THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. SAMBA NDIAYE

le mardi 10 novembre 2020

Titre :

Réactions de caustification du fluorosilicate de sodium (Na2SiF6) et valorisation des sous-ptoduits pour l'obtention de matériaux de construction

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

M. LAURENT CASSAYRE

M. FALILOU MBACKE SAMBE

Rapporteurs :

M. HERVÉ MUHR, CNRS

M. LOIC FAVERGEON, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE

Membre(s) du jury :

M. MARTIN CYR, INSA TOULOUSE, Président

M. ALEXANDER PISCH, CNRS, Membre

M. ALPHA OUSMANE TOURE, ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE DAKAR, Invité

M. FALILOU MBACKE SAMBE, ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE DAKAR, Membre

M. LAURENT CASSAYRE, CNRS TOULOUSE, Membre

M. LAURENT PRAT, TOULOUSE INP, Invité

Résumé :

L'acide fluorosilicique (H_2SiF_6) est l'un des déchets rejetés par la production industrielle d'engrais phosphatés et constitue un défi environnemental (toxicité) et économique (traitement des déchets en fin de chaîne) majeur. Il est donc essentiel d'opter pour le recyclage de ce déchet par un système de traitements générant des substances utilisables dans les procédés chimiques. À ce jour, aucune solution industrielle n'est cependant mise en œuvre pour traiter cet effluent dangereux.

Récemment, un procédé en plusieurs étapes pour le traitement et la récupération de l'acide fluorosilicique a été proposé. Il consiste en une première réaction entre l'acide fluorosilicique et le chlorure de sodium qui produit de l'acide chlorhydrique et du fluorosilicate de sodium. Ce dernier réagit avec de la chaux pour former de la lessive de soude et un mélange de deux solides, du fluorure de calcium et du silicate de calcium. Les déchets solides obtenus par le procédé actuel se sont avérés réduire la température à laquelle le ciment est produit tout en réduisant simultanément les émissions de dioxyde de carbone. Cependant, il contient trop de fluorure de calcium pour être utilisé directement, car les clinkers produits présentent une teneur en fluor 50 fois supérieure à la valeur limite maximale.

Dans ce présent travail, l'étape de conversion du fluorosilicate de sodium a été revisitée. La méthodologie a consisté à réaliser une étude thermodynamique du procédé aqueux, à l'aide du logiciel géochimique PHREEQC. Les calculs ont été combinés à des tests expérimentaux sur un composé modèle (Na_2SiF_6 pur), dans un réacteur batch, avec différentes techniques de caractérisation des produits (ICP-AES, DRX, ATG). Ce travail a abouti à la proposition d'une nouvelle étape du procédé, permettant de générer successivement deux produits solides : (i) du fluorure de calcium pur CaF_2, utilisable en métallurgie et (ii) un mélange de silicate de calcium hydraté (CSH) à faible teneur en CaF_2, qui constitue une matière première prometteuse pour la fabrication de matériaux de construction.

Sur la base de ce procédé de transformation de Na_2SiF_6 en voie aqueuse à deux étapes, la suite des travaux a été dédiée à l'étude de deux voies de valorisation du produit issu de la seconde étape.

L'une des pistes de valorisation consiste en une réaction de carbonatation accélérée des CSH pour produire un matériau de construction. L'objectif des travaux a été de caractériser la vitesse et le rendement de la carbonatation des poudres de CSH. L'étude a en particulier permis de montrer que les CSH carbonatent beaucoup plus vite qu'un minerai de référence, la

wollastonite ($CaSiO_3$). Cette différence a été attribuée à la présence d'eau liée dans la structure des CSH, qui favorise localement la réaction de carbonatation. Néanmoins, la présence de cette eau liée n'est pas suffisante pour se passer d'une humidification préalable de la poudre.

La deuxième piste de valorisation a consisté à utiliser la poudre de CSH et la suspension de CSH + soude obtenue à l'issu de l'étape 2 du nouveau procédé en tant qu'activateur pour les systèmes à base de ciment et de laitier de haut-fourneau. Les essais effectués ont démontré que la poudre de CSH peut être incorporée en faible quantité lors du gâchage du ciment afin d'accroitre les résistances mécaniques à jeune âge. Enfin, l'étude des systèmes à base de laitier a permis de montrer que la résistance à la compression des mortiers augmente avec la quantité (CSH + NaOH). En revanche, les résistances à long terme sont altérées pour des quantités d'activateurs élevées.

Mots clés : Acide fluorosilicique, Simulation thermodynamique, Génie des procédés, Précipitation réactive, Carbonatation, Alcali-activation

Abstract:

Fluorosilicic acid (H_2SiF_6) is one of the wastes products released by the industrial production of phosphate fertilizers and constitutes a major environmental (toxicity) and economic (end-of-chain waste treatment) challenge. It is therefore essential to opt for recycling this waste through a treatment system generating substances that can be used in chemical processes. However, up to now, no industrial solution has been implemented to treat this dangerous effluent.

Recently, a multistep process for the treatment and recovery of fluorosilicic acid has been proposed. It consists of a first reaction between fluorosilicic acid and sodium chloride which produces hydrochloric acid and sodium fluorosilicate. The latter reacts with lime to form soda and a mixture of two solids, calcium fluoride and calcium silicate. The solid waste obtained by the current process has been proven to reduce the temperature at which cement is produced while simultaneously reducing carbon dioxide emissions. However, it contains too much calcium fluoride to be used directly, because the produced clinkers have a fluorine content 50 times higher than the maximum limit value.

In this present work, the sodium fluorosilicate conversion step has been revisited. The methodology consisted in carrying out a thermodynamic study of the aqueous process, using the geochemical software PHREEQC. The calculations were combined with experimental tests on a model compound (pure Na_2SiF_6), in a batch reactor, with different product characterization techniques (ICP-AES, XRD, TGA). This work led to the proposal of a new step of the process, that allows to successively generate two solid products: (i) pure calcium fluoride CaF_2, usable in metallurgy and (ii) a mixture of hydrated calcium silicate (CSH) low in CaF_2, which is a promising raw material for the manufacture of building materials.

Based on this two-step aqueous process, two ways of upgrading the product from the second step were studied.

The first valuation method consisted of an accelerated carbonation reaction of CSH to produce a building material. The objective of the work was to characterize the rate and efficiency of the carbonation of CSH powders. In particular, the study showed that CSH carbonate much faster than a benchmark ore, wollastonite ($CaSiO_3$). This difference has been attributed to the presence of bound water in the structure of CSH, which locally promotes the carbonation reaction. However, the presence of this bound water is not sufficient to dispense with prior moistening of the powder.

The second recovery method consisted of using the CSH powder and the CSH + soda suspension obtained at the end of step 2 of the new process as an activator for cement and blast-furnace slag based systems. The tests carried out have shown that the CSH powder can be incorporated in small quantities during the mixing of the cement in order to increase the mechanical resistance at a young age. Finally, the study of slag based systems has shown that the compressive strength of mortars increases with the amount (CSH + NaOH). In contrast, long-term resistance is impaired for high amounts of activators.

Keywords: Fluorosilicic acid, Thermodynamic simulation, Process engineering, Reactive precipitation, Carbonation, Alkali-activation

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est le fruit de trois belles années de doctorat, qui m'ont fait grandir professionnellement et humainement et il n'aurait pas été possible de le faire sans le soutien, la collaboration et les conseils que j'ai reçus de nombreuses personnes.

Je veux donc exprimer ici mes remerciements à toutes les personnes qui ont su m'accompagner, régulièrement ou ponctuellement, et qui ont ainsi participé à l'accomplissement de ce travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mon profond respect à mes encadrants : mon directeur de thèse M. Laurent CASSAYRE, pour avoir dirigé mes travaux avec beaucoup d'intérêt. Merci pour votre implication dans mon travail, pour votre efficacité redoutable dans les corrections de rapports et pour toute l'expérience et les compétences que vous m'avez transmises toujours avec gentillesse et bonne humeur, durant ces trois années ; mon co-directeur de thèse M. Falilou Mbacké SAMBE pour les conseils inestimables et surtout pour m'avoir encadré tout au long de mon travail. J'ai pris grand plaisir à travailler avec vous ; M. Laurent PRAT pour les remarques toujours pertinentes et pour les échanges constructifs que nous avons eus tout au long de ces années de thèse. Merci d'avoir apporté, de par vos compétences scientifiques et techniques, une part essentielle à ce travail et enfin un grand merci à M. Alpha Ousmane TOURE pour la confiance que vous m'avez accordée et pour toutes les connaissances scientifiques, pédagogiques et pour la rigueur que vous m'avez apportée. Merci encore à tous pour toute la gentillesse que vous m'avez témoignée.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à M. Hervé MUHR, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Lorraine et à M. Loïc FAFERGEON, Maître de Recherche à l'École des Mines de Saint-Etienne d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci pour vos remarques pertinentes et pour votre apport dans cette version finale.

Je tiens à remercier spécialement M. Alexander PISCH pour le partage de son expertise dans le domaine des matériaux et surtout pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse. Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à Mme Séverine

CAMY pour sa collaboration et de m'avoir permis d'utiliser son pilote pour effectuer les essais préliminaires sur la carbonatation. Je ne te remercierai jamais assez pour ton aide, ta grande disponibilité et ta gentillesse. Ce fut un grand plaisir de travailler à tes côtés.

Je tiens à remercier M. Martin Cyr pour m'avoir permis d'intégrer le Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions et de me faire l'honneur d'examiner mon travail de thèse. Je tiens à remercier au sein du LMDC Céline Bacquié, Simon Blotvogel, Sylvain Dos Santos, Mark Bégué et Moustapha Sow pour leur soutien mais aussi pour les discussions scientifiques et amicales.

Je voudrais remercier tous mes amis et tout particulièrement tous les collègues et stagiaires qui ont partagé ces années avec moi, pour leur amitié et leur soutien. Merci à Claire-Salomé Touchard, Margot Zielinksi, Juliano Schörne Pinto, Ziya Duhan, Michelle Hougbé, Florent Mousqué, Alessandro Di Pretorio, Edouardo Carrera, Yohann Chasseray, Lise Malier, Astrid Novella, SID Ahmed Kessas, Carlos Montilla, Youssef Nasroulah, Youssef Badran, Paul Lhost. Merci à tous ceux que j'aurais pu oublier !

Ce travail de thèse a été possible grâce au support financier apporté par Toulouse Tech Transfer. Je suis très reconnaissant pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je tiens à remercier toute l'équipe du SAP pour leur précieuse aide. Merci à Marie-Line De Solan Bethmale et Christine Rey-Rouch pour leur aide, leurs conseils et les discussions scientifiques et amicales que nous avons eues. Merci à M. Bruno Boyer et Franck Dunglas d'avoir pris autant de temps pour m'aider dans la réalisation des pilotes expérimentaux et à la rapidité de réaction à chaque fois que j'avais besoin d'une intervention.

Je tiens à adresser une pensée particulière à : Thierno Gueye, El. Hadj Moussa Diop, Mamadou Faye, Seynabou Diawara, Aïssata Camara qui ont toujours été à mes côtés, dans les moments difficiles, pour me soutenir et me conseiller.
MERCI à mes compagnons de toujours sur Toulouse Mayoro Badji, Diarra Tall, Katy Diallo, Abdoulaye Ciss, Aminata Diop, pour les loisirs partagés, leur compagnie et leur soutien. Sans vous ces années de thèse n'auraient pas eu la même saveur !

Je remercie également Samba Mody SOW, qui m'a beaucoup aidé pendant son séjour au LGC. Je te souhaite de trouver rapidement un excellent sujet de thèse.

Je ne peux pas clore ces remerciements sans avoir une pensée particulière à ma famille. Je pense à mon Papa, à mes grands frères Papa Mory, Pape Cheikh, Ousmane, Madiop, Lamine et Serigne Ndoye, à mes grandes sœurs Salimata, Khady et Aissatou qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant ces longues années de formation. Merci pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Vous êtes pour moi un exemple de courage et de sacrifice continu.

Enfin, je tenais à partager cette grosse pensée pour ma mère qui a su donner une superbe éducation dans tous les domaines à ses enfants. Ce travail est le fruit des sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. Qu'Allah t'accueille dans son paradis éternel !

SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

AES : Atomic Emission Spectrometer

ATG : Analyse Thermogravimétrique

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

DRX : Diffraction des Rayons X

ENSIACET : École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques

ESP : École Supérieure Polytechnique

ICDD : International Center for Diffraction Data

ICP : Inductively Coupled Plasma

ICS : Industries Chimiques du Sénégal

INP : Institut National Polytechnique

LE3PI : Laboratoire Eau, Énergie, Environnement et Procédés Industriels

LGC : Laboratoire de Génie Chimique

LMDC : Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions

LLNL : Lawrence Livemore National Laboratory

OES : Optic Emission Spectrometer

PDF : Powder Diffraction File

PHREEQC : pH and REdox EQuilibrium _C (C++ Langage de programmation)

T : Température (K)

THERMODDEM : THERmodynamique et MOdélisation de la Dégradation des Déchets Minéraux

UCAD : Université Cheikh Anta Diop

UMR : Unité Mixte de Recherche

USGS : United States Geological Survey

CSH : Silicate de Calcium hydraté

C&H : Carbone et Hydrogène

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

MS : Spectrométrie de Masse

LAA : Liant à alcali-activé

CPO : Ciment Portland Ordinaire

LHF : Laitier de haut-fourneau

TABLE DES MATIÈRES

Résumé : ***2***
Abstract: ***4***
REMERCIEMENTS ***6***
SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS ***9***
TABLE DES MATIÈRES ***11***
INTRODUCTION GÉNÉRALE ***17***
I. Production de phosphates et d'acide phosphorique dans le monde ***24***
I.1. Minerais de phosphates *24*
I.2. Production et utilisation d'acide phosphorique *26*
I.2.1. Production mondiale d'acide phosphorique *26*
I.2.2. Utilisation de l'acide phosphorique *26*
II. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique *27*
II.1. Traitement du minerai *27*
II.2. Procédé de transformation par voie humide *29*
II.2.1. Digestion du minerai *29*
II.2.2. Concentration de l'acide *31*
II.2.3. Réactions secondaires et effluents principaux *33*
III. Gestion des effluents fluorés du procédé en voie humide *34*
III.1. Récupération du fluor par lavage des gaz *34*
III.2. Récupération du fluor produit lors de la concentration de l'acide phosphorique *36*
III.3. Problématiques liées à la gestion de l'acide fluorosilicique (H_2SiF_6) *36*
III.3.1. Description du composé *36*
III.3.2. Un déchet à traiter *37*
IV. Méthodes de traitement de l'acide fluorosilicique *38*
IV.1. Traitement de l'acide fluorosilicique par le minerai de phosphate *38*
IV.2. Neutralisation avec du carbonate de calcium *39*
IV.3. Conversion de l'acide fluorosilicique en fluorure de calcium *40*
IV.4. Traitement de l'acide fluorosilicique par l'ammoniac *41*
IV.5. Neutralisation de l'acide fluorosilicique par la soude *41*
IV.6. Traitement de l'acide fluorosilicique par l'acide sulfurique et l'hydroxyde d'aluminium *41*
IV.7. Traitement de l'acide fluorosilicique par du chlorure de sodium *42*
IV.7.1. Conversion de l'acide fluorosilicique : Traitement industriel par NaCl *42*
IV.7.2. Conversion de l'acide fluorosilicique : Production de HCl concentré *43*
IV.7.3. Conversion du fluosilicate de sodium *44*

IV.7.4. Conclusion ... 46
V. Problématique des travaux ... 47
Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales ... **52**
I. Étude thermodynamique ... 52
I.1. Principe et objectifs des calculs ... 52
I.2. Outil de calcul (logiciel PhreeqC) ... 54
I.3. Base de données ... 55
II. Techniques expérimentales et analytiques ... 55
II.1. Mesure de la concentration des éléments dans les solutions par ICP-AES ... 56
II.2. Méthode de dosage par carbone total et hydrogène total ... 57
II.3. Diffraction des rayons X ... 58
II.4. Analyse thermogravimétrique ... 58
II.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ... 59
II.6. Analyse granulométrique ... 59
II.7. Titration volumétrique ... 60
II.8. Calorimétrie isotherme ... 60
II.9. Résistance à la compression ... 61
III. Conclusion ... 62
Chapitre III : Analyse préliminaire du système ... **66**
I. Introduction ... 66
II. Analyse et traitement de l'effluent industriel ... 66
II.1. Analyse du jus fluo ... 66
II.2. Synthèse de fluosilicate de sodium à partir de l'acide fluorosilicique ... 69
II.3. Conclusion ... 70
III. Analyse thermodynamique et proposition d'un schéma de procédé ... 71
III.1. Calculs d'équilibres dans le système Na_2SiF_6 – CaO – H_2O ... 71
III.1.1. Définition du système ... 71
États des lieux des phases renseignées dans Thermoddem ... 71
III.1.2. Méthodologie de calcul ... 76
III.2. Analyse préliminaire et proposition d'un procédé en deux étapes ... 77
III.2.1. Analyse préliminaire ... 77
III.2.2. Proposition d'un nouveau procédé à deux étapes ... 79
III.3. Étude paramétrique du procédé ... 82
III.3.1. Influence du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 sur la 1ère étape du procédé ... 83
III.3.2. Influence du rapport solide/liquide sur la 1ère étape du procédé ... 84

III.3.3. Influence de la quantité de CaO sur la nature des CSH synthétisés dans la 2ème étape du procédé 86

IV. Conclusion ... 90

Chapitre IV : Traitement de l'effluent (Na_2SiF_6) par un procédé aqueux en 2 étapes ... 94

I. Introduction ... 94

II. Présentation des essais ... 94

II.1. Rappel des étapes du procédé ... 94

II.2. Description du dispositif expérimental et protocole ... 95

II.2.1. Description du dispositif expérimental ... 95

II.2.2. Protocoles ... 96

II.3. Caractérisation des réactifs ... 97

II.3.1. Récapitulatif des essais ... 99

III. Étude expérimentale de la première étape du procédé ... 101

III.1. Caractérisations des produits de réaction dans les conditions de référence ... 101

III.1.1. Caractérisation de la phase aqueuse ... 101

III.1.2. Caractérisation de la phase solide (DRX – MEB) ... 102

III.1.3. Évolution de la température ... 104

III.1.4. Durée de réaction ... 105

III.2. Bilan matière ... 106

III.3. Influence du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 ... 109

III.4. Influence du rapport solide/liquide ... 112

III.5. Utilisation de lait de chaux comme réactif ... 113

III.6. Conclusion sur la première étape ... 115

IV. Étude expérimentale de la 2ème étape du procédé ... 116

IV.1. Caractérisation globale de la réaction ... 116

IV.1.1. Durée de réaction ... 116

IV.1.2. Dosage de la solution de soude ... 117

IV.2. Nature et composition du solide obtenu ... 118

IV.2.1. Analyse structurale par DRX ... 118

IV.2.2. Détermination de la teneur en eau par analyse thermogravimétrique ... 120

IV.2.3. Mise en évidence de l'incorporation de Na par ICP ... 121

IV.3. Caractérisations physiques du solide obtenu ... 122

IV.4. Influence de la quantité de CaO sur la nature des CSH formés ... 124

IV.5. Détermination de la stœchiométrie des CSH par bilan matière ... 126

IV.5.1. Méthodologie adoptée pour les bilans matières ... 126

IV.5.2. Formules stœchiométriques des CSH ... 128

V. Conclusion ... *130*

Chapitre V : Valorisation des silicates de calcium hydratés par carbonatation ... ***134***

I. Introduction ... *134*

II. Stratégie de valorisation ... *135*

II.1. État de l'art sur la carbonatation accélérée des phases de silicates de calcium ... *135*

II.1.1. Procédé de référence (Solidia Technologies) : carbonatation de silicates de calcium ... *135*

II.1.2. Études expérimentales de carbonatation des silicates de calcium ... *137*

II.1.3. Cinétique de la carbonatation ... *142*

II.2. Plan d'étude expérimental ... *145*

III. Matériels et méthodes ... *146*

III.1. Dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires ... *146*

III.1.1. Essais préliminaires (sous pression de CO_2) ... *146*

III.1.2. Essais de carbonatation sous 1 bar ... *148*

III.2. Préparation et caractérisation des échantillons ... *149*

III.2.1. Composition des échantillons ... *149*

III.2.2. Contrôle du taux d'humidité du solide ... *150*

III.2.3. Contrôle de la taille des particules ... *151*

III.3. Détermination du taux de carbonatation ... *152*

III.3.1. Analyse des produits de réaction ... *152*

III.3.2. Calcul du taux de carbonatation ... *153*

III.4. Récapitulatif des essais ... *155*

IV. Résultats et discussions ... *159*

IV.1. Essais préliminaires (PCO_2 > 1 atm) ... *159*

IV.1.1. Mise en évidence de la réaction de carbonatation ... *159*

IV.1.2. Influence du taux d'humidité sur le taux de carbonatation ... *161*

IV.1.3. Influence de la pression de CO_2 sur le taux de carbonatation ... *162*

IV.1.4. Nature des phases produites ... *163*

IV.1.5. Carbonatation sur éprouvettes ... *165*

IV.2. Essais de carbonatation sous 1 atm de CO_2 ... *167*

IV.2.1. Influence de l'humidité et de la composition des poudres sur le taux de carbonatation *168*

IV.2.2. Influence de la température et de la granulométrie sur la cinétique de la réaction de carbonatation ... *171*

V. Conclusion ... *173*

Chapitre VI : Valorisation des produits issus du nouveau procédé par activation alcaline de laitiers de haut-fourneau ... ***178***

I. Introduction ... *178*

II. Stratégie de valorisation 180
II.1. État de l'art sur l'accélération de durcissement des liants 180
II.1.1. Accélération de durcissement des liants à base de ciment par des germes de silicate de calcium hydratés (CSH) 180
II.1.2. Activation des liants à base de laitiers 182
II.2. Plan d'étude expérimental 185
III. Matériels et méthodes 186
III.1. Matériaux 186
III.2. Composition des mélanges 188
III.3. Préparation des mortiers 190
IV. Résultats et discussions 191
IV.1. Accélérateur de durcissement du ciment par la poudre de CSH 191
IV.2. Accélérateur de durcissement de liant à base de (50%) laitier par la suspension (CSH + NaOH) 193
IV.2.1. Activation par la soude (NaOH) seule 193
IV.2.2. Activation par la suspension (CSH + NaOH) 193
IV.2.3. Activation par le carbonate de sodium (Na_2CO_3) seul 194
IV.2.4. Activation par la suspension (CSH + NaOH) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) .. 194
IV.2.5. Cinétique d'hydratation du mélange (laitier + ciment) 195
IV.3. Accélérateur de durcissement de liant à base de (100%) laitier 197
IV.3.1. Activation par la soude (NaOH) 197
IV.3.2. Activation par la suspension (CSH + NaOH) 198
IV.3.3. Activation par la suspension (CSH + NaOH) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) .. 198
IV.3.4. Cinétique d'hydratation du système 100% laitier 200
V. Conclusion 202
CONCLUSION GÉNÉRALE 205
PERSPECTIVES 209
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 212
ANNEXES 223

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

➢ Préambule

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) et le Laboratoire Eau, Énergie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI) de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar (UCAD), dans le cadre d'une convention de cotutelle entre les deux établissements. Elle a été financée, pour l'essentiel, par une bourse d'excellence Eiffel (séjour octobre 2017 - juillet 2018 au LGC), ainsi que par une bourse doctorale en alternance du ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation du Sénégal (séjours février 2019 – juillet 2019 et février 2020 – juillet 2020 au LGC).

➢ Contexte

L'agriculture mondiale utilise plusieurs millions de tonnes d'engrais chaque année. Les minerais de phosphates constituent d'importants gisements exploités surtout pour la fabrication d'engrais. L'augmentation continue de la population du globe nécessite ainsi un approvisionnement croissant en phosphate naturel pour produire des engrais pour les cultures, les compléments alimentaires, les applications industrielles, etc. En 2018, la production mondiale de minerais de phosphate était évaluée à 270 Mt (US. Geological Survey, 2019) avec une perspective de croissance de la demande mondiale de 2 à 3 % par an. Ces quantités sont fournies par une ample gamme de produits, qui constitue l'un des facteurs primordiaux d'amélioration du sol. En 2017, la capacité mondiale annuelle de production d'acide phosphorique était de 61,1 millions de tonnes exprimées en P_2O_5. Les trois principaux pays producteurs sont, en ordre décroissant : la Chine, les États-Unis et le Maroc. En Afrique, de grands groupes tels que l'Office Chérifien des Phosphates, le Groupe Chimique Tunisien, l'Office Togolais des Phosphates, les Industries Chimiques du Sénégal, produisent ainsi de l'acide phosphorique.

Alors que la réglementation environnementale continue de limiter les émissions liées aux procédés chimiques, les exploitants d'usines de phosphate doivent à terme

neutraliser leurs déchets de fluorure. Ainsi, les usines de superphosphates comme les Industries Chimiques du Sénégal (ICS), déversent en mer près de 276 000 m^3/an d'acide fluosilicique pour une production de 600 000 tonnes/an d'acide phosphorique (Touré et al., 2012). La teneur élevée en fluor et phosphore dans ces rejets et l'énorme débit quotidien de ces effluents conduisent au rejet de plusieurs milliers de tonnes de fluorures par an. Comme toute industrie chimique, les ICS doivent s'engager à démontrer une amélioration continue de leurs performances en matière de santé, de sécurité et d'environnement de manière à répondre aux attentes du public. Ainsi, il est donc tout à fait incontournable d'opter pour un recyclage de ce déchet industriel par un système de traitements générant des substances utilisables dans les procédés chimiques. À ce jour, même si des solutions de neutralisation chimiques sont proposées dans certains pays, aucune solution industrielle de valorisation des effluents fluorés des usines de production de phosphate n'est cependant mise en œuvre.

Des investigations préalables menées au LE3PI de Dakar depuis 2010 ont permis de proposer une chaîne de valorisation de l'acide fluosilicique aboutissant à la production d'acide chlorhydrique, de soude, ainsi que de composés solides pouvant être utilisés pour la fabrication de matériaux de construction. L'un des résultats de ces études est que le mélange de fluorure de calcium et de silicate de calcium obtenu par le procédé actuel contient trop de fluorure de calcium pour être utilisé tel quel dans la fabrication de clinker (Thiam et al., 2015).

- **Objectifs**

Dans ce travail de thèse, nous avons entrepris de réétudier l'étape de traitement du fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 en voie aqueuse. L'objectif général des travaux vise à proposer un ou plusieurs schémas de traitement complet du fluosilicate de sodium et d'étudier des voies de valorisation des flux de matières obtenus pour produire des matériaux de construction. Notre approche repose sur la combinaison d'approches expérimentales menés sur des dispositifs pilotes, de caractérisations physico-chimiques et de calculs thermodynamiques. L'ensemble de ces calculs aura notamment pour objectif de définir au mieux les expériences à réaliser, en abordant les

différentes étapes et en y intégrant la variabilité de la composition d'un effluent industriel réel. Il constituera également un support à l'interprétation des résultats expérimentaux. L'ensemble de ces analyses est indispensable pour établir les bilans matières et comprendre la nature (complexe) des produits de réactions.

- **Stratégie d'étude adoptée**

La présentation de ce travail se décompose en 6 grandes parties. Dans la première, nous exposons la problématique dans un contexte général en familiarisant tout d'abord le lecteur avec l'industrie des phosphates. Différentes méthodes de récupération, de traitement et de valorisation de l'acide fluorosilicique, qui constitue l'un des déchets de cette filière industrielle, sont présentées et analysées, pour faire émerger une problématique justifiant de l'intérêt de réaliser nos travaux.

La deuxième partie est consacrée à la présentation de l'outil de calcul utilisé (logiciel thermodynamique) ainsi que la base de données sélectionnée. Nous y décrivons aussi les méthodes et protocoles analytiques utilisés pour caractériser les différents produits et réactifs utilisés dans nos travaux.

Dans une troisième partie, nous présentons une analyse préliminaire du système, d'une part en définissant au mieux le produit initial à retraiter, d'autre part en se basant sur une étude thermodynamique pour réévaluer le procédé aqueux existant. Pour ce faire, nous avons d'abord effectué l'analyse chimique du déchet industriel initial (le jus fluo), afin de connaître au mieux la composition de la matière entrante, et sa transformation en Na_2SiF_6, qui est le sous-produit solide étudié dans nos travaux. Dans un second temps, les résultats d'une étude thermodynamique détaillée, visant à établir la fenêtre opératoire d'un procédé de transformation, sont présentés.

Sur la base de cette analyse, nous avons réalisé un programme expérimental visant à établir une preuve de concept d'un procédé de transformation de l'effluent Na_2SiF_6 en voie aqueuse. Les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail de recherche sont présentés dans la quatrième partie. Tout d'abord, nous présentons les protocoles et dispositifs expérimentaux, les matières premières utilisées ainsi que la méthodologie de traitement des bilans matières. Ensuite, la présentation des

principaux résultats obtenus est effectuée avant de finir avec une discussion portant sur l'influence des paramètres opératoires.

La suite du manuscrit est exclusivement dédiée à la présentation des résultats portants sur deux pistes de valorisation envisagées pour les flux synthétisés. Ainsi, la cinquième partie est consacrée à l'étude d'une voie de valorisation par carbonatation accélérée du produit issu du procédé en voie aqueuse. La dernière partie présente la deuxième voie de valorisation envisagée, qui consiste en l'incorporation d'une suspension de silicate de calcium hydratés et de soude dans l'activation alcaline de laitiers de haut fourneau, afin de produire des matériaux à faible impact carbone.

CHAPITRE I

RÉCUPÉRATION ET TRAITEMENT DE L'ACIDE FLUOROSILICIQUE : ÉTAT DE L'ART

Table des matières

I. Production de phosphates et d'acide phosphorique dans le monde 24

I.1. Minerais de phosphates 24

I.2. Production et utilisation d'acide phosphorique 26

II. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique 27

II.1. Traitement du minerai 27

II.2. Procédé de transformation par voie humide 29

III. Gestion des effluents fluorés du procédé en voie humide 34

III.1. Récupération du fluor par lavage des gaz 34

III.2. Récupération du fluor produit lors de la concentration de l'acide phosphorique 36

III.3. Problématiques liées à la gestion de l'acide fluorosilicique (H_2SiF_6) 36

IV. Méthodes de traitement de l'acide fluorosilicique 38

IV.1. Traitement de l'acide fluorosilicique par le minerai de phosphate 38

IV.2. Neutralisation avec du carbonate de calcium 39

IV.3. Conversion de l'acide fluorosilicique en fluorure de calcium 40

IV.4. Traitement de l'acide fluorosilicique par l'ammoniac 41

IV.5. Neutralisation de l'acide fluorosilicique par la soude 41

IV.6. Traitement de l'acide fluorosilicique par l'acide sulfurique et l'hydroxyde d'aluminium 41

IV.7. Traitement de l'acide fluorosilicique par du chlorure de sodium 42

V. Problématique des travaux 47

Chapitre I : Récupération et traitement de l'acide fluorosilicique : état de l'art

Ce chapitre a pour but d'exposer le contexte et la problématique de nos travaux de recherche, en familiarisant tout d'abord le lecteur avec l'industrie des phosphates. La question des ressources en phosphate est abordée en premier lieu. Elle est suivie d'une présentation succincte des différentes méthodes de récupération et de traitement de l'acide fluorosilicique, qui constitue l'un des déchets de cette filière industrielle. Le principe de récupération de l'acide est ensuite présenté, avant de décrire les différentes voies de traitement étudiées pour la valorisation de l'acide fluorosilicique.

I. Production de phosphates et d'acide phosphorique dans le monde

I.1. Minerais de phosphates

Les minerais de phosphates constituent d'importants gisements exploités surtout pour la fabrication d'engrais. L'augmentation continue de la population mondiale nécessite ainsi un approvisionnement croissant en phosphate naturel pour produire des engrais pour les cultures, les compléments alimentaires, les applications industrielles, etc. En 2018, la production mondiale de minerais de phosphate était évaluée à 270 Mt (US. Geological Survey, 2019) avec une perspective de croissance de la demande mondiale de 2 à 3 % par an. Le Maroc, les États-Unis et la Chine représentent à eux trois près de deux tiers de la production et des réserves mondiales. La Figure 1 illustre la répartition de la production mondiale de phosphates en 2016 par principaux pays.

La consommation mondiale de P_2O_5, contenue dans toutes les utilisations, est estimée à 50,5 millions de tonnes en 2022, contre 47,0 millions de tonnes en 2018. L'Afrique, l'Inde et l'Amérique du Sud représentent environ 75% de la croissance prévue (US. Geological Survey, 2019). Ces prédictions pourraient néanmoins être remises en cause avec la crise économique mondiale liée à la maladie COVID-19 qui a impacté plusieurs usines (Paules et al., 2020).

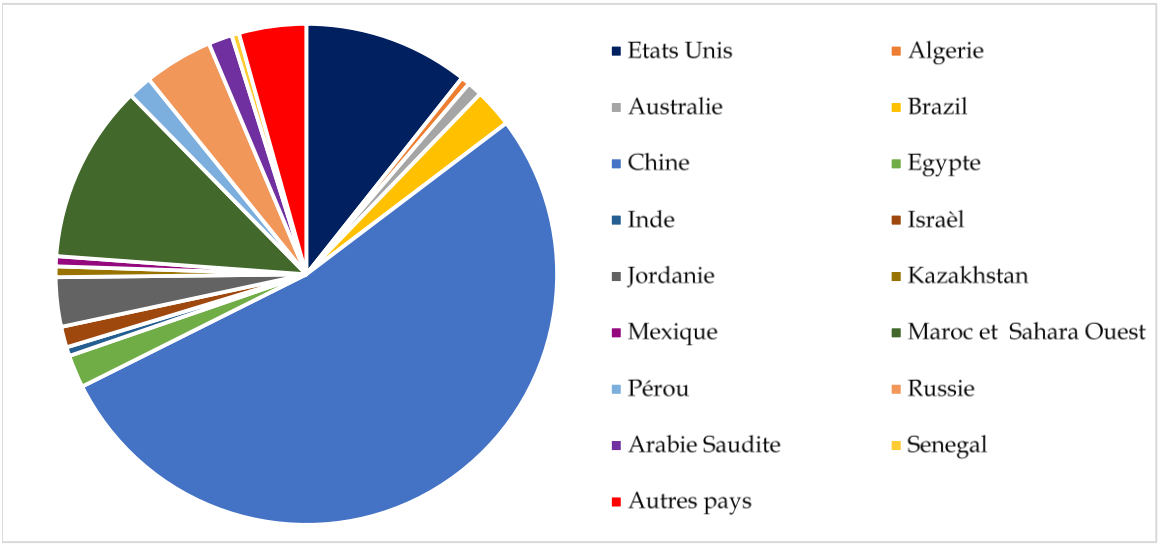


Figure 1 : Production mondiale de phosphate en 2016 (US. Geological Survey, 2017)

Par ailleurs, les ressources mondiales de roches de phosphate représentent plus de 300 milliards de tonnes. L'exploitation d'une partie de ces ressources demeure inaccessible, non rentable, ou technologiquement complexe. Celles-ci se trouvent en majorité au Maroc et dans d'autres pays africains, aux États-Unis, au Proche Orient et en Chine comme le montre la **Figure 2** (US. Geological Survey, 2019). D'après le rapport publié en janvier 2018 par l'USGS, le département d'études géologiques des États-Unis, les réserves mondiales actuellement exploitables de roche phosphatée sont évaluées à environ 70 milliards de tonnes, dont 50 milliards se trouvent au Maroc.

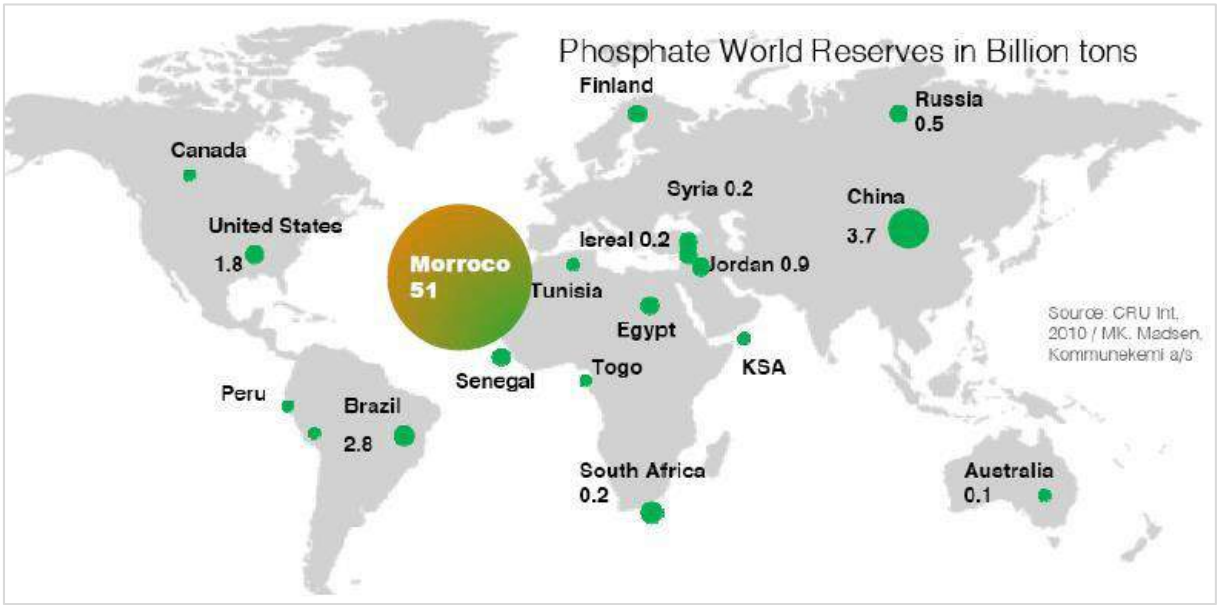


Figure 2 : Réserves mondiales de roche phosphatée (Nesme et al., 2016)

Les minerais phosphatés peuvent être soit d'origine ignée soit d'origine sédimentaire. Du point de vue minéralogique, ces gisements sont constitués essentiellement par des minéraux du groupe de l'apatite généralement chargés d'impuretés (limonite, argiles, etc.). La grande majorité des apatites naturelles sont constituées par un mélange de ces différents minéraux, parmi lesquels la fluorapatite est la plus abondante. Les minerais principalement utilisés sont les phosphates calciques naturels d'origine sédimentaire du type fluorapatites de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. 80% des apatites extraites dans le monde sont utilisées pour fabriquer de l'acide phosphorique. Les roches ont une teneur moyenne en phosphore de 30 à 40 %. Cependant, la plupart des minerais de phosphate doivent être concentrés avant de pouvoir être utilisés. Ainsi le produit fini concentré présente des variations de concentrations devant être prises en compte lors de son utilisation ultérieure.

I.2. Production et utilisation d'acide phosphorique

I.2.1. Production mondiale d'acide phosphorique

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est un produit chimique industriel majeur utilisé comme matière première dans l'industrie de production des engrais. Environ 30 Mt de roches de phosphate sont converties en acide phosphorique chaque année en réalisant une lixiviation par de l'acide sulfurique. L'acide phosphorique ainsi obtenu contribue à hauteur de 90 % de la production d'engrais phosphatés (Haldar and Tišljar, 2014). En 2017, la capacité mondiale annuelle de production d'acide phosphorique était de 61,1 millions de tonnes exprimées en P_2O_5. Les principaux pays producteurs sont, en ordre décroissant : la Chine, les États-Unis, le Maroc, la Russie, la Tunisie, l'Inde, le Brésil, l'Afrique du Sud, Israël, la Jordanie. En Afrique, de grands groupes tels que l'Office Chérifien des Phosphates, le Groupe Chimique Tunisien, l'Office Togolais des Phosphates, les Industries Chimiques du Sénégal, produisent ainsi de l'acide phosphorique.

I.2.2. Utilisation de l'acide phosphorique

Le développement de la production mondiale d'acide phosphorique reste essentiellement lié au développement de l'agriculture, qui est lui-même imposé par l'accroissement de la population et ses demandes en alimentation. L'acide

phosphorique est également utilisé pour le traitement des surfaces métalliques dans l'industrie métallurgique et comme additif dans l'industrie alimentaire (l'acide de qualité alimentaire est utilisé pour l'acidulation des boissons et les sels de phosphate (Commission Européenne, 2007)). L'autre utilisation importante de l'acide phosphorique reste l'industrie des détergents. En effet, les phosphates diminuent la dureté de l'eau, permettent aux tensioactifs de mieux nettoyer et contribuent ainsi à la réduction de leur concentration ; ils préviennent la déposition de particules, maintiennent le pH et facilitent la dissolution du détergent.

II. Procédés de fabrication de l'acide phosphorique

Après un traitement du minerai de phosphate, l'acide phosphorique peut être obtenu selon deux procédés de fabrication : un procédé par voie humide et un procédé par voie thermique.

Dans le procédé de transformation par voie thermique, le phosphate naturel est réduit à haute température (1500°C) en présence de coke et de silice, dans un four électrique, selon la réaction :

$$2\ Ca_3(PO_4)_{2(s)} + 6\ SiO_{2(s)} + 10\ C_{(s)} \rightarrow P_{4(s)} + 6\ (CaO,\ SiO_2)_{(s)} + 10\ CO_{(g)} \qquad (Eq.\ 1)$$

Le phosphore obtenu est alors brûlé pour donner de l'anhydride phosphorique, P_2O_5, qui est ensuite absorbé pour donner de l'acide H_3PO_4. Cet acide très pur est utilisé de préférence pour des applications alimentaires.

Le cas du procédé aqueux mis en œuvre dans la filière de production sénégalaise, qui constitue le cadre de ces travaux, est plus spécifiquement détaillé dans les paragraphes qui suivent.

II.1. Traitement du minerai

La majorité des sites d'extraction de phosphate sont des mines à ciel ouvert. C'est le cas au Sénégal notamment au niveau du site de Taïba dont les réserves exploitables sont estimées à 50 Mt de phosphate à 27,34% de P_2O_5 (Prian, 2014).

Le phosphate exploité est un phosphate tricalcique naturel de formule $Ca_3(PO_4)_2$ - 3 CaF_2 - $CaCO_3$, aussi connu sous le nom d'apatite fluorée. Il est extrait du sous-sol et

traité sur le site minier dans l'objectif de produire des concentrés utilisables pour la production d'acide phosphorique (Tournis and Rabinovitch, 2010).

Le minerai d'apatite fluorée est tout d'abord traité dans l'installation de flottation de l'exploitation minière des Industries Chimiques du Sénégal pour enlever certains métaux et déchets solides extraits des mines. Il est ensuite filtré sur des filtres à bande avant d'être acheminé vers les installations chimiques pour y être transformé par voie humide.

La granulométrie du phosphate joue un rôle très important pendant la lixiviation du minerai. De ce fait, le phosphate qui arrive au niveau du site d'extraction est broyé dans le but d'augmenter la surface d'attaque du minerai par l'acide sulfurique. Le *Tableau 1* présente la composition de la matière entrante dans les Industries Chimiques du Sénégal.

Tableau 1 : comparaison des compositions (teneur massique) *de divers concentrés de phosphates* (granulométrie : 50 µ à 800 µ ; humidité : 20 % à 25 %)

Composant	Usine (%)**	(Prian, 2014)	(Nieuwenhuyse, 2000)
% P_2O_5	34,00	33,30	36,70
% CO_2	3,25	1,40	1,80
% F	3,55	3,75	3,70
% SiO_2	4,16	7,30	5,00
% CaO	49,57	45,10	50,50
% (Fe_2O_3+Al_2O_3)	2,30	6,80	2,00
% MgO	0,08	-	0,10
% Na_2O	2,24	-	0,30
% K_2O	0,06	-	0,10
% SO_3	0,93	-	-

** Source interne

Les analyses chimiques montrent que la roche de phosphate est essentiellement composée de phosphore et de calcium. La teneur en fluor dans le minerai est presque identique pour les trois compositions. (Prian, 2014) précise que la composition fournie

correspond à celle du gisement de Taiba situé dans la région de Thiès au Sénégal. Le minerai est moins riche en P_2O_5 mais ses caractéristiques sont satisfaisantes pour obtenir un concentré commercial de bonne qualité. Cependant, (Nieuwenhuyse, 2000) ne précise pas de quel site du Sénégal provient le minerai analysé.

II.2. Procédé de transformation par voie humide

II.2.1. Digestion du minerai

La digestion de la roche phosphatée peut être effectuée à partir de trois types d'acide : HNO_3, HCl et H_2SO_4. Seul le procédé par voie humide d'attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique sera décrit dans cette partie (les procédés par attaques chlorhydrique et nitrique ne sont pas utilisés au Sénégal et, de manière générale, ne constituent pas la voie majoritaire).

Le principe de la digestion consiste à dissoudre les éléments P et F constituant l'apatite fluorée, tandis que l'élément Ca précipite sous une forme solide. On distingue trois sous-catégories du procédé sulfurique par voie humide selon le type de solide formé, comme l'illustre le *Tableau 2*. Ainsi, en fonction des conditions opératoires (température et concentration de l'acide phosphorique), diverses formes de sulfates de calcium sont susceptibles de se former, comme le présente la *Figure 3*.

