dans l'ajout. Plusieurs procédés d'activation de matériaux naturels ou déchets industriels ont été étudiés par les chercheurs : procédés mécanique, thermique et chimique. Les matériaux activés sont principalement les pouzzolanes naturelles, le laitier de hauts fourneaux, le kaolin et les cendres volantes (Cassagnabère et al., 2007), (Norman et al., 2005).

Récemment, l'utilisation d'activateurs chimiques appropriés en plus de l'activation thermique des cendres, a intéressé beaucoup de chercheurs dans le but d'améliorer l'activité pouzzolanique des cendres et, par conséquent augmenter la résistance mécanique des ciments composés. Les activateurs chimiques étudiés sont des composés à base de Ca, Na et K, en l'occurrence, Na_2SiO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , CaCl_2 , K_2SO_4 et KOH (Fan et al., 1999), (Giergiczny, 2004), (Qian et al., 2001), (Shi et al., 1995), (Shi et al., 2000), (Shi et al., 2001), (Song et al., 1999), (Wang et al., 1995).

L'objectif de cette étude est d'élaborer un écociment par une substitution partielle de 30% de clinker avec une pouzzolane artificielle de coût réduit et de très faible impact environnemental. Le pourcentage optimum de substitution (30%) a fait l'objet d'autres recherches au niveau de notre laboratoire (Geryville, 2010). Cette pouzzolane est la vase d'un barrage hydraulique algérien calcinée à 800°C . La calcination de cet ajout à cette température permet d'activer la silice et l'alumine qu'elle renferme, ce qui améliore son activité pouzzolanique par la réaction chimique entre la silice qui la compose et la portlandite résultant de l'hydratation du ciment, en formant davantage de C-S-H, hydrate principal responsable des propriétés mécaniques des pâtes de ciment. Dans le but d'accélérer cette réaction pouzzolanique, 2% d'un accélérateur de prise (nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), a été additionné à l'eau de gâchage, ce qui permet d'améliorer les performances mécaniques et physiques de cet écociment.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction (LMDC), INSA- Toulouse- France, dans le cadre de l'accord programme CMEP- Tassili (09 MDU 773).

2. Expérimentation

2.1. Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans cette étude sont le ciment CEM I de la cimenterie de Sig (CiBA), la vase du barrage hydraulique de Fergoug comme ajout et les nitrates de calcium $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ comme accélérateur de prise et de durcissement. Les analyses chimiques de ces matériaux, déterminées par fluorescence X au laboratoire de CiBA sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. *Compositions chimiques des matériaux utilisés*

Matériaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO _l	P.F.
CEM I	26.54	5.51	2.83	58.41	0.71	2.45	0.42	0.49	0.66	/
Vase	54.30	14.71	8.06	2.75	2.33	0.64	1.31	0.86	/	13,04

2.2. Programme d'essais

La vase du barrage a été calcinée à 800°C pour améliorer son activité pouzzolanique. 30% de cette vase à l'état brut et calcinée est additionnée au ciment CEM I pour élaborer un ciment composé. 2% de l'accélérateur d'hydratation, nitrate de calcium $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, est ajouté à l'eau de gâchage. Le suivi de la vitesse d'hydratation a été réalisé par la détermination du temps de prise du ciment composé et l'évolution de sa résistance mécanique à 2, 7 et 28 jours. L'essai de chaux saturée, comme test chimique, et la diffraction des rayons X ont été utilisés pour évaluer la pouzzolanité de la vase brute et calcinée et étudier l'effet de l'accélérateur sur cette pouzzolanité.

3. Résultats et discussions

3.1. Effet de l'adjuvant sur le temps de la prise des ciments composés à base de vase

Les résultats du temps de prise du ciment composé de 30% de vase du barrage après addition de 2% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sont donnés dans la Figure 1.

Le ciment composé est caractérisé par une prise lente. L'utilisation de l'adjuvant ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) améliore fortement la vitesse de prise qui devient aussi rapide que celle du ciment sans ajout. L'effet de l'adjuvant est plus notable sur le ciment composé de vase brute par rapport à celui réalisé avec vase calcinée.