Tableau 2 : Principales voies de lixiviation sulfurique des phosphates (Campos Assunção, 2017) et nature du produit formé

Procédé	$CaSO_4, xH_2O$	Température (°C)	Concentration (%P_2O_5)	Rendement
Dihydrate	x = 2	70 – 80	26 – 32	94 - 96
Hémihydrate	x = 1/2	90 - 110	40 - 48	90 - 94
Anhydre	x = 0	120 - 130	50 - 55	> 90

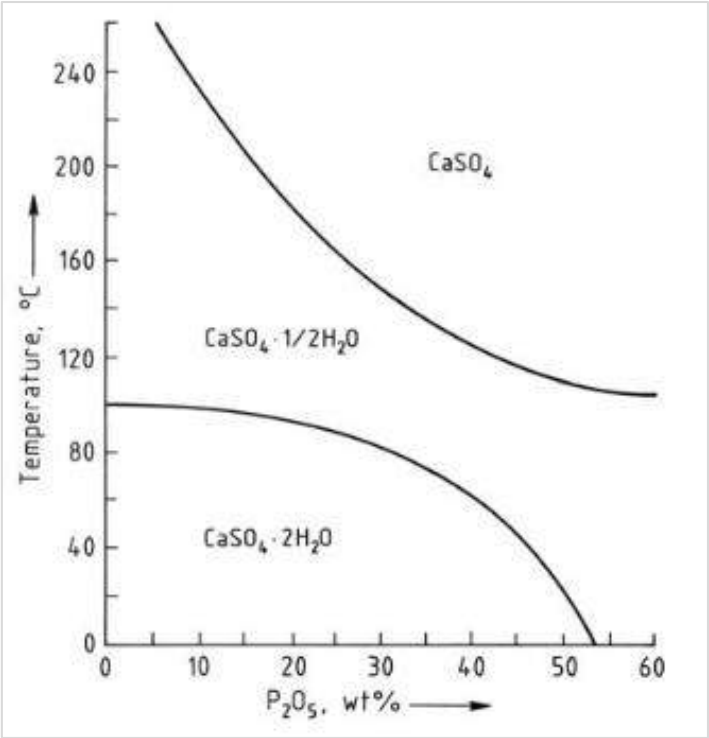


Figure 3 : Plage de stabilité du sulfate de calcium et de ses hydrates dans l'acide phosphorique (Schrödter et al., 2008)

Le procédé par voie humide avec la fabrication de sulfate de calcium dihydraté (gypse), mis en œuvre par les Industries Chimiques du Sénégal dans les usines Darou 1 et Darou 2, est de loin le plus répandu du fait de la possibilité de travailler avec une grande fiabilité et une stabilité de marche. D'autre part, il opère à des températures inférieures à 100 °C, ce qui évite la mise en œuvre de réacteurs sous pression, et la corrosion y est minimisée.

Une première opération appelée délitage vise à mieux préparer l'attaque en mélangeant le phosphate à de l'eau issue des utilités : le grain de phosphate, libre dans la suspension, sera plus facilement attaqué par l'acide sulfurique 98,5%. Le produit obtenu est de la pulpe.

L'acide phosphorique est alors obtenu dans un réacteur (digesteur) du phosphate naturel par attaque à l'acide sulfurique concentré à 80 °C. La réaction principale est la suivante :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_{2(s)} + 10\ H_2SO_{4(aq)} + 20\ H_2O \rightarrow 6\ H_3PO_{4(aq)} + 10\ CaSO_4{,}2H_2O_{(s)} + 2\ HF_{(g)} \quad (Eq.\ 2)$$

Cette étape est menée dans une (ou plusieurs) cuve agitée. L'agitation permet la croissance des cristaux tout en assurant le renouvellement du milieu réactionnel autour des grains de phosphate. Le temps de séjour est de quelques heures (entre 2 et 6 selon la réactivité des phosphates). La bouillie qui en résulte est composée de deux phases principales : un acide anhydride phosphorique (P_2O_5) et le phosphogypse ($CaSO_4{,}2H_2O$). Ces deux phases sont séparées par filtration sous vide. L'acide est ensuite stocké dans un bac de décantation et le gypse est déversé sous forme de terril.

II.2.2. Concentration de l'acide

La concentration de l'acide obtenu est généralement limitée à 30% de P_2O_5, c'est pourquoi il est ensuite nécessaire de procéder une étape de concentration par évaporation (procédés Rhône-Poulenc, Prayon). La concentration est réalisée par évaporation sous vide de l'acide dans une boucle de circulation forcée. L'acide en circulation dans la boucle entre dans le bouilleur et bout en dégageant de la vapeur d'eau et des composés fluorés. L'acide phosphorique titrant 52% de P_2O_5 ainsi produit est stocké dans des piscines avant d'être expédié pour les besoins de la fabrication d'engrais et d'exportations.

Un schéma du processus complet est représenté sur la *Figure 4*.

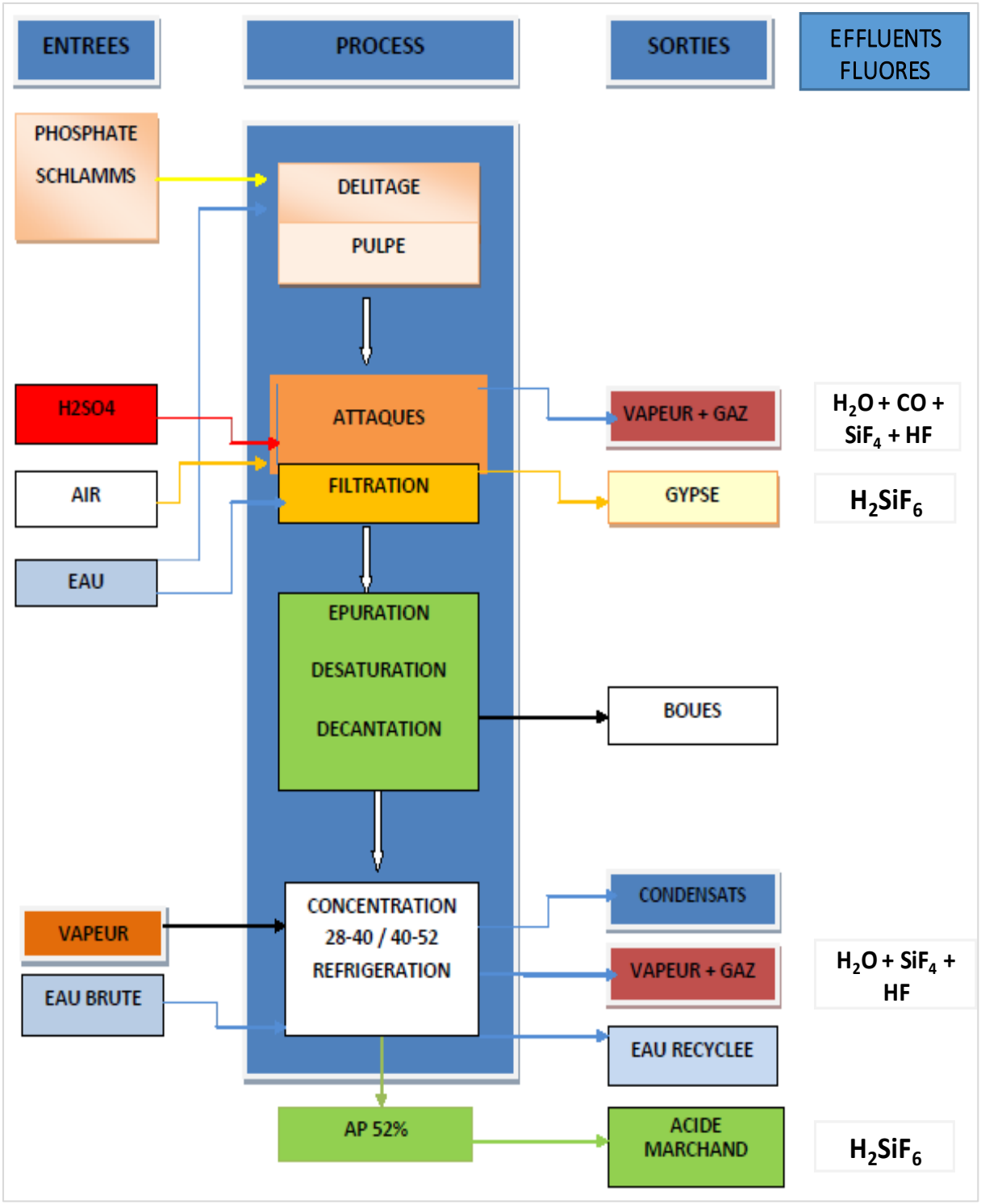


Figure 4 : Schéma du procédé de fabrication d'acide phosphorique par les Industries Chimiques du Sénégal (procédé SPEICHIM)

II.2.3. Réactions secondaires et effluents principaux

L'attaque du minerai de phosphate est accompagnée de diverses réactions secondaires des phases constitutives de l'apatite fluorée et de ses impuretés :

$$3CaF_{2(s)} + 3H_2SO_{4(aq)} + SiO_{2(s)} + 4H_2O \rightarrow 3(CaSO_4,2H_2O)_{(s)} + H_2SiF_{6(aq)} \quad (Eq.\ 3)$$

$$CaCO_{3(s)} + H_2SO_{4(aq)} + H_2O \rightarrow CaSO_4,2H_2O_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (Eq.\ 4)$$

$$H_3PO_4 + CaSO_4,2H_2O_{(s)} \rightarrow CaHPO_4,2H_2O_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \quad (Eq.\ 5)$$

$$SiO_{2(s)} + 2H_2SiF_{6(aq)} \rightarrow 3SiF_{6(g)} + 2H_2O \quad (Eq.\ 6)$$

$$CaSO_{4(s)} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4,2H_2O_{(s)} \quad (Eq.\ 7)$$

$$Al_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3(s)} + 3H_2O \quad (Eq.\ 8)$$

$$Fe_2O_{3(s)} + 3H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_{3(s)} + 3H_2O \quad (Eq.\ 9)$$

$$MgO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MgSO_{4(s)} + H_2O \quad (Eq.\ 10)$$

$$K_2O_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow K_2SO_{4(s)} + H_2O \quad (Eq.\ 11)$$

$$Na_2O_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} + H_2O \quad (Eq.\ 12)$$

Ces réactions étant exothermiques, les cuves doivent être refroidies afin de les maintenir entre 80°C et 90°C et permettre d'éviter l'ébullition de la bouillie dans le réacteur qui peut avoir pour conséquence la formation de l'hémihydrate ($CaSO_4,1/2H_2O$) à la place du gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$). Ceci demande également de maintenir les paramètres opératoires du digesteur (la température, le pourcentage en P_2O_5, le taux de solide, l'excès de H_2SO_4) dans la zone de stabilité du gypse (*Figure 3*).

Le refroidissement est assuré par une circulation d'air dans les cuves au-dessus de la bouillie. Cette circulation d'air joue un double rôle, d'une part elle permet le refroidissement de la bouillie et d'autre part, elle permet d'envoyer les gaz issus de ces réactions (CO_2, H_2O, composés fluorés) vers les sections d'assainissement pour le lavage (Nineuil, 1985).

III. Gestion des effluents fluorés du procédé en voie humide

Le traitement des minerais d'apatite fluorée par l'acide sulfurique aboutit à la libération de plusieurs milliers de tonnes de composés fluorés par an (Yu et al., 2000) (Gouider et al., 2014). La distribution du fluor dans les effluents du procédé de fabrication de l'acide phosphorique par voie humide a ainsi été estimée par (Erickson and Bouffard, 1996). Les estimations sont présentées dans le ***Tableau 3***.

Tableau 3 : Distribution du fluor dans les effluents de la production d'acide phosphorique.

Nature	% du F total
1) H_2SiF_6 dans le gypse	10-20
2) Vapeurs issues du digesteur (SiF_4 et HF)	10-25
3) Vapeurs issues du concentrateur (SiF_4 et HF)	40-60
4) H_2SiF_6 dans l'acide concentré	10-20

Les effets néfastes de ces effluents sur l'environnement et la santé humaine imposent de contrôler leur nature et leur devenir tout au long de la chaîne de production.

III.1. Récupération du fluor par lavage des gaz

Les principales réactions d'attaque des composés du phosphate par l'acide sulfurique indiquées aux équations *(Eq. 3)* - *(Eq. 12)* sont exothermiques. Dans le procédé SPEICHIM (présenté plus haut, *Figure 4*), la chaleur de réaction est évacuée par une circulation forcée d'air qui se réchauffe au contact de la bouillie phosphorique et se sature en humidité. Ce flux gazeux entraîne :

- des composés fluorés (SiF_4 et HF) ainsi que le CO formé par la réaction ;
- de la vapeur d'eau.

L'assainissement de ce mélange de gaz est réalisé par absorption à l'eau du fluor dans un système de venturi et une colonne de lavage, illustrés à la Figure 5.



Figure 5 : Système de lavage (hotte aspirante – venturi et tour d'absorption) du flux gazeux issu de la cuve d'attaque.

Lors de l'attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique pour l'obtention de l'acide phosphorique, il se produit des réactions secondaires de formation d'acide fluorhydrique (HF), de tétrafluorure de silicium (SiF_4) et d'acide fluorosilicique (H_2SiF_6). Ce dernier se dissocie et forme deux composés volatils et toxiques selon la transformation réversible :

$$H_2SiF_{6(aq)} \quad \leftrightarrow \quad 2HF_{(g)} + SiF_{4(g)} \qquad \textit{(Eq. 13)}$$

La combinaison d'un certain nombre de ces réactions conduit à la formation d'acide fluorosilicique soluble.

Tout d'abord, l'épuration du gaz de tétrafluorure de silicium consiste en un lavage à l'eau qui permet, au-dessus de 60 °C, la transformation de ce composé fluoré en acide fluorosilicique selon :

$$3\,SiF_{4(g)} + 2H_2O \quad \rightarrow \quad 2\,H_2SiF_{6(aq)} + SiO_{2(\mathrm{aq})} \qquad \textit{(Eq. 14)}$$

Ensuite la silice est attaquée par l'acide fluorhydrique pour donner de l'acide fluorosilicique selon la transformation suivante :

$$SiO_{2(aq)} + 6\,HF_{(g)} \rightarrow H_2SiF_{6(aq)} + 2H_2O \qquad \textit{(Eq. 15)}$$

La réaction globale est donc :

$$SiF_{4(g)} + 2\,HF_{(g)} \rightarrow H_2SiF_{6(aq)} \qquad \textit{(Eq. 16)}$$

La quantité d'acide fluorosilicique obtenue comme sous-produit dans la production d'acide phosphorique à 54 % de P_2O_5 est généralement comprise entre 20 et 40 kg (sous forme de H_2SiF_6 à 100 %) par tonne de P_2O_5 produit (Lavanga et al., 2000).

III.2. Récupération du fluor produit lors de la concentration de l'acide phosphorique

Les gaz évaporés en sortie de bouilleur contiennent principalement de la vapeur d'eau surchauffée et du fluor sous forme de tétrafluorure de silicium et d'acide fluorhydrique. On trouve également du chlore (pratiquement tout le chlore contenu dans l'acide dilué) et du P_2O_5 sous la forme de fines gouttelettes d'acide entraînées par le courant gazeux. Le fluor est récupéré sous la forme d'une solution d'acide fluorosilicique H_2SiF_6 de 18 à 22%. Cette récupération est effectuée par absorption du tétrafluorure de silicium gazeux (SiF_4) et de l'acide fluorhydrique (HF) dans de l'eau, dans une colonne d'absorption cyclonique comme décrit par les équations *(Eq. 14*) et *(Eq. 15*).

III.3. Problématiques liées à la gestion de l'acide fluorosilicique (H_2SiF_6)

III.3.1. Description du composé

L'acide fluorosilicique (aussi appelé acide fluosilicique ou hexafluorosilicique), de formule H_2SiF_6, n'existe pas à l'état pur. Ses principales propriétés sont résumées dans le *Tableau 4*. Il s'agit d'un acide fort que l'on trouve généralement en solution dans l'eau. Ce produit se décompose en acide fluorhydrique et tétrafluorure de silicium (HF et SiF_4) (selon la réaction *(Eq. 13))* lorsqu'il est chauffé, et il émet alors des fumées toxiques et corrosives. Il ne peut donc pas être distillé. Il est incompatible avec les alcalis, les bases, les chlorites, les peroxydes.

Tableau 4 : propriétés physico-chimiques de l'acide fluorosilicique (INRS, 2018).

Formule	H_2SiF_6
Masse moléculaire	144,1 g/mole
Solubilité dans l'eau	miscible
Densité relative	1,46 (solution à 61 %) et 1,38 (solution à 35 %)
Pression de vapeur	3 kPa pour une solution à 35 %
Point de fusion	< -30 °C (solution à 35 %)
Point de solidification	19 °C (solution à 60-70 %)

III.3.2. Un déchet à traiter

L'acide fluorosilicique est l'un des déchets rejetés par la production industrielle d'engrais phosphatés et constitue un défi environnemental (toxicité) et économique (traitement des déchets en fin de chaîne) majeur.

De plus, le nombre de producteurs d'acide phosphorique qui valorisent le fluor sous forme d'acide fluorosilicique est limité. Cela est principalement dû à des débouchés relativement restreints pour cet acide, qui peut être utilisé pour la fluoration de l'eau potable, ainsi que pour la fabrication de cryolithe et de fluorure d'aluminium pour la production d'aluminium primaire (Dreveton, 2012).

Alors que la réglementation environnementale continue de limiter les émissions liées au traitement chimique, les exploitants d'usines de phosphate devront à terme neutraliser les déchets de fluorure.

Pour les usines de superphosphates comme les Industries Chimiques du Sénégal, toute cette quantité de déchet fluoré est déchargée dans la mer. Et selon le code de l'environnement et la norme sénégalaise, la concentration en fluor dans les décharges en mer ne doit pas dépasser la valeur de 100 $mg.L^{-1}$ (NS 05-061, 2001).

Or, près de 276 000 m^3/an d'acide fluorosilicique pour une production de 600 000 tonnes/an de H_3PO_4 sont déchargées dans la mer (Touré et al., 2012), ce qui a pour effet d'impacter certaines communautés rurales du fait de la pollution générée par les

usines. En effet, la pollution de l'environnement par les ICS a des conséquences néfastes sur la production agricole (destruction des récoltes et dégradation des terres), sur l'élevage mais aussi et surtout sur les populations (maladies pulmonaires, osseuses, dentaires et autres).

Comme toute industrie chimique, les ICS doivent s'engager à démontrer une amélioration continue de leurs performances en matière de santé, de sécurité et d'environnement de manière à répondre aux attentes du public.

Ainsi, il est donc tout à fait incontournable d'opter pour un recyclage de ce déchet industriel par un système de traitements générant des substances utilisables dans les procédés chimiques. À ce jour, aucune solution industrielle n'est cependant mise en œuvre pour traiter cet effluent dangereux.

IV. Méthodes de traitement de l'acide fluorosilicique

De nombreux procédés ont été développés pour récupérer, traiter et valoriser l'acide fluorosilicique. Ces procédés pourraient réduire considérablement les rejets de matières dangereuses dans l'environnement et pourraient conférer des avantages économiques aux industries de superphosphates. Plusieurs pistes sont décrites dans les sections suivantes, en fonction de la réaction mise en œuvre.

IV.1. Traitement de l'acide fluorosilicique par le minerai de phosphate

(Erickson and Bouffard, 1996) décrivent un procédé de réaction de la roche phosphatée et de l'acide fluorosilicique pour produire une suspension comprenant de l'acide phosphorique, du fluorure de calcium, de la silice et de la roche phosphatée non digérée. Une quantité stœchiométrique de fluorure de calcium en excès est initialement présente dans la suspension. La suspension est pompée dans un filtre à vide ou une centrifugeuse où l'acide phosphorique et le fluorure de calcium colloïdal sont séparés de la roche phosphatée et du silicium non digérés. Une variante à ce procédé, proposé par (VerNooy and Michel, 2001), comprend une première étape de mélange de H_2SiF_6 et H_3PO_4. Le minerai de phosphate est ensuite ajouté pour produire du fluorure de calcium.

Un procédé similaire consiste en une réaction entre l'acide fluorosilicique et le minerai de phosphate qui produit de l'acide phosphorique faible et de l'hexafluorure de silicium-calcium, qui est hydrolysé pour donner de la silice et du fluorure de calcium de qualité acide. Cette technique n'est pas utilisée actuellement car elle n'est pas rentable (Albustami and Hilakosa, 2014).

IV.2. Neutralisation avec du carbonate de calcium

Le traitement de l'acide fluorosilicique peut être effectué avec du carbonate de calcium ou de l'hydroxyde de calcium. Le produit obtenu dépend des proportions stœchiométriques, de la température ainsi que du pH du milieu réactionnel. Dans ces réactions l'acide fluorosilicique est neutralisé et on obtient du fluosilicate de calcium ou un mélange de fluorure de calcium et de la silice, selon un brevet déposé par (Gunther, 1987). Les équations chimiques décrites dans le brevet sont les suivantes :

$$H_2SiF_{6(aq)} + CaCO_{3(s)} \rightarrow CaSiF_{6(s)} + H_2O + CO_{2(g)} \qquad \textit{(Eq. 17)}$$

$$H_2SiF_{6(aq)} + 3\,Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow SiO_{2(s)} + 3\,CaF_{2(s)} + 4\,H_2O \qquad \textit{(Eq. 18)}$$

BAYER AG et KALI – Chemie AG (société allemande qui a disparu en 2011) avaient développé conjointement un procédé de synthèse de fluorure de calcium synthétique en traitant l'acide fluorosilicique avec du carbonate de calcium. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$H_2SiF_{6(aq)} + 3\,CaCO_{3(s)} \rightarrow SiO_{2(s)} + 3\,CaF_{2(s)} + H_2O + 3\,CO_{2(g)} \qquad \textit{(Eq. 19)}$$

Les auteurs affirment que la production de CaF_2 à partir de H_2SiF_6 constitue une manière simple, non polluante et économique d'utiliser l'acide fluorosilicique. Le fluorure de calcium synthétique produit peut être utilisé pour la production de HF et par l'industrie sidérurgique. De plus, s'il ne peut être utilisé immédiatement, il constitue un moyen de stockage des fluorures sans provoquer de pollution (Carpentier, 2013).

IV.3. Conversion de l'acide fluorosilicique en fluorure de calcium

La synthèse de CaF_2 peut être effectuée à partir des eaux usées d'acide fluorosilicique hautement concentré par un procédé neutralisation-purification (Morita et al., 2018). Une première opération de neutralisation par $Ca(OH)_2$ permet d'éliminer le fluor de la phase liquide. Le comportement de précipitation s'est révélé fortement dépendant du rapport molaire Ca/Si. Bien que les meilleures performances d'élimination puissent être obtenues pour des rapports molaires Ca/Si élevés, la boue obtenue contenait des impuretés, telles que SiO_2 et $CaSiF_6$, et elle nécessitait une purification pour obtenir un CaF_2 de qualité plus élevée. La phase SiO_2 peut ensuite être éliminée par lixiviation alcaline avec NaOH.

Un procédé permettant de synthétiser du fluorure de calcium à partir d'acide fluorosilicique a été développé par (Samrane and Kossier, 2016) et comprend les étapes suivantes :

- Une première réaction entre l'acide fluorosilicique (H_2SiF_6) et l'hydroxyde d'ammonium ou l'ammoniac produit une suspension épaisse ;
- Séparation des phases solide et liquide par filtration, récupération du filtrat contenant essentiellement du fluorure d'ammonium ;
- Seconde réaction du filtrat avec du carbonate de calcium. La suspension ainsi obtenue contient du fluorure de calcium et du carbonate d'ammonium.

Un autre procédé développé par (Schimmel, 1988) montre comment l'acide fluorosilicique résiduel peut être converti en spath fluor de qualité acide en traitant l'acide fluorosilicique par du carbonate de calcium pour synthétiser du fluorure de calcium et de la silice. Ce procédé est similaire à celui présenté au paragraphe IV.2 *(Eq. 19*).

On peut remarquer que les procédés développés par (VerNooy and Michel, 2001) et (Albustami and Hilakosa, 2014) déjà présentés plus haut, permettent également de synthétiser du fluorure de calcium à partir de l'acide fluorosilicique.

IV.4. Traitement de l'acide fluorosilicique par l'ammoniac

Un procédé en deux étapes à l'ammoniac a été mis au point pour neutraliser l'acide fluorosilicique généré lors de la production d'engrais superphosphates et pour récupérer une silice amorphe de haute qualité dans une deuxième étape.

L'acide fluorosilicique réagit tout d'abord avec de l'ammoniac pour former du fluosilicate d'ammonium soluble. Le fluosilicate d'ammonium formé réagit ensuite avec de l'ammoniac supplémentaire pour précipiter de la silice, laissant du fluorure d'ammonium dans la solution (Yu et al., 2000).

La réaction globale de neutralisation de l'acide fluorosilicique par l'ammoniac peut donc s'écrire comme suit :

$$H_2SiF_{6(aq)} + 6\,NH_{3(g)} + 2\,H_2O \rightarrow SiO_{2(s)} + 6\,NH_4F_{(aq)} \qquad (Eq.\ 20)$$

Par la suite, la solution de fluorure d'ammonium peut être suivie d'une réaction avec l'hydroxyde de calcium, régénérant l'ammoniac et produisant du fluorure de calcium insoluble (Samrane and Kossier, 2016).

IV.5. Neutralisation de l'acide fluorosilicique par la soude

Un autre procédé consiste à neutraliser l'acide fluorosilicique avec de la soude caustique, ce qui donne du fluosilicate de sodium, qui ensuite réagit avec du sodium métallique pour produire du silicium-métal pur et du fluorure de sodium. Le *Stanford Research Institute* a affirmé que ce procédé pourrait constituer une alternative à la production du silicium électronique (Ayres et al., 2001). En revanche, l'inconvénient majeur est que le sodium métallique coûte cher et est difficile à manipuler.

IV.6. Traitement de l'acide fluorosilicique par l'acide sulfurique et l'hydroxyde d'aluminium

L'acide fluorosilicique peut également être traité par l'acide sulfurique et l'hydroxyde d'aluminium pour produire de la silice. L'acide sulfurique réagit avec l'acide fluorosilicique pour donner de l'acide fluorhydrique selon la réaction :

$$H_2SiF_{6(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow SiF_{4(g)} + 2\,HF_{(g)} + H_2SO_{4(aq)} \quad (Eq.\ 21)$$

$$SiF_{4(g)} + 2\,H_2O \rightarrow SiO_{2(s)} + 4\,HF_{(g)} \quad (Eq.\ 22)$$

Le mélange *HF - H_2O - H_2SO_4* est séparé de différentes manières, telles que la distillation ou l'expulsion de HF par les hydrocarbures. À la fin de la réaction, l'acide sulfurique contenant du HF, est recyclé pour la décomposition de l'acide fluorosilicique. Cependant la silice filtrée du système réactionnel est un déchet relativement peu pratique contenant une quantité considérable d'eau (jusqu'à 70%). (Krysztafkiewicz et al., 1996).

(Dreveton, 2012) rapporte que le premier procédé connu pour la fabrication de fluorure d'aluminium à partir d'acide fluosilicique a été breveté par Chemie-Linz, Autriche, il y a plus de 50 ans et de nombreuses usines ont été construites sur la base de cette technologie ou de technologies comparables.

$$H_2SiF_{6(aq)} + Al_2O_3.\,3H_2O \rightarrow 2\,AlF_3 + 3\,SiO_{2(s)} + 4\,H_2O \quad (Eq.\ 23)$$

Ce procédé utilise la neutralisation directe de l'acide fluosilicique avec de l'hydroxyde d'aluminium effectuée dans un réacteur agité. Il est souvent appelé procédé par voie humide. La qualité de l'acide fluosilicique est souvent un facteur limitant pour utiliser ce procédé car il nécessite un acide très pur.

La structure de la silice précipitée dépend de nombreuses variables : entre autres, la durée de la réaction, la température, la manière dont les réactifs sont dosés, la structure de l'hydroxyde d'aluminium utilisé dans le procédé, la pureté de l'acide fluorosilicique appliquée. Une température élevée et une concentration élevée d'acide fluorosilicique affectent considérablement la vitesse de réaction et conduisent à la formation d'une silice de grande filtrabilité (Krysztafkiewicz et al., 1996).

IV.7. Traitement de l'acide fluorosilicique par du chlorure de sodium

IV.7.1. Conversion de l'acide fluorosilicique : Traitement industriel par NaCl

Une méthode de traitement de l'acide fluorosilicique a été développée par la société *Tunisian Indian Fertizers* (TIFERT) dans le cadre d'une étude d'impact sur

l'environnement pour la mise en place d'une nouvelle unité de fabrication de TSP à Skhira, une ville située sur le golfe de Gabès (Tunisie).

Cette réaction produit du fluorosilicate de sodium et de l'acide chlorhydrique, selon :

$$H_2SiF_{6(aq)} + 2\,NaCl_{(s)} \rightarrow 2\,HCl_{(aq)} + Na_2SiF_{6(s)} \qquad (Eq.\ 24)$$

La phase liquide (HCl) et la phase solide (Na_2SiF_6) sont alors transférées par pompage dans une centrifugeuse pour la séparation des deux phases. La réaction de neutralisation de la phase liquide par la chaux donne une solution de chlorure de calcium ($CaCl_2$) dissous dans l'eau (Tunisian Indian Fertilizers, 2007). Le fluorosilicate de sodium est quant à lui mis en terril avec environ 30% d'humidité, et recouvert par du phosphogypse pour éviter tout risque de séchage et d'émanation de poussière.

Avec ce procédé industrialisé par TIFERT, l'effluent fluoré généré lors de la production d'acide phosphorique n'est pas valorisé. Il est juste neutralisé sous une forme peu réactive. Cependant, le fluosilicate de sodium produit et stocké à l'air libre pourrait constituer une source de pollution.

IV.7.2. Conversion de l'acide fluorosilicique : Production de HCl concentré

Le traitement par le chlorure de sodium a été réévalué dans les travaux de (Touré et al., 2012), dans l'objectif de proposer une voie de valorisation des produits finaux. Cette voie est celle sur laquelle porte nos travaux, nous en proposons donc une présentation détaillée.

La valorisation de l'acide fluorosilicique par transformation en acide chlorhydrique selon la réaction *(Eq. 24*) a été confirmée comme faisable par une étude en laboratoire sur de petits volumes. Le rendement en HCl obtenu est de 60%. Ainsi à la température ambiante et à la pression atmosphérique, l'acide fluorosilicique à environ 25% réagit avec NaCl pour former, suivant les proportions stœchiométriques, de l'acide chlorhydrique à environ 18 % et du fluosilicate de sodium qui précipite en une épaisse galette gélatineuse (Touré et al., 2012). Sous l'effet d'une agitation vigoureuse, cette réaction est très rapide dès que le sel se dissout dans la solution aqueuse d'acide. (Batiha and Al-Harahsheh, 2011) propose une voie similaire qui consiste à synthétiser

du fluorosilicate de sodium à partir de l'acide fluorosilicique et du chlorure de sodium avec un temps de séjour de 40 minutes et une température de 40 °C.

Cette phase de réaction est immédiatement suivie d'une opération de filtration à l'aide d'une pompe à diaphragme. Cette méthode fournit de l'acide chlorhydrique dilué titrant environ 18% qu'il faudra ensuite ramener à des concentrations de l'ordre de 30 à 33 % par couplage absorption-distillation azéotropique ou extractive au lieu d'une simple distillation (Touré et al., 2013) car à des concentrations massiques de l'ordre de 20 %, l'acide chlorhydrique forme un mélange azéotropique avec l'eau. Cette étude doit être menée en continu à l'échelle pilote avant d'envisager une application de valorisation dans une usine de production d'acide phosphorique.

IV.7.3. Conversion du fluosilicate de sodium

Une voie de valorisation possible du fluosilicate de sodium (Na_2SiF_6) obtenu consiste à le transformer en soude et en un mélange de fluorure de calcium et de silicate de calcium (CaF_2+$CaSiO_3$) (Touré et al., 2011). Les travaux, développés à l'Université de Dakar, ont consisté à optimiser les quantités de Na_2SiF_6 et de $Ca(OH)_2$ utilisées dans la réaction pour obtenir en une étape ou en deux étapes de la lessive de soude et un mélange solide de fluorure et de silicate de calcium ou un mélange de fluorure de calcium et de silice. Les paramètres étudiés pour maximiser le rendement de la réaction sont le mode de contact entre les réactifs, la température, le temps de séjour et les quantités de réactifs. Dans toutes les expériences, la chaux éteinte est en quantité stœchiométrique (4 moles de $Ca(OH)_2$ pour 1 mole de Na_2SiF_6) ou en excès allant jusqu'à 20% massique. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$Na_2SiF_{6(s)} + 4Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow 2NaOH_{(aq)} + 3CaF_{2(s)} + CaSiO_{3(s)} + 3H_2O \qquad (Eq.\ 25)$$

Une autre méthode propose l'utilisation du fluorosilicate de sodium et de chaux pour la production de soude à 8% ainsi que d'un mélange de fluorure de calcium et de silice utilisables pour la production de ciment. Dans ces expériences, la chaux est présente en quantité 2 moles de $Ca(OH)_2$ pour 1 mole de Na_2SiF_6 (d'où la différence de réactions et de produits formés entre cette méthode et la méthode précédente où la chaux est

présente en quantité plus importante). La réaction proposée pour la production de fluorure de sodium est la suivante :

$$Na_2SiF_{6(s)} + 2\,Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow 2\,NaF_{(s)} + 2\,CaF_{2(s)} + SiO_{2(s)} + 2\,H_2O \qquad (Eq.\ 26)$$

Deux méthodes de précipitation du fluorure de sodium ont été étudiées :

- Ajout de NaCl car il est plus soluble dans l'eau que dans le fluorure de sodium
- Ajout d'éthanol car le fluorure de sodium est insoluble dans les alcools

Le précipité ainsi formé est séparé par filtration et peut être transformé en soude grâce à l'ajout de chaux selon la réaction suivante :

$$2\,NaF_{(s)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow 2\,NaOH_{(aq)} + CaF_{2(s)} \qquad (Eq.\ 27)$$

Les paramètres à optimiser sont les quantités en réactifs et la température.

Le schéma du procédé résultant de cette étude de valorisation de l'acide fluorosilicique est présenté à la *Figure 6*.

Ce procédé est prometteur du point de vue valorisation car il conduit à l'obtention d'une lessive de soude et d'un précipité blanc pouvant être utilisé comme matière première ou en tant qu'ajout pour l'industrie cimentière (Thiam et al., 2015) (Touré et al., 2017). Le mélange de fluorure et de silicate de calcium obtenu avec ce procédé a une composition potentiellement intéressante pour l'industrie cimentière. Cependant, il contient beaucoup trop de fluor (50 fois trop de fluor par rapport à la limite maximale admise) pour être utilisé tel quel dans la mixture des matières premières pour la fabrication de ciment (Touré et al., 2017).

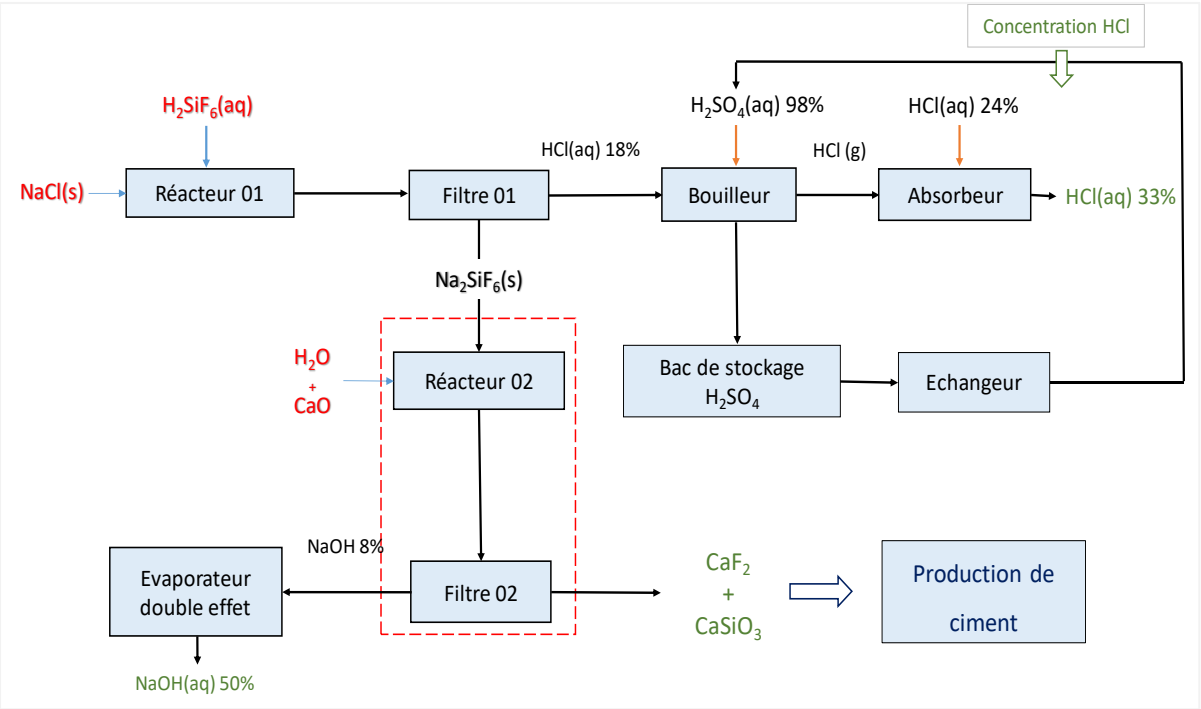


Figure 6 : Schéma de procédé simplifié du procédé de traitement de l'acide fluorosilicique de référence (adapté de (Touré et al., 2011) (Tunisian Indian Fertilizers, 2007))

IV.7.4. Conclusion

Les procédés proposés pour traiter l'acide fluorosilicique issu des industries de superphosphates visent à transformer ce déchet fluoré en sels de fluor, dont essentiellement CaF_2 et NaF. Cependant, il est à noter que le marché est trop limité par rapport aux quantités d'acide fluorosilicique générées. De plus, compte tenu de l'utilisation croissante du recyclage, la consommation de fluor deviendra probablement considérablement moins importante à l'avenir. D'où l'intérêt de développer d'autres procédés de traitement aboutissant à des composés valorisables. Fluorsid, une société de chimie, implantée en Italie, est spécialisée dans la fabrication et la vente de produits fluorés inorganiques (dérivés du fluor tels que le fluorure d'aluminium et la cryolithe synthétique). Cette société a travaillé sur le problème de l'élimination des eaux résiduelles contenant les acides fluorosilicique et fluorhydrique, et a comparé les principales options présentées dans la partie précédente. Toutes les options envisagées ont été rejetées pour les raisons présentées au *Tableau 5*.

Tableau 5 : Solutions envisagées par Fluorsid (www.fluorsid.com) pour le traitement d'effluents aqueux riches en acide fluorosilicique

Produit fabriqué	**Raison de l'abandon**
Fluosilicate de sodium	Marché trop limité
Fluorure de sodium	Marché trop limité
Fluorure d'aluminium	Ne pouvait pas être utilisé pour la production d'aluminium
Cryolite synthétique	Qualité trop faible, trop coûteux
Neutralisation avec du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de calcium	Ne répond pas aux normes (qualité des produits)

Par ailleurs, certaines usines de superphosphates traitent leurs rejets fluorés mais stockent les déchets solides générés, qui constituent alors un risque de pollution à long terme. Les solutions étudiées et industrialisées ou mises à l'échelle pilote, ne sont jusqu'ici pas appliquées au Sénégal.

V. Problématique des travaux

Suite à l'étude bibliographique réalisée sur les méthodes de récupération et de traitement de l'acide fluorosilicique, plusieurs schémas de procédés ont été présentés. Ces procédés, compte tenu des difficultés croissantes d'approvisionnement en fluorine (CaF_2), au moins pour certains pays, et du contrôle croissant des pollutions, pourraient constituer une alternative pour la récupération et le traitement du fluor des phosphates.

Depuis le début des activités de la société des Industries Chimiques du Sénégal (ICS), l'acide fluorosilicique produit (environ 276 000 m^3/an pour une production de 600 000 tonnes/an de H_3PO_4 (Touré et al., 2012)) est directement rejeté en mer sans aucun traitement particulier.

Dans ce contexte, des travaux effectués à l'ESP de Dakar depuis 2010 ont visé à la mise au point de procédés de traitement et de valorisation de l'acide fluorosilicique. Ces travaux ont abouti à la proposition d'un procédé de traitement (*Figure 6)* conduisant à des composés chimiques tels que : l'acide chlorhydrique (HCl), la soude (NaOH) et un effluent solide (CaF_2+$CaSiO_3$) qui pourrait être utilisé comme minéralisateur (en remplacement de $CaCO_3$) dans le processus de fabrication du ciment portland afin de réduire les émissions de CO_2 mais aussi et surtout la consommation énergétique en diminuant la température de clinkérisation. Ce mélange contient cependant beaucoup trop de fluorure de calcium pour être utilisé tel quel, aboutissant à des clinkers dont la teneur en fluor est 50 fois la valeur maximale admise (Touré et al., 2017).

Dans ce travail de thèse, nous avons entrepris de réétudier l'étape de traitement du fluosilicate de sodium Na_2SiF_6 en voie aqueuse (encadrée en pointillé sur la *Figure 6)*. L'objectif général des travaux vise à proposer un ou plusieurs schémas de traitement complet du fluosilicate de sodium par transformation en voie aqueuse, puis en valorisant les flux de matières obtenus. Notre approche, décrite dans les chapitres suivants, repose sur la combinaison d'approches expérimentales, de caractérisations physico-chimiques et de calculs thermodynamiques. L'ensemble de ces calculs aura notamment pour objectif de définir au mieux les expériences à réaliser, en abordant par le calcul les différentes étapes et en y intégrant la variabilité de la composition d'un effluent industriel réel. Il constituera également un support à l'interprétation des résultats expérimentaux

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Table des matières

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales 52

I. Étude thermodynamique 52

I.1. Principe et objectifs des calculs 52

I.2. Outil de calcul (logiciel PhreeqC) 54

I.3. Base de données 55

II. Techniques expérimentales et analytiques 55

II.1. Mesure de la concentration des éléments dans les solutions par ICP-AES 56

II.2. Méthode de dosage par carbone total et hydrogène total 57

II.3. Diffraction des rayons X 58

II.4. Analyse thermogravimétrique 58

II.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 59

II.6. Analyse granulométrique 59

II.7. Titration volumétrique 60

II.8. Calorimétrie isotherme 60

II.9. Résistance à la compression 61

III. Conclusion 62

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales

L'approche adoptée dans ce travail repose sur la combinaison d'essais expérimentaux avec des pilotes dédiés, de caractérisations physico-chimiques des réactifs et produits, et de calculs thermodynamiques.

Les calculs ont pour objectif de définir au mieux les différentes étapes du procédé en voie aqueuse, en étudiant numériquement l'influence de différentes conditions opératoires. Ils constituent également un support à l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord l'outil de calcul (logiciel thermodynamique) utilisé ainsi que la base de données sélectionnée.

Dans un deuxième temps, nous décrivons les méthodes et protocoles analytiques utilisés pour caractériser les différents produits et réactifs utilisés dans nos travaux.

Les dispositifs expérimentaux spécifiques et les protocoles mis en place pour la réalisation des essais (procédé aqueux, procédé de carbonatation) sont quant à eux décrits dans les chapitres correspondants.

I. Étude thermodynamique

I.1. Principe et objectifs des calculs

Les calculs d'équilibres thermodynamiques ont été mis en œuvre pour l'étude amont du procédé aqueux de traitement de l'effluent solide Na_2SiF_6 présenté au chapitre 1. L'objectif est de calculer la quantité et la nature des phases solides ainsi que la composition de la phase aqueuse, en fonction de la quantité des différents réactifs. Plus précisément, il s'agit de prédire la formation des différentes phases pouvant précipiter dans le système (fluosilicate de sodium + eau) lors de l'ajout de chaux.

Par ailleurs, comme le résume la *Figure 1*, les résultats des calculs sont ensuite comparés aux analyses des produits des essais expérimentaux, et constituent un support pour la compréhension des réactions.

Le principe des calculs repose sur la loi d'action de masse pour rendre compte des équilibres entre phases solides et phase aqueuse. Aucune phase gazeuse n'a été prise en compte. En ce qui concerne les phases solides, seules des phases stœchiométriques ont été prises en compte (pas de solutions solides). Le modèle utilisé pour la phase aqueuse est un modèle à coefficient d'activité de type Debye Hückel (Debye and Hückel, 1923), qui prend en compte les interactions coulombiennes entre ions. Plus précisément, le modèle est une version étendue du modèle de Debye Hückel, appelé b-dot (décrit dans Parkhurst and Appelo, 2013), dont la formulation est la suivante :

$$log\,\gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1 + B(T)a_0^i\sqrt{I}} + \dot{b}(T)I \qquad \textit{(Eq. 1)}$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce aqueuse i, I est la force ionique de la solution, A(T), B(T) et $\dot{b}(T)$ sont des coefficients dépendant uniquement de la température. Outre la charge (z_i), un seul autre paramètre (a_0^i) est spécifique à l'espèce *i*. Ce paramètre est lié au rayon ionique de i, mais il nécessite une détermination empirique : il est un paramètre ajustable du modèle, qui doit être renseigné pour chaque espèce.

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Hückel. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions, qui est physiquement raisonnable dans le cas des solutions diluées mais cela n'est pas vrai lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes. Pour des forces ioniques plus importantes, les calculs peuvent être effectués grâce au modèle de Pitzer (Stokes and Robinson, 1973) ou avec le modèle SIT (Ciavatta, 1980).

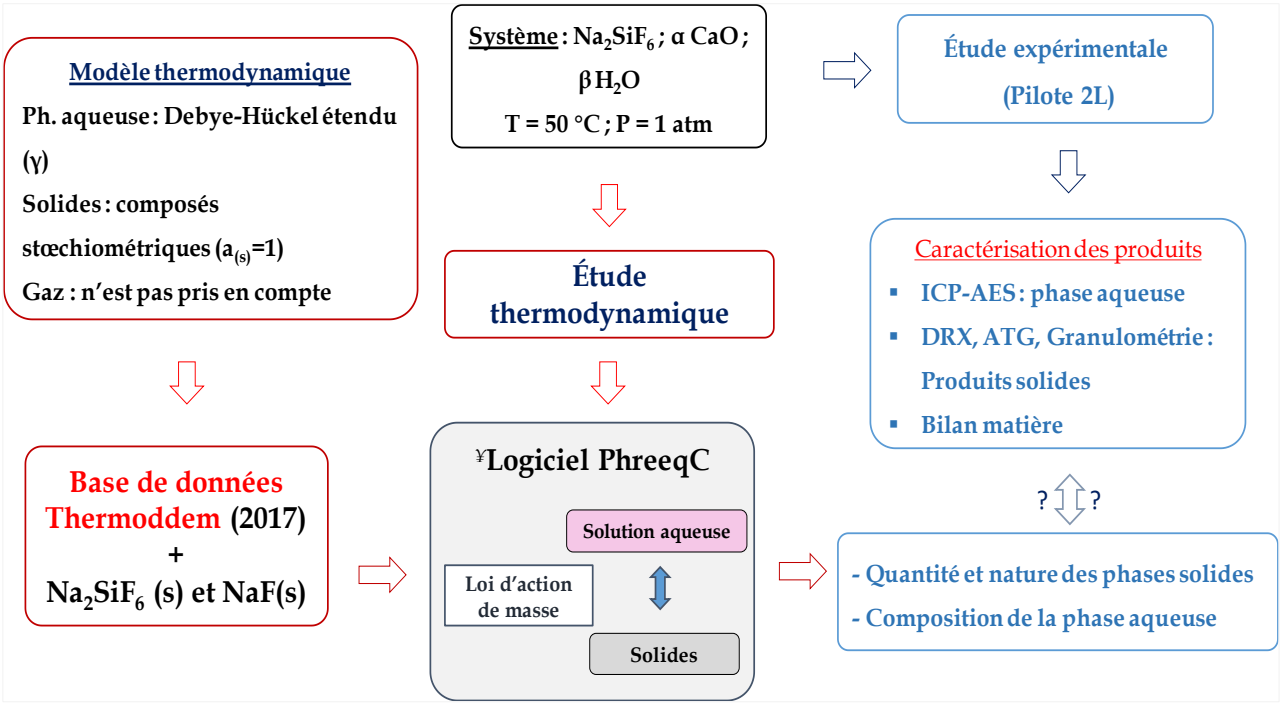


Figure 1 : Méthodologie d'étude pour la valorisation en phase aqueuse du composé Na_2SiF_6

Les calculs reposent sur la résolution de systèmes d'équations établis à partir de la conservation de masse, de l'électroneutralité (notamment pour le pH) et des lois d'action de masse.