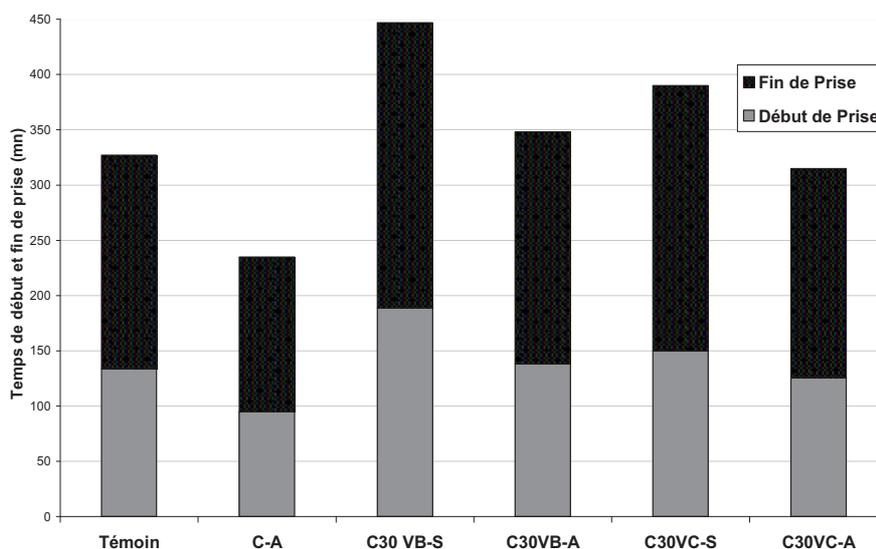


Figure 1. Temps de prise du ciment composé de 30% de vase brute et calcinée avec accélérateur $[(Ca(NO_3)_2)]$.

Témoin : ciment CEM I sans accélérateur ; C-A : ciment témoin avec accélérateur ; C30VB-S : ciment à 30% de vase brute sans accélérateur ; C30VB-A : ciment à 30% de vase brute avec accélérateur ; C30VC-S : ciment à 30% de vase calcinée sans accélérateur ; C30VC-A : ciment à 30% de vase calcinée avec accélérateur.

3.2. Effet de l'adjuvant sur la résistance mécanique du ciment composé de vase

Les résultats de la résistance mécanique en compression et en traction-flexion du ciment composé de vase du barrage de Fergoug brute et calcinée à 800°C sans ou avec addition de l'accélérateur de prise $[(Ca(NO_3)_2)]$ sont donnés dans la Figure 2.

Une amélioration de la résistance mécanique à 28 jours est constatée sur les mortiers du ciment composé de vase calcinée après addition de l'adjuvant. L'addition de 30% de vase calcinée et en présence d'adjuvant, permet de préserver la résistance mécanique du ciment sans ajout (ciment CEM I). Ces résultats montrent que la calcination de la vase et l'addition de l'adjuvant permettent d'améliorer la résistance mécanique. Il apparaît que l'effet de l'adjuvant soit moins important que l'effet de la calcination sur les résistances finales en compression. C'est l'inverse concernant les résistances en traction par flexion.

Activation d'un écociment par un accélérateur

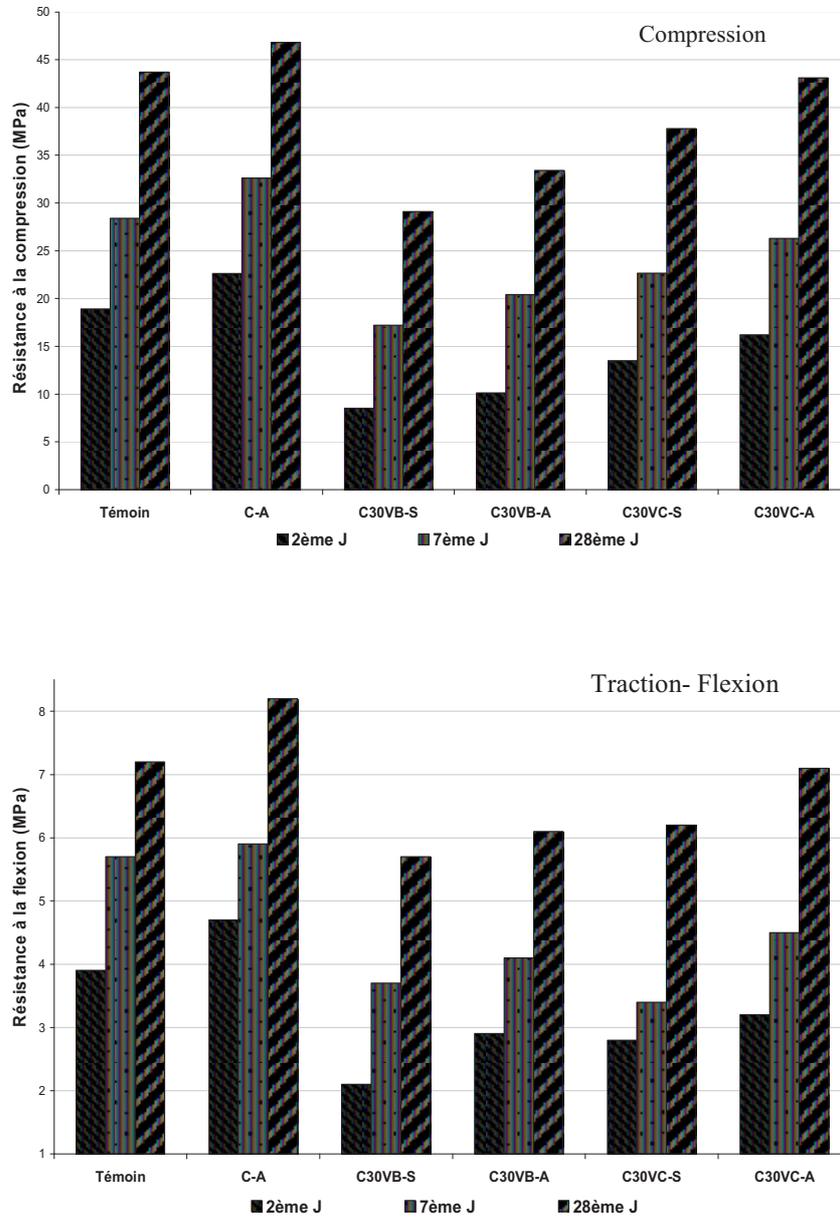


Figure 2. Résistance mécanique du ciment composé de 30% de vase brute et calcinée avec accélérateur $[(Ca(NO_3)_2)]$.

3.3. Essai de la chaux Saturée (non normalisé)

Le développement de la réaction pouzzolanique de la vase, avant et après calcination à 800°C, et l'effet de l'adjuvant $[Ca(NO_3)_2]$ sur sa pouzzolanicité ont été testés par l'essai de chaux saturée. Le principe de l'essai de chaux saturée consiste à mélanger la pouzzolane préparée avec une solution de chaux saturée et 2% de l'adjuvant. La quantité de chaux fixée par la pouzzolane est déterminée par la mesure de la concentration du calcium résiduel dissous. Les résultats de l'essai de chaux saturée sont présentés dans la Figure 3., illustrant le pourcentage des ions Ca^{2+} de la chaux fixés sur chaque matériau brut et traité pour deux échéances d'hydratation 7 et 28 jours.