I.2. Outil de calcul (logiciel PhreeqC)

Il existe plusieurs logiciels pour réaliser des calculs d'équilibres en phase aqueuse, comme MINTEQ A2, ORCHESTRA, OpenGeoSys (OGS), HYDROGEOCHEM, HYTEC, PHREEQC ou encore OLI (Allison et al., 1991; Steefel et al., 2015). Le logiciel sélectionné dans cette étude est le logiciel libre PHREEQC (version 3.1.4-8929) (Parkhurst and Appelo, 2013). Il a été développé par l'USGS (United States Geological Survey) pour les calculs géochimiques en milieux aqueux interagissant avec des phases solides (minéraux, solutions solides) et/ou gazeuses, et il peut faire appel à différents modèles, dont notamment le modèle de Debye-Hückel étendu sélectionné dans cette étude.

PHREEQC permet de simuler une grande variété de procédés géochimiques y compris les équilibres entre l'eau et les minéraux. Il est utilisé en particulier pour la modélisation des systèmes complexes en milieu aqueux, afin de rendre compte des

équilibres acido-basique, des réactions d'oxydo-réduction, de complexation, de dissolution et de précipitation de solides et d'équilibre entre phases.

I.3. Base de données

La base de données thermodynamiques utilisée dans cette étude est la base Thermoddem (THERmodynamique et MOdélisation de la Dégradation de DEchets Minéraux) (Lassin et al., 2013). Cette base de données a été élaborée par le Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Elle est le résultat d'une recompilation des données thermodynamiques pour une série de phases minérales présélectionnées de la littérature et des estimations à partir de codes de calculs spécifiques (Blanc et al., 2012; Lassin et al., 2013)**.** Elle comprend les constantes d'équilibres thermodynamiques pour un grand nombre de réactions et types d'équilibres, et prend en compte l'influence de la température sur les variations des constantes d'équilibres.

Cependant, certaines phases solides d'intérêts (Na_2SiF_6 et NaF) ne sont pas renseignées dans la base. Un travail préliminaire, exposé au Chapitre 3, a donc consisté à ajouter ces composés à la base de données Thermoddem.

Par ailleurs, la base de données LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) n'a pas été sélectionnée dans cette étude car elle ne contient pas les phases de type $(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$ (notées CSH) qui sont aussi des composés d'intérêts pour notre système d'étude. À l'inverse, comme discuté dans le prochain chapitre, ces phases CSH sont bien décrites dans la version 2017 de la base Thermoddem.

II. Techniques expérimentales et analytiques

Cette partie est dédiée à la présentation de l'ensemble des techniques analytiques utilisées au cours de ce travail. Les objectifs de ces caractérisations sont, d'une part, de déterminer la concentration des espèces dans la phase aqueuse et, d'autre part, d'identifier et de quantifier les matières premières et les phases solides synthétisées. En ce qui concerne les phases liquides, les analyses sont réalisées à la fin de chaque expérience à l'exception des mesures pour la détermination de la cinétique où des prélèvements ont été effectués au cours du temps.

L'analyse élémentaire par spectrométrie et la titration volumétrique ont été mises en œuvre pour doser la concentration des éléments dans les phases aqueuses. Les

différentes phases solides ont été identifiées et quantifiées par diffractométrie des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse granulométrique a été utilisée pour caractériser la taille des solides formés. D'autres techniques comme la calorimétrie isotherme et les mesures de résistance mécanique ont enfin été utilisées pour caractériser certains des sous-produits synthétisés.

II.1. Mesure de la concentration des éléments dans les solutions par ICP-AES

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ICP-AES (pour Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry) est une méthode physique d'analyse chimique permettant de doser la quasi-totalité des éléments simultanément. Elle permet de déterminer la composition des solutions avec de faibles niveaux d'interférences et de doser des éléments à l'état de traces. L'un des avantages de l'ICP-AES est que les courbes d'étalonnage sont, dans la plupart des cas, linéaires sur plusieurs ordres de grandeurs de concentration.

Dans ces travaux, la technique a été utilisée pour le suivi des concentrations des espèces mises en solution lors de la réaction de caustification du fluosilicate de sodium. Les analyses ont été réalisées avec l'aide de Marie-Line De Solan Bethmale du Service Analyse et Procédé (SAP) du LGC, sur un spectromètre à visée radiale Ultima 2 de la société HORIBA Jobin Yvon.

- **Protocole d'analyse**

Au cours des différents essais, les teneurs en Al, Ca, Na, Fe, P, et Si dans les phases aqueuses ont été analysées. L'inconvénient de la technique est qu'elle ne permet pas d'analyser l'élément fluor car l'énergie nécessaire à l'atomisation de celui-ci est supérieure à celle de l'Argon qui est utilisé pour le plasma.

Tous les échantillons sont analysés une première fois en mode semi-quantitatif afin de déterminer la gamme d'étalonnage et les dilutions nécessaires à l'analyse.
La gamme d'étalonnage et les dilutions pour le dosage de Si sont faites avec une solution NaOH 0,5g/L pour éliminer les effets de matrice dus au sodium, et pour le dosage des autres éléments, elles sont effectuées dans l'eau Ultra Pure.

Les échantillons sont préalablement dilués en masse par un facteur pouvant aller de 100 à 5 000 selon la phase à analyser. En effet, en fonction de l'élément à doser, certaines solutions sont plus concentrées que d'autres. Les mesures sont effectuées avec une raie d'émission caractéristique par élément et sont répétées 3 fois par élément. L'appareil fournit alors une valeur moyenne et une RSD comprise entre 0,3 et 4 % sur ces répétitions.

II.2. Méthode de dosage par carbone total et hydrogène total

L'analyse élémentaire par carbone et hydrogène a été effectuée pour déterminer le pourcentage en masse de ces éléments dans les matériaux synthétisés.

L'échantillon est placé dans une capsule et est inséré dans une fournaise à haute température afin de décomposer les carbonates. Le gaz carbonique (CO_2) produit est acheminé vers le détecteur à infrarouge. Le détecteur est ajusté à la longueur d'absorption du CO_2 dans l'infrarouge. Un système informatisé calcule et affiche la concentration du carbone total présent dans l'échantillon.

- Protocole d'analyse

Chaque échantillon est pesé dans une capsule d'étain qui doit être correctement refermée avant d'être introduite dans le passeur pour l'analyse. Pour chacun des échantillons inconnus ainsi que pour l'étalon, on entrera la masse pesée exacte dans le logiciel pour les calculs finaux de concentration. La méthodologie utilisée est la suivante :

- Introduction d'environ 5 mg de l'échantillon dans un four de combustion à 940 °C ;
- Combustion éclair de la nacelle et de l'échantillon ;
- Conversion catalytique des gaz au fur et à mesure de la combustion et fixation de l'oxygène en excès dans un tube unique en quartz ;
- Séparation chromatographique ;
- Détection du signal par un catharomètre TCD (sensibilité, grande vitesse de réponse…).

II.3. Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée pour observer l'état de cristallisation des matériaux d'une part et pour l'identification des phases minérales présentes dans les échantillons d'autre part. La technique n'est applicable qu'à des matériaux contenant un volume suffisamment important de matière cristallisée sans orientations préférentielles, elle ne permet pas donc d'identifier des phases amorphes.
Les diffractogrammes ont été enregistrés grâce au diffractomètre Brüker AXS D4 Endeavor automatisé en mode q-2q possédant une anti-cathode au cuivre (λCu $K_{\alpha1}$ = 1,54056 Å et $K_{\alpha2}$ = 1,54443 Å).

- **Protocole d'analyse**

Les matériaux ont été réduits en poudres fines (broyage manuel au pilon). La quantité nécessaire de poudre pour faire une analyse par DRX est comprise entre 0,2 g et 1,2 g environ.

Les diffractogrammes sont réalisés à température ambiante dans le domaine angulaire de 10° à 100°, avec un pas de mesure de 0,016° et un temps de comptage de 0,15 s par pas. Le traitement et l'interprétation des diffractogrammes ont été faits à l'aide du logiciel EVA. Les phases cristallisées sont identifiées par comparaison avec les fichiers de référence de la base de données *Powder Diffraction File*. Cette base de données est réactualisée annuellement par l'*International Center for Diffraction Data* (ICDD).

II.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné, dans une atmosphère contrôlée. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température.

Dans notre étude, l'analyse thermogravimétrique est utilisée pour déterminer d'une part la quantité d'eau liée dans les silicates de calcium hydratés et d'autre part la proportion de portlandite et carbonates contenus dans la matière première (chaux) et dans les phases solides synthétisées. Cette quantification est effectuée au SAP du LGC

avec l'aide de Christine Rey-Rouch, sur une thermobalance *TGA/DSC 1 Star System* de chez Mettler Toledo.

- **Protocole d'analyse**

Quelques milligrammes de l'échantillon en poudre préalablement préparé sont introduits dans un creuset en alumine utilisé comme porte-échantillon. Les expériences ont été réalisées en chauffant de 25°C à 900 °C à des vitesses de 5 °C/ min et 10 °C/min avec de l'azote comme gaz de purge à un débit de 20 mL/min.

II.5. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'analyse des échantillons solides au MEB permet de connaître la morphologie, la taille et la texture des produits solides obtenus lors des différentes expériences. La technique est basée sur un balayage très fin des électrons sur l'échantillon provocant l'émission des électrons secondaires de la surface. L'image du solide est construite à partir de la détection des électrons secondaires émis.

Dans ces travaux, un microscope électronique à balayage à effet de champ de type JEOL JSM 7100F TTLS équipé d'un système d'analyse chimique Oxford Instruments a été utilisé. Le détecteur EDS est un ASDD X-Max de 50 mm^2 de surface active.

- **Protocole d'analyse**

Le solide est métallisé à l'or ou au carbone. Le choix du type de métallisation dépend du grandissement souhaité. Si on veut observer des grains de l'ordre de 100 nm, il faut faire une métallisation au carbone pour ne pas risquer de confondre la couche d'or avec les grains de fluorine. Par contre, quand on veut examiner l'aspect des agrégats, la métallisation à l'or est préférable car les effets de charge sont mineurs.

II.6. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (taille, volume, etc.). La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau.

Le granulomètre utilisé est un *Mastersizer 3000 - v3.50* de chez Malvern Panalytical. Les analyses ont été réalisées au SAP du LGC avec l'aide de Christine Rey-Rouch.

- **Protocole d'analyse**

La suspension à analyser est d'abord diluée dans de l'eau pure puis introduite dans l'une des unités de dispersion d'échantillons de l'appareil afin de déterminer la répartition granulométrique des particules.

II.7. Titration volumétrique

Le titrage acido-basique a été utilisé pour connaître la normalité des solutions de soude obtenues à la fin du procédé en voie aqueuse. Le dosage a été effectué à partir d'une solution décimolaire d'acide chlorhydrique (HCl 0,1N, VWR International).

Le mode opératoire est le suivant :

La solution d'hydroxyde de sodium a d'abord été diluée au dixième avant d'être dosée par l'acide chlorhydrique décimolaire. Au moins deux essais sont réalisés pour chaque dosage. La valeur moyenne est ensuite relevée pour calculer la concentration de la solution de soude selon l'équation *(Eq. 2*).

$$N_b = \frac{V_a}{V_b} * N_a \qquad \textit{(Eq. 2)}$$

où *Na* est la concentration de l'acide décimolaire (mol/l), *Va*, le volume d'acide chlorhydrique correspondant à la moyenne des deux volumes (chute de burette) (ml), et *Vb*, le volume de soude diluée, prélevé pour effectuer le dosage (ml).

La concentration de la soude est obtenue en multipliant la valeur obtenue par le facteur de dilution x10.

II.8. Calorimétrie isotherme

La calorimétrie permet d'étudier la vitesse à laquelle les réactions chimiques ont lieu ainsi que leur intensité, en mesurant la quantité de chaleur dégagée ou consommée au cours du temps. Dans ce travail, la technique a été mise en œuvre pour caractériser les réactions d'hydratation de liants (ciment portland, laitier de haut-fourneau)

Le calorimètre isothermique utilisé est un TAM Air de TA Instruments avec 8 canaux comprenant chacun une chambre à échantillon et une chambre de référence compatible avec des ampoules de 20 mL.

- **Protocole d'analyse**

À l'aide d'un agitateur, le liant est mélangé avec de l'eau pendant 1 minute en respectant le rapport eau/liant requis pour le mélange. Ensuite, quelques grammes de la pâte résultante sont introduits dans un pilulier en verre qui est ensuite bouché puis mis dans la cellule du calorimètre réservé à l'échantillon. Afin de compenser le flux de chaleur dégagé par l'hydratation, le calorimètre refroidit la cellule de mesure. La puissance fournie par l'appareil pour maintenir la référence et la cellule de mesure à la même température permet de déduire le flux de chaleur dégagée par les réactions chimiques. Le flux est ensuite ramené à une valeur obtenue par gramme de laitier (division par la masse de liant). La chaleur cumulée correspond à la somme des flux au cours du temps (J/g) (Ndiaye, 2016).

II.9. Résistance à la compression

La résistance mécanique est évaluée en mesurant, dans le temps, l'évolution de la résistance en compression des éprouvettes à base de laitier et de ciment selon la norme NF EN 196-1. Pour la détermination des résistances mécaniques, nous avons utilisé deux types de presse disponibles au Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA Toulouse : une presse à mortier automatisée «3R», d'une capacité maximum de 237 kN pilotée en force et une presse hydraulique de type IGM avec des capteurs de force d'une capacité de 10 kN et 50 kN. Chaque valeur de résistance est déterminée 3 fois.

- **Protocole d'analyse**

Après 1 jour, les éprouvettes sont démoulées et les premières mesures sont effectuées. Les éprouvettes 4*4*16 ont été conservées pendant 1, 2 et 7 jours (comptés à partir du jour de la fabrication), dans une enceinte régulée à 20°C dans les moules recouverts d'un film plastique pour éviter que l'eau ne parte, pendant les 24 premières heures. Les valeurs de résistance mécanique ont été déterminées en triplant les mesures sur chaque éprouvette de mortier à base de ciment et de laitier.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord décrit les principes et objectifs des calculs d'équilibre. Ensuite l'outil de calcul et la base de données utilisée pour cette étude ont été présentés. Différentes techniques de caractérisation et de suivi ont été décrites pour déterminer les caractéristiques chimique, minéralogique (ICP-AES, DRX, ATG ou MEB) des produits synthétisés ou microstructurale des sous- produits.

L'ensemble de ces analyses vise à mieux caractériser les différentes phases synthétisées et permet d'établir les bilans matières du procédé.

L'ensemble des résultats obtenus par ces différentes méthodes ou ces différentes techniques analytiques font l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE III

ANALYSE PRÉLIMINAIRE DU SYSTEME

Table des matières

Chapitre III : Analyse préliminaire du système 66

I. Introduction 66

II. Analyse et traitement de l'effluent industriel 66

II.1. Analyse du jus fluo 66

II.2. Synthèse de fluosilicate de sodium à partir de l'acide fluorosilicique 69

II.3. Conclusion 70

III. Analyse thermodynamique et proposition d'un schéma de procédé 71

III.1. Calculs d'équilibres dans le système Na_2SiF_6 – CaO – H_2O 71

III.2. Analyse préliminaire et proposition d'un procédé en deux étapes 77

IV. Conclusion 90

Chapitre III : Analyse préliminaire du système

I. Introduction

Comme exposé au Chapitre 1, la présente étude vise à proposer une voie de traitement de l'acide fluosilicique, qui constitue l'un des sous-produits issu des industries de fabrication d'acide phosphorique. Dans ce chapitre, nous présentons une analyse préliminaire du système, d'une part en définissant au mieux le produit initial à retraiter, d'autre part en se basant sur une étude thermodynamique pour réévaluer le procédé aqueux existant.

Ainsi, la première partie du chapitre est consacrée à l'analyse chimique du déchet industriel initial (le jus fluo), afin de connaître au mieux la composition de la matière entrante, et à sa transformation en Na_2SiF_6, qui est le sous-produit solide étudié dans nos travaux. Dans un second temps, les résultats d'une étude thermodynamique détaillée, visant à établir la fenêtre opératoire d'un procédé de transformation, sont présentés.

II. Analyse et traitement de l'effluent industriel

Dans le cadre de notre étude, nous avons eu accès à un échantillon de jus fluo de 1,5 L provenant des ateliers de fabrication d'acide phosphorique des Industries Chimiques du Sénégal. Cet échantillon a tout d'abord été analysé par ICP, puis transformé en Na_2SiF_6 selon le procédé développé par (Touré et al., 2013) et présenté au Chapitre 1.

II.1. Analyse du jus fluo

L'acide fluorosilicique ou jus fluo est l'un des produits secondaires se formant lors de l'attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique pour produire de l'acide phosphorique. L'échantillon de jus a été analysé par ICP – AES pour déterminer la teneur élémentaire de ses principaux composants. Les éléments suivants ont été analysés : Silicium, Phosphore, Aluminium, Fer, Calcium, Sodium.

Les résultats indiquent que l'effluent industriel est essentiellement composé de silicium et de phosphore. Le silicium provient probablement de l'absorption du

tétrafluorure de silicium (SiF_4) rejeté. La présence de phosphore dans le jus s'explique par le fait qu'une partie du P_2O_5 est entraînée par le système de vide (courant gazeux) lors de la concentration de l'acide phosphorique dilué.

On retrouve également dans le jus, dans une moindre mesure, des impuretés comme l'aluminium, le fer, le calcium et le sodium. Le *Tableau 1* présente les concentrations des constituants majeurs contenus dans le rejet industriel.

Tableau 1 : Composition élémentaire (ICP-AES) d'un échantillon industriel de jus fluo

Composés	**Composition (g/L)**
Silicium	67,02
Phosphore	11,98
Aluminium	0,63
Fer	0,61
Calcium	0,38
Sodium	0,06

La concentration équivalente en H_2SiF_6 et en P_2O_5 est comparée, sur les figures 1 et 2, avec des données de deux usines sénégalaises (Darou 1 et Darou 2), pour différentes périodes de production*. La teneur en H_2SiF_6 déterminée par nos analyses est de 270 g/L, valeur supérieure aux valeurs reportées (entre 130 et 220 g/L). De même, la concentration en P_2O_5 (27 g/L) est dans la tranche supérieure de la fourchette des données industrielles (17-26 g/L). Néanmoins, on peut estimer que l'échantillon de jus fluo à notre disposition est globalement représentatif de l'effluent industriel à retraiter et que cet écart entre les valeurs reportées et celles analysées au LGC n'a pas beaucoup d'importance sur l'analyse thermodynamique.

**** Données d'usines (source interne) : Laboratoire d'analyse des Industries Chimiques du Sénégal (ICS)***

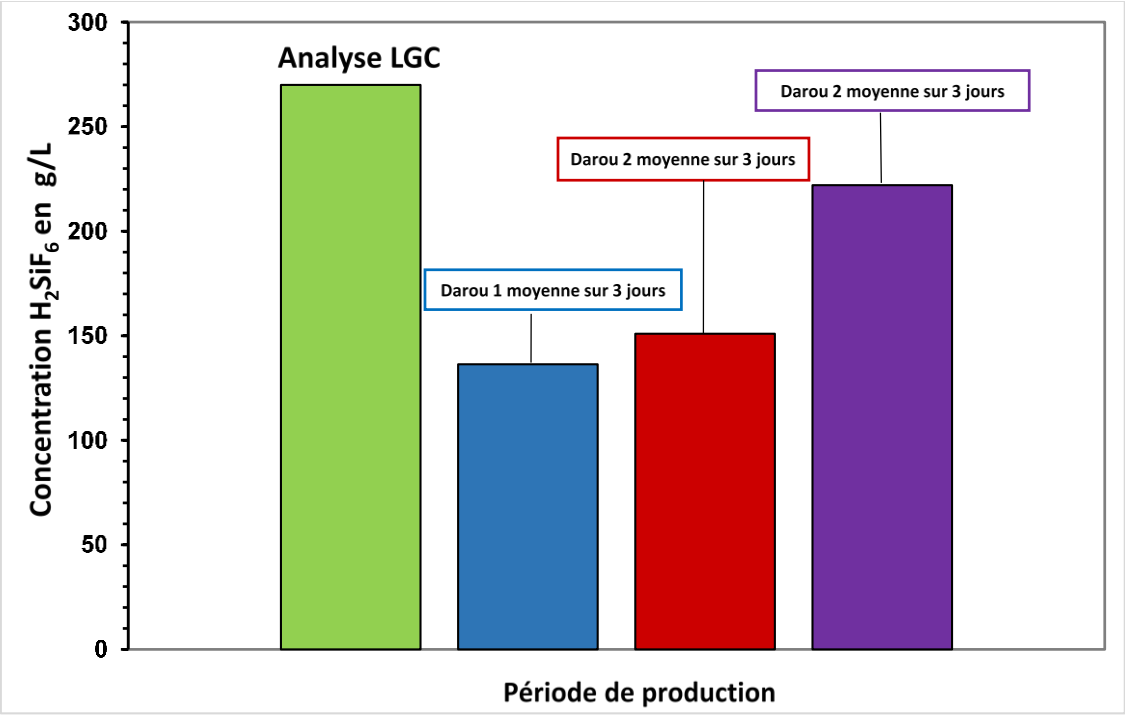


Figure 1 : Variation de la concentration en H_2SiF_6 dans l'effluent industriel - Usine Darou 1/2 - Industries Chimiques du Sénégal

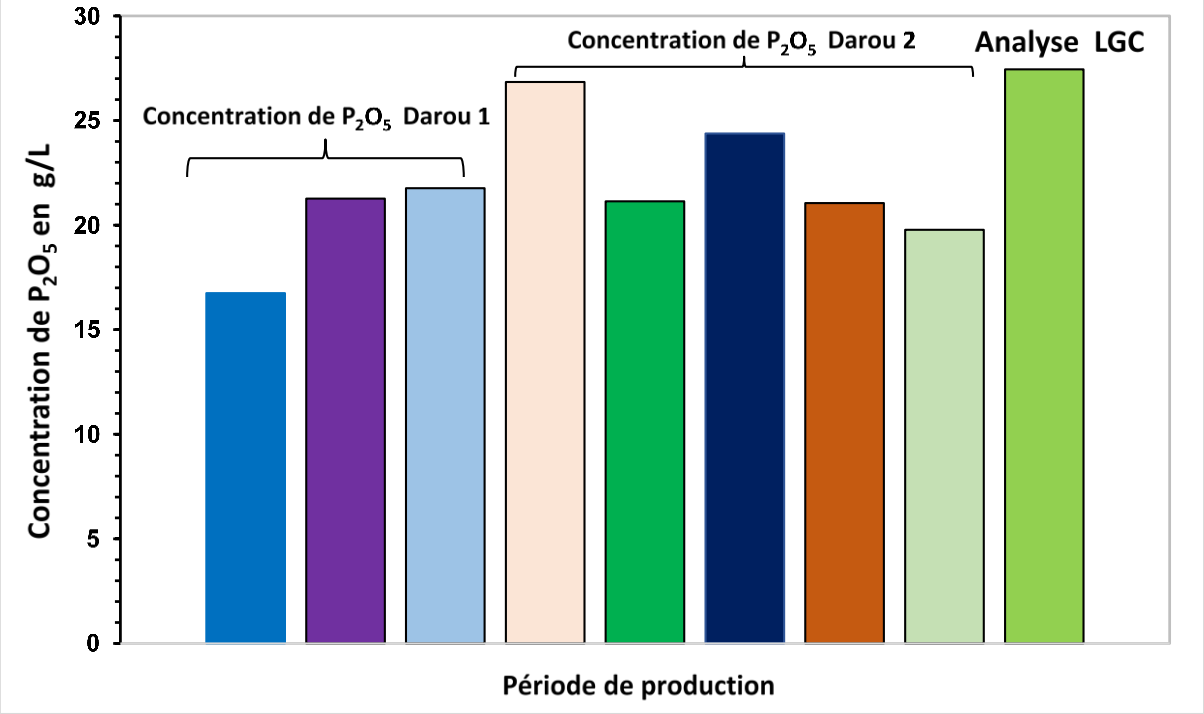


Figure 2 : Variation de la concentration en P_2O_5 dans l'effluent industriel - Usine Darou 1/2 - Industries Chimiques du Sénégal

II.2. Synthèse de fluosilicate de sodium à partir de l'acide fluorosilicique

La synthèse du fluosilicate de sodium de qualité industrielle a été réalisée à partir de l'échantillon d'acide fluosilicique industriel et de chlorure de sodium (NaCl) de qualité réactif (VWR International), selon le procédé décrit au Chapitre 1.

Pour rappel, une quantité stœchiométrique de NaCl, selon l'équation *(Eq. 1)*, est ajoutée dans 1 L de jus fluo, à 25 °C.

$$H_2SiF_{6\,(aq)} + 2NaCl_{\,(s)} \rightarrow Na_2SiF_{6\,(s)} + 2HCl_{\,(aq)} \qquad (Eq.\ 1)$$

À la fin de l'expérience, le précipité solide a été séparé par filtration sous vide sur Büchner, puis il a été lavé trois fois en utilisant de l'eau distillée. Il a ensuite été séché à une température de 105 °C pendant 48 heures. La phase aqueuse contenant essentiellement de l'acide chlorhydrique a été analysée par ICP. Les concentrations en Fer, Phosphore, Calcium et Aluminium déterminées par ICP montrent que les impuretés contenues dans le jus fluo restent dans la phase aqueuse après la réaction.

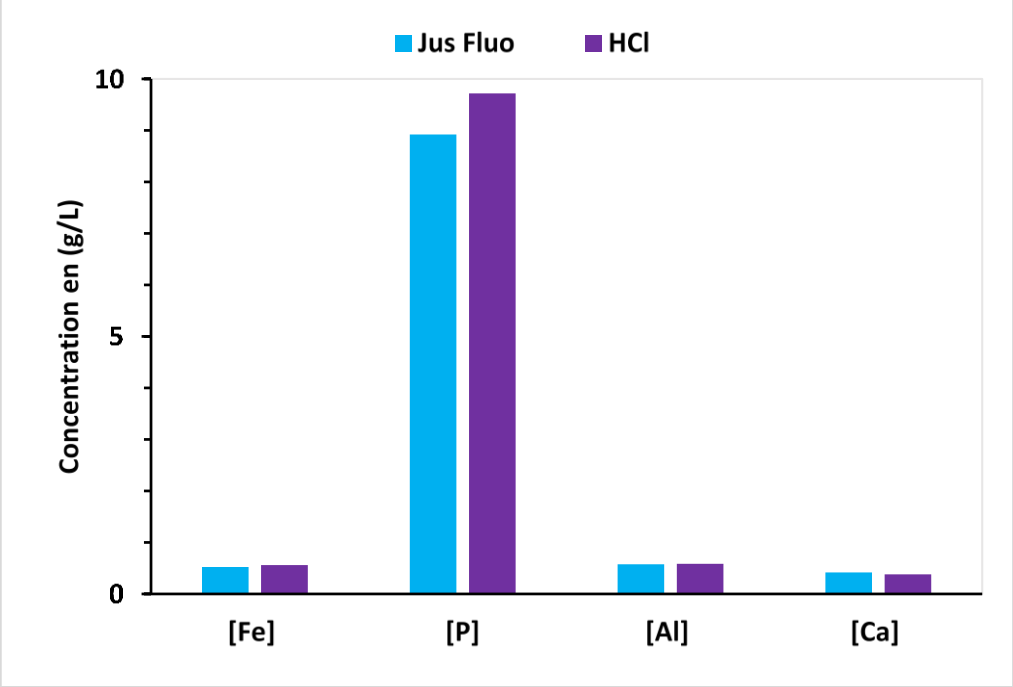


Figure 3 : Impuretés contenues dans l'effluent industriel et dans l'acide chlorhydrique synthétisé (HCl)

La phase solide récupérée a été broyée et analysée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme obtenu (*Figure 4*) montre que le produit ne contient que la phase Malladrite, correspondant au fluosilicate de sodium Na_2SiF_6. De plus, le

diffractogramme d'un échantillon de fluosilicate de sodium commercial (VWR international), présenté à la figure 5, est tout à fait similaire.

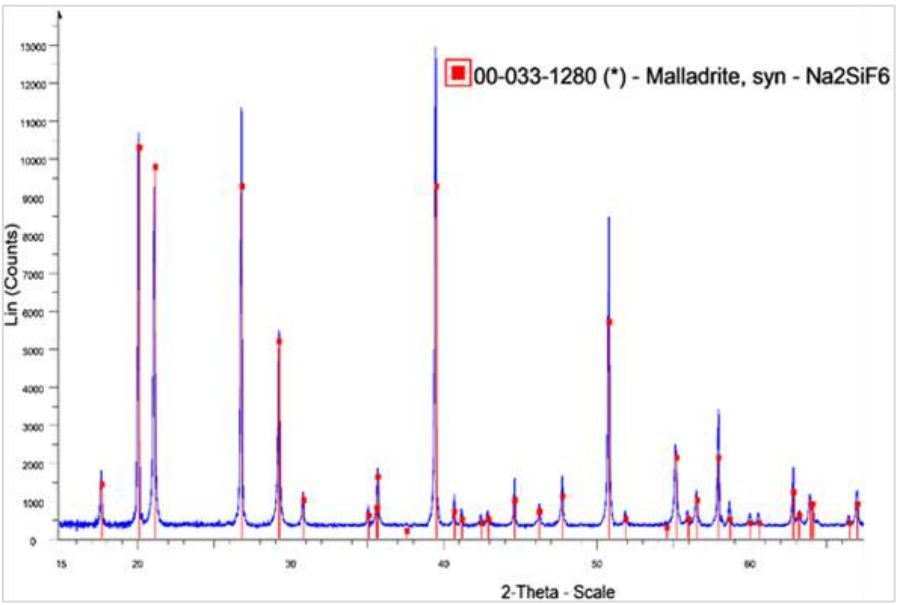


Figure 4 : Diffractogramme du fluorosilicate de sodium préparé à partir de jus fluo industriel

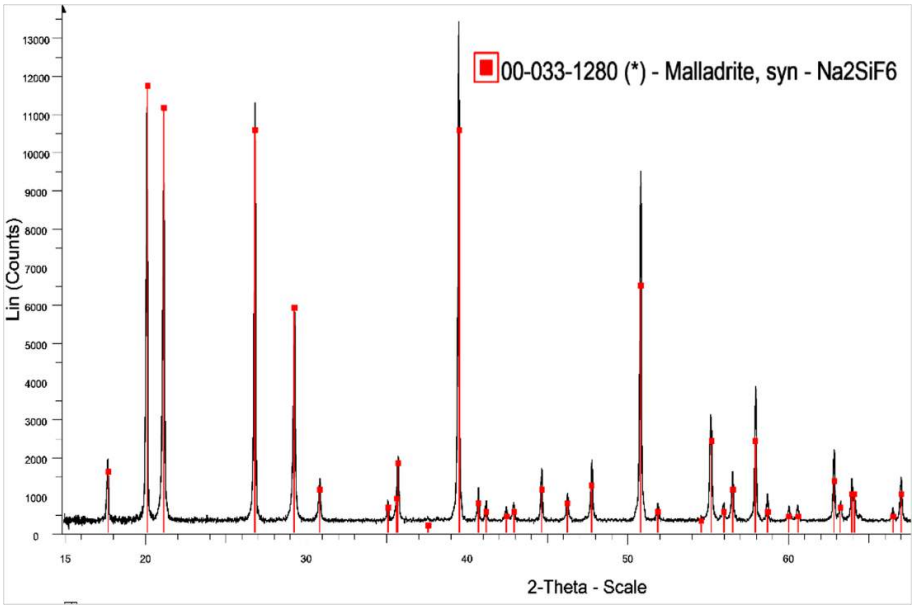


Figure 5 : Diffractogramme du fluosilicate de sodium pur (commercial)

II.3. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons analysé un échantillon de jus fluo, issu d'une usine de fabrication d'acide fluosilicique, dont la composition est représentative du déchet industriel. Cet effluent a été transformé selon le procédé proposé par (Touré et al., 2013), ce qui nous a donné l'occasion de valider la formation du composé Na_2SiF_6 lors de cette étape. Les impuretés majeures contenues dans le jus fluo (P, Al, Fe, et Ca)

restent dans la solution d'acide chlorhydrique (HCl), le solide final est donc pur et de composition très proche d'un solide synthétique. L'ensemble des essais réalisés dans la suite de l'étude a donc directement été effectué à partir de Na_2SiF_6 commercial.

III. Analyse thermodynamique et proposition d'un schéma de procédé

III.1. Calculs d'équilibres dans le système Na_2SiF_6 – CaO – H_2O

III.1.1. Définition du système

De manière similaire au procédé existant décrit au Chapitre 1, nous envisageons de traiter le fluosilicate de sodium par ajout de chaux, en milieu aqueux. Notre système d'étude est donc constitué des composés suivants : fluosilicate de sodium (Na_2SiF_6), chaux (CaO) et eau (H_2O). La pression est de 1 atm, et, dans l'ensemble de l'étude, nous avons fixé la température à 50 °C en nous basant sur les travaux de (Touré et al., 2011).

États des lieux des phases renseignées dans Thermoddem

L'analyse des données accessibles est une étape indispensable pour atteindre les objectifs de l'étude thermodynamique. En effet, certaines données nécessaires à la modélisation du système Na_2SiF_6 – CaO – H_2O sont déjà dans cette base, d'autres n'y sont pas.

- **Phases renseignées dans Thermoddem**

Le *Tableau 2* résume l'ensemble des phases solides prises en compte dans les calculs et qui sont décrites dans la version 2017 de la base de données Thermoddem (Blanc et al., 2012).

Tableau 2 : principales phases solides sélectionnées pour l'étude (base thermoddem)

Phase	Formule	Références
Lime	CaO	(Cox et al., 1989)
Fluorite	CaF_2	(Garand and Mucci, 2004)
Amorphous_silica	SiO_2	(Gunnarsson and Arnórsson, 2000)
Portlandite	$Ca(OH)_2$	(Blanc et al., 2010; Reardon, 1990)
$C_{0.7}SH$	$Ca_{0.7}SiO_{2.42}(OH)_{0.54}$:0.68$H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{0.8}SH$	$Ca_{0.8}SiO_{2.51}(OH)_{0.56}$:0.80$H_2O$	(Roosz et al., 2018)

$C_{0.9}SH$	$Ca_{0.9}SiO_{2.59}(OH)_{0.60}:0.85H_2O$	(Roosz et al., 2018)
C_1SH	$Ca_{1.0}SiO_{2.67}(OH)_{0.64}:0.87H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{1.1}SH$	$Ca_{1.1}SiO_{2.75}(OH)_{0.68}:0.93H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{1.2}SH$	$Ca_{1.2}SiO_{2.83}(OH)_{0.72}:1.03H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{1.3}SH$	$Ca_{1.3}SiO_{2.90}(OH)_{0.79}:1.08H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{1.4}SH$	$Ca_{1.4}SiO_{2.95}(OH)_{0.88}:1.11H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{1.5}SH$	$Ca_{1.5}SiO_{3.01}(OH)_{0.98}:1.14H_2O$	(Roosz et al., 2018)
$C_{1.6}SH$	$Ca_{1.6}SiO_{3.06}(OH)_{1.07}:1.17H_2O$	(Roosz et al., 2018)
C_2SHa	$Ca_2(HSiO_4)(OH)$	(Blanc et al., 2010)

La silice amorphe SiO_2 (am) a été choisie comme la seule phase solide de silice pouvant précipiter (par opposition à ses formes cristallisées comme le quartz).

Sur la base des travaux de (Lothenbach and Nonat, 2015a), les silicates de calcium hydratés (CSH) ont été sélectionnés au lieu des phases cristallines plus stables Wollastonite ($CaSiO_3$), Jennite ($Ca_9Si_6H_{22}O_{32}$) et Jaffeite ($Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6$). En effet, en mélangeant de la silice et de la chaux dans de l'eau déionisée, les auteurs ont montré que la formation de CSH rendait compte de leurs données expérimentales. Ils rapportent que dans le système CaO-SiO_2-H_2O à 25°C, les phases solides susceptibles d'être présentes sont la silice (sous forme amorphe), l'hydroxyde de calcium (ou Portlandite) et le ou les silicates de calcium hydratés notés CSH.

- **Description des phases CSH**

Les phases de silicates de calcium hydratés communément appelées CSH sont des composés d'intérêt pour notre système d'étude. Cependant, elles ne figurent pas dans la base de données LLNL "llnl.dat" (Lawrence Livermore National Laboratory) disponible sous PhreeqC. Comme indiqué au Chapitre 2, cette base n'a donc pas été sélectionnée pour cette étude.

Le terme général CSH couvre une classe de solides dont la composition et la cristallinité varient considérablement. En effet, ils forment un groupe de composés dont la formule chimique peut être écrite comme suit : $(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$, où x est le rapport Ca/Si et y le rapport H_2O/Si. Leur composition est très variable.

Il y a eu de nombreuses études dans lesquelles ces phases sont décrites et étudiées (Begaye, 2014a; Haas and Nonat, 2015; Lothenbach and Nonat, 2015a; Sugiyama and Fujita, 2006; Taylor, 1997). Nous nous limiterons ici uniquement à leur description. Les différents modèles développés ainsi que leurs propriétés physico-chimiques ne seront pas rapportés dans cette section.

Certains sont relativement bien définis en termes de structure et de composition tels que les gels de CSH (I) et CSH (II) étudiés par (Taylor, 1950). D'autres auteurs ont proposé l'existence de 3 phases notées : CSH(α), CSH(β) et CSH(γ) selon la valeur du rapport Ca/Si du CSH (Nonat and Lecoq, 1998). Ce rapport peut varier entre 0,7 et 2,1 selon (Papatzani et al., 2015) et entre 0,5 et 2,0 selon (Gartner and Jennings, 1987).

Pour (Richardson, 1999), les CSH présents dans les pâtes durcies de C_3S ou de ciments Portland purs ont généralement un rapport Ca/Si moyen d'environ 1,75 avec une gamme de valeurs dans une pâte donnée d'environ 1,2 à 2,1. La raison de la formation de Ca/Si élevé dans les CSH est la concentration initiale élevée de calcium lorsque l'alite se dissout et la solution de pores est sursaturée par rapport à la portlandite.

Plus de détails sur la structure et les voies de synthèses des CSH sont décrits dans l'*annexe A1*.

Par souci de simplification des calculs et de présentation des résultats, et après quelques vérifications préliminaires, seules les phases $C_{0.9}SH$ ($Ca_{0.9}SiO_{2.59}(OH)_{0.60}$:$0.85H_2O$), C_1SH ($Ca_{1.0}SiO_{2.67}(OH)_{0.64}$:$0.87H_2O$) et C_2SH ($Ca_2(HSiO_4)(OH)$) ont été conservées.

- **Ajout de phases à la base de données Thermoddem**

Nous avons identifié deux phases non renseignées dans la base Thermoddem, et nécessaires à la réalisation des calculs : Na_2SiF_6 (produit solide initial) et NaF (produit de précipitation identifié lors de premiers essais exploratoires). De plus, la constante de dissolution de la phase fluorite CaF_2 n'est décrite qu'à 25 °C. Il convient donc de compléter la base de données existante grâce à des données disponibles dans la bibliographie.

Pour le fluosilicate de sodium, peu de données de solubilités sont disponibles au-delà de 25°C. Nous avons pris en compte les équilibres de dissolution de Na_2SiF_6 (s) en

utilisant les données de (Frayret et al., 2006) et (Guendouzi et al., 2016). La réaction de dissolution considérée est la suivante :

$$1.0\ Na_2SiF_6 \quad \rightarrow \quad 2.0\ Na^+ + 1.0\ SiF_6^{2-} \qquad \textit{(Eq. 2)}$$

La constante d'équilibre de la réaction a été déterminée à 80°C par (Guendouzi et al., 2016) à l'aide de coefficients d'activités de solutions binaires (Na_2SiF_6-H_2O et K_2SiF_6-H_2O). Ces coefficients d'activités ont été calculés en utilisant les paramètres du modèle d'interaction ionique pour prédire la solubilité des produits (Na_2SiF_6 et K_2SiF_6) dans l'eau à cette température**.** Nous avons ensuite déterminé les coefficients de l'expression analytique établissant la dépendance du log K en fonction de la température, selon une expression compatible avec le format implémenté dans PhreeqC :

$$\text{Log K(T)} = -13{,}8374 + 0{,}0321\ T \qquad \textit{(Eq. 3)}$$

La constante d'équilibre pour le fluorure de sodium NaF(s) à 50 ° C a été estimée à l'aide du modèle recommandé par (Reynolds and Belsher, 2017). La réaction de dissolution correspondante est la suivante :

$$1.0\ NaF(s) = 1.0\ Na^+ + 1.0\ F^- \qquad \textit{(Eq. 4)}$$

Leur modèle a été établi en utilisant des données de solubilité du fluorure de sodium dans l'eau à des températures variant de 0 et 100,6 °C. Ces données ont été collectées dans la littérature dans 29 études. Du fait d'écarts importants observés entre les valeurs fournies par les différents auteurs, les auteurs proposent un modèle linéaire simple pour décrire la solubilité de NaF en fonction de la température *(Eq. 5)*.

$$m_{NaF} = \beta_1 T + \beta_0 \qquad \textit{(Eq. 5)}$$

où T est en °C, β_1 et β_0 sont des paramètres déterminés empiriquement.

Nous avons déterminé, grâce à cette relation empirique, l'évolution de la constante d'équilibre de la réaction *(Eq. 4)* en fonction de la température, sous la forme de l'expression *(Eq. 6)* :

$$\text{Log K(T)} = -10326{,}1865 - 3{,}7997 * T + 375691{,}0914/T + 4134{,}5688 * \log_{10} T - 14713453{,}94\ /T^2 + 0{,}0015 * T^2 \qquad \textit{(Eq. 6)}$$

La *Figure 6* représente l'ensemble des données de solubilités de NaF dans l'eau pure prises en compte dans l'étude de (Reynolds and Belsher, 2017), ainsi que la solubilité calculées avec PhreeqC grâce à la constante d'équilibre décrite à l'équation *(Eq. 6)*.

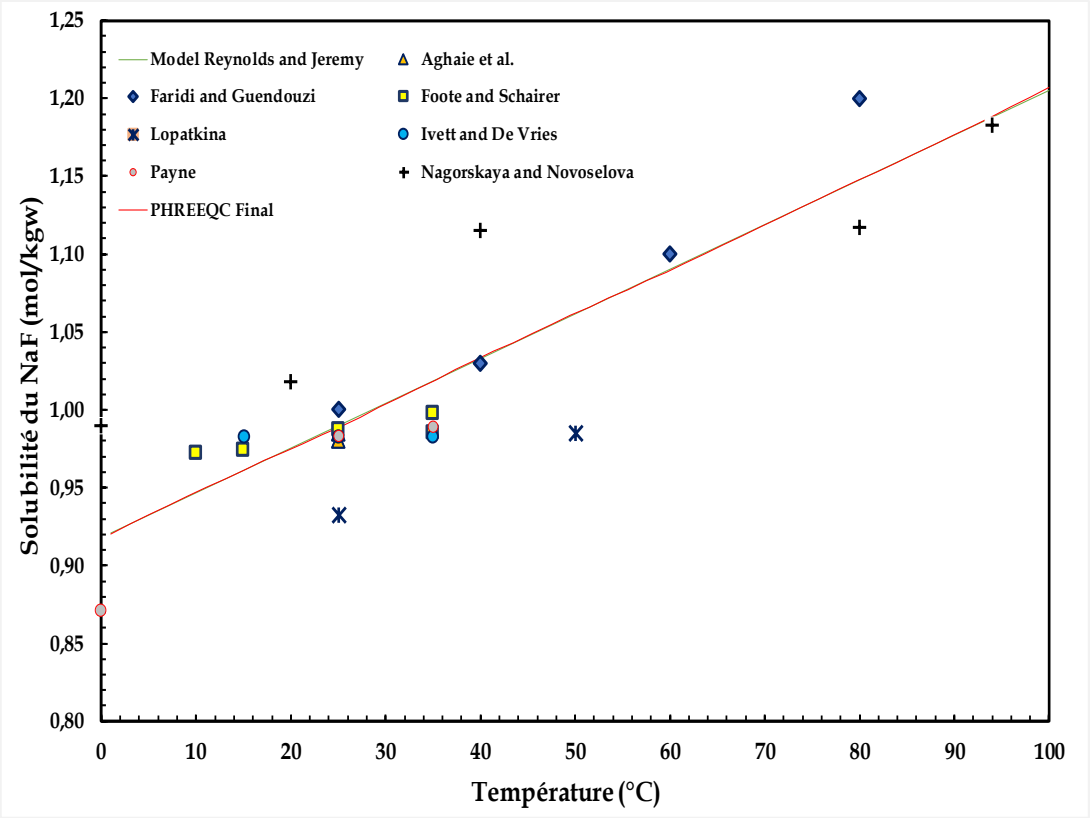


Figure 6 : Données de solubilité du fluorure de sodium dans l'eau en fonction de la température (Reynolds and Belsher, 2017) ; comparaison à la solubilité calculée grâce au logiciel Phreeqc après ajout du composé dans la base de données.