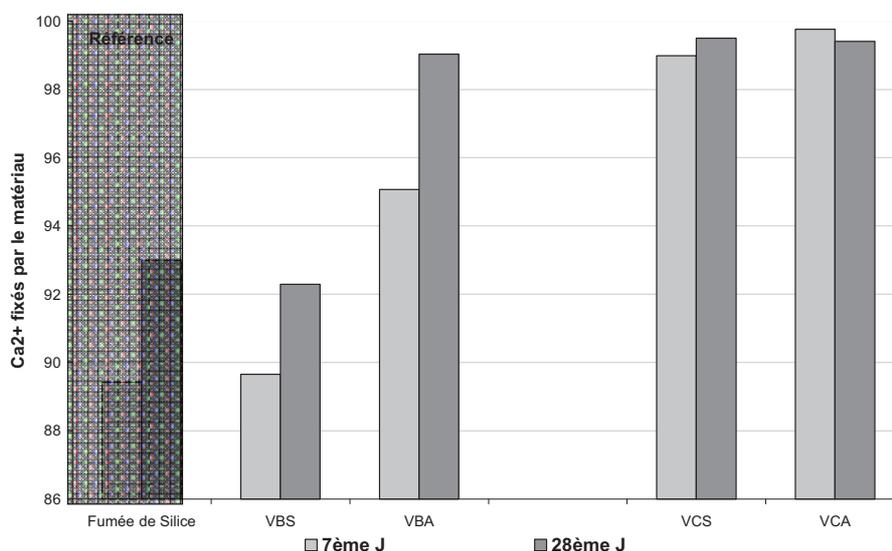


Figure 3. Essai de chaux saturée sur la vase brute et calcinée avec et sans accélérateur $[Ca(NO_3)_2]$.

L'emploi d'accélérateur améliore l'activité pouzzolanique de la vase brute d'après le test de la chaux saturée ; la consommation des ions Ca^{+2} par la silice de cet ajout augmente fortement, pour 7 et 28 jours d'hydratation (Figure 3). La calcination de la vase à 800°C améliore fortement son activité pouzzolanique mais l'addition de 2% d'adjuvant n'a pas d'effet considérable sur l'activité pouzzolanique de la vase calcinée. L'addition d'adjuvant apparaît d'après ce test comme une alternative à la calcination.

3.4. Etude par DRX de l'effet de l'adjuvant sur l'activité pouzzolanique de la vase

Pour tester l'effet de l'adjuvant accélérateur de prise (nitrate de calcium) sur l'activité pouzzolanique de la vase, la diffraction des rayons X a été utilisée sur des pâtes de mélange chaux hydratée-vase, avec des proportions massiques de 1/3 chaux et 2/3 matériau, en plus de 2% de nitrate de calcium, après 7 et 28 jours de durcissement. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 4.

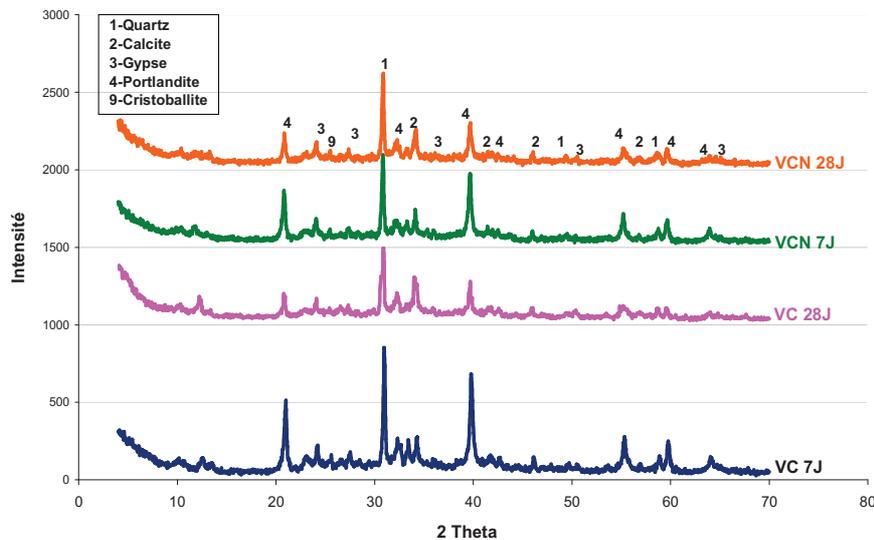


Figure 4. Diffractogrammes RX des pâtes du mélange chaux hydraulique-vase calcinée avec accélérateur (VCN) et sans accélérateur (VC), après 7 et 28 jours de durcissement