Le fluorure de calcium (CaF_2) est déjà renseigné dans la base de données Thermoddem sous le nom de fluorite. Cependant, sa constante d'équilibre n'est renseignée qu'à 25 °C. Les données d'équilibres ont donc été estimées à 50 °C en utilisant le produit de solubilité calculé à l'aide du modèle présenté par (Zhang et al., 2017) entre 20 et 300 °C. La valeur de log K retenue pour le fluorure de calcium qui est égale -10,41.

En conclusion, la *Figure 7* récapitule les informations ajoutées dans la base de données au format PhreeqC, qui permettent de rendre compte de la solubilité des solides $Na_2SiF_6(s)$, $NaF(s)$ et $CaF_2(s)$ à 50 °C.

```
PHASES
##Ajout de Na2SiF6 dans la base de données
Na2SiF6
     1.0 Na2SiF6 = 2.0000 Na+ + 1.0000 SiF6--
     #log_k    -3.45     #20°C à 80°C
          -analytical_expression -13.83745 0.03215
##Ajout de NaF(s) dans la base de données
NaF(s)
     1.0 NaF(s) = 1.0000 Na+ + 1.0000 F-
     #log_k  -0.38  #1°C à 100.6°C
          -analytical_expression -10326.18656 -3.799783905
           375691.0914 4134.568888 -14713453.94 0.00150067

##Ajout de CaF2(s) dans la base de données
CaF2(s)
     1.0 CaF2(s) = 1.0000 Ca++ + 2.0000F-
     Log_k -10.4    #à 50 °C
```

Figure 7 : Récapitulatif des composés ajoutés dans la base de données au format PhreeqC

III.1.2. Méthodologie de calcul

La méthodologie adoptée consiste à calculer une succession d'états d'équilibres dans le système composé d'eau, de Na_2SiF_6 et de CaO. Les réactifs sont introduits selon le principe indiqué à l'équation (Eq. 7).

$$Na_2SiF_{6(s)} + \alpha\ CaO_{(s)} + \beta\ H_2O \quad \rightarrow \quad ??? \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Afin d'évaluer l'influence des différentes quantités de ces trois réactifs, deux paramètres seront étudiés :

- Le ratio **molaire** (CaO/Na_2SiF_6) noté *Rm*, qui est le rapport du nombre de moles de chaux sur le nombre de moles de Na_2SiF_6, exprimé comme suit (Eq. 8):

$$Rm = \frac{n\ (CaO)}{n\ (Na_2SiF_6)} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

- Le rapport **massique** (solide/liquide), qui représente la quantité totale de solides sur la quantité d'eau introduite :

$$S/L = \frac{m\,CaO\ +\ m\,Na_2SiF_6}{m\,H_2O} \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Les coefficients stœchiométriques de l'équation *(Eq. 10)* sont reliés aux deux paramètres selon :

$$\propto = \frac{Rm}{2}$$
$$\beta = \frac{Rm.M_{CaO}\ +\ M_{Na2SiF6}}{2.\frac{S}{L}.\ M_{H2O}} \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Le système est dimensionné par rapport à 0,75 kg d'eau car nous disposons d'un réacteur d'environ 2 L de volume utile pour les expérimentations. Les résultats des calculs (nature et quantité des phases solides, composition de la phase aqueuse, pH) sont ensuite mis en forme dans des graphiques présentant l'influence du ou des paramètres étudiés.

III.2. Analyse préliminaire et proposition d'un procédé en deux étapes

III.2.1. Analyse préliminaire

La *Figure 8* illustre la succession d'états d'équilibre dans le système composé de 0,75 kg d'eau et de 0,5 mole de Na_2SiF_6, auquel est ajoutée une quantité croissante de CaO (jusqu'à 3 moles), à 50 °C et 1 atm. Le graphique montre 4 zones principales en fonction de la quantité de chaux ajoutée : Partie 1 (formation de SiO_2, NaF et CaF_2), Partie 2 (seul le CaF_2 est présent dans le système), Partie 3 (précipitation de CSH et une petite quantité de CaF_2) et Partie 4 (saturation en chaux, le système n'évolue plus).

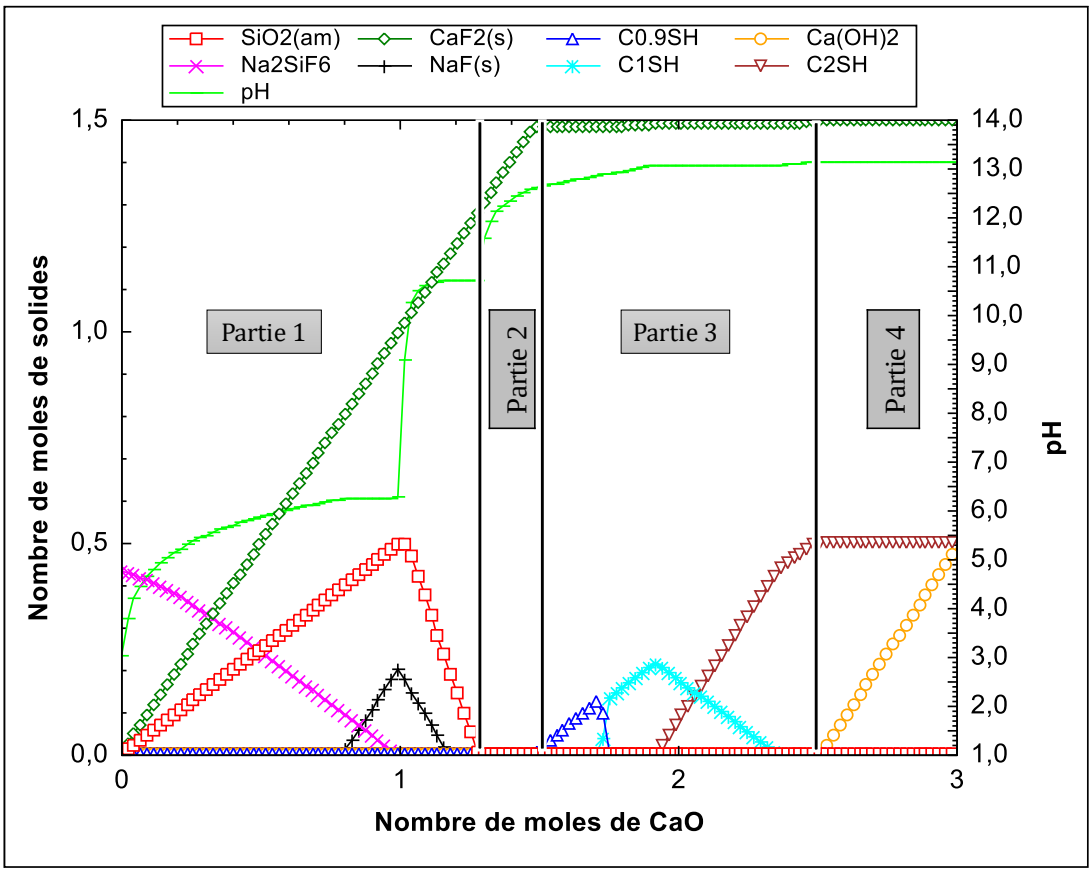


Figure 8 : Équilibre du système 0,75 kg d'eau + 0,5 mol Na_2SiF_6 + a moles CaO à 50°C

Dans la partie 1, les calculs montrent que la quantité initiale (0,5 mole) de Na_2SiF_6 est intégralement dissoute lorsque la quantité de CaO ajoutée dans le système est égale à 1 mole. La phase Na_2SiF_6 coexiste ici avec de la silice amorphe (SiO_2), du fluorure de calcium (CaF_2) et du fluorure de sodium (NaF).

Pour n(CaO) > 1 mole, la quantité de silice diminue jusqu'à s'annuler. La disparition de la silice est causée par le saut de pH (de 6 à 10) lié à l'ajout de chaux.

La partie 2 est particulièrement intéressante car, dans ces conditions, le fluorure de calcium est la seule phase solide présente dans le système, tandis que les autres éléments (silicium et sodium) sont dissous dans la phase aqueuse. Dans les conditions du calcul (0,75 kg d'eau et 0,5 mole de Na_2SiF_6), cela se produit pour un rapport molaire CaO/Na_2SiF_6 compris entre 2,56 et 2,96 (avec un pas de calcul de 0,005). La majorité du fluor (2,83 moles sur 3 moles initiales) est alors extraite de la solution.

Dans la partie 3, la chaux ajoutée réagit avec le silicium en solution pour précipiter les phases CSH. Quand tout le silicium en solution a précipité (**partie 4**), la phase aqueuse

atteint la saturation en CaO et la portlandite $Ca(OH)_2$ précipite dans le milieu : il n'y a plus d'évolution du système, et le solide résultant est un mélange de CaF_2, CSH et $Ca(OH)_2$.

III.2.2. Proposition d'un nouveau procédé à deux étapes

L'analyse préliminaire décrite à la *Figure 8* permet d'envisager un procédé à deux étapes pour séparer le solide initial en deux flux distincts (CaF_2 d'une part, CSH d'autre part). Ainsi, le rapport spécifique CaO/Na_2SiF_6 correspondant à la Partie 2 pourrait permettre de réaliser une première réaction destinée à récupérer du CaF_2 solide pur par filtration, et d'éliminer ainsi une grande quantité d'élément fluor de la solution. Dans un second temps, l'ajout de chaux dans le filtrat doit permettre de précipiter des CSH contenant l'essentiel du silicium initial. Des calculs complémentaires ont été réalisés pour préciser les bilans matières liés à ces deux étapes.

- **Calculs d'équilibre 1ère étape**

Les calculs correspondant à l'ajout simultané de fluosilicate de sodium et de chaux dans un ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 compris entre 2,56 et 2,96, dans un réacteur porté à 50 °C et contenant 0,75 kg d'eau sont présentés à la *Figure 9*. Ces calculs prévoient bien la formation de CaF_2 comme seul solide dans le système, qui peut être récupéré par une opération de filtration. Le taux de récupération de l'élément fluor, sous forme de CaF_2, peut être estimé par rapport à sa quantité initiale, selon la relation suivante :

$$\tau_F\ (\%) = \frac{n\ CaF_2}{3 * n°\ Na_2SiF_6} * 100 \qquad \text{(Eq. 11)}$$

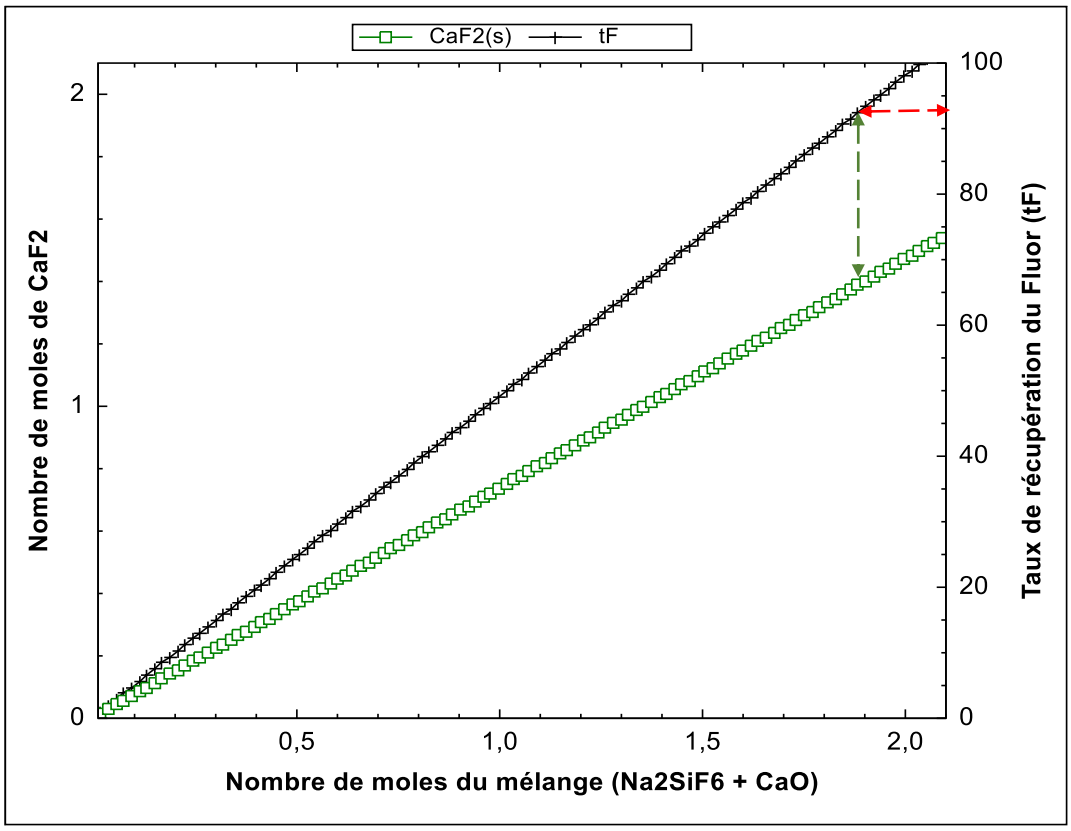


Figure 9 : Équilibre du système 0,75 kg d'eau + 0,5 mol Na_2SiF_6 + α CaO avec CaO/Na_2SiF_6 = [2,56 ; 2,96], à 50°C

Le taux de récupération du fluor sous forme de CaF_2 pour un Rm égal à 2,77 est estimé sur la *Figure 9* et est égal à 93%. Le fluor restant (7%) est ensuite récupéré à la 2ème étape du procédé.

- **Calculs d'équilibre 2ème étape**

La *Figure 10* illustre l'effet de l'addition de CaO à une phase aqueuse dont la composition correspond à celle du filtrat de l'étape précédente. Le calcul prédit la formation de différents solides : des silicates de calcium hydratés (CSH) et une petite quantité de CaF_2. Nous rappelons que les CSH forment un groupe de composés dont la formule chimique peut être écrite selon $(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$, où x est le rapport Ca/Si et y le rapport H_2O/Si. Comme discuté au paragraphe III.1.1, nous avons pris en compte 3 composés de CSH dans nos calculs : $C_{0.9}SH$, C_1SH et C_2SH.

La variation de la composition des CSH est reflétée dans la composition de la phase aqueuse et le calcul d'équilibre indique ainsi que la majeure partie du silicium initialement présent dans la phase aqueuse précipite dans les phases CSH.

La nature et la composition de ces hydrates de silicate de calcium dépendent du rapport Ca/Si comme rapporté dans la littérature (Haas and Nonat, 2015; Lothenbach and Nonat, 2015a). Ainsi, comme le montre la *Figure 10*, lorsque de petites quantités de CaO sont utilisées à l'étape 2 (n CaO < 0,5 mole), des CSH de faible ratio Ca/Si sont obtenus : le modèle prévoit la formation des phases $C_{0.9}SH$ et C_1SH. Pour des quantités de chaux plus importantes (n > 0,5 mole), des CSH de ratio Ca/Si relativement élevé sont formés (C_2SH).

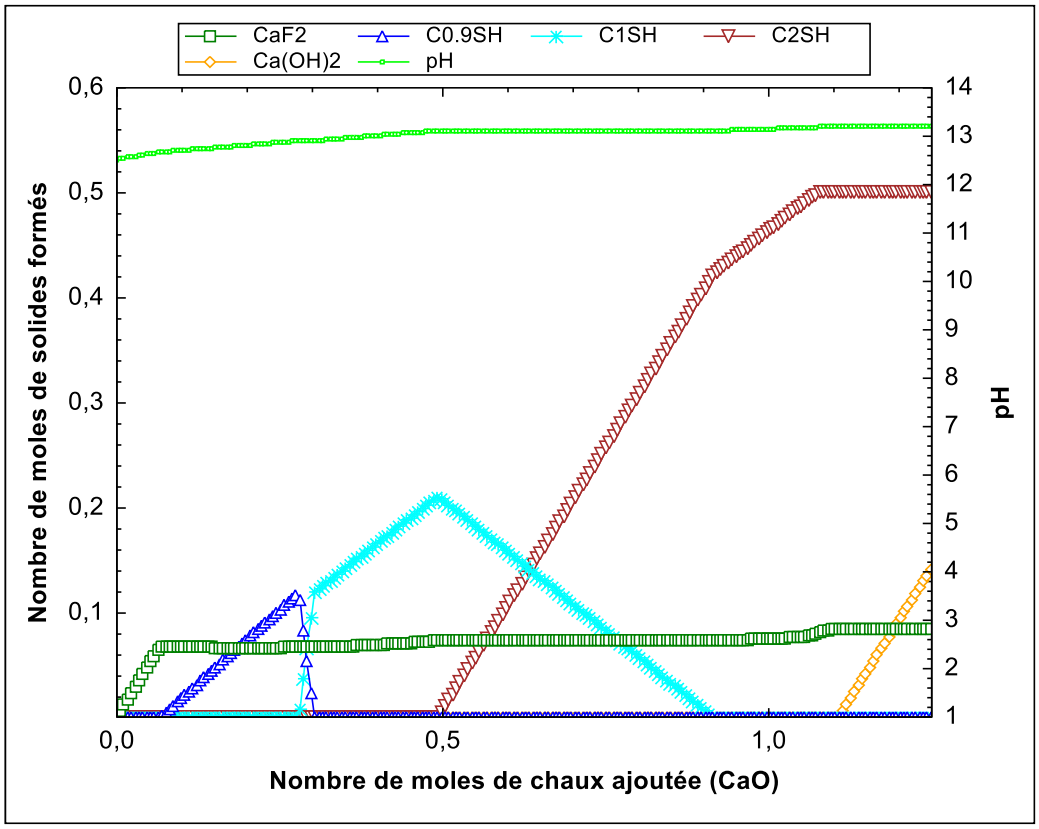


Figure 10 : Calculs du système filtrat (0,75 kg d'eau + 0,5 mole de Na_2SiF_6 + 1,39 moles de CaO) + α moles de CaO à 50 °C

Enfin, la phase aqueuse résultante ne contient quasiment plus que du sodium (à raison d'1 mole initialement apportée par 0,5 mole de Na_2SiF_6, ce qui correspond à une concentration d'environ 30,67 g/L) et constitue donc une solution de soude caustique. La concentration en silicium restant dans la solution (à la fin de la réaction) dépend de la quantité de CaO ajoutée à l'étape 2 comme le montre la *Figure 11*. En ce qui concerne le fluor, l'essentiel est précipité en début de réaction sous forme de CaF_2. Sa teneur finale dans la solution en fin de réaction est inférieure à 0,1 mole.

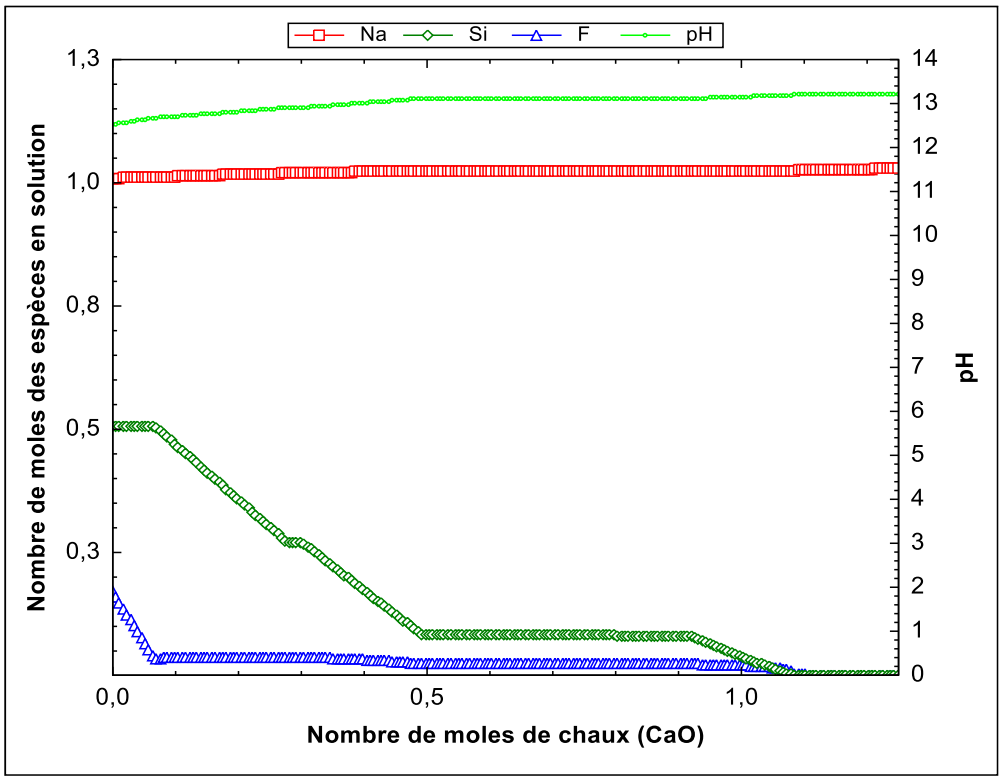


Figure 11 : Quantité des éléments (Na, Si, F) en solution en fonction de la quantité de CaO ajoutée pour le système filtrat (0,75 kg d'eau + 0,5 mole de Na_2SiF_6 + 1,39 moles de CaO) + α moles de CaO à 50 °C

Le nouveau procédé proposé dans ce travail consiste donc à récupérer, dans une première étape, l'essentiel du fluor initial, sous forme de CaF_2 pur, et de précipiter le silicium dans une deuxième réaction sous forme de CSH. L'étude thermodynamique a permis d'identifier des conditions (ratio solide/liquide, quantités de réactifs à ajouter) permettant la précipitation des trois éléments de l'effluent initial Na_2SiF_6 sous la forme de trois flux distincts : NaOH(aq), CaF_2 et CSH. L'étude paramétrique présentée dans ce qui suit vise à préciser les conditions opératoires optimales du procédé.

III.3. Étude paramétrique du procédé

Les proportions entre les trois réactifs du procédé sont susceptibles d'avoir une influence sur la nature des produits formés, à la première puis à la deuxième étape. En nous appuyant sur les calculs d'équilibres, nous avons étudié les trois aspects suivants :

- l'influence du ratio R_m (CaO/Na_2SiF_6) dans la 1ère étape du procédé, en vue notamment d'évaluer la quantité de fluor récupérable sous forme solide ;
- l'influence du ratio S/L (solide/liquide) dans la 1ère étape du procédé, notamment en vue de minimiser la quantité d'eau utilisée ;
- l'influence de la quantité de CaO ajoutée sur la nature des produits formés à la 2nde étape du procédé, en fonction des conditions (R_m et S/L) de la 1ère étape.

III.3.1. Influence du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 sur la 1ère étape du procédé

Dans le but d'étudier l'influence du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 nécessaire pour récupérer le maximum de CaF_2 pur, nous avons calculé la composition de la phase aqueuse pour différentes valeurs de ratios molaires (entre 2,3 et 3,3). Les résultats obtenus, présentés à la *Figure 12*, indiquent la quantité totale des éléments sodium, silicium et fluor en solution, en fonction du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6.

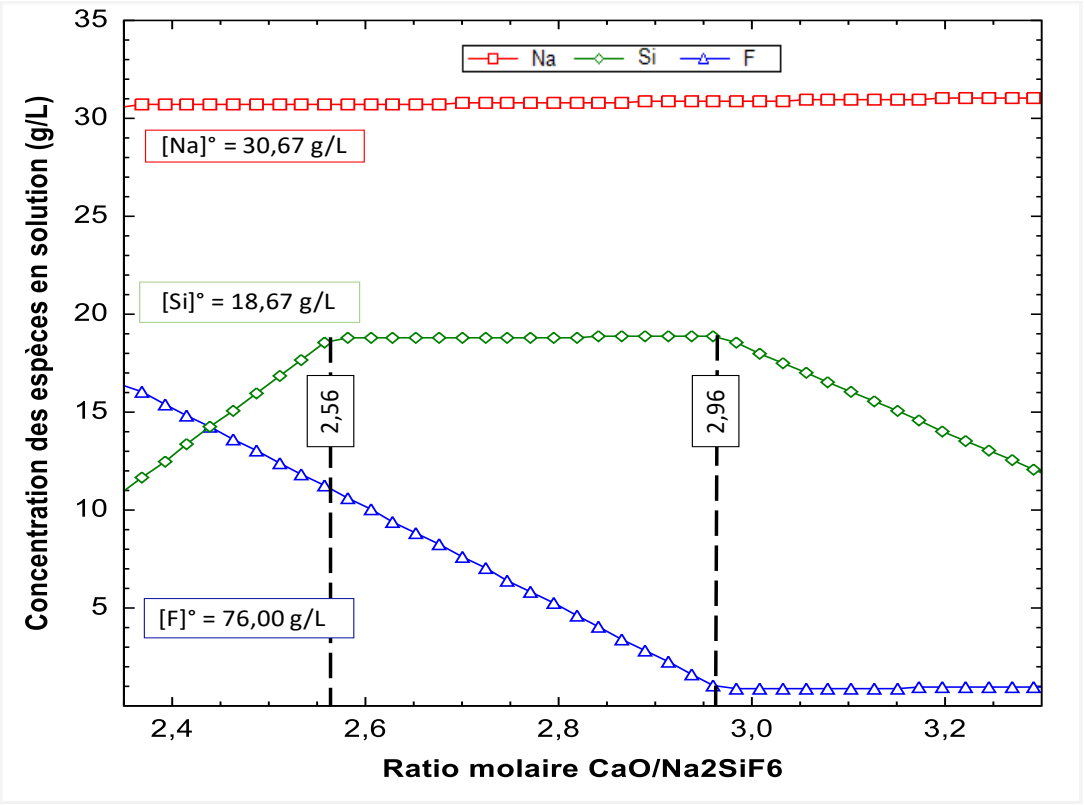


Figure 12 : Concentration en sodium, silicium et fluor (g/L) en fonction du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 pour le système (0,75 kg H_2O + 0,5 mole Na_2SiF_6)

Ces résultats montrent que, dans la fourchette de ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 compris entre 2,56 et 2,96, la totalité des éléments (Na) et (Si) initialement introduits dans le

système reste en solution. Pour des ratios molaires supérieurs à 2,96 le modèle prévoit une diminution de la concentration en silicium. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus à la *Figure 8*, qui indiquent la précipitation de phases $C_{0.9}SH$, C_1SH et C_2SH contenant l'élément Si, mais pas Na.

Selon le ratio molaire utilisé dans la première étape, le filtrat peut donc être plus ou moins riche en fluor. Deux cas peuvent être distingués :

- Il reste du fluor en solution après l'étape 1 ($CaO/Na_2SiF_6 \leq 2,96$) : l'utilisation d'un ratio CaO/Na_2SiF_6 inférieur à 2,96 permet de précipiter une phase (CaF_2) pure. Cependant, la totalité du fluor n'est pas récupérée. La quantité restante sera précipitée à la deuxième étape.
- Il ne reste quasiment pas de fluor après l'étape 1 ($CaO/Na_2SiF_6 > 2,96$) : dans ces conditions, on récupère tout le fluor à la 1ère étape, mais cela oblige à précipiter un peu de CSH. La phase solide résultante contient donc l'élément Si et non plus uniquement la phase CaF_2.

Le ratio optimal de 2,96 devrait quant à lui permettre de récupérer le maximum de fluor sans précipiter de silicium.

III.3.2. Influence du rapport solide/liquide sur la 1ère étape du procédé

L'étude du ratio S/L (défini à l'(Eq. 10)) vise à estimer la quantité minimale d'eau nécessaire à la première étape, tout en récupérant le maximum de fluorure de calcium (CaF_2). L'influence de ce paramètre est tout d'abord étudiée pour un ratio CaO/Na_2SiF_6 fixé (2,96). Comme l'indique la *Figure 13*, l'augmentation de la teneur en solide mène à la formation de fluorure de sodium en plus du fluorure de calcium, à partir d'un ratio S/L égal à 0,34.

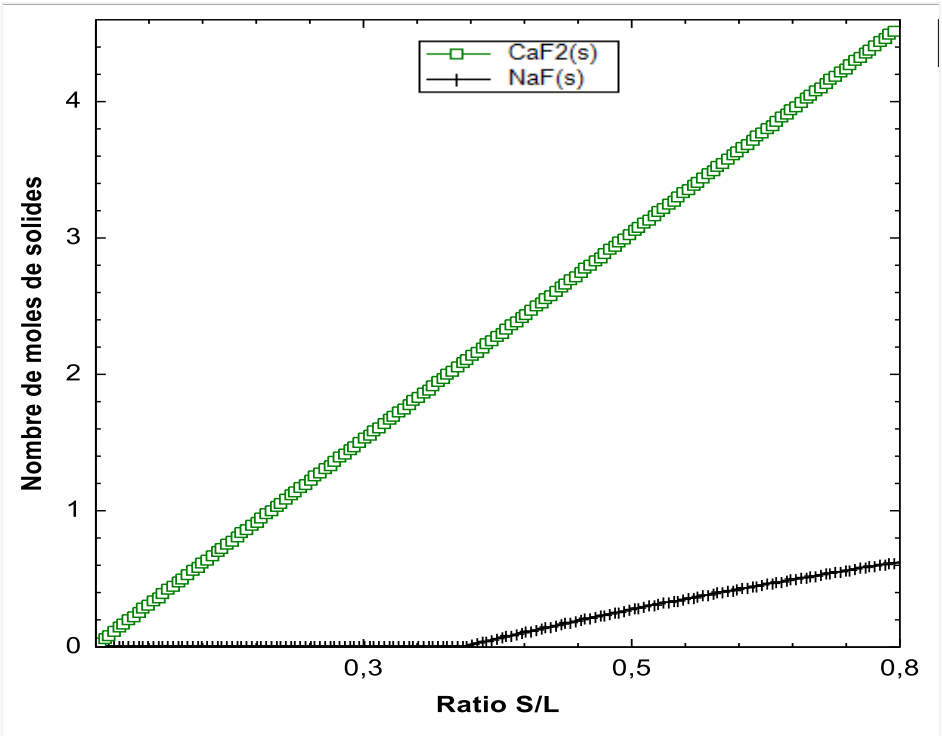


Figure 13 : représentation du système (0,75 kg d'eau + 0,5 mole de Na_2SiF_6 + 1,385 moles CaO) en fonction du ratio S/L, à 50 °C.

Nous avons ensuite cherché à rendre compte de l'influence du ratio CaO/Na_2SiF_6 et à déterminer la valeur limite du rapport S/L pour lequel seul le fluorure de calcium (CaF_2) précipite dans le milieu. Sur la *Figure 14*, les frontières d'apparition de la phase NaF(s) sont calculées pour 3 ratios molaires CaO/Na_2SiF_6 différents, en fonction de la masse de fluosilicate de sodium et de la masse d'eau.

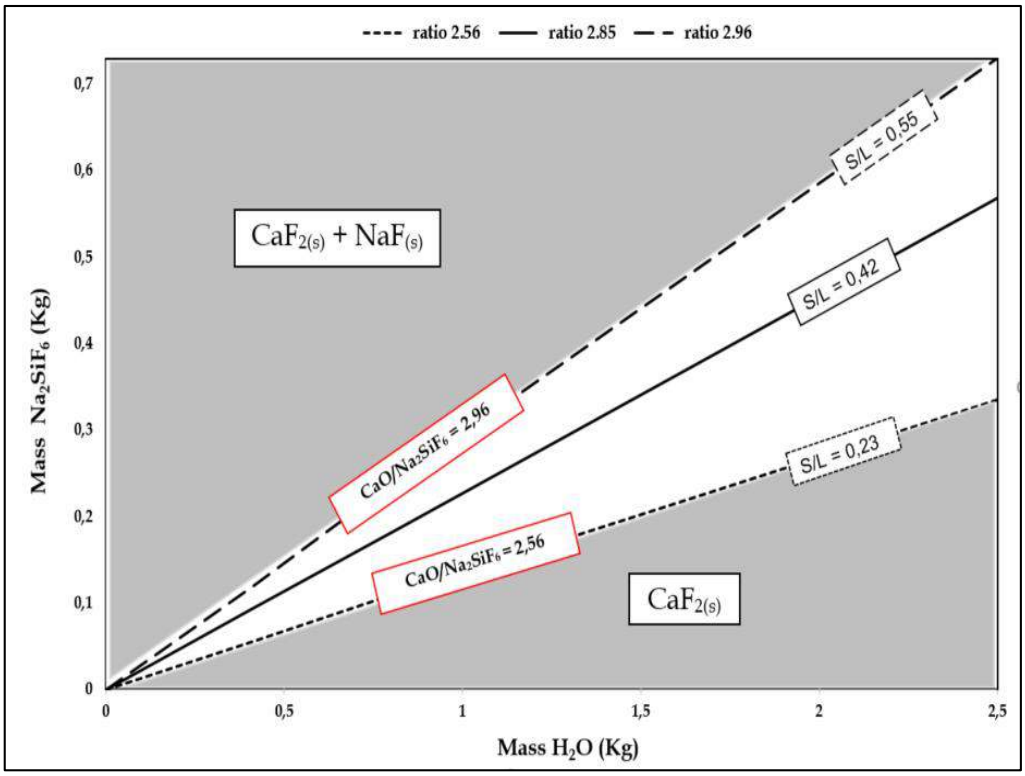


Figure 14 : Frontière d'apparition de la phase NaF(s) en fonction de la quantité des trois réactifs (T = 50 °C).

Ce calcul permet donc d'estimer le rapport S/L maximal permettant de récupérer uniquement du CaF_2(s), pour des ratios molaires CaO/Na_2SiF_6 compris entre [2,56 ; 2,96]. À titre d'exemple, le rapport S/L maximal correspondant à la formation du fluorure de calcium pur pour un ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 de 2,85 est égal à 0,42. En balayant la plage de ratios CaO/Na_2SiF_6 compris entre 2,56 et 2,96, le graphique montre principalement deux zones suivant le ratio molaire utilisé :

- Une zone inférieure où seul le fluorure de calcium (CaF_2) est stable.
- Une zone supérieure où le fluorure de sodium (NaF) co-précipite avec le fluorure de calcium (CaF_2).

Dans l'objectif de récupérer un produit pur monophasé, nous chercherons donc à nous placer dans les conditions correspondant à la zone inférieure de la *Figure 14*.

III.3.3. Influence de la quantité de CaO sur la nature des CSH synthétisés dans la 2ème étape du procédé

L'étape 2 du procédé est particulièrement caractérisée par la variabilité de la composition du solide formé. L'étude de cette étape nécessite une bonne connaissance

des conditions (notamment le ratio molaire CaO/Na_2SiF_6) utilisées à l'étape 1. Sur la *Figure 15*, nous avons calculé pour deux valeurs de ratios molaires CaO/Na_2SiF_6 (2,6 et 2,9), la composition des phases solide et aqueuse en fonction de la quantité de CaO ajoutée à l'étape 2.

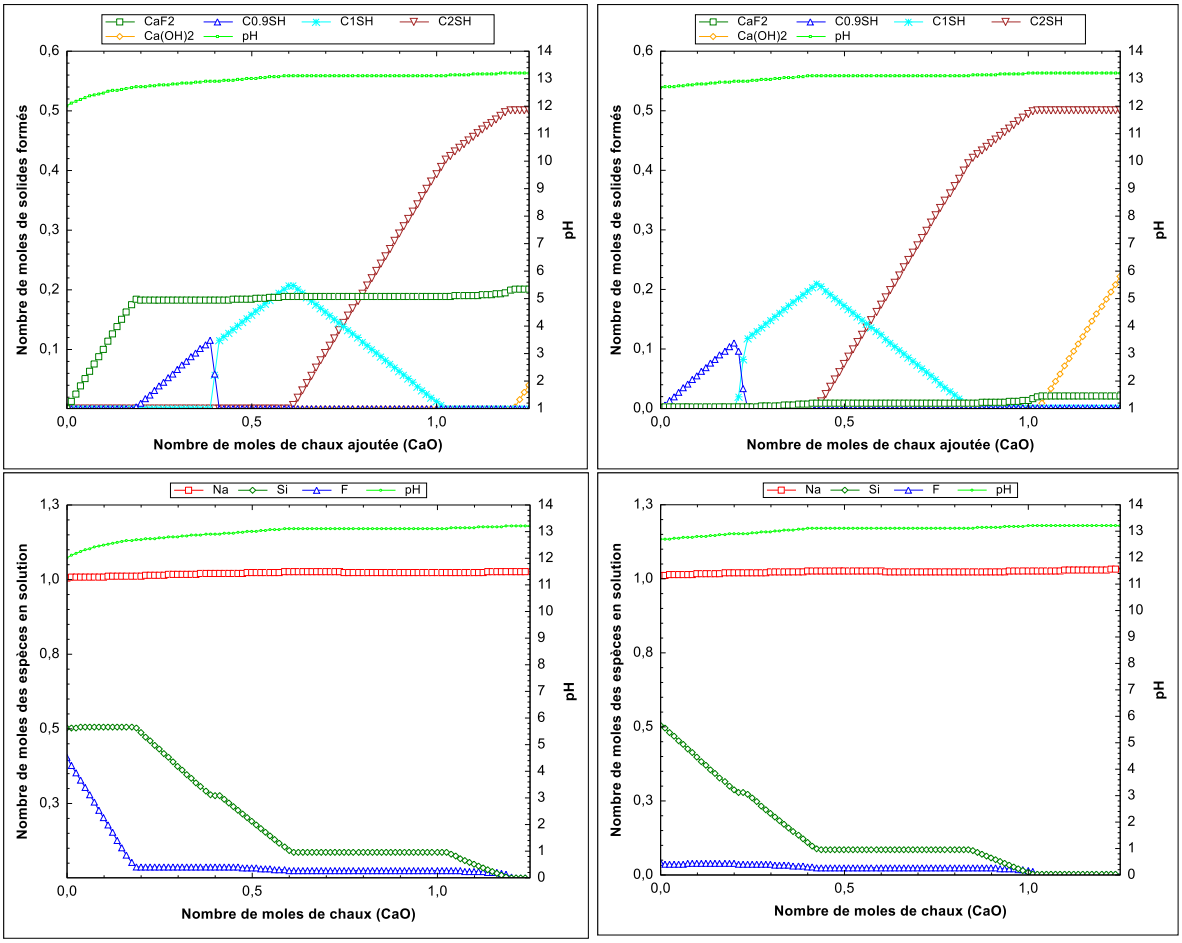


Figure 15 : Composition des phases solide et aqueuse en fonction du nombre de moles de CaO pour le système (0,75 kg H_2O + 0,5 mole Na_2SiF_6)

Ces résultats montrent que suivant le ratio molaire utilisé dans la première étape, le filtrat peut être plus ou moins riche en fluor. Deux cas peuvent être distingués :

- Il reste du fluor en solution après l'étape 1 : la quantité de CaO ajoutée réagit d'abord avec le fluor en solution pour former du CaF_2 avant de précipiter le silicium sous forme de CSH. Ceci correspond à un ratio R_m compris entre 2,56 et 2,96.
- Il ne reste pas de fluor après l'étape 1 : dans ce cas, tout le CaO ajouté est précipité sous forme de CSH. La composition du solide, décrite à partir du

rapport molaire CaO/SiO_2 est lui-même fixé par les concentrations en silicates et calcium dans la solution.

La stœchiométrie des CSH est essentiellement pilotée par la quantité de CaO ajoutée. La *Figure 16* représente la variation des ratios molaires Ca/Si et H_2O/Si en fonction du nombre de moles de CaO ajouté à la 2ème étape. Les résultats montrent que plus la quantité de CaO est importante, plus le ratio Ca/Si devient élevé.

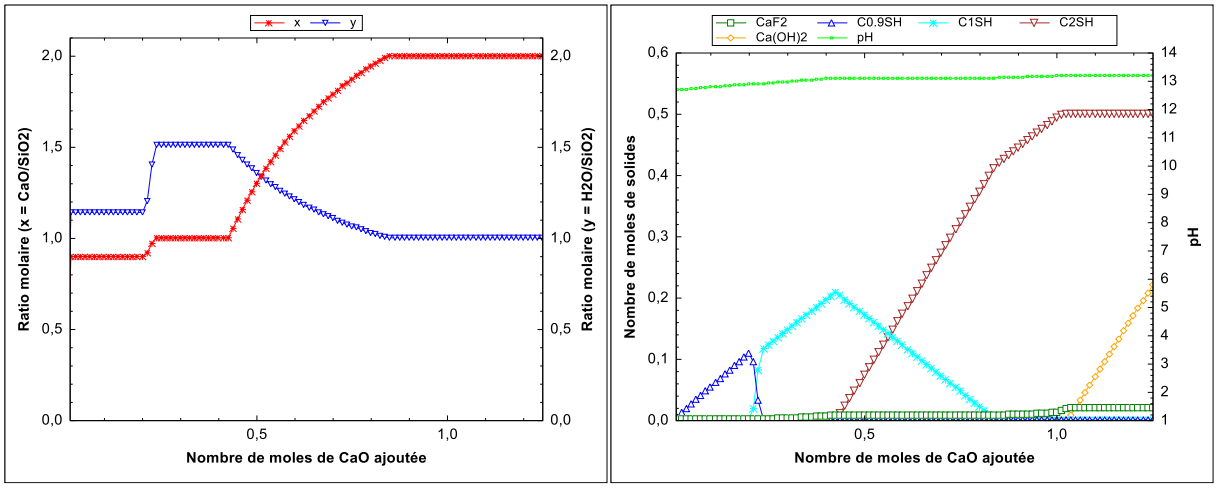


Figure 16 : Variation des ratios molaires Ca/Si et H_2O/Si en fonction du nombre de moles de CaO pour le système (0,75 kg H_2O + 0,5 mole Na_2SiF_6)

Les résultats montrent aussi qu'en plus du ratio Ca/Si, la valeur du rapport H_2O/Si des CSH est également susceptible de varier en fonction de la quantité de CaO ajoutée. L'eau est donc également une variable de la composition de cet hydrate, au même titre que l'oxyde de calcium. Ceci est cohérent avec les résultats rapportés par différents auteurs sur l'évolution de la stœchiométrie des CSH en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (Cong and Kirkpatrick, 1996; Greenberg and Chang, 2002; Haas, 2012; Nonat and Lecoq, 1998; Taylor, 1950).

Enfin, nous avons tracé la force ionique et le pH en fonction de la quantité de chaux ajoutée dans le système pour vérifier la validité du modèle proposé. Les résultats obtenus sont présentés à la *Figure 17*.

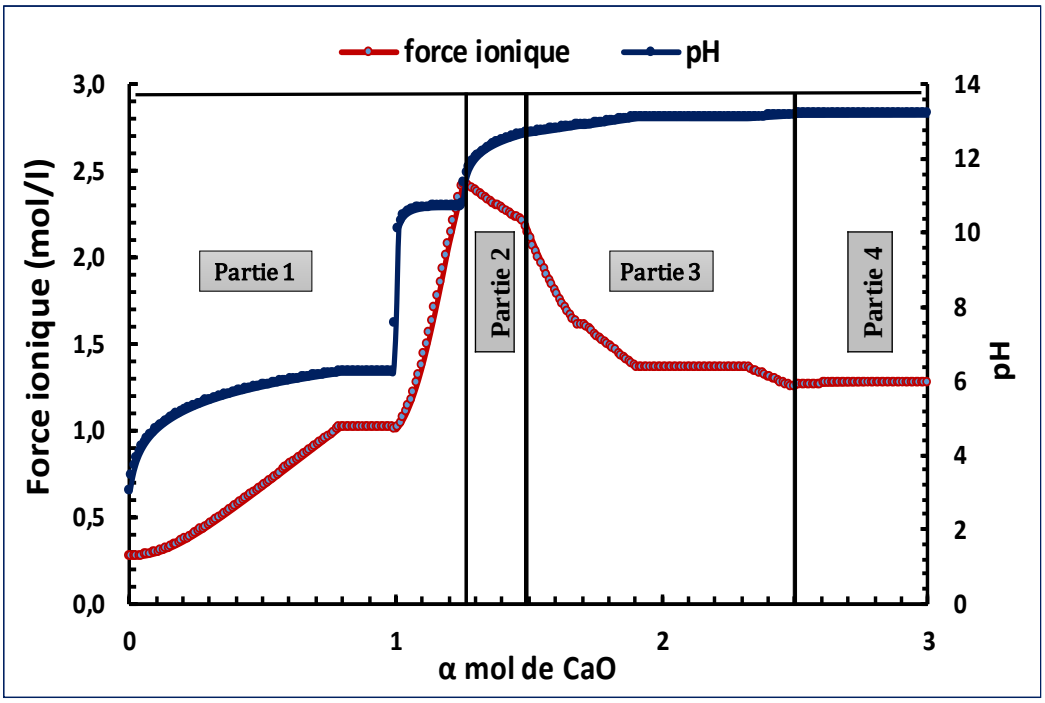


Figure 17 : force ionique et pH pour le système (0,75 kg H_2O + 0,5 mole Na_2SiF_6 + a mol CaO (T = 50 °C ; P = 1 atm))

Le graphe montre que la force ionique est supérieure à 1 (limite de validité du modèle) lorsque l'on est dans des conditions de précipitation du fluorure de calcium, la force ionique est beaucoup plus élevée (jusqu'à 2,5) car tout le Si est en solution et le pH augmente, donc nous sommes moins sûrs du modèle. Nous sommes au-delà de la limite du modèle pour la 1ère étape (mais pas très loin). Par conséquent, les tests expérimentaux visent à confronter le modèle et à spécifier les frontières. Pour la deuxième étape (partie 3 du graphique), nous avons remarqué que la force ionique diminue avec la précipitation CSH. Nous pouvons ainsi retenir que nous sommes dans la gamme de validité du modèle.

IV. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence la possibilité de travailler avec du fluosilicate de sodium pur dans la suite de nos travaux au lieu d'utiliser directement le déchet industriel. Nous avons d'abord analysé un échantillon de l'acide fluosilicique pour déterminer sa composition chimique. Nous avons, par la suite, pu montrer que le traitement par NaCl de l'effluent industriel (acide fluosilicique) provenant des usines des ICS, aboutit à un flux de Na_2SiF_6 relativement pur.

Dans un deuxième temps, l'étude thermodynamique effectuée en utilisant le logiciel PhreeqC a permis de proposer un nouveau procédé à deux étapes. Les principaux résultats de ces calculs montrent qu'en introduisant simultanément le fluosilicate de sodium et la chaux (dans un ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 compris entre 2,56 et 2,96) dans un réacteur porté à 50 °C et contenant uniquement de l'eau, il est envisageable d'aboutir à la formation de CaF_2 comme seule phase solide dans le système, qui peut être récupéré par une simple opération de filtration. Ce nouveau procédé permet de récupérer la quasi-totalité du fluor sous forme de fluorure de calcium à l'étape 1 et de produire dans une 2ème étape un mélange de silicates de calcium hydratés avec une faible teneur en fluor ou sans fluor.

Sur la base de l'ensemble de ces résultats, nous avons réalisé un programme expérimental visant à établir une preuve de concept. Les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail sont présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

TRAITEMENT DE L'EFFLUENT (Na_2SiF_6) PAR UN PROCÉDÉ AQUEUX EN 2 ÉTAPES

Table des matières

Chapitre IV : Traitement de l'effluent (Na_2SiF_6) par un procédé aqueux en 2 étapes 94

I. Introduction 94

II. Présentation des essais 94

II.1. Rappel des étapes du procédé 94

II.2. Description du dispositif expérimental et protocole 95

II.3. Caractérisation des réactifs 97

III. Étude expérimentale de la première étape du procédé 101

III.1. Caractérisations des produits de réaction dans les conditions de référence 101

III.2. Bilan matière 106

III.3. Influence du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 109

III.4. Influence du rapport solide/liquide 112

III.5. Utilisation de lait de chaux comme réactif 113

III.6. Conclusion sur la première étape 115

IV. Étude expérimentale de la 2ème étape du procédé 116

IV.1. Caractérisation globale de la réaction 116

IV.2. Nature et composition du solide obtenu 118

IV.3. Caractérisations physiques du solide obtenu 122

IV.4. Influence de la quantité de CaO sur la nature des CSH formés 124

IV.5. Détermination de la stœchiométrie des CSH par bilan matière 126

V. Conclusion 130

Chapitre IV : Traitement de l'effluent (Na_2SiF_6) par un procédé aqueux en 2 étapes

I. Introduction

Après une analyse préliminaire du système présentée dans le chapitre 3, nous allons à présent nous intéresser à l'étude expérimentale qui vise à explorer les conditions opératoires identifiées par l'étude thermodynamique, en faisant réagir le fluorosilicate de sodium avec de la chaux en milieu aqueux. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les protocoles et dispositifs expérimentaux, les matières premières utilisées ainsi que la méthodologie de traitement des bilans matières. La deuxième partie est consacrée à la présentation des principaux résultats obtenus et à une discussion portant sur l'influence des paramètres opératoires.

Nous nous sommes ainsi intéressés à l'influence de certains paramètres sur le nouveau procédé à deux étapes, tels que la durée de la réaction, le rapport S/L, la quantité de chaux ajoutée à chaque étape, en vue de caractériser la nature et la composition des produits formés. Par ailleurs, des tests ont été réalisés avec du lait de chaux préparé à partir de CaO de qualité industrielle.

II. Présentation des essais

II.1. Rappel des étapes du procédé

Les différentes étapes du procédé sont présentées dans les paragraphes suivants :

- Étape 1 : précipitation du fluor

L'étape 1 du procédé (*Figure 1*) consiste à faire réagir le fluorosilicate de sodium avec de la chaux selon des conditions opératoires précises (ratio molaire Rm, rapport S/L). L'étude thermodynamique laisse envisager la précipitation quasi complète du fluor sous la forme de fluorure de calcium ou d'un mélange de fluorure de calcium et de fluorure de sodium, les autres éléments (Na, Si) restant majoritairement en solution.

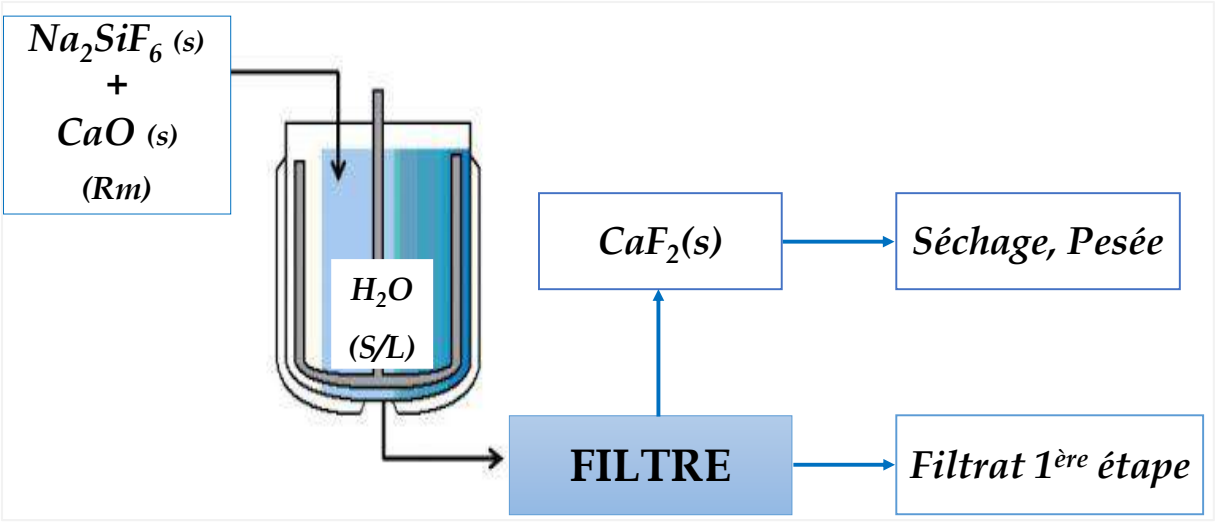


Figure 1 : Schéma de principe de la 1ère étape du procédé

- Étape 2 : précipitation du silicium

L'étape 2 du procédé (*Figure 2*) consiste à faire réagir le filtrat récupéré après la première étape avec la chaux pour produire une solution de soude et un solide contenant l'essentiel du silicium contenu dans le composé initial Na_2SiF_6. L'étude thermodynamique laisse envisager la formation majoritaire de phases de silicates de calcium hydratés.

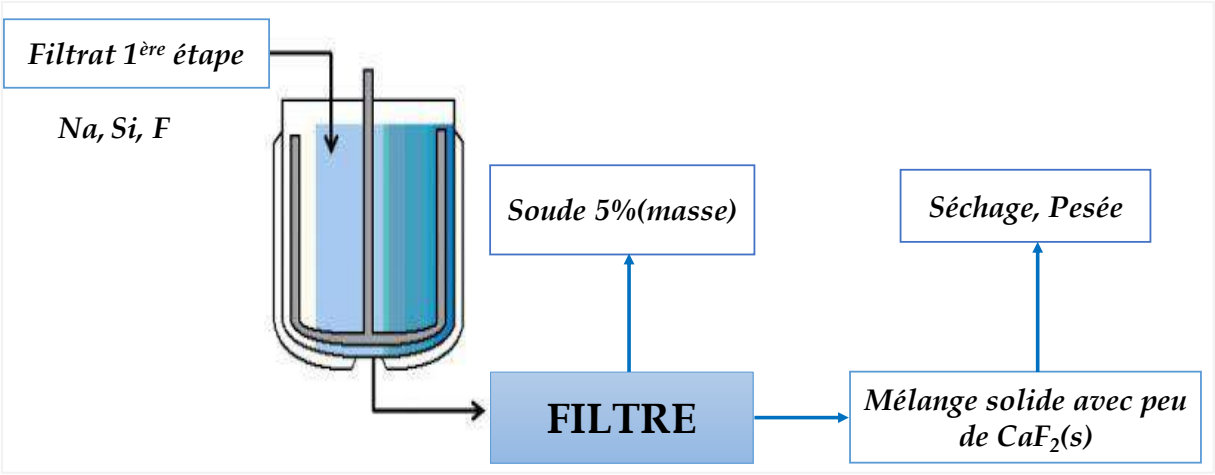


Figure 2 : Schéma de principe de la 2ème étape du procédé

II.2. Description du dispositif expérimental et protocole

II.2.1. Description du dispositif expérimental

Dans le présent travail nous avons effectué les expérimentations dans un réacteur batch en pyrex d'un volume de 2 litres muni d'une double enveloppe, illustré à la

Figure 3). La température du milieu réactionnel est maintenue constante à 50°C grâce à un cryostat qui alimente par une boucle thermique (huile chaude) la double enveloppe. Ce cryostat est équipé d'une sonde de température qui lui permet de réguler la température du milieu pendant toute la durée de la réaction. L'homogénéisation du mélange réactionnel est assurée par un agitateur à 4 pales tournant à une vitesse de 400 tours/min.



Figure 3 : Réacteur à double enveloppe agité pour la synthèse des produits

Pour chaque essai effectué, un échantillon des phases solide et liquide est prélevé puis analysé par différentes techniques expérimentales décrites au chapitre 2.

II.2.2. Protocoles

Le protocole opératoire est exécuté dans l'ordre suivant :

1ère étape

- Les quantités de réactifs sont pesées (au total, environ 180 g de poudres) à l'aide d'une balance électronique de précision (Mettler – Toledo), en respectant le ratio molaire (CaO/Na_2SiF_6) souhaité.
- La quantité d'eau distillée requise (typiquement 0,75 L) est introduite dans le réacteur puis chauffée jusqu'à 50 °C.

- Selon le type de configuration choisi, l'ajout des réactifs est effectué soit en ajoutant le mélange des poudres CaO et Na_2SiF_6, soit en ajoutant le fluorosilicate de sodium dans le réacteur contenant du lait de chaux préparé par hydratation de la chaux (*slaking*).
- En fin de réaction (typiquement après 1 h), la suspension est soutirée et la phase aqueuse est séparée de la phase solide à l'aide d'une pompe à vide et d'un filtre büchner. Le solide récupéré est ensuite séché à l'étuve à température constante à 105 °C pendant 48 h. La phase liquide est alors utilisée dans la seconde étape du procédé.

2ème étape

- Le filtrat récupéré après la première étape du procédé est réintroduit dans le réacteur puis chauffé à 50 °C.
- La chaux ou le lait de chaux est ensuite ajouté dans le réacteur batch agité.
- Au bout de maximum quatre heures de réaction, le mélange est soutiré puis les deux phases (solide et liquide) sont séparées par filtration.
- Afin de récupérer la phase solide, les échantillons ont été filtrés à l'aide du même dispositif de filtration utilisé à l'étape 1. La phase solide est ensuite rincée avec de l'eau et séchée à l'étuve à une température de 105°C.

II.3. Caractérisation des réactifs

Le *Tableau 1* présente les différents réactifs utilisés pour la synthèse des produits solides ainsi que la provenance et la pureté.

Tableau 1 : Réactifs utilisés

Réactifs	***Fournisseurs***	***Pureté***
Fluorosilicate de sodium (Na_2SiF_6)	VWR International	> 99,9%
Oxyde de calcium (CaO)	VWR International	> 97%
Oxyde de calcium (CaO)	Lhoist	Produit industriel
Chlorure de sodium (NaCl)	VWR International	> 98%

- **Chaux commerciale (CaO)**

Un échantillon de chaux commerciale (VWR) a été analysé par Diffraction des Rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté à la *Figure 4*. Les résultats montrent une phase majoritaire (CaO) avec des traces de $Ca(OH)_2$.

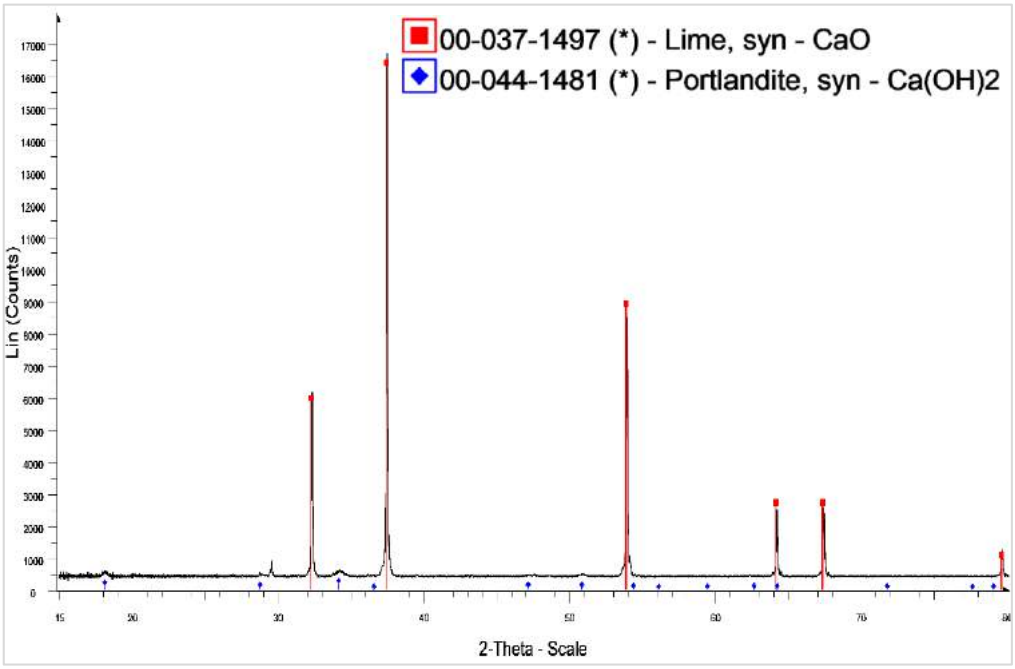


Figure 4 : Diffractogramme de la chaux VWR

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour évaluer la quantité des phases secondaires $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ présentes dans la chaux fournie par VWR International. Les mesures ont été réalisées en chauffant de 25°C à 900 °C à des vitesses de 10 °C/min et 5 °C/min avec de l'azote comme gaz de purge à un débit de 20 mL/min. La perte de masse dans la plage de température entre 400 °C et 500 °C est attribuée à la perte d'eau contenue dans l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et celle entre la plage 500 °C et 700 °C est attribuée au dégagement de CO_2 dans le $CaCO_3$, comme pratiqué dans de nombreuses études (Alarcon-Ruiz et al., 2005; Kim et al., 2013; Tajuelo Rodriguez et al., 2017).

Quatre échantillons de poudre de CaO ont été analysés : les proportions pour chaque composé sont regroupées dans le *Tableau 2*. Les calculs d'équilibres et les bilans de masse des expériences ont par la suite été effectués en utilisant la teneur moyenne en hydroxyde (1,80 %mas) et en carbonate (1,10 %mas) du réactif.

Tableau 2 : Pourcentage massique de CaO, $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ dans la chaux déterminés par ATG.

Échantillon / Vitesse	% CaO	% $Ca(OH)_2$	% $CaCO_3$
CaO-1 (10 °C/min)	97,33	1,62	1,05
CaO-2 (10 °C/min)	97,02	1,95	1,03
CaO-3 (5 °C/min)	97,04	1,79	1,17
CaO-4 (5 °C/min)	97,00	1,85	1,15
CaO-moy	97,10	1,80 ± 0,12	1,10 ± 0,06

- **Chaux industrielle (CaO)**

Un lot de CaO de qualité industrielle a par ailleurs été fourni par la société Lhoist, avec les caractéristiques présentées dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : Caractérisation de la chaux industrielle (Lhoist)

Composés	CaO disponible	H_2O	CO_2	Impuretés
Teneur (%)	95,10	0,75	0,26	2,88
D50 (µm)	30,5	-	-	-

II.3.1. Récapitulatif des essais

Le *Tableau 4* récapitule l'ensemble des essais réalisés.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des essais et conditions opératoires (T = 50 °C, vitesse de rotation: 400 trs/min)

Réf. Essai étape 1/étape 2	CaO (g) étape 1/étape 2	$NaSiF_6$ (g)	H_2O (L)	Ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 étape 1/étape 2	Rapport S/L étape 1	Durée test (min) étape 1/étape 2
$T_{1\text{-short}}/T_{2\text{-short}}$	77,87/32,56	94,01	0,75	2,78	0,23	10 / 10
$T_{1\text{-long}}/T_{2\text{-long}}$	77,56/31,52	94,03	0,75	2,81	0,23	60 /60
$T_{1\text{-}1\text{-}1}/T_{2\text{-}4\text{-}1}$	77,62/32,11	94,07	0,75	2,77	0,23	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}2}/T_{2\text{-}4\text{-}2}$	77,53/32,16	94,15	0,75	2,77	0,23	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}3}/T_{2\text{-}4\text{-}3}$	79,82/32,04	94,00	0,75	2,85	0,23	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}4}/T_{2\text{-}4\text{-}4}$	80,89/30,68	94,01	0,75	2,89	0,23	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}5}/T_{2\text{-}4\text{-}5}$	82,91/34,33	94,01	0,75	2,96	0,24	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}6}/T_{2\text{-}4\text{-}6}$	88,97/22,55	94,24	0,75	3,17	0,24	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}7}/T_{2\text{-}4\text{-}7}$	88,98/51,39	94,23	0,75	3,17	0,24	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}8}/T_{2\text{-}4\text{-}8}$	77,60/20,63	94,00	0,75	2,77	0,23	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}9}/T_{2\text{-}4\text{-}9}$	77,62/75,65	94,00	0,75	2,77	0,23	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}10}/T_{2\text{-}4\text{-}10}$	88,78/22,88	94,03	0,75	3,17	0,24	60 / 240
$T_{1\text{-max}}/T_{2\text{-max}}$	89,37/33,06	94,22	0,75	3,17	0,24	60 / 210
$T_{1\text{-}1\text{-}14}/T_{2\text{-}4\text{-}14}$	77,72/40,23	94,03	0,75	2,77	0,18	60 / 240
$T_{1\text{-}1\text{-}15}/T_{2\text{-}4\text{-}15}$	88,76/40,23	94,00	0,75	3,17	0,19	60 / 240
$T_{1\text{-NaF}}$	106,85	130,18	0,50	2,77	0,47	60

III. Étude expérimentale de la première étape du procédé

Une campagne d'expériences a été réalisée pour étudier la synthèse du fluorure de calcium par ce qui constitue la première étape du procédé. Les essais ont été conduits avec un volume constant de 0,75 L d'eau dans le réacteur pilote de 2 L. Différents paramètres ont été étudiés : la durée de la réaction, le ratio molaire (Rm), le rapport S/L. L'ensemble des résultats est regroupé dans les paragraphes suivants.

III.1. Caractérisations des produits de réaction dans les conditions de référence

Dans un premier temps, nous présentons l'ensemble des analyses réalisées en fin de réaction, dans les conditions de référence basées sur les résultats de l'étude thermodynamique et reportées au *Tableau 5*. Cinq tests similaires ont été réalisés, d'une durée de 60 min ($T_{1\text{-long}}$, $T_{1\text{-}1\text{-}1}$, $T_{1\text{-}1\text{-}2}$, $T_{1\text{-}1\text{-}8}$, $T_{1\text{-}1\text{-}9}$) et deux tests de 10 min ($T_{1\text{-court}}$, $T'_{1\text{-court}}$).

Tableau 5 : Récapitulatifs des essais réalisés dans les conditions de référence pour la première étape du procédé

Réf. Essai	Ratio molaire (Rm)	m Na_2SiF_6 (g)	m CaO (g)	V H_2O (L)	Durée (min)
$T_{1\text{-court}}$	2,78	94,01	77,87	0,75	10
$T'_{1\text{-court}}$	2,81	94,08	78,87	0,75	10
$T_{1\text{-long}}$	2,77	94,03	77,56	0,75	60
$T_{1\text{-}1\text{-}1}$	2,77	94,07	77,62	0,75	60
$T_{1\text{-}1\text{-}2}$	2,76	94,15	77,53	0,75	60
$T_{1\text{-}1\text{-}8}$	2,77	94,01	77,60	0,75	60
$T_{1\text{-}1\text{-}9}$	2,77	94,01	77,62	0,75	60

III.1.1. Caractérisation de la phase aqueuse

La phase aqueuse récupérée après séparation de la phase solide a été caractérisée par ICP. Les concentrations des éléments sodium, calcium et silicium contenus dans le filtrat ont été déterminées. Le *Tableau 6* présente les résultats obtenus.

Tableau 6 : Concentrations élémentaires avant et après la 1ère étape de réaction dans les conditions de référence

Réf. Essai	Concentration initiale en (g/L)			Concentration après étape 1 en (g/L)		
	(Ca)	(Na)	(Si)	(Ca)	(Na)	(Si)
$T_{1\text{-court}}$	74,2	30,7	18,7	< 1	30,2	19,8
$T'_{1\text{-court}}$	75,1	30,7	18,7	< 1	27,3	18,5
$T_{1\text{-long}}$	73,9	30,7	18,7	< 1	30,2	18,9
$T_{1\text{-}1\text{-}1}$	73,9	30,7	18,7	< 1	30,2	18,7
$T_{1\text{-}1\text{-}2}$	73,8	30,7	18,7	< 1	30,2	18,7
$T_{1\text{-}1\text{-}8}$	73,9	30,7	18,7	< 1	30,0	17,5
$T_{1\text{-}1\text{-}9}$	73,9	30,7	18,7	< 1	26,9	17,4

Ces résultats montrent que la totalité du calcium ajouté dans le système sous forme de chaux a précipité au cours de la 1ère étape de réaction. En revanche, les éléments sodium et silicium sont restés dans la phase aqueuse.

III.1.2. Caractérisation de la phase solide (DRX – MEB)

Le diagramme DRX de la phase solide obtenue après la première étape de réaction est présenté à la *Figure 5*.

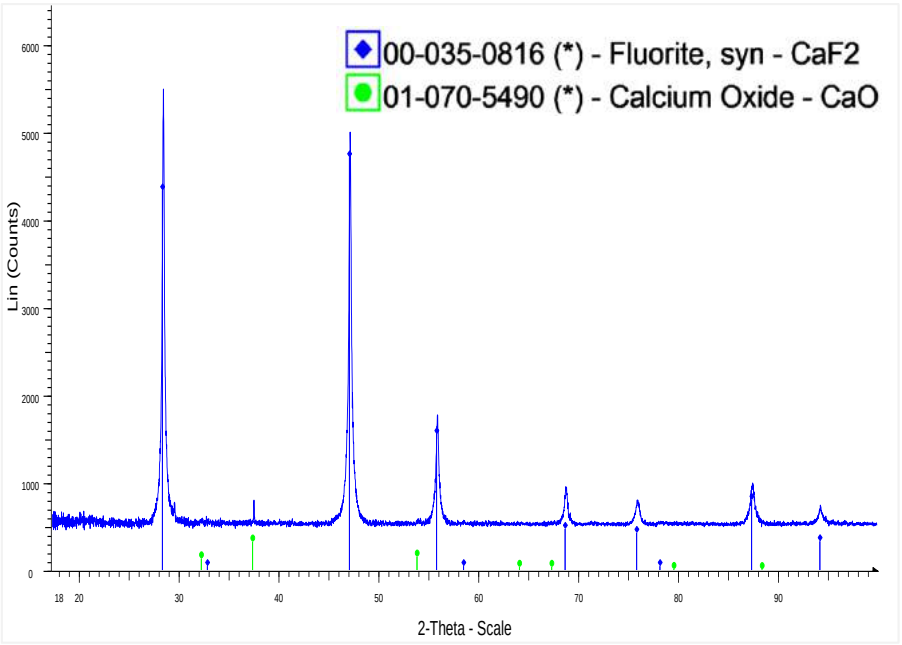


Figure 5 : Diffractogramme RX du solide séché après la 1ère étape essais $T_{1\text{-}1\text{-}1}$ et $T_{1\text{-}1\text{-}2}$

Le spectre DRX montre la présence d'une phase majoritaire cristalline caractéristique du fluorure de calcium (CaF_2) et d'une phase minoritaire (CaO). Les traces de CaO

observées dans le diffractogramme sont probablement dues au fait que toute la chaux n'a pas réagi ou qu'il y a eu un phénomène de passivation lors de l'hydratation de la chaux. Ces aspects seront rediscutés plus loin, dans la partie III.5.

Néanmoins, ces résultats expérimentaux sont en parfaite concordance avec les calculs d'équilibres présentés dans le chapitre précédent : le mélange de Na_2SiF_6 et CaO est converti en CaF_2 solide pur et en phase aqueuse riche en Si et Na.

Un examen de la surface effectué par microscopie électronique à balayage sur un échantillon solide à la fin de l'expérience a permis d'obtenir les micrographies présentées à la *Figure 6*. Les poudres observées sont constituées de grains fins qui ont tendance à former des agrégats.

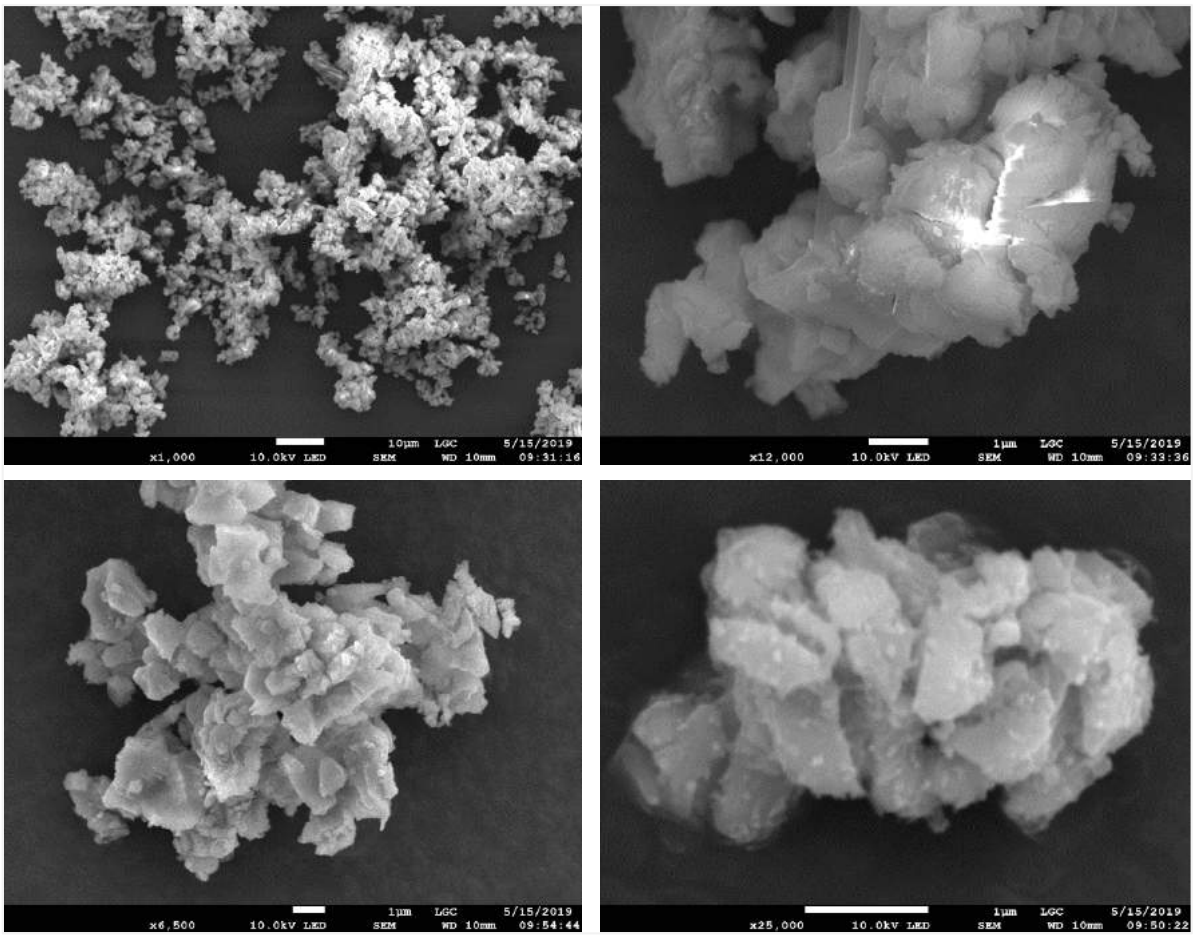


Figure 6 : Micrographies MEB du fluorure de calcium (CaF_2) récupéré après la 1ère étape (essai $T_{1\text{-}1\text{-}8}$)

Ces micrographies montrent que les cristaux sont en forme de cube, comme décrit dans la littérature (De Giudici et al., 2005) (Tavares, 2013) pour des cristaux de CaF_2 obtenus

par une technique de précipitation en lit fluidisé. La microanalyse X des particules confirme qu'elles sont composées de fluorure de calcium pur. Aucun zonage (variation de la composition chimique) apparent n'a été relevé par l'examen de la surface, comme l'illustre la *Figure 7*.

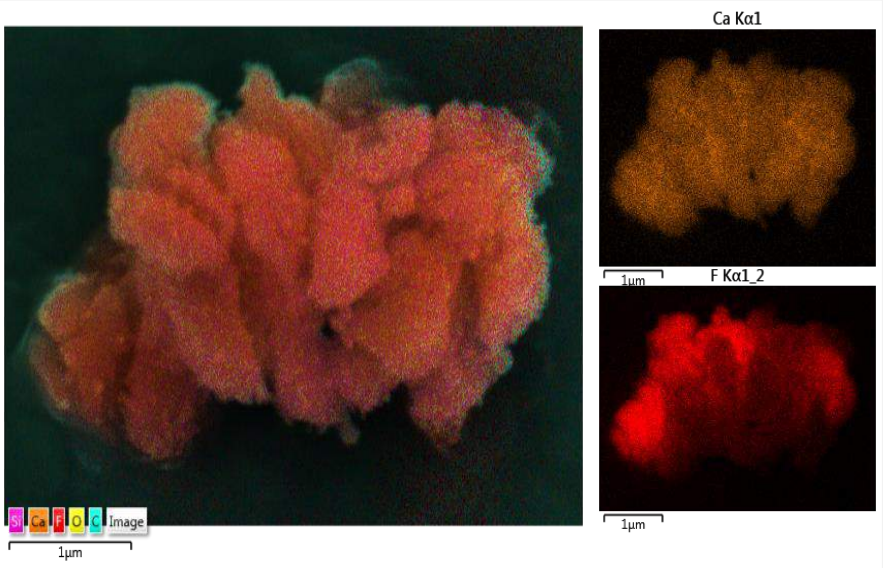


Figure 7 : Cartographie élémentaire de la surface de particules de fluorure de calcium (CaF_2) récupéré après la 1ère étape ($T_{1\text{-}1\text{-}8}$)

III.1.3. Évolution de la température

Dans les conditions de référence, la température du milieu réactionnel, initialement régulée à 50 °C, augmente jusqu'environ 80 °C pendant les 20 premières minutes de la réaction, puis diminue jusqu'à atteindre la température initiale 50 °C au bout de 60 minutes (*Figure 8*).

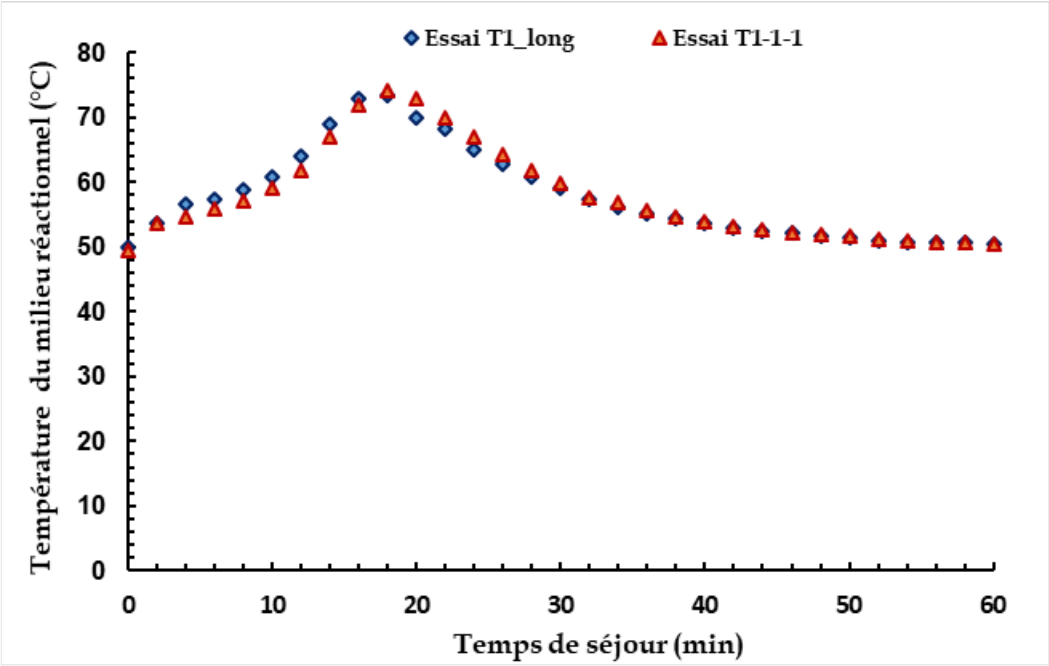


Figure 8 : Évolution de la température du milieu réactionnel au cours de la 1ère étape du procédé (t = 0 correspond à l'ajout du mélange CaO+Na_2SiF_6 dans l'eau régulée à 50 °C)

Ces deux essais montrent la même allure pour la courbe d'évolution de la température du milieu réactionnel, avec une augmentation de la température dans le réacteur, qui peut être attribuée à la libération de chaleur causée par l'hydratation de la chaux *(Eq. 1)*.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2\ ;\ \Delta_r H(50\,°C) = -65{,}88\ kJ/mol \qquad (Eq.\ 1)$$

Cette réaction est exothermique et, en supposant que la quantité de chaleur dégagée par la réaction est intégralement absorbée par la phase aqueuse (système adiabatique), il est possible d'estimer la température maximale dans le réacteur. Pour une masse initiale de CaO de 77 g ajoutée dans 0,75 L d'eau, cette température est égale à 79 °C, ce qui est très proche de la valeur maximale mesurée au cours de l'expérience.

L'utilisation d'un cryostat permettrait d'absorber ce dégagement de chaleur et de mieux réguler la température pendant la réaction, mais cette option ne nous a pas paru nécessaire dans le cadre de notre étude.

III.1.4. Durée de réaction

Pour étudier l'influence du temps de séjour sur le produit de la première étape du procédé, nous avons réalisé deux tests en changeant la durée de la réaction : une synthèse en 10 min essai $T_{1\text{-court}}$ et un deuxième essai à 1 heure essai $T_{1\text{-long}}$ (voir *Tableau*

5). Comme l'illustre la *Figure 9*, les diffractogrammes des solides formés à 10 min et à une heure sont identiques. Les pics présentent une structure cristalline caractéristique du fluorure de calcium (CaF_2) sans aucune phase minoritaire.

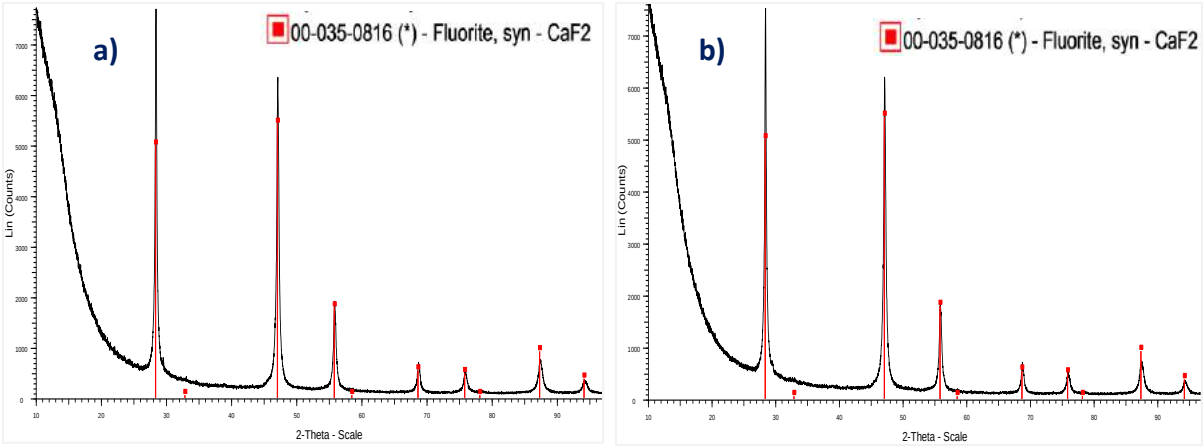


Figure 9 : a) Diffractogramme du solide obtenu après 10 min de réaction (essai $T_{1\text{-}court}$) b) Diffractogramme du solide obtenu après 1h de réaction (essai $T_{1\text{-}long}$)

Les spectres DRX obtenus montrent qu'au bout de 10 minutes, le fluorure de calcium est formé. Cependant, le suivi de la température effectué sur la première étape de réaction montre qu'au bout de 10 minutes on est dans la phase de croissance de la courbe et qu'il faut plus de 30 minutes avant que la température du milieu réactionnel ne revienne à sa température initiale. Le temps de séjour pour la première étape a donc été fixé à 1 heure afin d'atteindre l'équilibre thermique du système.

III.2. Bilan matière

Le bilan de masse pour cette étape est effectué en se basant d'une part sur les quantités d'eau, de chaux (CaO) et de fluorosilicate de sodium (Na_2SiF_6) ajoutées dans le réacteur et, d'autre part, sur les concentrations en calcium et en sodium du filtrat déterminées par ICP. Avec l'hypothèse que, en cohérence avec l'étude thermodynamique, le solide final (S1) n'est composé que de CaF_2 et NaF, la masse de solides synthétisés au cours de la première étape s'exprime à l'aide de l'équation *(Eq. 2)* :

$$m_{tot}^{S1} = m^{S1}(CaF_2) + m^{S1}(NaF) = n^{S1}(CaF_2).M_{CaF2} + n^{S1}(NaF).M_{NaF} \qquad (Eq.\ 2)$$

La masse de chacun des solides est calculée par la différence entre ce qui est ajouté et ce qui reste dans la solution (filtrat1 noté f1). Ainsi, la quantité de fluorure de calcium produite est évaluée à partir de l'équation *(Eq. 3)*:

$$n^{S1}(CaF_2) = n^0(CaO) - n^{f1}_{ICP}(Ca) \qquad \textit{(Eq. 3)}$$

La quantité de fluorure de sodium est évaluée à partir de l'équation *(Eq. 4)* (bilan élémentaire sur Na) :

$$n^{S1}(NaF) = 2.n^0(Na_2SiF_6) - n^{f1}_{ICP}(Na) \qquad \textit{(Eq. 4)}$$

Dans les deux cas, le nombre de mole d'élément dans le filtrat $n^{f1}_{ICP}(X)$ est déterminé grâce à l'analyse par ICP ($[X]_{filtrat}$ en g/L), le volume total de la solution (V) et la masse molaire (M_x) de l'élément considéré, selon l'équation *(Eq. 5)* :

$$n^{f1}_{ICP}(X) = \frac{[X]_{filtrat} * V}{M_X} \qquad \textit{(Eq. 5)}$$

Le bilan matière de la première étape consiste alors à comparer la masse de solide pesée à la masse de solide évaluée par les équations *(Eq. 2) (Eq. 5)*.

Ces deux masses sont également comparées avec celle calculée à partir du modèle thermodynamique. Les résultats concernant les conditions de référence, pour lesquelles le calcul prévoit la formation de CaF_2 uniquement, sont présentés dans le *Tableau 7*.

Tableau 7 : Bilan de masse 1ère étape du procédé – conditions de référence

Réf. Essai	Masse solide sec pesé (g)	Masse déduite ICP (m^{S1}_{tot}) (g)	Écart relatif (%)	Masse calcul thermodynamique ($mCaF_2$) (g)	Écart relatif (%)
$T_{1\text{-court}}$	123,21	107,79	12,52	108,46	11,97
$T'_{1\text{-court}}$	118,19	108,42	8,27	109,85	7,05
$T_{1\text{-long}}$	119,92	111,23	7,25	108,03	9,91
$T_{1\text{-}1\text{-}1}$	119,93	108,74	9,33	108,11	9,85
$T_{1\text{-}1\text{-}2}$	121,81	108,68	10,78	107,99	11,35
$T_{1\text{-}1\text{-}8}$	128,79	108,04	16,11	108,09	16,08
$T_{1\text{-}1\text{-}9}$	127,61	108,07	15,31	108,11	15,28

Ces résultats montrent que les masses calculées à l'aide du modèle et celles déduites du bilan ICP sont très proches, ce qui traduit le fait que la concentration de Ca en solution correspond à l'équilibre CaF_2/phase aqueuse et que la quantité de sodium en solution reste quasiment constante. En revanche, il existe un écart de masse significatif (de 7 à 16%) entre les masses déduites de l'analyse ICP et la masse du solide récupéré après séchage, la masse pesée étant systématiquement supérieure à la masse calculée par le bilan matière.

Afin de tenter d'expliquer cet écart, nous avons analysé à l'ATG un échantillon du solide synthétisé. Les résultats, présentés dans la *Figure 10*, indique une perte de masse assez régulière entre 25 et 600 °C, de l'ordre de 4% au total. Cette perte est probablement due à la déshydratation de phases mineures amorphes (par exemple des CSH) non prévues par le modèle thermodynamique et qui ne sont pas identifiées par DRX (*Figure 5*). Une caractérisation plus fine (par exemple par minéralisation et analyse élémentaire complète) pourrait permettre de déterminer plus précisément la pureté du CaF_2 produit et la nature des impuretés.

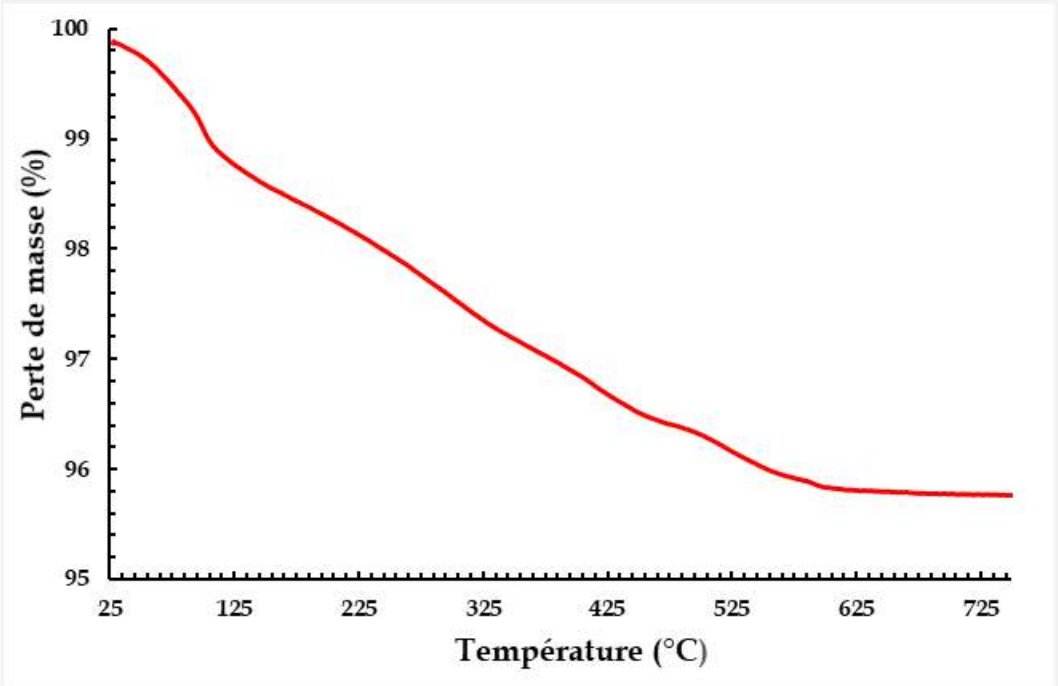


Figure 10 : ATG du solide récupéré après la 1ère étape, essai $T_{1\text{-}1\text{-}2}$, vitesse de chauffe 10° C/min sous azote (N_2)

III.3. Influence du ratio molaire CaO/Na_2SiF_6

L'étude thermodynamique laisse envisager que, dans le cas d'une quantité de chaux plus importante que celle du cas de référence (ratio molaire R_m=CaO/Na_2SiF_6 =2,77), une partie du silicium pourrait précipiter sous la forme de CSH, et donc diminuer la pureté du CaF_2 obtenu. Dans le but d'étudier l'influence de ce ratio molaire, des essais avec quatre ratios molaires différents ont été réalisés : R_m = 2,85 – 2,89 – 2,96 et 3,17. Les autres conditions opératoires restent fixes : T = 50 °C, P = 1 atm, vitesse d'agitation à 400 trs/min. Les conditions opératoires sont présentées au .

Tableau *8*.

Tableau 8 : conditions opératoires pour les 4 tests dédiés à l'étude du ratio molaire (Rm)

Essais	Ratio molaire (Rm)	m Na_2SiF_6 (g)	m CaO (g)	V H_2O (L)
$T_{1\text{-}1\text{-}3}$	2,85	94,00	79,82	0,75
$T_{1\text{-}1\text{-}4}$	2,89	94,01	80,89	0,75
$T_{1\text{-}1\text{-}5}$	2,96	94,01	82,91	0,75
$T_{1\text{-}1\text{-}6}$	3,17	94,22	89,37	0,75

Les diffractogrammes DRX mesurés sur les solides après filtration et séchage sont présentés à la *Figure 11*. Ces analyses sont en cohérence globale avec les résultats présentés pour les conditions de référence.