La calcination de la vase à 800°C permet d'améliorer fortement son activité pouzzolanique. Ceci est constaté par la DRX (Figure 4.) qui montre une diminution des intensités des pics caractéristiques de la silice et de la portlandite, lorsque le temps de durcissement de la pâte passe de 7 à 28 jours.

L'addition de l'adjuvant dans la pâte de la vase calcinée ne conduit pas à une amélioration de l'activité pouzzolanique (faible variation des intensités des pics des minéraux caractérisant la pouzzolanité montrée par la Figure 4).

Ce résultat est en corrélation avec les essais de chaux saturée qui ont montré que la pouzzolanité de la vase ne s'améliore pas par l'addition de l'adjuvant lorsqu'elle est calcinée à 800°C. Ceci peut être expliqué par le fait que la vase réalise un maximum de pouzzolanité par calcination à 800°C et donc l'ajout de l'adjuvant n'apporte pas d'amélioration.

4. Conclusion

Il apparaît que l'ajout d'un accélérateur de durcissement améliore (de 10% à 20% environ) les résistances mécaniques en compression et en traction-flexion des ciments composés contenant 30% de vase de barrage, qu'elle soit brute ou calcinée. Mais en compression, l'effet de l'activation thermique seule est un peu plus notable. Les deux traitements combinés donnent les meilleurs résultats. Le choix du traitement doit cependant faire intervenir aussi les contraintes environnementales et économiques (coût énergétique de la calcination).

Les résultats obtenus avec les autres indicateurs de réactivité (test à la chaux et DRX) semblent indiquer que les deux traitements améliorent concurremment la réactivité jusqu'à un niveau que l'on peut qualifier de « saturation ».

5. Bibliographie

- Cassagnabère F., Mouret M., Escadeillas G., Broilliard P., « Low CO₂ binder: a solution for precast industry », Concrete structure Simulators of development, Fib symposium, Dubrovnik, Croatia, 2007.
- Fan Y., Yin S., Wen Z., Zhong J., « Activation of fly ash and its effects on cement properties », Cement Concrete Research 29, 1999, p.467–472.
- Geryville. D. Etude et amélioration de l'activité pouzzolanique de certains matériaux silicatés pour une substitution partielle du clinker dans le ciment, Mémoire de magister, Université USTO- Oran, 2010.
- Giergiczny Z., « Effect of some additives on the reactions in fly ash-Ca(OH)₂ system », J. Therm. Anal. Cal. 76, 2004, p. 747–754.
- Norman F., Leod M., « L'emploi d'ajouts cimentaires dans les revêtements de chaussée en béton exposés aux cycles de gel-dégel et aux produits chimiques de déglacage », Cement association of Canada, 2005. p 10-12.
- Shi C., Day R.L., « Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation », Cement Concrete Research 25, 1995, p.15–21.
- Shi C., Day R.L., « Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators », Part I Reaction kinetics, Cement and Concrete Research 30, 2000, p. 51–58.
- Shi C., Day R.L., « Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators ». Part II, Reaction products and mechanism, Cement and Concrete Research 30, 2000, p. 607–613.
- Shi C., Day R.L., « Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans », Cement and Concrete Research 30, 2001, p. 813–818.
- Song S., Jennings H.M., « Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag », Cement Concrete Research 29, 1999, p. 159–170.

Activation d'un écociment par un accélérateur

Qian J., Shi C., Wang Z., « Activation of blended cements containing fly ash », *Cement Concrete Research* 31, 2001, p. 1121–1127.

Wang S.-D., Scrivener K.L., « Hydration products of alkali activated slag cement », *Cement Concrete Research*. 25, 1995, p. 561–571.