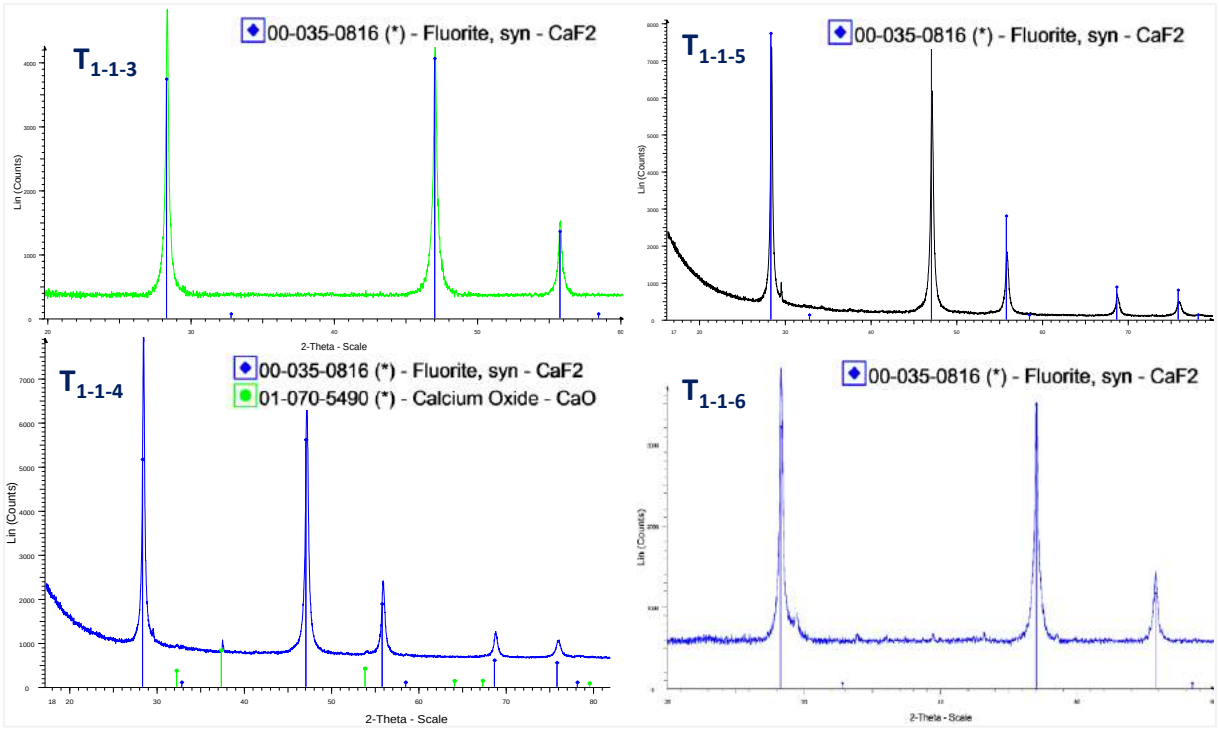


Figure 11 : Diffractogrammes du solide récupéré après la 1ère étape pour différents ratio molaires (Rm).

Nous retrouvons ainsi les pics caractéristiques de la phase CaF_2 pour tous les essais, et l'un des spectres DRX présente des traces de CaO (similairement aux essais $T_{1\text{-}1\text{-}1}$ et le $T_{1\text{-}1\text{-}2}$). Ces résultats montrent que pour les ratios molaires Rm de 2,85 – 2,89 – 2,96 et 3,17 le produit majoritaire reste donc le fluorure de calcium.

Pour chaque ratio molaire, nous avons analysé par ICP la concentration des éléments Ca, Na et Si dans la phase aqueuse après filtration. Tout le calcium ayant précipité, seuls les résultats concernant les éléments sodium et silicium sont présentés dans la *Figure 12*. Les concentrations élémentaires déterminées par le calcul thermodynamique y sont également reportées.

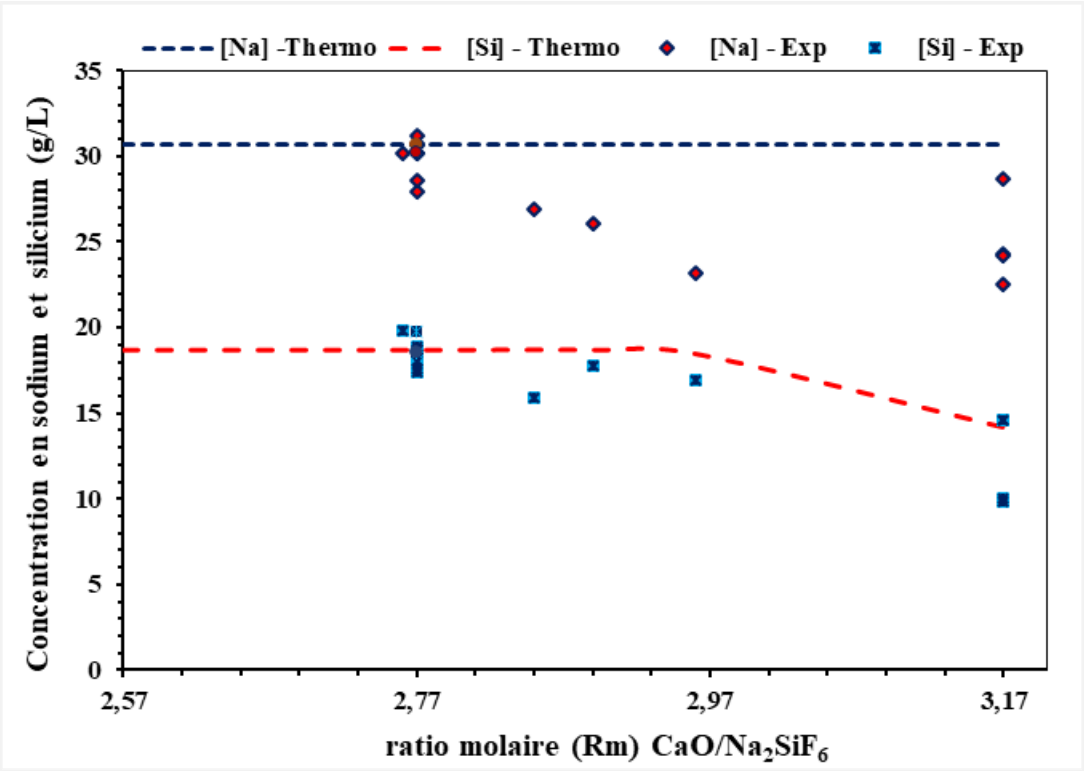


Figure 12 : Concentration en sodium et silicium (g/L) dans le filtrat issu de la 1ère étape en fonction du ratio molaire initial CaO/Na_2SiF_6 – données expérimentales (symboles) et modèle thermodynamique (lignes pointillées)

Les analyses ICP montrent que les éléments Na et Si précipitent partiellement pour des ratios molaires Rm ≥ 2,77. La précipitation de l'élément Si suit globalement la tendance prévue par les calculs thermodynamiques, et l'on peut donc anticiper la formation de CSH dès que le ratio Rm dépasse environ 3,0. Cependant, les mesures ICP indiquent clairement la précipitation quantitative de l'élément sodium (qui diminue dans certains cas jusqu'à 22 g/L alors que la concentration initiale est d'environ 30 g/L), ce qui n'est par contre pas prévu par la simulation.

Les spectres DRX ne montrent quant à eux aucune phase solide avec du silicium ou sodium. Les éléments Si et Na ont donc vraisemblablement précipités sous forme de silicate de calcium hydraté amorphe, en incorporant également du sodium. Il est en effet montré dans la littérature que les CSH de faible ratio Ca/Si peuvent incorporer du sodium (avec un ratio Na/Si variant entre 0,0005 et 0,007) dans leur structure, comme décrit par exemple par (Bach et al., 2013). Ces composés, notés NCSH, ne sont

pas décrits dans la base de données Thermoddem utilisée pour les simulations, leur formation ne peut donc pas être prévue par les calculs d'équilibres.

Le bilan de masse effectué pour ces essais montre, de ce fait, un écart non négligeable entre la masse pesée et la masse calculée, tandis que la masse déduite par l'analyse ICP est beaucoup plus proche de la masse pesée.

Tableau 9 : Bilan de masse essais variation du ratio molaire (Rm)

Réf. Essai	Masse solide sec (g)	Masse déduite ICP (g)	Écart relatif (%)	Masse calcul thermodynamique (g)	Écart relatif (%)
$T_{1\text{-}1\text{-}3}$	125,29	130,83	4,42	111,18	11,26
$T_{1\text{-}1\text{-}4}$	124,58	125,16	0,47	112,67	9,56
$T_{1\text{-}1\text{-}5}$	127,04	121,71	4,19	115,48	9,09
$T_{1\text{-}1\text{-}6}$	180,26	192,75	6,93	131,96	26,79

III.4. Influence du rapport solide/liquide

La minimisation de la quantité d'eau utilisée pour la première étape du procédé est un enjeu important. Le calcul indique qu'au-delà d'une certaine valeur du rapport solide/liquide, la phase NaF est également susceptible de se former (*figure 14* du Chapitre 3).

La démarche expérimentale la plus exhaustive consisterait à ajouter les réactifs CaO et Na_2SiF_6, dans le réacteur contenant initialement H_2O et à déterminer la valeur limite du rapport S/L qui permet d'avoir une phase CaF_2 pure sans co-précipitation de CaF_2 et NaF. Cependant, nous avons simplement cherché à analyser la nature des solides produits sur un essai ciblé. La réaction a été effectuée en fixant le ratio molaire Rm égal à 2,75 et en utilisant un rapport S/L égal à 0,47. Les conditions opératoires sont présentées dans le *Tableau 10*.

Tableau 10 : Conditions opératoires de l'essai $T_{1\text{-}NaF}$

Réf. essai	m Na_2SiF_6 (g)	m CaO (g)	m H_2O (g)	Ratio Rm	Rapport S/L
$T_{1\text{-}NaF}$	130,19	106,85	500,00	2,75	0,47

L'analyse ICP effectuée sur la phase aqueuse après réaction montre que la quantité de sodium (Na) en fin de réaction a diminué de 63,7 à 38,7 g/L, ce qui implique qu'une grande partie du sodium a précipité. Le diffractogramme du solide obtenu est présenté à la *Figure 13*.

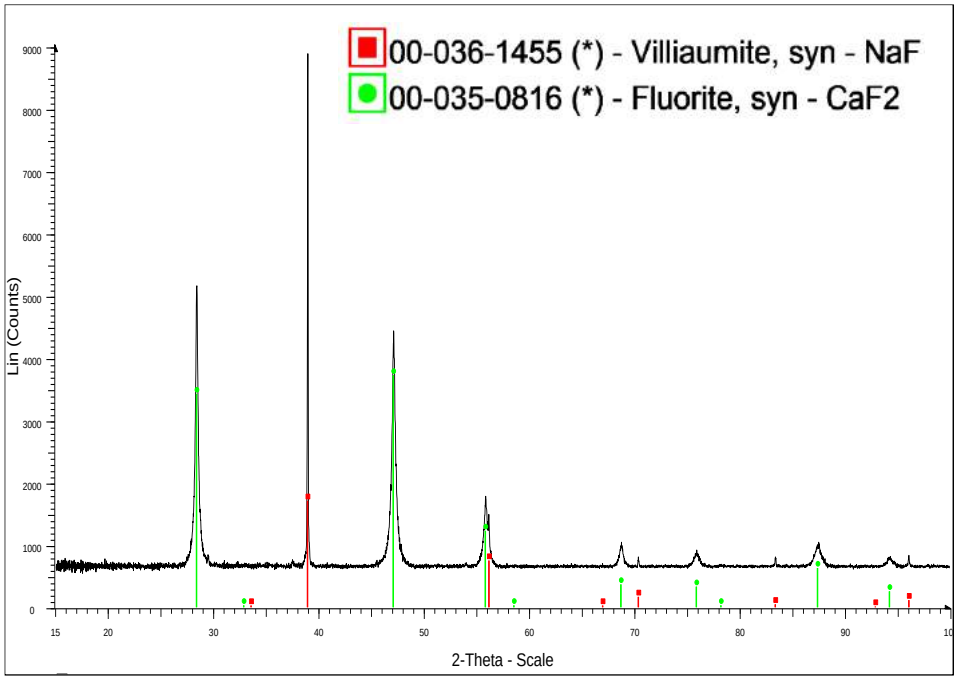


Figure 13 : Diffractogramme du solide obtenu avec un ratio Rm de 2,75 et un rapport S/L égal à 0,47 (essai $T_{1\text{-}NaF}$)

Le diffractogramme montre la présence de deux phases distinctes : le fluorure de calcium (CaF_2) et le fluorure de sodium (NaF), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par le calcul thermodynamique.

L'optimisation du rapport S/L est donc un point important dans la mise au point du procédé. En effet, la co-précipitation de NaF et de CaF_2 a pour conséquence la formation d'une phase solide mixte plus difficile à valoriser, mais également la diminution de la teneur en soude dans la solution aqueuse finale (après la 2ème étape).

III.5. Utilisation de lait de chaux comme réactif

La chaux n'est généralement pas utilisée sous forme de poudre dans les procédés industriels en voie aqueuse, notamment du fait de l'exothermicité générée par sa mise en solution *(Eq. 1)*. Une voie plus adaptée est de préparer, en amont, une suspension composée d'un excès de chaux dans l'eau (*slaking*). Le lait de chaux obtenu est ainsi

une suspension obtenue par hydratation de la chaux vive, qui permet d'augmenter la réactivité de la chaux et peut être utilisée directement comme réactif. L'utilisation du lait de chaux vise à mieux contrôler le procédé et à ne pas être limité quant à la dissolution du calcium en augmentant la quantité de CaO disponible.

Une chaux industrielle provenant de *Lhoist* a été utilisée pour préparer du lait de chaux avec un rapport S/L de 20%. La pulpe formée a ensuite été utilisée comme solvant, dans lequel nous avons dissous le composé Na_2SiF_6 en vue de synthétiser le fluorure de calcium. Deux essais ont été réalisés et les solides obtenus ont été analysés par DRX (*Figure 14*). Dans les deux cas, la seule phase cristallisée est bien la fluorite.

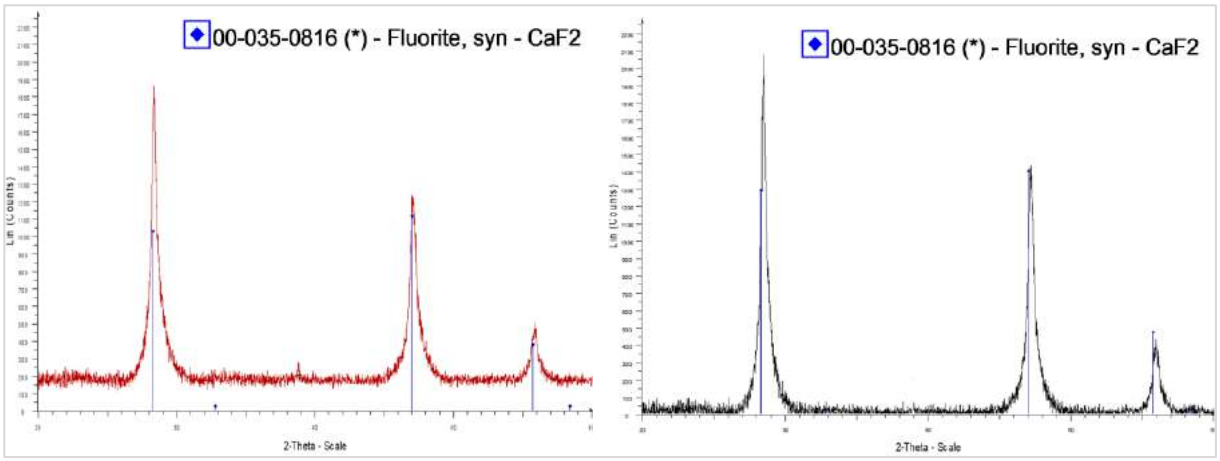


Figure 14 : Diffractogramme du solide après 1ère étape en utilisant du lait de chaux

Cependant, les résultats des analyses ICP (*Tableau 11*) montrent que Si et Na précipitent également en quantité importante, ce qui montre que la phase solide récupérée contient une quantité importante de CSH.

Tableau 11 : Concentrations élémentaires avant et après la 1ère étape de réaction en utilisant du lait de chaux préparé à partir du CaO industriel (Lhoist).

Réf. Essai	Ratio molaire (Rm)	Concentration initiale en (g/L)		Concentration après étape 1 en (g/L)	
		(Si)	(Na)	(Si)	(Na)
$T_{1\text{-}1\text{-}14}$	2,77	18,7	30,7	5,7	22,5
$T_{1\text{-}1\text{-}15}$	3,17	18,7	30,7	0,1	16,2

La précipitation des CSH est illustrée par le bilan de masse qui montre un grand écart

entre la masse pesée et la masse prévue par le calcul dans l'hypothèse d'une précipitation de CaF_2 uniquement.

Tableau 12 : Bilan de masse des essais réalisés

Réf. Essai	Masse solide sec (g)	Masse prévue par le calcul	Écart relatif (%)
$T_{1\text{-}1\text{-}14}$	156,54	108,68	152
$T_{1\text{-}1\text{-}15}$	173,84	108,07	128

La précipitation des éléments Si et Na peut s'expliquer par le fait que le pH très élevé du lait de chaux a probablement favorisé la formation des CSH dès l'introduction de Na_2SiF_6 dans le réacteur. Notre manière de procéder n'était donc pas adaptée à l'objectif : il faudrait ainsi envisager un ajout simultané des deux réactifs (technique classique utilisée en précipitation aqueuse). La poursuite de cette étude visant à utiliser du lait de chaux plutôt que de la poudre est critique pour l'adaptation du procédé à l'échelle industrielle, et constitue l'une des perspectives de ce travail.

III.6. Conclusion sur la première étape

Dans cette partie du travail, nous avons procédé à l'étude expérimentale de la première étape du nouveau procédé de caustification du fluorosilicate de sodium. En premier lieu, la caractérisation des produits de la réaction dans des conditions standards (T = 50 °C, Rm = 2,77 ; S/L = 0,23) a été effectuée et a permis de montrer que les résultats expérimentaux (bilan de masse, analyse des phases solides par DRX, analyse de la composition de la phase aqueuse par ICP) sont en bonne concordance avec les résultats obtenus par les calculs d'équilibre. Ceci permet de valider le concept de la première étape du procédé.

Ensuite, l'étude paramétrique visant à étudier l'influence du ratio molaire Rm et du rapport S/L a été réalisée. Les résultats ont permis d'identifier des valeurs limites à partir desquelles la phase solide synthétisée n'est plus constituées majoritairement de CaF_2. De plus, les résultats des essais effectués en faisant varier le ratio molaire Rm confirment l'impossibilité de récupérer l'intégralité de l'élément fluor sans précipiter partiellement les éléments sodium et silicium. Aussi, il faut noter que le rapport S/L

est un paramètre important à contrôler pour ne pas faire précipiter du fluorure de sodium pendant la première étape.

Enfin, les essais exploratoires réalisés en utilisant le lait de chaux pour augmenter la quantité de CaO disponible et éviter la montée en température du milieu réactionnel montrent que, dans les conditions mises en œuvre, le pH élevé en début de réaction favorise la précipitation des CSH (qui n'est pas prévue par le modèle thermodynamique et qui n'est pas souhaitable vu les objectifs du procédé) au détriment du CaF_2.

IV. Étude expérimentale de la 2ème étape du procédé

La suite du procédé consiste à utiliser le filtrat recueilli après la première étape de réaction et à ajouter de la chaux. À la fin de chaque essai, une opération de filtration permet de séparer la phase solide de la solution aqueuse. Les bilans de masse sont alors basés sur les analyses ICP de la phase aqueuse avant et après réaction (2ème étape) ainsi que sur la masse de solide sec.

IV.1. Caractérisation globale de la réaction

Comme pour la 1ère étape du procédé, les essais de précipitation pour la 2ème étape ont été conduits à 50 °C dans le réacteur pilote de 2 L. D'abord le filtrat issu de l'étape 1 est chauffé jusqu'à 50 °C avec un bullage sous azote pour éviter la formation de carbonates. Ensuite, on rajoute la chaux (environ 32 g) pour précipiter les CSH (50 à 60 g). La phase solide est séparée par filtration puis séchée à 105 °C. Différents paramètres ont été étudiés : la durée de la réaction, l'influence de la quantité de chaux sur la nature et la composition des phases formées. L'ensemble des résultats est regroupé dans les paragraphes suivants.

IV.1.1. Durée de réaction

La variation de la concentration en silicium au cours de la deuxième étape de réaction est tracée sur la *Figure 15* en fonction du temps de séjour dans le réacteur.

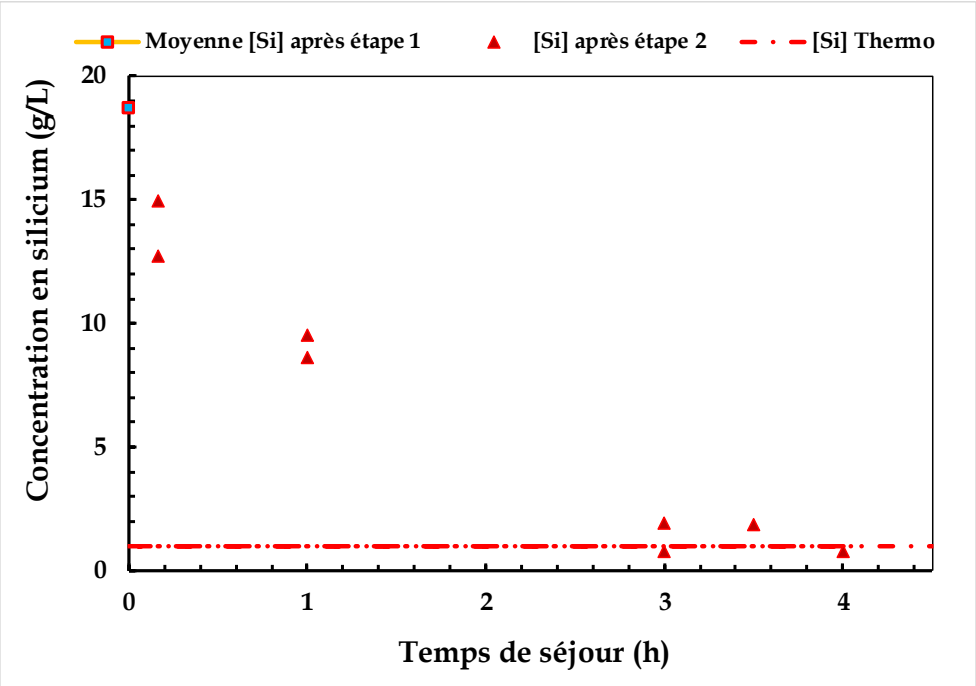


Figure 15 : Évolution de la concentration en silicium dans la solution au cours de la 2ème étape du procédé (t = 0 correspond à l'ajout de chaux) – comparaison à la concentration d'équilibre prévue par le calcul thermodynamique.

Les résultats montrent que dans les conditions opératoires appliquées (volume réacteur 2L, agitation de 400 trs/min, température de 50 °C, rapport initial S/L de 0,23), un temps de réaction minimum de 3 h est nécessaire pour que la concentration de Si se stabilise à une valeur d'environ 1,3 g/L. Ainsi, nous avons choisi d'effectuer toutes les réactions en 4 h pour être sûr d'atteindre l'équilibre.

IV.1.2. Dosage de la solution de soude

Le dosage volumétrique des solutions de lessive sodique par l'acide chlorhydrique décimolaire donne une valeur de concentration de l'ordre de 1,2 N à l'exception des essais réalisés avec le lait de chaux ($T_{1\text{-}1\text{-}14}$ et $T_{1\text{-}1\text{-}15}$) où la lessive de soude est diluée par l'eau nécessaire pour préparer le lait de chaux dont le ratio S/L est égal à 0,2.

Cette solution d'hydroxyde de sodium issue du procédé aqueux pourrait être concentrée à 50 % (massique) par une opération d'évapoconcentration et servir d'alternative à l'utilisation de la soude caustique solide (en écailles, granulée ou sous d'autres formes) en raison de son prix de revient plus élevé.

IV.2. Nature et composition du solide obtenu

IV.2.1. Analyse structurale par DRX

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase solide formée après la deuxième étape de réaction est présenté à la *Figure 16*. Le signal est typique des phases solides amorphes, avec pratiquement aucun pic de diffraction et une grosse bosse répartie dans une large plage de diffraction.

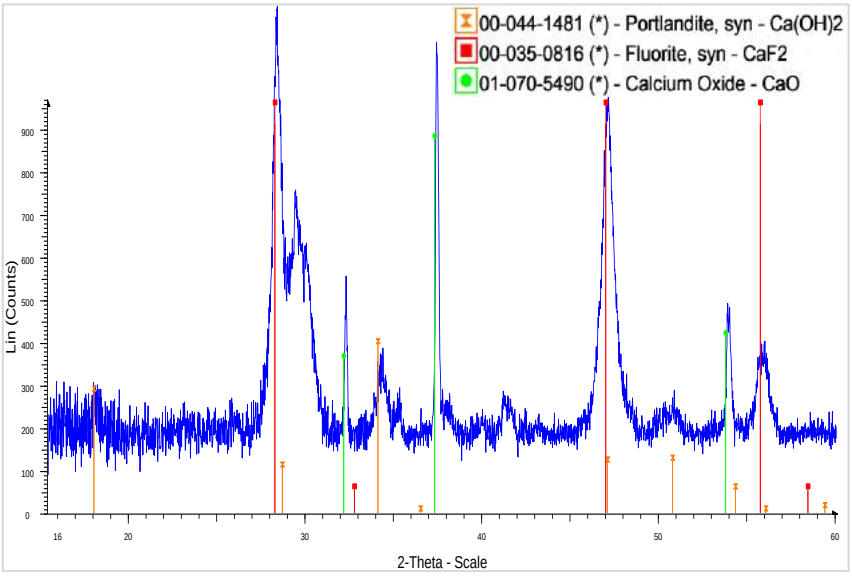
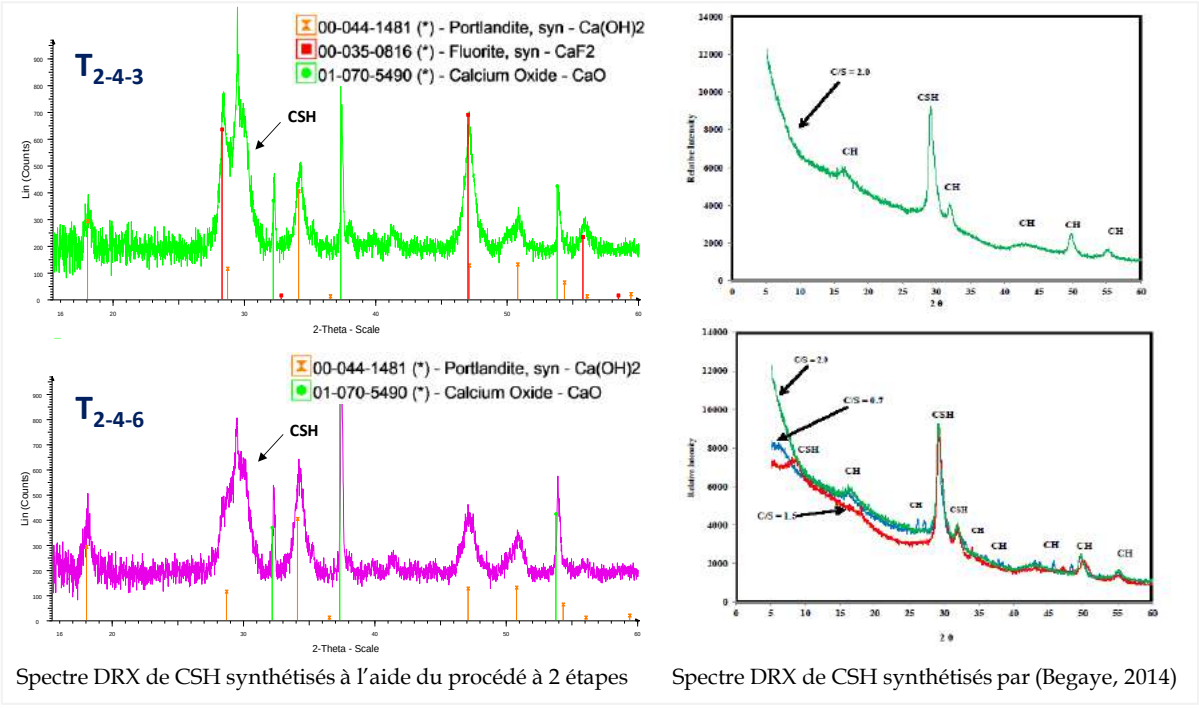


Figure 16 : Diffractogramme de l'échantillon récupéré après l'étape 2 (essai $T_{2\text{-}4\text{-}2}$) (réaction entre le filtrat issu de l'essai $T_{1\text{-}1\text{-}2}$ et la chaux à 50 °C)

Le diffractogramme met en évidence la coexistence de phases solides minoritaires (fluorure de calcium, portlandite et CaO), dont aucune ne contient de silicium. La faible intensité des pics laisse envisager que l'essentiel de la masse du solide est donc constitué d'une ou plusieurs phases amorphes. En cohérence avec l'étude thermodynamique, ces phases pourraient correspondre à la formation de silicates de calcium hydratés (CSH), décrits comme des phases amorphes dans la littérature.

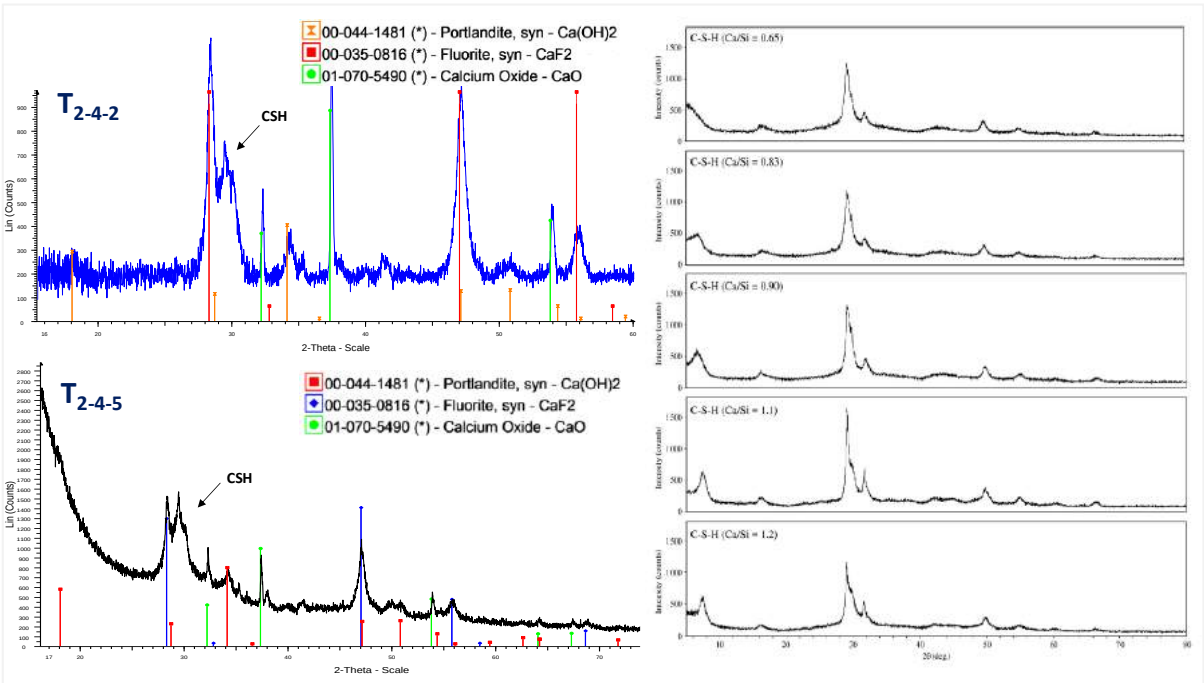
La *Figure 17* présente une comparaison entre les spectres DRX des solides obtenus par le nouveau procédé à 2 étapes (essais $T_{2\text{-}4\text{-}2}$, $T_{2\text{-}4\text{-}3}$, $T_{2\text{-}4\text{-}5}$, $T_{2\text{-}4\text{-}6}$) et les spectres DRX de CSH synthétisés par (Begaye, 2014) (rapports Ca/Si de 0,6, 0,7, 0,9, 1,2, 1,5 et 2) et (Sugiyama, 2008) (ratios Ca/Si de 0,65, 0,83, 0,9, 1,1 et 1,2). Des précisions sur les méthodes de préparation de ces CSH sont données dans l'*annexe A1*. Cette

comparaison confirme clairement la présence de CSH dans nos produits, notamment du fait de la présence d'un large pic pour des angles d'environ 30 °.



Spectre DRX de CSH synthétisés à l'aide du procédé à 2 étapes

Spectre DRX de CSH synthétisés par (Begaye, 2014)



Spectre DRX de CSH synthétisés à l'aide du procédé à 2 étapes

Spectre DRX de CSH synthétisés par (Begaye, 2014)

Figure 17 : Comparaison entre les diffractogrammes obtenus et les analyses DRX d'échantillons de CSH disponibles dans la littérature

IV.2.2. Détermination de la teneur en eau par analyse thermogravimétrique

Les DRX ne fournissant que peu d'informations sur la composition de la phase solide, les produits ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) afin de déterminer la formule stœchiométrique des CSH. Plus précisément, l'ATG a été mise en œuvre pour déterminer les teneurs en eau liée, en hydroxyde de calcium et en carbonate de calcium du composé solide. En effet, plusieurs auteurs ont utilisé cette technique pour déterminer la formule stœchiométrique de CSH, grâce aux réactions de décomposition successives détaillées au *Tableau 13*.

Selon des études antérieures mettant en œuvre l'analyse thermogravimétrique pour la caractérisation de composés de type CSH (Alarcon-Ruiz et al., 2005; Kim et al., 2013; Tajuelo Rodriguez et al., 2017)(Ríos et al., 2009; Wang et al., 2018), la perte de masse entre 180 °C et 350 °C indique principalement la perte d'eau liée dans les CSH.

Tableau 13 : Nature des décompositions se produisant lors du traitement thermique (25-900 °C) de phases CSH (Ríos et al., 2009).

Plage de Température (°C)	Molécule libérée	Réaction de décomposition
105–400	H_2O	$CaO.SiO_2.H_2O_{(s)} \rightarrow CaSiO_{3(s)} + H_2O$ *(Eq 6)*
400–500	H_2O	$Ca(OH)_{2(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + H_2O$ *(Eq 7)*
500–900	CO_2	$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ *(Eq 8)*

La *Figure 18* b) reporte les données mesurées sur certains de nos composés et les pertes de masses associées aux différentes réactions de décomposition, en appliquant une rampe de température sous air de 25 °C à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les pertes de masse des CSH étudiés par (Begaye, 2014a) sont aussi représentées à la *Figure 18* a). Les allures des courbes des différents échantillons analysés sont presque identiques à celles obtenues par (Begaye, 2014a). On observe une faible perte de masse, entre 25 et 105 °C, que nous avons attribuée à l'eau libre contenu dans le solide. La perte de masse entre 105 et 400 °C est attribuée à la déshydratation continue des CSH alors que (Begaye, 2014a) estime que le départ de l'eau liée dans les CSH a lieu à partir de 150 °C. La déshydroxylation (décomposition de la portlandite en chaux libre) se produit ensuite entre 400 et 500 °C où on observe une nette perte de masse. Enfin, la perte de masse entre 500 °C et 900 °C a été attribuée

à la décomposition du $CaCO_3$ comme le montre l'équation $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ *(Eq 8)*.

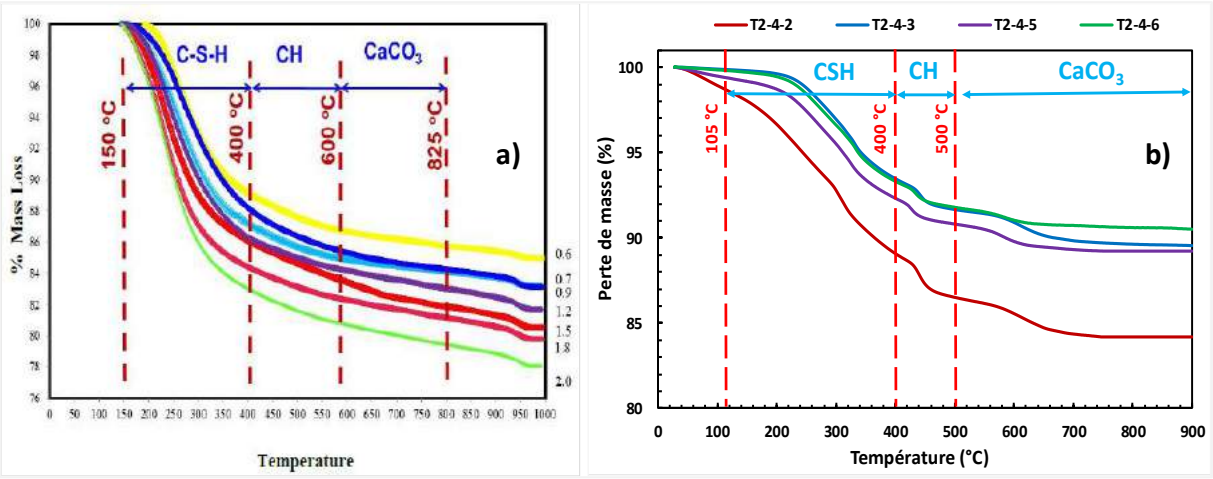


Figure 18 : Analyse ATG de différents échantillons de CSH a) CSH étudiés par (Begaye, 2014a) b) CSH synthétisés dans cette étude.

IV.2.3. Mise en évidence de l'incorporation de Na par ICP

Comme illustré à la *Figure 15*, l'analyse élémentaire de la solution indique que l'essentiel du silicium précipite au cours de la réaction. Les résultats des analyses ICP récupérées après l'étape 2 montrent également une diminution notable de la quantité de sodium. Ce qui laisse penser que le sodium a précipité dans la phase solide sous une forme amorphe. Les concentrations du sodium dans la phase aqueuse en fin de réaction sont présentées dans le *Tableau 14*.

Tableau 14 : Concentrations élémentaires du sodium en solution avant et après la 2ème étape de réaction

Réf. Essai	Ratio molaire (Rm)	Concentration (Na) après étape 1 (g/L)	Concentration (Na) après étape 2 en (g/L)
$T_{1\text{-}1\text{-}4}$ /$T_{2\text{-}4\text{-}2}$	2,77	30,18	23,33
$T_{1\text{-}1\text{-}3}$ /$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	2,77	30,18	23,33
$T_{1\text{-}1\text{-}4}$ /$T_{2\text{-}4\text{-}4}$	2,85	26,96	23,93
$T_{1\text{-}1\text{-}5}$ /$T_{2\text{-}4\text{-}5}$	2,89	23,20	20,19
$T_{1\text{-}1\text{-}6}$ /$T_{2\text{-}4\text{-}6}$	3,17	24,27	24,06
$T_{1\text{-}1\text{-}7}$ /$T_{2\text{-}4\text{-}7}$	3,17	24,25	23,64

$T_{1\text{-}1\text{-}8}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}8}$	2,77	30,01	23,51
$T_{1\text{-}1\text{-}9}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}9}$	2,77	26,91	25,19
$T_{1\text{-}1\text{-}10}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}10}$	3,17	28,26	22,83
$T_{1\text{-}max}$ / $T_{2\text{-}max}$	3,17	22,55	20,71
$T_{1\text{-}1\text{-}14}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}14}$	3,17	22,46	-
$T_{1\text{-}1\text{-}15}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}15}$	3,17	16,16	-

Cette incorporation du sodium dans les CSH synthétiques a fait l'objet de plusieurs études (Bach et al., 2013) (L'hôpital et al.,2016) (Chappex et Scrivener, 2012). Le principe par lequel cette substitution du calcium se fait est décrit par (Sugiyama, 2008).

Des expériences effectuées avec des CSH synthétiques (Hong and Glasser, 1999; L'Hôpital et al., 2016) et avec des ciments à faibles pH (Bach et al., 2013; Lothenbach and Nonat, 2015a) indiquent que plus d'alcalis sont absorbés dans un CSH à faible ratio Ca/Si que dans un CSH à ratio Ca/Si élevé. À des concentrations alcalines supérieures de 500-1500 mmol / L, l'absorption alcaline par les CSH augmente moins fortement avec la concentration, et des rapports molaires maximum de Na/Si = 0,3-0,5 dans les CSH ont été rapportés (L'Hôpital et al., 2016; Lothenbach and Nonat, 2015).

Ainsi, le CSH synthétisé lors de la 2ème étape du procédé incorpore du sodium qui doit être pris en compte dans l'établissement des bilans matières qui sont présentés plus loin dans ce document.

IV.3. Caractérisations physiques du solide obtenu

Les analyses micrographiques effectuées sur le produit solide montrent une homogénéité globale de l'échantillon avec de petits flocons regroupés les uns à côté des autres. L'échantillon laisse apparaître des nodules éparpillés à la surface du solide.

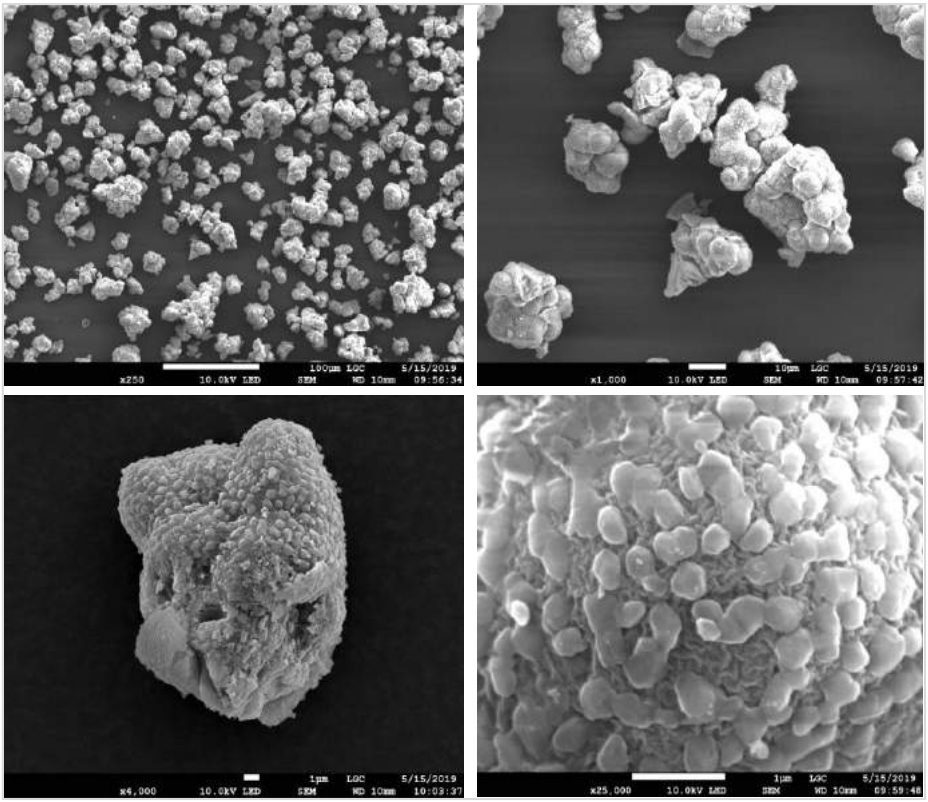


Figure 19 : Images MEB des silicates de calcium hydratés (CSH) récupérés après la 2ème étape de réaction ($T_{2\text{-}4\text{-}10}$)

Une caractérisation granulométrique a été effectuée sur la poudre de CSH synthétisée à l'étape 2. La *Figure 20* présente la distribution granulométrique des grains de CSH synthétisés à partir de la chaux en poudre en fonction de la classe de taille pour des conditions opératoires « standard » (T = 50 °C, r = 400 trs/min).

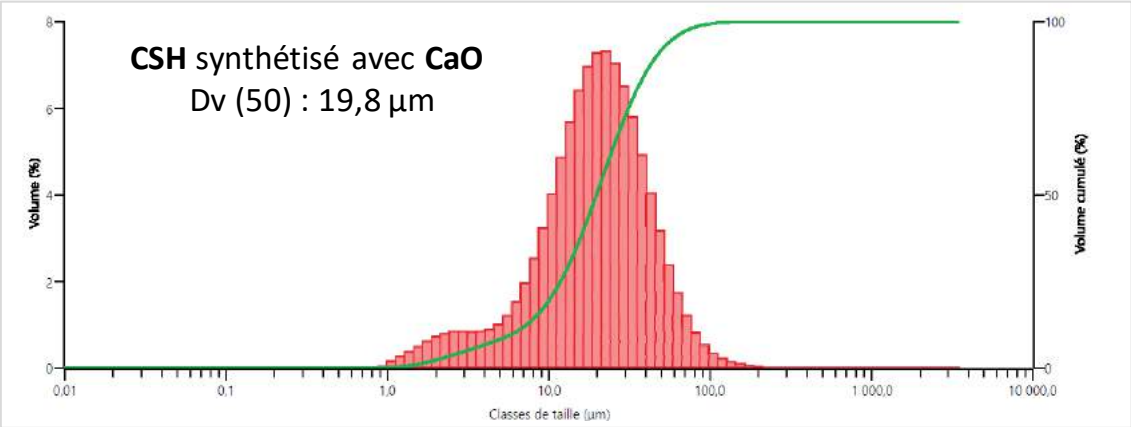


Figure 20 : Répartition granulométrique de la poudre de CSH synthétisée essai $T_{2\text{-}4\text{-}6}$

Ces résultats montrent que la taille des grains de CSH synthétisés présente un diamètre médian (d50) de 19,8 µm calculé à partir de la courbe des fréquences cumulées.

IV.4. Influence de la quantité de CaO sur la nature des CSH formés

Nous avons étudié l'influence de la quantité de CaO ajoutée au cours de la 2ème étape sur la nature et la composition des produits synthétisés. L'étude thermodynamique indique en effet que la teneur en eau liée dans le silicate de calcium hydraté (valeur de y dans $(CaO)_x(SiO_2)_1(H_2O)_y$) est susceptible de varier en fonction de la quantité totale de réactif CaO ajoutée lors de la seconde étape du procédé aqueux. Pour ce faire, nous avons travaillé avec des filtrats préparés avec deux ratios molaires différents (Rm : 2,77 et 3,17) et pour chaque ratio, nous avons ajouté deux quantités différentes de CaO. L'objectif est de faire varier la quantité de CaO pour former :

- des CSH de faible ratio Ca/Si
- des CSH de ratio Ca/Si élevé

Le *Tableau 15* présente les quantités utilisées pour les 4 essais réalisés.

Tableau 15 : conditions opératoires pour les 4 tests portant sur l'étude de l'influence de la quantité de CaO sur la nature et la composition des CSH (m CaO 1 et m CaO 2 sont les masses de chaux ajoutées respectivement à la 1ère étape et à la 2ème étape du procédé).

Réf. Essais	Ratio molaire (Rm)	m Na_2SiF_6 (g)	m CaO 1 (g)	m CaO 2 (g)
$T_{1\text{-}1\text{-}7}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}7}$	3,17	94,23	88,98	51,39
$T_{1\text{-}1\text{-}8}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}8}$	2,77	94,01	77,60	20,63
$T_{1\text{-}1\text{-}9}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}9}$	2,77	94,01	77,62	75,65
$T_{1\text{-}1\text{-}10}$ / $T_{2\text{-}4\text{-}10}$	3,17	94,03	88,78	22,88

Les résultats des analyses DRX sont présentés à la *Figure 21*.

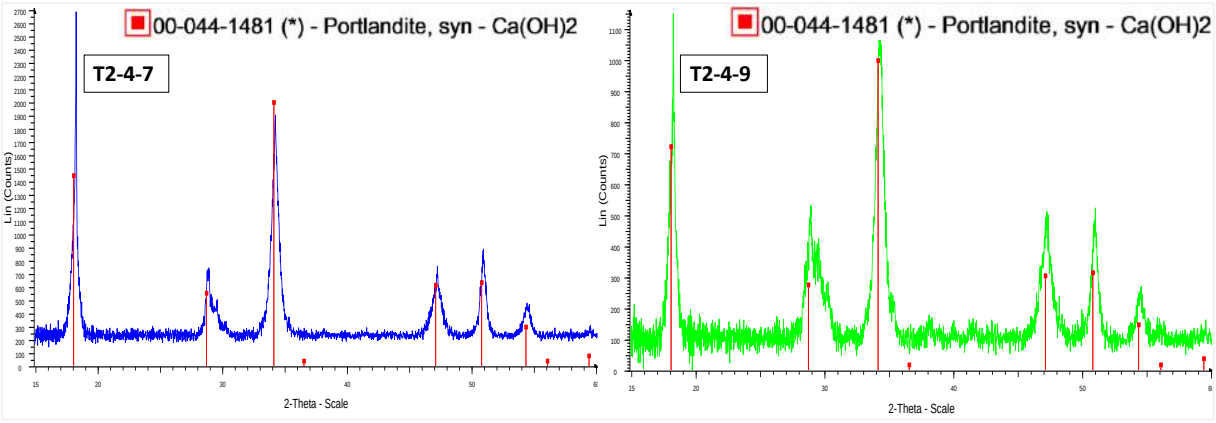


Figure 21 : Diagrammes DRX des solides après l'étape 2 ($T_{2\text{-}4\text{-}7}$ – $T_{2\text{-}4\text{-}9}$)

Les résultats DRX montrent pour ces deux cas la présence d'une seule phase cristalline qui correspond à la portlandite. La présence de $CaO(H)_2$ s'explique par le fait que pour ces deux essais, la quantité de CaO utilisée est importante, le système ainsi saturé, la chaux ne réagit plus.

Les résultats ATG des poudres synthétisées montrent 4 compositions différentes en terme de pourcentage d'eau liée mais aussi de teneur en $Ca(OH)_2$. En effet, l'utilisation de quantité de chaux élevée entraîne la formation de portlandite qui précipite quand il n'y a plus de silicium en solution. La quantité de CaO à ajouter dans la 2ème étape du procédé est donc très important à contrôler car elle influe sur la nature et la composition des CSH.

Tableau 16 : Quantités d'eau liée des CSH synthétisés pour les 4 tests en fonction de la quantité de CaO ajoutée à la 2ème étape du procédé).

Réf. Essais	Ratio molaire (Rm)	% H_2O liée CSH	%H_2O liée $Ca(OH)_2$	m CaO 2 (g)
$T_{2\text{-}4\text{-}7}$	3,17	5,01	12,78	51,39
$T_{2\text{-}4\text{-}8}$	2,77	10,31	1,66	20,63
$T_{2\text{-}4\text{-}9}$	2,77	7,38	8,32	75,65
$T_{2\text{-}4\text{-}10}$	3,17	10,21	2,41	22,88

Les résultats des analyses ATG présentés dans le *Tableau 16* montrent tout d'abord que lorsque l'on utilise des quantités de CaO élevées à l'étape 2 (cas des essais $T_{2\text{-}4\text{-}7}$ et $T_{2\text{-}4\text{-}9}$) la teneur en eau liée totale (H_2O dans CSH et $Ca(OH)_2$) du solide récupéré est supérieure à celle du solide lorsque la masse de CaO utilisée est faible. Ceci peut s'expliquer par l'excès de CaO utilisé lors de la réaction qui permet de précipiter tout le silicium en solution sous forme de CSH et l'excès de chaux sous forme de $Ca(OH)_2$. Cependant, une quantité importante d'eau liée dans les CSH a été notée lorsque de faibles quantités de chaux sont utilisées (essais $T_{2\text{-}4\text{-}8}$ et $T_{2\text{-}4\text{-}10}$). Ceci a été observé pour les deux ratios molaires (2,77 et 3,17) étudiés.

IV.5. Détermination de la stœchiométrie des CSH par bilan matière

IV.5.1. Méthodologie adoptée pour les bilans matières

On considère que le mélange de solides (S2) obtenu à la fin de la deuxième étape est composé des phases suivantes :

- CSH $(CaO)_x\ SiO_2\ (H_2O)_y(Na_2O)_z$
- $Ca(OH)_2$
- $CaCO_3$
- CaF_2

Le bilan de masse, détaillé dans ce qui suit, est établi selon les éléments suivants :

- Les teneurs en $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ dans le mélange de solides sont déduites des pertes de masse (H_2O à 400 °C – 500 °C et CO_2 à 500 °C - 900 °C) mesurées par analyse thermogravimétrique (ATG).
- La quantité de CaF_2 est déduite du bilan élémentaire sur l'élément Fluor.
- La quantité et la composition des CSH sont déterminées par combinaison d'analyses ATG (pour la teneur en H_2O-liée), ICP (bilan élémentaire sur le silicium et le sodium), de la masse finale pesée et de la masse de CaO ajouté.

➢ Utilisation des données ATG pour quantifier la quantité de CSH dans le solide

Les analyses ATG donnent accès aux grandeurs suivantes (c.f. *Figure 18*) : la quantité d'eau liée dans les CSH ($\Delta m_{H2O.CSH}$, en % de la masse initiale), la quantité d'eau dans la portlandite $Ca(OH)_2$ ($\Delta m_{H2O.Ca(OH)2}$) et la quantité de CO_2 dans $CaCO_3$ ($\Delta m_{CO2.CaCO3}$). Une faible masse d'eau libre résiduelle est également mesurée, et prise en compte dans le bilan de masse. Les quantités d'eau libre, d'eau liée dans le NCSH, de $Ca(OH)_2$ et de $CaCO_3$ sont donc directement déduites des analyses ATG, selon :

$$n_{ATG}^{S2}(H_2O) = \frac{0.01*\Delta m_{H_2O.libre}*m_{tot}^{S2}}{M_{H_2O}} \qquad \textit{(Eq. 9)}$$

$$n_{ATG}^{S2-NCSH}(H_2O) = \frac{0.01*\Delta m_{H_2O.NCSH}*m_{tot}^{S2}}{M_{H_2O}} \qquad \textit{(Eq. 10)}$$

$$n_{ATG}^{S2}(Ca(OH)_2) = \frac{0.01*\Delta m_{H_2O.Ca(OH)_2}*m_{tot}^{S2}}{M_{H_2O}} \qquad \textit{(Eq. 11)}$$

$$n_{ATG}^{S2}(CaCO_3) = \frac{0.01*\Delta m_{CO_2.CaCO_3}*m_{tot}^{S2}}{M_{CO_2}} \qquad \textit{(Eq. 12)}$$

Par ailleurs, en considérant que la quantité de fluor disponible est celle qui n'a pas réagi au cours de la 1ère étape de réaction, et en faisant l'hypothèse que tout le fluor précipite sous forme de CaF_2 au cours de la 2nde étape, la quantité de CaF_2 dans le solide S2 est :

$$n^{S2}(CaF_2) = 3n^0(Na_2SiF_6) - n^{S1}(CaF_2) - 0.5n^{S1}(NaF) \qquad \textit{(Eq. 13)}$$

En combinant la mesure de la masse totale de solide récupérée (m^{S2}) et les équations *(Eq. 11)* à *(Eq. 13)*, on obtient la masse totale de CSH, selon la relation :

$$m^{S2}(CSH) = m^{S2} - m_{ATG}^{S2}(Ca(OH)_2) - m_{ATG}^{S2}(CaCO_3) - m^{S2}(CaF_2) \qquad \textit{(Eq. 14)}$$

L'enjeu consiste ensuite à déterminer la composition moyenne du CSH.

➢ <u>Utilisation des données ICP pour déterminer la stœchiométrie des CSH</u>

Similairement à la 1ère étape, l'analyse élémentaire par ICP permet d'accéder au nombre de moles $n_{ICP}^{f2}(X)$ des éléments Ca, Na et Si présents dans le second filtrat (f2), selon l'équation *(Eq. 5)*. On rappelle que les éléments H, O, C et F ne peuvent être dosés par cette méthode.

En s'appuyant sur le bilan élémentaire du calcium, la quantité de CaO dans le CSH est :

$$n_{ICP}^{S2-CSH}(CaO) = n^{S2}(CaO) - n_{ATG}^{S2}(Ca(OH)_2) - n_{ATG}^{S2}(CaCO_3) - n_{ICP}^{f2}(Ca) - n^{S2}(CaF_2) \qquad \textit{(Eq. 15)}$$

Les quantités de silicium et de sodium qui précipitent au cours de la 2ème étape sont calculées par différence entre les quantités dans le filtrat 1 et dans le filtrat 2 :

$$n_{ICP}^{S2-CSH}(SiO_2) = n_{ICP}^{f1}(Si) - n_{ICP}^{f2}(Si) \qquad \textit{(Eq. 16)}$$

$$n_{ICP}^{S2-CSH}(Na_2O) = \frac{1}{2}[n_{ICP}^{f1}(Na) - n_{ICP}^{f2}(Na)] \qquad \textit{(Eq. 17)}$$

En combinant les équations *(Eq. 9)* to *(Eq. 17*), on obtient la masse totale du solide après l'étape 2, selon l'équation *(Eq. 18*) :

$$m_{tot}^{S2} = m_{ATG}^{S2}(H_2O) + m_{ATG}^{S2-CSH}(H_2O) + m_{ATG}^{S2}(Ca(OH)_2) + m_{ATG}^{S2}(CaCO_3) + m^{S2}(CaF_2) + m_{ICP}^{S2-CSH}(CaO) + m_{ICP}^{S2-CSH}(SiO_2) + m_{ICP}^{S2-CSH}(Na_2O) \qquad \textit{(Eq. 18)}$$

Les ratios molaires x, y et z décrivant la composition du CSH $(CaO)_x\ SiO_2\ (H_2O)_y\ (Na_2O)_z$ peuvent ainsi être calculés selon :

$$x = {n_{ICP}^{S2-CSH}(CaO)}\Big/{n_{ICP}^{S2-CSH}(SiO_2)} \qquad \textit{(Eq. 19)}$$

$$y = {n_{ATG}^{S2-CSH}(H_2O)}\Big/{n_{ICP}^{S2-CSH}(SiO_2)} \qquad \textit{(Eq. 20)}$$

$$z = {n_{ICP}^{S2-CSH}(Na_2O)}\Big/{n_{ICP}^{S2-CSH}(SiO_2)} \qquad \textit{(Eq. 21)}$$

IV.5.2. Formules stœchiométriques des CSH

Sur l'ensemble des tests effectués, nous avons systématiquement réalisé les caractérisations suivantes : DRX, ICP et ATG. La combinaison de ces résultats avec la masse pesée a permis de déterminer à l'aide des équations *(Eq. 19)* - *(Eq. 21)* les formules stœchiométriques des CSH. Les formules des CSH synthétisés sont présentées dans le *Tableau 17*. Pour chaque essai, nous avons précisé le ratio molaire (Rm) utilisé à la 1ère étape, la masse de chaux ajoutée à l'étape 2, la masse de solide pesée et la masse de CSH calculée à partir de l'équation *(Eq. 18)*. Le calcul thermodynamique n'a pas été utilisé puisqu'il ne peut pas rendre compte de l'intégration de Na dans les CSH.

Tableau 17 : masses pesée et calculée du solide après l'étape 2 et formules stœchiométriques des CSH synthétisés

Réf. Test	Ratio (Rm) (*Étape 1*)	Masse CaO (g) (*Étape 2*)	m^{S2}solide sec (g)	m_{tot}^{S2} calculé (g) *(Eq. 18)*	Écart relatif (%)	Formule Stœchiométrique de $(CaO)_xSiO_2(H_2O)_y(Na_2O)_z$
$T_{2\text{-long}}$	2,81	31,52	53,68	63,33	17,98	$(CaO)_{1,42}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,55}\ (Na_2O)_{0,46}$
$T_{2\text{-}4\text{-}1}$	2,77	32,11	69,15	75,87	9,72	$(CaO)_{0,84}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,52}\ (Na_2O)_{0,24}$
$T_{2\text{-}4\text{-}2}$	2,77	32,16	74,06	80,20	8,29	$(CaO)_{0,70}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,78}\ (Na_2O)_{0,24}$
$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	2,85	32,04	75,20	74,88	0,43	$(CaO)_{1,03}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,96}\ (Na_2O)_{0,12}$
$T_{2\text{-}4\text{-}4}$	2,89	30,68	73,33	74,85	2,07	$(CaO)_{0,93}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,96}\ (Na_2O)_{0,11}$
$T_{2\text{-}4\text{-}5}$	2,96	34,33	77,67	77,45	0,28	$(CaO)_{0,99}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,99}\ (Na_2O)_{0,11}$
$T_{2\text{-}4\text{-}6}$	3,17	22,55	52,49	50,56	3,68	$(CaO)_{0,55}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,92}\ (Na_2O)_{0,01}$
$T_{2\text{-}4\text{-}7}$	3,17	51,39	103,59	92,76	10,45	$(CaO)_{0,36}\ SiO_2\ (H_2O)_{1,10}\ (Na_2O)_{0,04}$
$T_{2\text{-}4\text{-}8}$	2,77	20,63	50,95	54,20	6,38	$(CaO)_{0,70}\ SiO_2\ (H_2O)_{1,09}\ (Na_2O)_{0,40}$
$T_{2\text{-}4\text{-}9}$	2,77	75,65	150,05	144,18	3,91	$(CaO)_{0,76}\ SiO_2\ (H_2O)_{1,32}\ (Na_2O)_{0,06}$
$T_{2\text{-}4\text{-}10}$	3,17	22,88	50,26	59,53	18,44	$(CaO)_{0,88}\ SiO_2\ (H_2O)_{0,78}\ (Na_2O)_{0,24}$

Les résultats présentés au *Tableau 17* montrent tout d'abord que la masse de solide pesée et celle calculée en utilisant l'équation *(Eq. 18)* présentent des écarts relatifs inférieurs à 10%, à l'exception de quelques essais.

Pour ce qui est des formules stœchiométriques, Les valeurs de x, y et z sont comprises entre [0,36 ; 1,42], [0,55 ; 1,32], [0,01 ; 0,46] respectivement, et présentent donc une grande variabilité. Ces résultats montrent notamment que les solides synthétisés avec les essais dont le ratio molaire (Rm) est égal à 2,77 présentent un ratio Ca/Si proche (environ 0,7), que la quantité d'eau liée est de l'ordre de 0,9 mol par mol de CSH, et que la teneur en sodium reste relativement faible (valeur moyenne 0,18). Cependant, du fait du nombre important de paramètres et de la complexité de l'établissement de la formule stœchiométrique, il ne nous a pas été possible d'identifier clairement l'influence d'un paramètre spécifique du procédé sur les valeurs de x, y et z. Ceci pourrait constituer une piste de recherche ultérieure, notamment dans l'optique de contrôler précisément la composition des phases CSH en vue d'une application spécifique.

V. Conclusion

L'étude expérimentale réalisée dans ce chapitre a permis de valider le concept du procédé proposé à l'aide de l'étude thermodynamique préliminaire. Même si certains temps semblent longs et nécessiteront une amélioration avant un changement d'échelle (passage à l'industriel), les conditions de mise en œuvre et les technologies choisies n'ont pas induit d'impossibilité d'atteindre les équilibres prédits. Les résultats expérimentaux (analyse des phases solides par DRX, analyse de la composition de la phase aqueuse par ICP) ont globalement montré un bon accord avec les résultats obtenus par des calculs d'équilibres. Nous avons pu montrer qu'il est possible de récupérer l'essentiel du fluor dans une première étape de réaction sous forme de fluorure de calcium pur. Un mélange solide contenant peu ou pas de fluor est ensuite récupéré dans une deuxième étape réactionnelle. L'étude des paramètres opératoires tels que le ratio molaire Rm et le rapport S/L ont également permis de montrer que l'étape de synthèse du fluorure de calcium doit être bien contrôlée pour éviter de précipiter d'autres phases comme le fluorure de sodium ou des CSH.

Nous avons également caractérisé avec soin le solide récupéré après la deuxième étape du procédé, et montrer qu'il est essentiellement composé de phases CSH. L'analyse de la phase aqueuse par ICP a montré que les CSH incorporent une quantité parfois importante de sodium dans leur structure, ce qui ne pouvait pas être prévu par les calculs d'équilibres du fait de l'absence de ces phases NCSH dans la base de données Thermoddem, mais qui est en accord avec certaines études publiées portant sur la composition de ces phases complexes. L'étude paramétrique a montré que la nature et la composition du solide synthétisé à l'étape 2 dépendent fortement de la quantité de chaux ajoutée dans cette étape.

CHAPITRE V

VALORISATION DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATÉS PAR CARBONATATION

Table des matières

Chapitre V : Valorisation des silicates de calcium hydratés par carbonatation..... 134

I. Introduction 134

II. Stratégie de valorisation 135

II.1. État de l'art sur la carbonatation accélérée des phases de silicates de calcium 135

II.2. Plan d'étude expérimental 145

III. Matériels et méthodes 146

III.1. Dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires 146

III.2. Préparation et caractérisation des échantillons 149

III.3. Détermination du taux de carbonatation 152

III.4. Récapitulatif des essais 155

IV. Résultats et discussions 159

IV.1. Essais préliminaires (PCO_2 > 1 atm) 159

IV.2. Essais de carbonatation sous 1 atm de CO_2 167

V. Conclusion 173

Chapitre V : Valorisation des silicates de calcium hydratés par carbonatation

I. Introduction

Ce chapitre concerne l'étude d'une voie de valorisation par carbonatation du produit issu de la deuxième étape du procédé de caustification du fluosilicate de sodium présenté au Chapitre 4. Pour rappel, ce produit est constitué d'un mélange de plusieurs constituants à base de calcium : CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, CaF_2 et, majoritairement, de CSH (composés de type $C_xS_yH_z$ avec C, S et H représentant respectivement CaO, SiO_2 et H_2O). Ces travaux ont été menés en collaboration avec A. Pisch, chercheur CNRS au laboratoire SIMAP de Grenoble, ainsi qu'avec S. Camy, professeure à l'ENSIACET et chercheuse au LGC. Une partie de l'étude expérimentale a été réalisée par S.M. Sow, stagiaire M2 au LGC au printemps 2020.

Il est connu que les silicates de calcium peuvent réagir avec le dioxyde de carbone gazeux pour produire du carbonate de calcium et de la silice amorphe. Nos travaux s'appuient ainsi sur des études récentes qui traitent de la carbonatation de solides dont la composition est très proche. En particulier, une startup américaine (Solidia Technologies, Piscataway, NJ (États-Unis)) développe actuellement un procédé commercial basé sur ce concept, mais n'utilisant pas la même matière première : la carbonatation de la wollastonite ($CaSiO_3$) permet ainsi de produire des matériaux de construction de type briques, pavés, tubes… Une application similaire pourrait être envisagée pour les particules de CSH préparées par le procédé de traitement de l'acide fluorosilicique. Le procédé pourrait ainsi permettre de valoriser un déchet pour le transformer en matériau de construction, avec une dépense énergétique faible et en consommant du CO_2.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord réalisé un bref état de l'art portant sur divers aspects de la carbonatation des silicates de calcium et des CSH (conditions opératoires, taux de carbonatation, modèle cinétique, etc.). La première partie de ce chapitre décrit ainsi différents types de dispositifs mis en œuvre dans la littérature,

puis recense les nombreux paramètres opératoires impactant les réactions de carbonatation. Nous avons ensuite entrepris de déterminer, en nous basant sur une approche expérimentale, les conditions opératoires favorables à la carbonatation de notre produit, et de caractériser la matière obtenue. L'ensemble des protocoles utilisés, puis les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre.

II. Stratégie de valorisation

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre peut être décomposée en plusieurs parties. D'abord, un état de l'art sur la carbonatation accélérée des phases de silicates de calcium est effectué, notamment en présentant le procédé de référence développé par Solidia Technologies. Ensuite les principaux montages expérimentaux ainsi que les paramètres régissant la réaction de carbonatation sont présentés.

II.1. État de l'art sur la carbonatation accélérée des phases de silicates de calcium

II.1.1. Procédé de référence (Solidia Technologies) : carbonatation de silicates de calcium

Les réactions de carbonatation minérale à l'échelle industrielle sont de plus en plus considérées comme l'une des alternatives pour réduire les émissions croissantes de CO_2 dans l'atmosphère (phénomène de capture de CO_2) (Daval et al., 2009). En 2013, Solidia et LafargeHolcim ont collaboré pour le développement et la commercialisation d'un procédé breveté permettant la séquestration du CO_2 par la carbonatation d'un ciment à base de silicate de calcium (CSC) pour produire des pavés et des briques (préfabriqués). Le ciment Solidia est principalement composé de silicates de calcium ($CaSiO_3$ et $Ca_3Si_2O_5$). Il est produit à haute température dans un four rotatif en partant de matières premières naturelles : calcaire ($CaCO_3$) et argiles comme source de SiO_2 (Sahu et al., 2015).

Ce ciment, mélangé avec du sable et des granulats, en présence d'humidité, durcit par carbonatation et se transforme en béton. Cette réaction s'effectue de manière accélérée dans un réacteur clos, à une température relativement basse (environ 40 °C – 70 °C). La résistance à la compression maximale dépend du taux de carbonatation final, et

donc de nombreux paramètres opératoires. Pour une pression de CO_2 proche de la pression atmosphérique, la résistance maximale peut être atteinte en moins de 24 h.

Les composants à faible teneur en chaux (CS et C_3S_2) des ciments à base de silicates de calcium ne s'hydratent pas lorsqu'ils sont exposés à l'eau pendant les processus de malaxage et de mise en forme du béton. Les pièces de béton formées de ciment à base de silicate de calcium ne durcissent pas tant qu'elles ne sont pas simultanément exposées à l'eau et au CO_2 gazeux. Le durcissement de ces bétons est une réaction légèrement exothermique dans laquelle les silicates de calcium à faible teneur en chaux réagissent avec le CO_2 pour produire de la calcite ($CaCO_3$) et de la silice (SiO_2) (DeCristofaro et al., 2017). L'humidité est toujours nécessaire pendant le processus de carbonatation.

Les réactions principales mises en jeu lors de la carbonatation sont :

$$CaSiO_3(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + SiO_2(s) \qquad (Eq.\ 1)$$

$$Ca_3Si_2O_7(s) + 3\ CO_2(g) \rightarrow 3\ CaCO_3(s) + 2\ SiO_2(s) \qquad (Eq.\ 2)$$

Le procédé mis au point par Solidia/LafargeHolcim est résumé dans le schéma de la *Figure 1*.

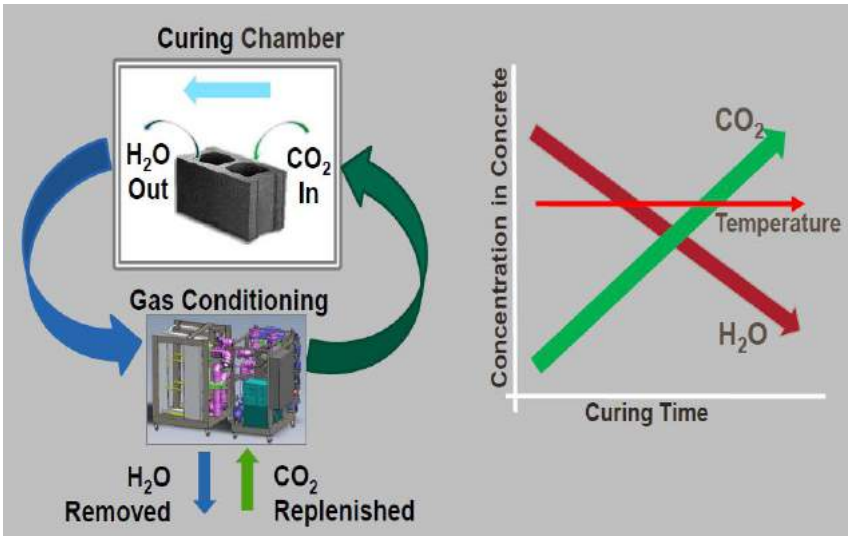


Figure 1 : Procédé de carbonatation Solidia/LafargeHolcim, (Meyer, 2016)

L'une des faiblesses du procédé commercial Solidia est sans doute la nécessité de fabriquer la matière première (ciment), ce qui nécessite l'achat des constituants et leur traitement à une température d'environ 1260 °C (bien qu'elle soit inférieure à celle

utilisée lors de la fabrication du ciment Portland classique à 1450 °C). De plus, la cure du béton Solidia nécessite l'utilisation d'eau supplémentaire pour réaliser la réaction de carbonatation. L'utilisation des CSH synthétisés dans notre procédé à 2 étapes pourrait permettre de pallier ces défauts puisque, d'une part, la matière première provient d'un déchet, et d'autre part, les CSH contiennent une certaine quantité d'eau liée susceptible de se libérer lors de la réaction avec le CO_2.

II.1.2. Études expérimentales de carbonatation des silicates de calcium

- ***Montages expérimentaux pour la carbonatation***

Pour comprendre la réaction de carbonatation des phases de type $CaSiO_3$ (hydratées ou non) et la caractériser les auteurs ont travaillé sur différents paramètres avec divers montages expérimentaux. De manière générale, les auteurs utilisent une bouteille de CO_2 pour alimenter une chambre dans laquelle s'effectue la réaction de carbonatation. Des capteurs de température, de pression et d'humidité sont généralement intégrés dans les dispositifs pour contrôler les différents paramètres.

(Huang et al., 2019) utilisent ainsi une chambre de pompage pour alimenter le CO_2 et maintenir une pression constante (5, 15 et 25 bar) dans la chambre de carbonatation *Figure 2*. La température est maintenue à 40 ° C au moyen d'un bain-marie.

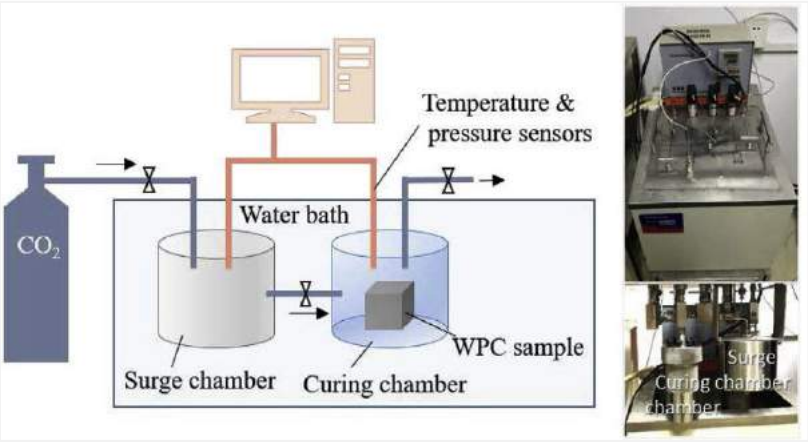


Figure 2 : montage expérimental pour la carbonatation Wollastonite-Portland à 40 °C et 5, 15 et 25 bar de CO_2 (Huang et al., 2019)

(Li et al., 2020) utilisent une solution alcaline ($NaNO_3$) pour obtenir une humidité relative d'environ 70% dans le réacteur (*Figure 3*). Un contrôleur et un régulateur pour doser la concentration du CO_2 sont intégrés dans le dispositif.

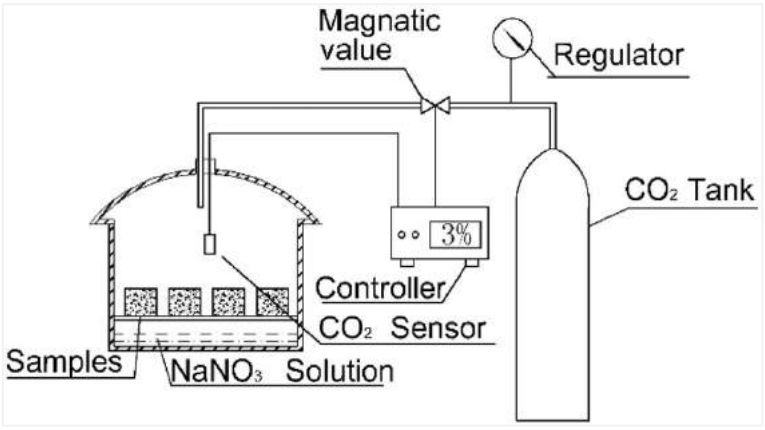


Figure 3 : schéma expérimental de carbonatation de CSH à 20 °C, 70% RH et différentes concentrations de CO_2 (Li et al., 2020)

Pour étudier la réaction de carbonatation de silicates de calcium non hydratés, (Ashraf and Olek, 2016) ont placé de petits disques dans une chambre fermée qui est alimentée par une bouteille de CO_2 pur. Pour éviter le dessèchement des échantillons, une source d'eau supplémentaire a été placée à l'intérieur de la chambre (*Figure 4*).

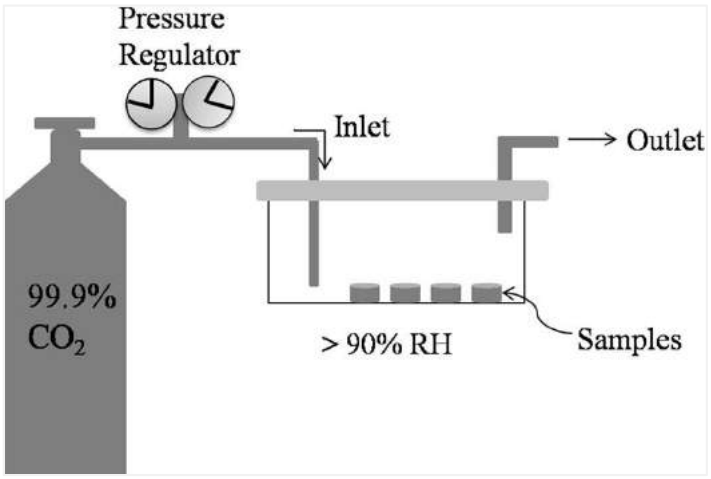


Figure 4 : montage expérimental de (Ashraf & Olek, 2016) pour la carbonatation de silicates de calcium non hydratés à 23 °C et 55 °C et 100% CO_2

Comme le récapitule le *Tableau 1*, la diffraction des rayons X (DRX), la résonnance magnétique nucléaire (RMN), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) sont généralement utilisées pour caractériser les produits de carbonatation.

Tableau 1 : récapitulatif des techniques analytiques utilisées pour caractériser les produits de carbonatation

Techniques analytiques	Paramètres fournis	Références
DRX	Structure cristalline (vatérite, calcite aragonite)	(Li et al., 2020; Wang et al., 2018)
RMN	Degré de décalcification, longueur des chaines des silicates	(Hunnicutt et al., 2017; Li et al., 2020)
ATG/MS/DSC-Bilan matière	Degré de carbonatation, propriétés thermiques	(Steiner et al., 2020; Turcry et al., 2017)
PIM	Porosité	(Huang et al., 2019)
Carbone/Hydrogène	Taux de carbonatation	(Agnelli et al., 2016)

- ***Paramètres influençant la carbonatation***

De manière simplifiée, le taux de carbonatation α est défini par la réaction suivante pour une phase à base de silicate de calcium :

$$(CaO)_x(SiO_2)_1 + \alpha CO_2 \rightarrow \alpha CaCO_3 + (x-\alpha)CaO.SiO_2 \qquad (Eq.\ 3)$$

Diverses études récentes se sont attachées à étudier l'influence des conditions opératoires sur le taux de carbonatation et la nature des phases obtenues. Les principaux paramètres sont décrits dans ce qui suit.

- **Rapport CaO/SiO_2 (C/S)**

(Li et al., 2019) ont travaillé sur des CSH synthétisés par la méthode de double décomposition (*Tableau 1* de l'*annexe A1*) avec différents rapports C/S (0,67-1,6). L'analyse DRX des échantillons carbonatés à 20 °C sous pression atmosphérique pendant 1, 7, 10 et 28 jours a montré que le rapport C/S a une influence cruciale sur la nature cristallographique des produits obtenus. Pour les échantillons dont le rapport Ca/Si est inférieur à 0,87 le produit de carbonatation était la vatérite. Lorsque le

rapport Ca/Si était supérieur à 1,02, les principaux produits étaient la vatérite et la calcite.

Les essais effectués par (Wu & Ye, 2016) entre 0,5 h à 7 jours, dans un réacteur fermé à 20 °C alimenté par une concentration de CO_2 de 3%, sur des CSH (C/S= 0,6, 0,86, 1,18, 1,4, 1,7et 2) obtenus par la réaction pouzzolanique (*Tableau 1* de l'*annexe A1*) ont permis de montrer, par la RMN, que les CSH avec un rapport de C/S faible (0,66 et 0,86) ont un degré de carbonatation plus élevé et que ceux avec un rapport élevé (1,18, 1,4, 1,7 et 2) présentent une certaine résistance à la carbonatation.

- **Température**

L'influence de la température sur la carbonatation est étudiée par différents auteurs. (Drouet, 2010), qui a travaillé sur l'impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires, a montré, en utilisant l'analyse thermogravimétrique et la DRX, que les proportions polymorphiques des carbonates de calcium sont affectées par la température. Ainsi, les quantités de vatérite et d'aragonite formées sont beaucoup plus importantes que celles de la calcite pour des températures élevées (50 °C et 80 °C). Cependant l'aragonite et la vatérite étant des phases métastables du carbonate de calcium, elles sont susceptibles d'évoluer rapidement vers l'état stable et de se transformer, à terme, totalement en calcite.

(Svensson et al., 2018) ont étudié la carbonatation de la wollastonite ($CaSiO_3$) à différentes températures (23 °C à 60 °C) sous une pression totale de 2 MPa. Les auteurs ont montré, en utilisant l'ATG, que la quantité de $CaCO_3$ formée augmente de manière significative pour des températures élevées (≈ 50% à 23 °C contre ≈ 60% à 60 °C).

Cependant, il faut noter que les températures très élevées (> 80 °C) ont un impact négatif sur le taux de carbonatation. Cet impact est sans doute lié à la diminution de la solubilité du CO_2 dans l'eau à des températures élevées (Sun et al., 2008). Ce phénomène peut être aussi dû à la diminution du taux d'humidité du produit occasionnée par l'évaporation de l'eau.

- **Humidité**

Beaucoup d'études ont contribué à la compréhension du rôle de l'humidité relative (RH, correspondant à la teneur en eau dans la phase vapeur) et du taux d'humidité du réactif (correspondant à la quantité d'eau libre dans le solide) dans la réaction de carbonatation (Agnelli et al., 2016; Steiner et al., 2020). Les études de (Steiner et al., 2020) sur l'influence de l'humidité relative sur la carbonatation des silicates de calcium ont notamment montré que seule une carbonatation partielle a lieu à 57% RH. À l'inverse, à 91% de RH, tout le matériau semble avoir réagi.

Par ailleurs, les études de (Agnelli et al., 2016) sur le rôle de l'humidité relative sur la carbonatation de $CaSiO_3$ ont montré qu'une certaine quantité d'eau initiale dans le produit à carbonater est nécessaire, mais que trop d'eau limite la réaction, le CO_2 ne diffusant pas dans la profondeur du matériau, en raison de l'obstruction des pores.

- **Pression de CO_2**

La carbonatation peut s'effectuer naturellement à partir du CO_2 atmosphérique (concentration de 0,03%), et elle peut être accélérée en imposant une concentration de CO_2 supérieure. Les deux méthodes de carbonatation ont fait l'objet de plusieurs études. Très récemment, (Li et al., 2020) ont ainsi étudié la carbonatation naturelle et la carbonatation accélérée de CSH de rapport C/S égal à 1 synthétisés par un procédé hydrothermal (*tableau 1* du chapitre 4). Les auteurs ont travaillé à 0,03%, 3%, 10%, 20%, 50% et 100% de CO_2 à 20°C, pression atmosphérique et à 72% d'humidité relative. Les analyses DRX et RMN ont montré que la concentration du CO_2 affecte le degré de carbonatation. La RMN a montré que le CSH est décalcifié au mieux à 40 % pour la carbonatation naturelle, et que ce taux atteint 60 à 70 % pour des concentrations de CO_2 supérieures ou égales à 3% (*Figure 5*). La préférence des allotropiques du carbonate de calcium ne semble pas affectée par la concentration de CO_2 : la vatérite est obtenue à plus de 90% quelle que soit la carbonatation (naturelle ou accélérée) (Li et al., 2019).

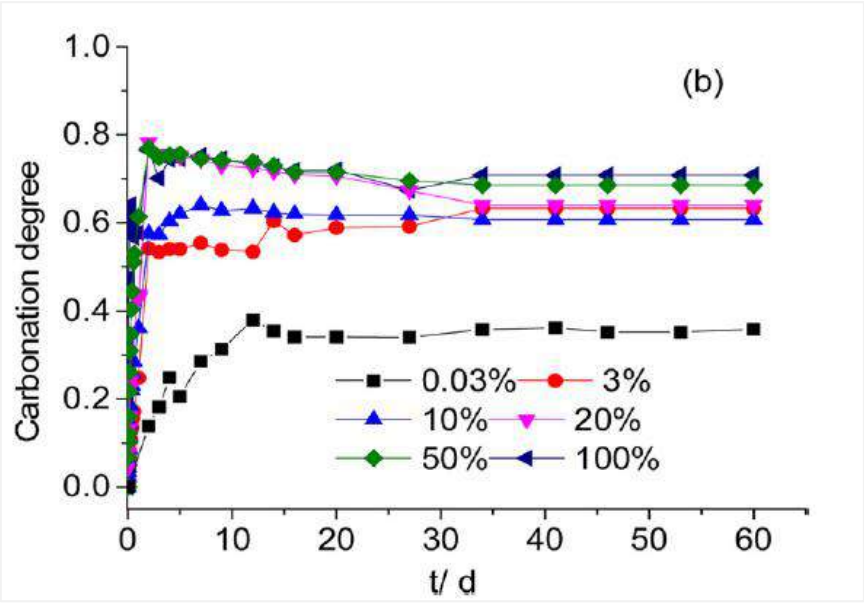


Figure 5 : carbonatation des CSH sous différentes concentrations de CO_2 (%) à 20 °C, 1 bar et 72% de RH (Li et al., 2020)

II.1.3. Cinétique de la carbonatation

La cinétique de carbonatation est fortement dépendante de la composition et de la forme du produit à carbonater (massif ou poudre de granulométrie donnée), de la température, de la pression totale, de la pression de CO_2 et de l'humidité relative, et il n'existe pas de loi globale qui pourrait permettre de prendre en compte l'ensemble de ces paramètres.

Les études montrent néanmoins que les réactions de carbonatation comportent deux régimes cinétiques distincts. Une première étape où la réaction de carbonatation est rapide et une seconde étape caractérisée par une faible vitesse de réaction et contrôlée par la diffusion de CO_2 à travers les couches de produit de réaction (Ashraf and Olek, 2018). Ainsi, la réaction de carbonatation se produit initialement au niveau des couches externes des particules, puis la zone de réaction se déplace dans le solide. À tout moment, il y a un noyau de matériau n'ayant pas réagi, qui rétrécit en taille pendant la réaction. Les étapes de contrôle de la vitesse d'une réaction fluide-solide sont déduites en notant comment la conversion progressive des particules est influencée par les paramètres opératoires. La cinétique de carbonatation est étudiée par la comparaison des valeurs mesurées de α et t avec les fonctions dérivées de l'équation *(Eq. 4)* suivante :

$$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})\text{^}n = k * t \qquad \textit{(Eq. 4)}$$

k est la constante de vitesse et *t* est le temps de carbonatation ; *n* est un facteur indiquant les différentes étapes de la carbonatation.

Le cas où *n* = 1 représente une réaction contrôlée aux limites de phase, qui consiste en une nucléation rapide et dense, ou une croissance de surface rapide initiale, suivie par le mouvement d'un front de réaction de toutes les surfaces dans les particules. Lorsque *n* = 2, l'équation traduit une réaction limitée par diffusion et l'étape de contrôle de la vitesse est la diffusion à travers une couche de produit (Li et al., 2020). À titre d'exemple, (Ashraf and Olek, 2018) ont étudié la carbonatation de massifs de silicate de calcium pur non compacté avec un ratio poudre/eau égal à 0,4 à différentes températures (35, 45 et 60 °C), à 15% de CO_2 et à pression atmosphérique. Les auteurs ont montré que les constantes cinétiques du premier régime sont environ 100 fois supérieures à celles du second régime. De plus, ces constantes de vitesse augmentent avec la température (*Figure 6*) et dépendent, notamment pour l'étape 1, de la composition de la phase de silicate de calcium.

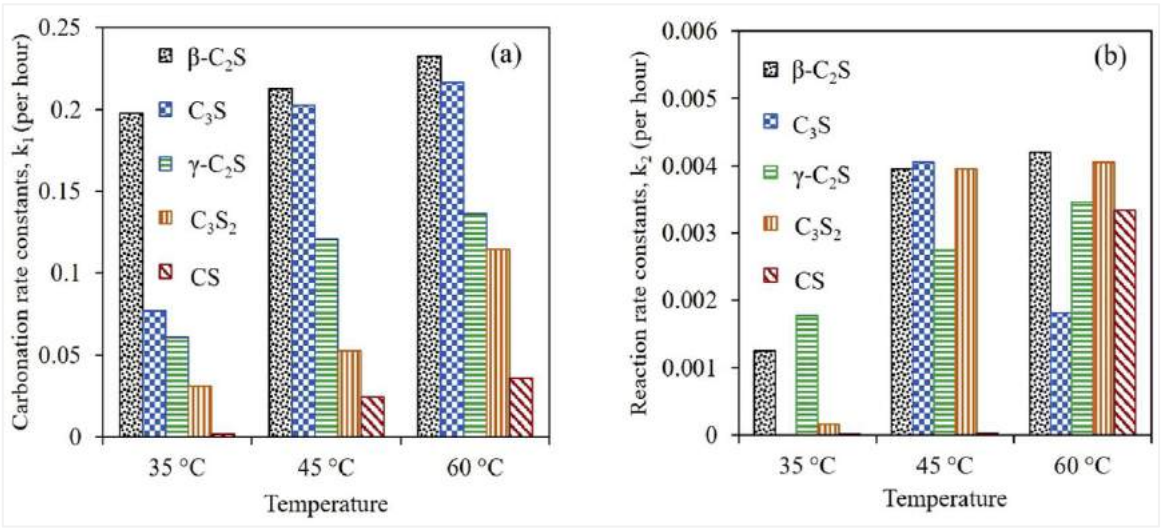


Figure 6 : constante de réaction de la carbonatation de silicates de calcium pur CS, C_3S, β-C_2S, γ-C_2S, C_3S_2 à 15% de CO_2, pression atmosphérique (a) étape-1 et, (b) étape-2 (Ashraf and Olek, 2018).

Enfin, (Li et al., 2020) ont également réalisé une analyse cinétique de leurs résultats. Le traitement selon l'équation *(Eq. 4)* montre une première étape au cours de laquelle le taux de carbonatation augmente selon un contrôle diffusionnel (n=2) et une deuxième

où la masse de l'échantillon est presque stable et même diminue, ce qui est attribué à un effet de séchage occasionné par un RH de 72%. La *Figure 7* donne un aperçu global de la représentation cinétique de la réaction. Il est très probable que la première étape (n=1) soit trop rapide dans les conditions adoptées pour qu'elle puisse être identifiée.

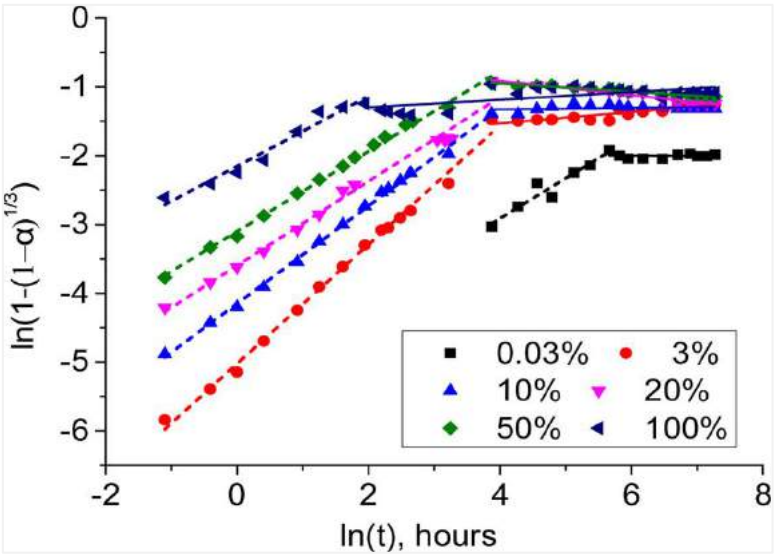


Figure 7 : cinétique de la réaction de carbonatation de poudres de CSH à 20 °C à différentes concentrations de CO_2 (%) et à 72% de RH (Li et al., 2020)

Le *Tableau 2* regroupe diverses constantes cinétiques établies selon l'*(Eq. 4)*, pour n=2, par différents auteurs. De manière globale, et bien que les conditions expérimentales soient variées, l'ordre de grandeur de la constante cinétique est de 2 à 5.10^{-3} h^{-1}.

Pour la même concentration et la même température (20% de CO_2 et 20 °C), (Li et al., 2020) et (Sun et al., 2008) ont cependant obtenu des constantes de vitesse très différentes ($5{,}45.10^{-6}$ contre $3{,}8.10^{-3}$ pour le régime cinétique n=2). Une différence aussi grande est très probablement liée à l'humidité du produit à carbonater : en effet (Sun et al., 2008) ont travaillé avec une teneur en eau égale à 0,3 (E/S=0,3), alors que les études de (Li et al., 2020) sont effectuées sur des CSH non humidifiés. À l'inverse, pour 100% de CO_2, les constantes cinétiques de (Sun et al., 2008) et (Li et al., 2020) ont le même ordre de grandeur ($2{,}4.10^{-3}$ contre $5{,}04.10^{-3}$).

Tableau 2 : Récapitulatif des constantes cinétiques de réactions de carbonatation établies pour l'étape contrôlée par la diffusion, pour différentes phases à base de CaO-SiO$_2$

Phase	Eau/Solide	Température et pression	%CO_2	Constante cinétique (h^{-1})	Référence
CSH Poudre	Non humidifié	20 °C – 1 bar	20	$5{,}45.10^{-6}$	(Li et al., 2020)
			100	$2{,}4.10^{-3}$	
Cendres (CaO+SiO2) Pâte	0,30	20 °C – 3 bar	20	$3{,}8.10^{-3}$	(Sun et al., 2008)
			100	$5{,}04.10^{-3}$	
Wollastonite +Portland Pâte	0,17	40 °C – 5 bar	100	$5{,}17.10^{-3}$	(Huang et al., 2019)
Wollastonite +Portland Pâte	0,16	30 °C – 15 bar	100	$5{,}68.10^{-3}$	(Wang et al., 2017)

II.2. Plan d'étude expérimental

L'étude bibliographique montre clairement que les phases CSH sont susceptibles d'être carbonatées rapidement en présence de CO_2 et d'humidité. Cependant, de nombreux paramètres régissent la réaction de carbonatation, et, comme l'illustre le *Tableau 2*, aucun travail portant sur la carbonatation de phases CSH humidifiées n'a été publié jusqu'ici.

Nous avons donc entrepris une étude expérimentale visant à caractériser la réaction de carbonatation de nos phases CSH, en faisant varier certains paramètres clefs.

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour l'étude. Le premier est un dispositif fonctionnant à haute pression, déjà en place au LGC, qui a été utilisé pour des essais préliminaires visant à vérifier que la réaction de carbonatation était réalisable sur les produits issus du procédé de traitement de l'acide fluorosilicique.

Lors de ces essais, nous avons fait varier le taux d'humidité initial dans le solide, la pression de CO_2 et la durée de la réaction.

Un second dispositif dédié a par la suite été élaboré pour étudier la réaction de carbonatation à pression atmosphérique, avec nos CSH, ainsi qu'avec de la wollastonite pure ($CaSiO_3$), d'une part pour se comparer aux résultats disponibles dans la littérature, et d'autre part pour évaluer l'effet de l'eau liée contenue dans les CSH sur la vitesse de carbonatation.

III. Matériels et méthodes

Cette section est consacrée à la présentation des dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires, des matériaux utilisés, ainsi que de la méthode mise au point pour l'établissement des bilans matières.

III.1. Dispositifs expérimentaux et protocoles opératoires

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés lors de notre étude. Le premier est un dispositif fonctionnant à haute pression, déjà en place au LGC, qui a été utilisé pour des essais préliminaires visant à vérifier que la réaction de carbonatation était réalisable sur les produits issus du procédé aqueux. Un second dispositif dédié a par la suite été élaboré pour étudier la réaction de carbonatation à pression atmosphérique.

III.1.1. Essais préliminaires (sous pression de CO_2)

Les essais préliminaires de carbonatation sont réalisés dans un réacteur haute pression (Top Industrie), d'un volume de 90 mL, présenté à la *Figure 8*. Ce réacteur peut supporter des pressions allant jusqu'à 38 MPa et des températures allant jusqu'à 250 °C. La température et la pression sont mesurées à l'intérieur du réacteur respectivement grâce à un thermocouple de type K inséré dans un doigt de gant et à un manomètre doublé d'un capteur (Keller). Lors des essais de carbonatation, le réacteur est installé sur son socle et entouré de deux colliers chauffants électriques.



Figure 8 : Réacteur haute pression utilisé, vanne d'arrivé du CO2(V2), vanne de détente (VD).

Le réacteur est chargé en CO_2 grâce à une pompe seringue Teledyne ISCO 260D (presse munie de piston) permettant l'injection de CO_2 et le maintien de la pression tout au long de l'expérience. Le CO_2 à l'état liquide est introduit dans la pompe puis il est comprimé à l'aide du piston. Nous avons par ailleurs introduit dans le réacteur une quantité d'eau suffisante pour maintenir un taux d'humidité relative de 100% pendant toute la durée de la carbonatation.

Les essais de carbonatation réalisés sur les poudres de CSH (environ 10 g, placés dans un sachet de thé) ont été effectués en fixant la température à 60 °C et l'humidité relative à 100% en accord avec les conditions de fonctionnement étudiées par (Agnelli et al., 2016). La pression de CO_2 et l'humidité de l'échantillon ont varié en fonction des tests et des paramètres à étudier.

Une fois préparés, les échantillons sont introduits dans le réacteur de carbonatation. Après la fermeture, le chauffage et le brassage du CO_2 démarrent. À la fin des expériences de carbonatation, les échantillons sont pesés avant et après un séchage à 105 °C.

L'avantage de travailler avec un tel réacteur (fermé) par rapport à un flux de CO_2 est qu'il évite que la circulation de CO_2 ne sèche l'intérieur du réacteur. Par contre, ce

dispositif n'est pas adapté pour travailler à des pressions inférieures à 5 bar (et donc à fortiori pas à la pression atmosphérique), car les capteurs de pression ne sont pas précis à basse pression. De ce fait, en vue d'une application évitant l'utilisation d'un réacteur sous pression, un second dispositif a été mis en place.

III.1.2. Essais de carbonatation sous 1 bar

Les expériences de carbonatation à pression atmosphérique ont été réalisées dans un réacteur en tube inox, à l'aide d'un montage conçu et élaboré au LGC (*Figure 9*). Le CO_2, stocké sous forme gazeuse, provient d'une bouteille fournie par la société Linde France S.A. dont la pureté est supérieure à 99,7 %. Un détenteur de pression est utilisé pour ramener la pression à 1 bar, puis le flux de gaz est régulé par le biais d'un débitmètre à flotteur, étalonné sur la plage de mesure : 0,2-1,8 L/min CO_2. Le gaz passe ensuite dans un humidificateur équipé d'un diffuseur de gaz immergé dans l'eau distillée avant d'atteindre le réacteur contenant la poudre à carbonater. Le réacteur est constitué d'un tube en inox vertical dont les deux extrémités sont fermées par des poreux métalliques. La température de l'humidificateur et du réacteur est régulée au moyen d'un circuit d'eau provenant d'un bain thermostaté. Le pied du réacteur est équipé d'un thermomètre de pénétration testo 95 – T1 afin de connaitre la température au cours de la réaction.

Contrairement à la majorité des montages expérimentaux décrits au paragraphe II.1.2, notre montage ne dispose pas d'une mesure de l'humidité relative. Cependant, un examen visuel de la sortie du réacteur (point 7 sur la *Figure 9*) permet de s'assurer de la forte humidité dans le gaz sortant, du fait de la condensation importante provoquée par le refroidissement à la température de la pièce.



Figure 9 : Pilote de carbonatation ; (1) vanne d'alimentation du CO_2, (2) débitmètre à bille (3) circuit CO_2, (4) humidificateur, (5) circuit eau de chauffage, (6) réacteur, (7) orifice de sortie CO_2, (8) thermomètre, (9) bain de régulation thermique (à eau).

Tous les essais ont été réalisés sous 1 bar de pression à 100% de CO_2, avec une humidité relative dans le réacteur estimée à 100%. Le temps et la température de la réaction varient en fonction des paramètres étudies. Le protocole opératoire est exécuté dans l'ordre suivant :

- Mise en marche du bain thermostaté et réglage de la température de réaction ;
- Préparation de l'échantillon : les poudres (CSH ou de $CaSiO_3$) sont pesées et placées dans un sachet de thé ;
- Ouverture de la vanne d'alimentation du CO_2 et réglage du débit ;
- Introduction du sachet dans le réacteur ;
- La réaction est stoppée après un temps bien défini en fermant la vanne d'alimentation de CO_2 ;
- Les échantillons sont pesés avant et après un séchage à 105 °C.

III.2. Préparation et caractérisation des échantillons

III.2.1. Composition des échantillons

Le *Tableau 3* présente la composition des différents CSH utilisés pour l'étude de carbonatation, déterminée selon la méthode présentée au Chapitre 4.

Tableau 3: Composition des différents CSH utilisés pour la carbonatation sous 1 bar de CO_2

Poudre	x	y	% CO_2	%H_2O	Remarques
T2_4_7	0,36	1,1	29,78	10,59	Essais préliminaires
T2_4_9	0,76	1,32	6,67	17,2	
T2_4_10	0,88	0,78	3,01	17,94	
T2_2020	1,78	1,4	9,69	16,20	Synthèse spécifique

La valeur élevée de x pour l'échantillon T2_2020 s'explique par l'utilisation d'un ratio molaire (Rm) élevé qui provoque la précipitation du silicium dès la 1ère étape du procédé aqueux étudié au chapitre 4. De ce fait, la quantité de silicium disponible pour l'étape 2 est faible, d'où un ratio (Ca/Si =1,78) trop élevé par rapport à la cible visée.

De plus, de la poudre de wollastonite ($CaSiO_3$) a servi de matériau de référence pour la vitesse et l'amplitude de la carbonatation. La matière provient de chez Enitherm [1]. L'analyse ATG montre qu'elle contient 2,2% de CO_2 ($CaCO_3$) et 0,7% de H_2O ($Ca(OH)_2$).

III.2.2. Contrôle du taux d'humidité du solide

Comme mis en évidence dans l'étude bibliographique, la teneur en eau est un paramètre très important dans le processus de carbonatation des CSH. De ce fait, nous avons étudié le profil de séchage du solide obtenu après l'étape finale de filtration du procédé en voie aqueuse, dans une étuve à une température de consigne de 105 °C. L'échantillon était pesé régulièrement, ce qui nous a permis de déterminer l'évolution du taux d'humidité du solide au cours du temps. Le taux d'humidité est défini par l'équation *(Eq. 5)*:

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_{CSH\ humide} - m_{CSH\ sec}}{m_{CSH\ sec}} * 100 \qquad (Eq.\ 5)$$

Le taux d'humidité en fonction du temps de séchage est représenté à la *Figure 10*. Le graphe montre que le taux d'humidité varie très fortement sur une plage de temps de quelques heures. Par conséquent, pour obtenir un taux d'humidité fixe et répétable de

[1] https://www.solutions-ceramiques.com/

l'ordre de 10 %, nous avons choisi de sécher entièrement le gâteau, puis de procéder à une ré-humidification.

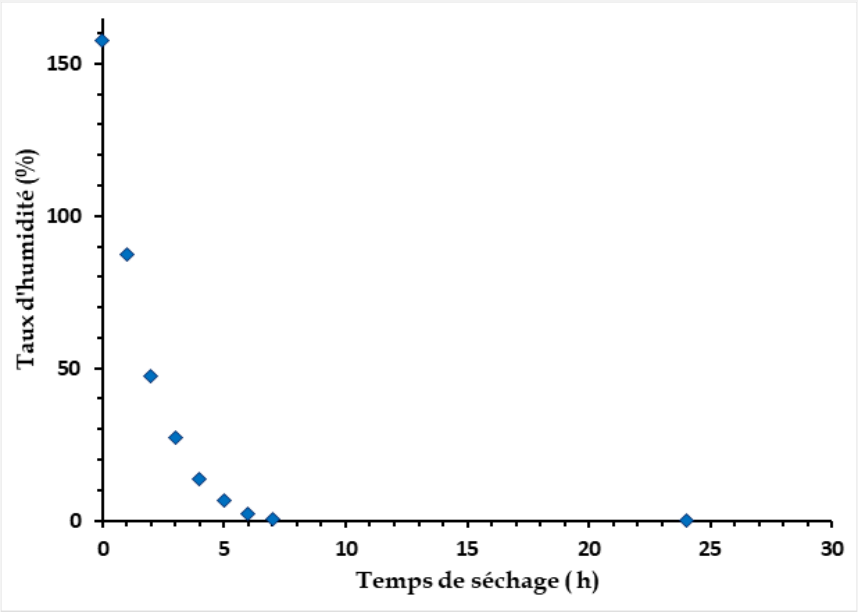


Figure 10 : Profil de séchage du gâteau CSH placé dans une étuve à 105 °C

La ré-humidification de la poudre est assurée à l'aide d'une seringue qui permet d'ajouter une quantité d'eau précise pour fixer le taux d'humidité. Le mélange est ensuite agité manuellement à l'aide d'une spatule pendant plusieurs minutes pour s'assurer de son homogénéité. La teneur en eau de chaque échantillon est ensuite vérifiée par ATG.

III.2.3. Contrôle de la taille des particules

Les essais préliminaires ont été effectués sur des produits dont la granulométrie n'était pas contrôlée. Cependant, pour étudier l'influence de ce paramètre sur la carbonatation, certaines poudres ont été tamisées à l'aide d'un tamiseur Retsch et séparées en un lot (lot nº 1) dont la taille des grains est inférieure à 200 µm et un autre lot (lot nº 2) dont la taille est comprise entre 200 µm et 1000 µm.

La *Figure 11* présente la granulométrie des poudres de CSH obtenues après tamisage. La Dv 50 du lot nº 1 est de 578 µm et celle nº 2 est de 7,44 µm.

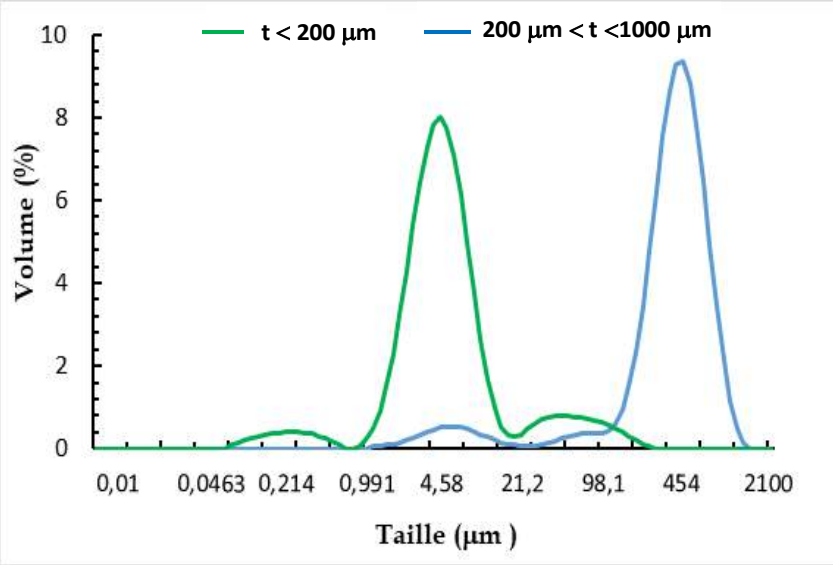


Figure 11 : granulométrie des poudres de CSH après tamisage (échantillon T2_2020)

La *Figure 12* présente la granulométrie de la poudre de $CaSiO_3$ utilisée, la Dv 50 étant de 41,8 µm.

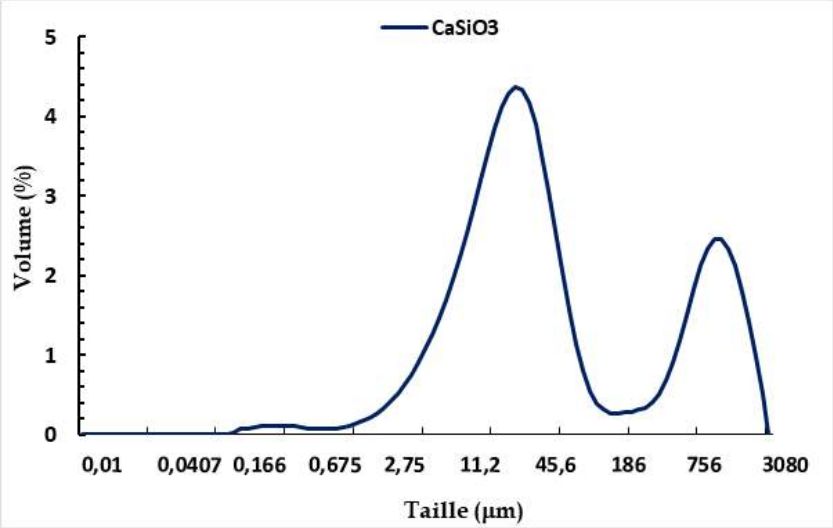


Figure 12 : granulométrie de la Wollastonite ($CaSiO_3$) utilisée

III.3. Détermination du taux de carbonatation

III.3.1. Analyse des produits de réaction

Pour établir le taux de carbonatation, il est nécessaire de connaître précisément la quantité de CO_2 et d'eau dans le réactif, puis dans le produit. Dans un premier temps, l'ATG a été mise en œuvre systématiquement, selon le protocole détaillé au paragraphe IV.2.2 du Chapitre 4. Cependant, du fait d'un grand nombre d'échantillons à analyser lors de la campagne réalisée sur le pilote sous pression atmosphérique, des

analyses élémentaires du taux de carbone et d'hydrogène ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC). Après des vérifications qui sont présentées ci-dessous, cette analyse, beaucoup plus rapide et moins couteuse que l'analyse ATG, a été jugée toute aussi fiable.

Pour comparer les résultats obtenus par ATG et par analyse Carbone, nous avons tracé le pourcentage de CO_2 déterminé par analyse C&H en fonction du pourcentage de CO_2 déterminé par ATG sur une vingtaine d'échantillons carbonatés (*Figure 13*). Même si la correspondance n'est pas parfaite (surestimation de quelques % de la teneur en CO_2 par l'analyse du carbone total par rapport à l'ATG), nous avons estimé que l'ensemble des points obtenus est suffisamment proche de la bissectrice pour comparer l'ensemble des résultats obtenus, indépendamment de la méthode analytique utilisée.

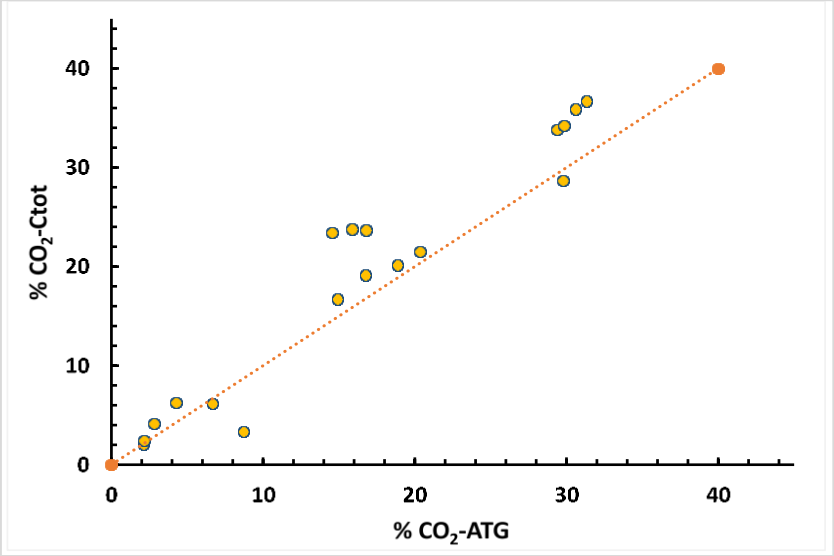


Figure 13: Comparaison ATG-Analyse C&H

III.3.2. Calcul du taux de carbonatation

En présence d'un flux de CO_2 humidifié l'équation globale de la réaction de carbonatation de notre produit s'écrit comme suit (en négligeant la présence de sodium dans l'échantillon) :

$$(CaO)_x(SiO_2)_1(H_2O)_z(CO_{2i}) + \propto CO_2(H_2O)_{vap} \rightarrow \beta CaCO_3 + (x-\beta)CaO + SiO_2 + \gamma H_2O \quad (Eq.\ 6)$$

La masse totale de solide s'écrit, à tout moment de la réaction :

$$m = mCS + mH_2O + mCO_2 \quad (Eq.\ 7)$$

où $mCS = mCaO + mSiO_2$ est une grandeur constante au cours de la réaction, et mH_2O et mCO_2 sont les masses d'eau et de CO_2 dans le solide.

Le taux de carbonatation est défini par :

$$\alpha = 100 * \frac{nCaO\ réagi}{nCaO\ initial} = 100 * \frac{\mathrm{nCO_{2f}} - \mathrm{nCO_{2i}}}{n\mathrm{CaO_i}} = 100 * \beta/x \qquad \textit{(Eq. 8)}$$

La méthode de calcul du taux de carbonatation en fonction des grandeurs mesurées est détaillée dans ce qui suit.

- ***Détermination de $\mathbf{nCaO_i}$***

La quantité de CaO dans le solide initial est liée au ratio x (déterminé lors de la préparation du CSH) selon :

$$nCaO_i = \frac{mCS}{M(CaO) + \frac{M(SiO_2)}{x}} \qquad \textit{(Eq. 9)}$$

- ***Détermination de $\mathbf{nCO_{2i}}$***

La masse initiale en CO_2 $\mathrm{mCO_{2i}}$ s'exprime en fonction de la grandeur mesurable $\%CO_{2i}$ qui correspond au pourcentage massique de CO_2 dans le matériau de masse initiale m_i:

$$\mathrm{mCO_{2i}} = \frac{\%CO_{2i}}{100} * m_i \qquad \textit{(Eq. 10)}$$

La grandeur $\%CO_{2i}$ est mesurée soit par analyse ATG (mesure directe de $\%CO_{2i}$ par la perte de masse associée à la décomposition des carbonates) soit par analyse du carbone totale $\%C_i$, avec $\%CO_{2i} = \%C_i * \frac{M(CO_2)}{M(C)}$.

Similairement, la teneur en eau du matériau initial s'exprime selon :

$$mH_2O_i = \frac{\%H_2O_i}{100} * m_i \qquad \textit{(Eq. 11)}$$

D'après l'équation *(Eq. 7)*, la masse initiale totale du solide vaut donc :

$$m_i = mCS + \frac{\%CO_{2i}}{100} * m_i + \frac{\%H_2O_i}{100} * m_i \qquad \textit{(Eq. 12)}$$

Soit :

$$m_i = \frac{100 * mCS}{100 - \%CO_{2i} - \%H_2O_i} \qquad \textit{(Eq. 13)}$$

Et donc, en combinant avec l'équation *(Eq. 10)* :

$$nCO_{2i} = \frac{\%CO_{2i}}{M(CO_2)} * \frac{mCS}{100 - \%CO_{2i} - \%H_2O_i} \quad \textit{(Eq. 14)}$$

- ***Détermination de nCO_{2f}***

Similairement au calcul de la masse initiale, la masse finale m_f du solide peut s'écrire :

$$m_f = \frac{100 * mCS}{100 - \%CO_{2f} - \%H_2O_f} \quad \textit{(Eq. 15)}$$

Où $\%CO_{2f}$ et $\%H_2O_f$ sont les pourcentages massiques d'eau et de CO_2 dans le solide final, déterminés par ATG et/ou par analyse élémentaire C-H.

La quantité de CO_2 dans le solide final vaut :

$$nCO_{2f} = \frac{\%CO_{2f}}{M(CO_2)} * \frac{mCS}{100 - \%CO_{2f} - \%H_2O_f} \quad \textit{(Eq. 16)}$$

- ***Expression du taux de carbonatation α***

La combinaison des équations *(Eq. 9)*, *(Eq. 14)*, *(Eq. 16)* permet d'obtenir l'expression du taux de carbonatation en fonction des grandeurs mesurables x, $\%CO_{2i}$, $\%H_2O_i$, $\%CO_{2f}$ et $\%H_2O_f$:

$$\alpha = 100 * \frac{M(CaO) + \frac{M(SiO_2)}{x}}{MCO_2} * \left(\frac{\%CO_{2f}}{100 - \%CO_{2f} - \%H_2O_f} - \frac{\%CO_{2i}}{100 - \%CO_{2i} - \%H_2O_i}\right) \quad \textit{(Eq. 17)}$$

III.4. Récapitulatif des essais

L'ensemble des essais réalisés dans cette étude est présenté dans les tableaux suivants :

- *Tableau 4 :* Essais préliminaires de carbonatation sous pression (HR = 100%, P_CO_2 > 1 bar, T = 60°C)
- *Tableau 5 :* Essais de carbonatation sous 1 bar de CO_2 (HR = 100% ; T = 40 °C),
- *Tableau 6 :* Essais de carbonatation sous 1 bar de CO_2 (HR = 100% ; TH =10 %, granulométrie < 200 µm).

Tableau 4 : Essais préliminaires carbonatation sous pression de CO_2 (PCO_2 > 1 bar, T = 60°C, HR = 100%)

Réf. essai	Réf. essai étape 2 procédé aqueux	m CSH initiale (g)	Conditions opératoires			m CSH finale (g)
			Durée de la carbonatation	Taux d'humidité (TH) de l'échantillon (%)	Pression de $CO_{2(g)}$ (bar)	
C_0	$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	8,51	4 h	0	40	10,40
C_5	$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	6,33	4 h	5	40	7,76
C_{10}	$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	8,01	4 h	10	40	9,74
$C_{10\text{-}2}$	$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	7,76	4 h	10	40	9,29
C_{20}	$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	8,30	4 h	20	40	9,46
C_{30}	$T_{2\text{-}4\text{-}3}$	9,56	4 h	30	40	10,14
$P_{1\text{-}4}$	$T_{2\text{-}max}$	8,75	4 h	10	1	10,83
$P_{5\text{-}4}$	$T_{2\text{-}max}$	8,11	4 h	10	5	9,75
$P_{5\text{-}64}$	$T_{2\text{-}max}$	8,55	64 h	10	5	11,94
$P_{10\text{-}4}$	$T_{2\text{-}max}$	8,38	4 h	10	10	10,08
$P_{85\text{-}1}$	$T_{2\text{-}max}$	8,41	1 h	10	85	10,26
$P_{85\text{-}4}$	$T_{2\text{-}max}$	8,77	4 h	10	85	10,31

Tableau 5 : Essais de carbonatation sous 1 bar de CO_2 (HR = 100% ; T = 40 °C)

Réf. essai	Réf. essai étape 2 procédé aqueux	Conditions opératoires		Analyse Carbone & Hydrogène	Granulométrie	Analyse ATG
		Taux d'humidité (TH) de l'échantillon (%)	Durée de la carbonatation (min)			
E53	$T_{2\text{-}2020}$	10	15	+	> 200 µm	-
E54	$T_{2\text{-}2020}$	10	45	+	> 200 µm	-
E56	$T_{2\text{-}2020}$	0	15	+	< 200 µm	-
E57	$T_{2\text{-}2020}$	0	30	+	< 200 µm	-
E58	$T_{2\text{-}2020}$	0	45	+	< 200 µm	-
E59	$T_{2\text{-}2020}$	0	60	+	< 200 µm	-
E60	$T_{2\text{-}2020}$	0	120	+	< 200 µm	-
E61	$CaSiO_3$	10	15	+	< 200 µm	-
E9	$CaSiO_3$	10	30	+	-	+
E62	$CaSiO_3$	10	45	+	< 200 µm	-
E27	$CaSiO_3$	10	60	+	-	+
E55	$CaSiO_3$	10	120	+	< 200 µm	-
E48	$T_{2\text{-}2020}$	10	15	+	< 200 µm	-
E49	$T_{2\text{-}2020}$	10	30	+	< 200 µm	-

Tableau 6 : Essais de carbonatation sous 1 bar de CO_2 (HR = 100% ; TH =10 %, granulométrie < 200 µm)

Réf. essai	*Réf. essai étape 2 procédé aqueux*	*Conditions opératoires*		*Analyse Carbone & Hydrogène*
		Température de consigne (°C)	*Durée de la carbonatation (min)*	
E50	$T_{2\text{-}2020}$	*40*	*45*	+
E51	$T_{2\text{-}2020}$	*40*	*60*	+
E52	$T_{2\text{-}2020}$	*40*	*120*	+
E69	$T_{2\text{-}2020}$	*25*	*15*	+
E70	$T_{2\text{-}2020}$	*25*	*30*	+
E71	$T_{2\text{-}2020}$	*25*	*45*	+
E72	$T_{2\text{-}2020}$	*25*	*60*	+
E73	$T_{2\text{-}2020}$	*25*	*120*	+
E74	$T_{2\text{-}2020}$	*60*	*15*	+
E64	$T_{2\text{-}2020}$	*60*	*30*	+
E65	$T_{2\text{-}2020}$	*60*	*45*	+
E75	$T_{2\text{-}2020}$	*60*	*60*	+
E66	$T_{2\text{-}2020}$	*60*	*120*	+
E79	$T_{2\text{-}2020}$ – $CaSiO_3$	*40*	*45*	+
E76	$T_{2\text{-}2020}$ – $CaSiO_3$	*40*	*60*	+

IV. Résultats et discussions

IV.1. Essais préliminaires ($PCO_2 > 1$ *atm)*

IV.1.1. Mise en évidence de la réaction de carbonatation

L'analyse microstructurale du solide en fin de carbonatation montre les produits de réaction. Nous observons en grande majorité des cristaux d'apparence cubiques sans orientation privilégiée et de différentes tailles, pouvant être attribué à de la calcite (Teghidet, 2012).

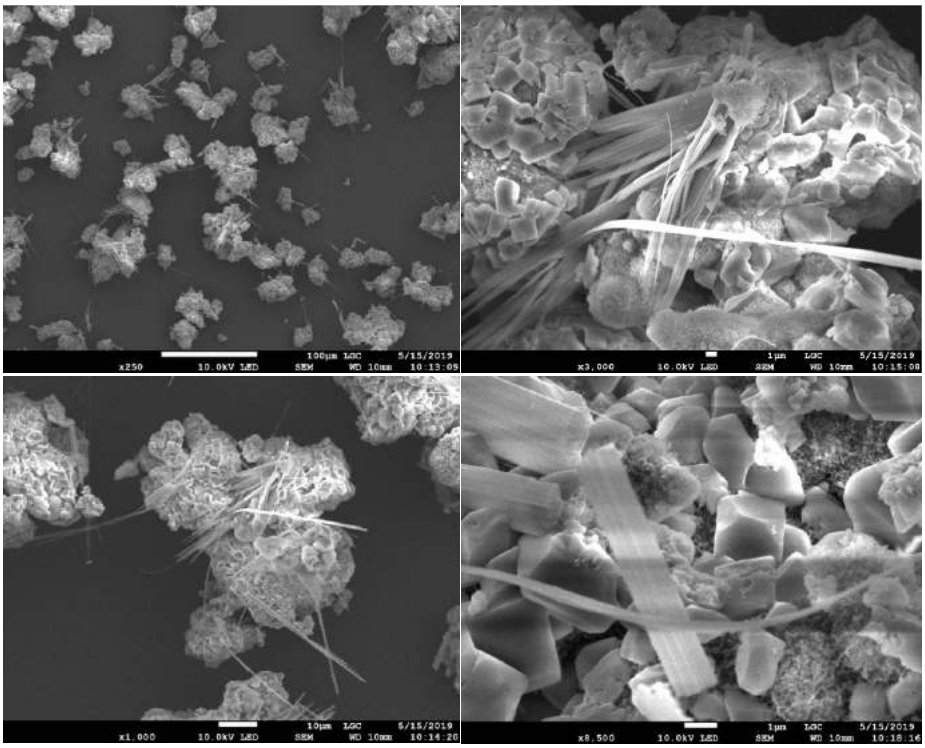


Figure 14 : Micrographies MEB de produit de carbonatation (Essai P5-64h)

La cartographie élémentaire EDX réalisée sur ces échantillons (*Figure 15*) révèle d'une part la présence des éléments Ca-C-O, et d'autre part celle des éléments Si-O, ce qui est en accord avec la formation des phases $CaCO_3$ et SiO_2.

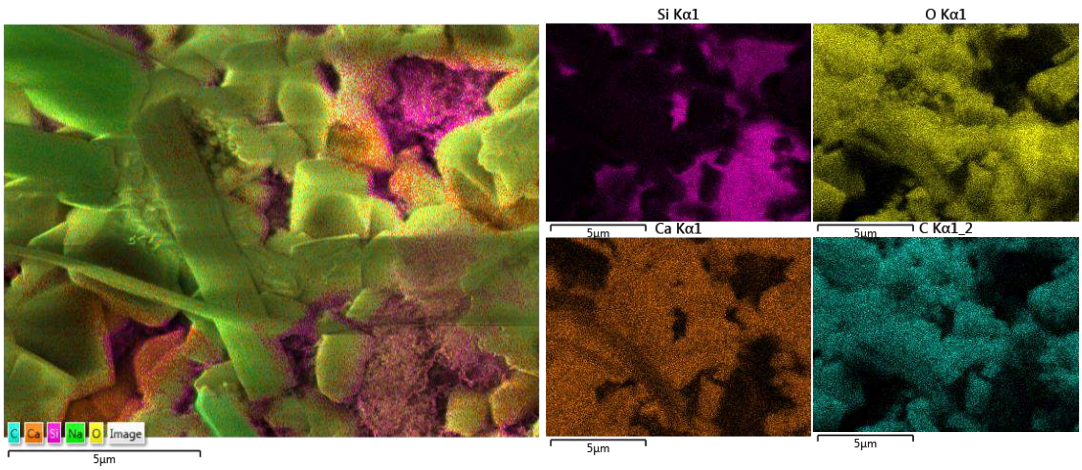


Figure 15 : Micrographies et EDX de produit de carbonatation (Essai P5-64h)

Les diffractogrammes obtenus sur des produits similaires (*Figure 16*) montrent de manière très répétable la présence de pics caractéristiques des phases $CaCO_3$ (calcite et vatérite), ce qui permet de confirmer la formation de carbonates. Tout comme dans les produits initiaux, aucune phase cristallisée contenant de la silice n'est mise en évidence. Ceci est cohérent avec la formation d'une phase de silice amorphe.

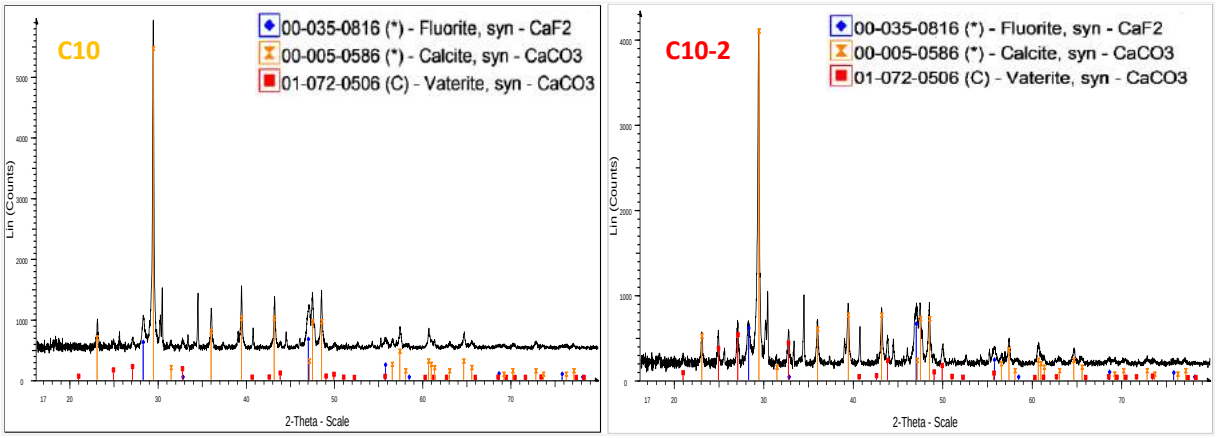


Figure 16 : Analyses DRX des échantillons carbonatés C10 et C10-2 (PCO_2 = 40 bar, durée 4h)

Les analyses par ATG présentées à la *Figure 17* comparent les échantillons C10 et C10-2, issus de tests menés dans les mêmes conditions, ainsi que le CSH initial. Il apparaît tout d'abord que les tests sont très répétables, puisque les variations de masse entre C10 et C10-2 sont quasiment superposables.

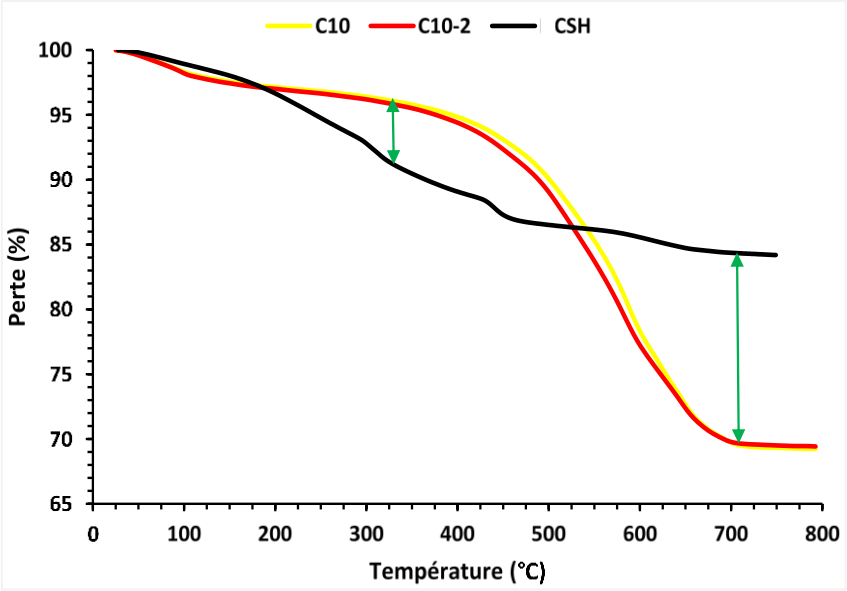


Figure 17 : Analyse thermogravimétrique des produits C10 et C10-2 (Humidité 10% ; P_CO_2 = 40 bar, durée 4 h) et comparaison au produit initial (CSH)

Plusieurs différences importantes entre le composé CSH initial et le produit carbonaté sont mise en évidence sur la *Figure 17*. D'une part, le produit ne contient quasiment plus d'eau liée (perte de masse faible entre 150 et 400 °C), ce qui indique que le CSH libère son eau de structure au cours de la réaction de carbonatation (jusqu'à 8 % de son poids initial). La quantité d'eau liée résiduelle correspond probablement à la quantité d'eau liée dans le CSH non carbonaté. D'autre part, la perte de masse liée à la réaction de décarbonatation (entre 500 et 900 °C) est beaucoup plus marquée dans les produits C10 et 10-2 (environ 15 %) que dans le CSH initial (1-2% environ).

IV.1.2. Influence du taux d'humidité sur le taux de carbonatation

Afin mettre en évidence l'influence du taux d'humidité initial sur la carbonatation des CSH, nous avons fait varier ce taux entre 0 et 30%, par réhydratation des poudres sèches (c.f. paragraphe III.2.2). Pour chaque essai, le taux de carbonatation a été déterminé à l'aide d'analyses ATG, selon la méthode détaillée au paragraphe III.3.2.

Les résultats, présentés sur la *Figure 18*, montrent l'augmentation de la quantité de CO_2 dans tous les échantillons, avec un taux de carbonatation nettement plus important dans les échantillons humidifiés (de l'ordre de 80%) que dans l'échantillon sec (de l'ordre de 35%). L'eau de structure des CSH ne suffit donc pas à compenser l'absence d'eau libre dans la poudre. Par ailleurs, la quantité d'eau liée (10 à 17% dans le CSH)

a diminué dans tous les produits, ce qui confirme le fait que l'eau liée contenue dans les CSH est libérée pendant la réaction de carbonatation.

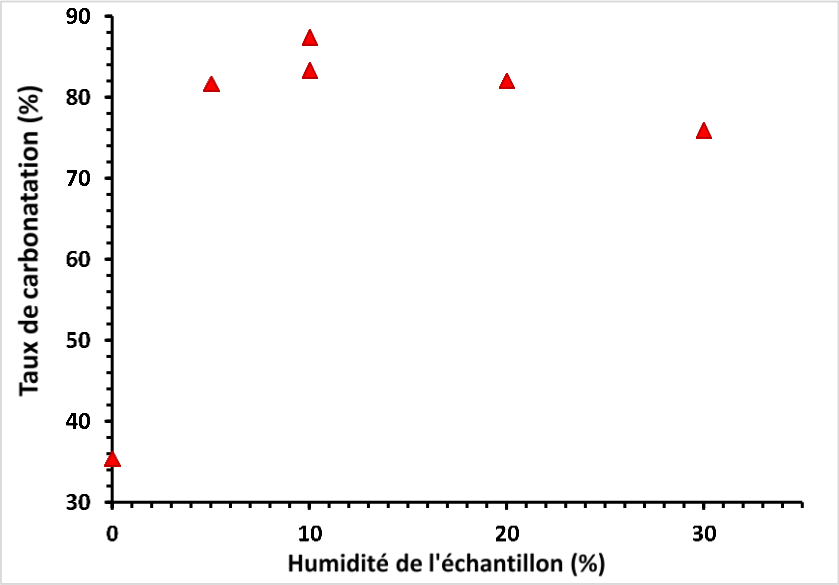


Figure 18 : Taux de carbonatation en fonction du taux d'humidité (TH) des CSH (HR = 100%, P_CO_2 = 40 bar, T = 60 °C, durée = 4h) pour les essais C0, C5, C10, C10-2, C20 et C30

À durée d'essai constante et égale à 4 h, le meilleur taux de carbonatation (environ 88%) est obtenu avec un taux d'humidité de 10%. Au-delà de cette valeur, le taux de carbonatation diminue (taux de carbonatation de 75 % pour TH = 30%). Ceci est cohérent avec les mécanismes décrits dans la littérature pour la carbonatation des produits d'hydratation du ciment (Portlandite, CSH), qui montrent que quand le taux d'humidité des échantillons est important, un film d'eau se forme et limite la diffusion du CO_2 jusqu'au solide (Turcry et al., 2017).

De ce fait, l'humidité du solide a été fixée à 10% pour tous les autres essais.

IV.1.3. Influence de la pression de CO_2 sur le taux de carbonatation

Nous avons fait varier la pression de CO_2 pour étudier son influence sur le procédé de carbonatation, le taux d'humidité des échantillons (10%) et la température (60 °C) étant fixes. Cinq valeurs de pression ont été choisies : 1 bar, 5 bar, 10 bar, 40 bar et 85 bar (CO_2 supercritique). L'objectif visé en travaillant en condition supercritique était d'augmenter la solubilité de l'eau dans le CO_2 et par conséquent d'accélérer la vitesse de réaction. Les résultats obtenus en traçant le taux de carbonatation en fonction de la pression de CO_2 sont présentés à la *Figure 19*.

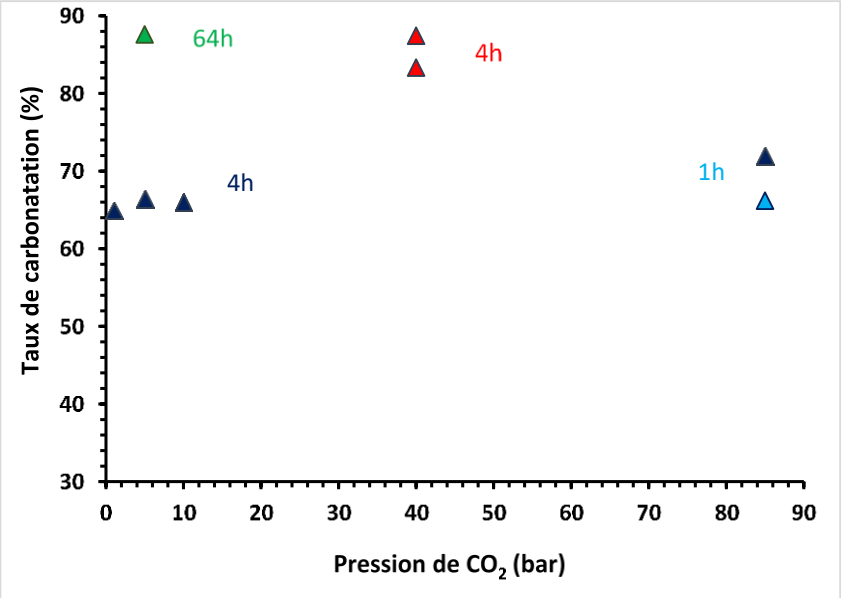


Figure 19 : Variation du taux de carbonatation en fonction de la pression de CO_2 (T = 60 °C, Humidité = 10%, durées = 1h, 4h et 64h) pour les essais $P_{1\text{-}4}$, $P_{5\text{-}4}$, $P_{5\text{-}64}$, $P_{10\text{-}4}$, $P_{85\text{-}1}$ et $P_{85\text{-}4}$

Ces résultats montrent qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer la carbonatation des CSH à haute pression de CO_2 (max. 85 bar) pour obtenir des taux élevés, puisqu'un taux de 88% est obtenu en appliquant une pression de 5 bar pendant 64 h.

Par ailleurs, même si tous les couples de conditions (P_{CO2}, durée) n'ont pas été considérés, on peut raisonnablement conclure que le taux de carbonatation augmente à la fois avec la durée de réaction et avec la pression de CO_2. Ainsi, pour la même pression (5 bar), le taux de carbonatation passe de 66% pour une durée de 4 heures à 88% pour une durée de 64 heures. La mise en œuvre de conditions supercritiques (P = 85 bar) permet par ailleurs d'obtenir en 1 h un rendement équivalent à celui obtenu en 4 h pour des pressions plus faibles (1-15 bar).

IV.1.4. Nature des phases produites

Des diffractogrammes DRX typiques des solides récupérés après la réaction de carbonatation ont été présentés à la *Figure 16*, et indiquent la présence de phases carbonatées $CaCO_3$: vatérite et calcite. Le *Tableau 7* récapitule les phases identifiées pour diverses conditions expérimentales.

Comme déjà souligné, les phases majoritaires sont des phases à base d'oxyde de calcium et la silice SiO_2 formée au cours de cette réaction est amorphe. On note également la présence systématique de la phase CaF_2, formée lors de la seconde étape

de précipitation du procédé aqueux du fait de la présence résiduelle d'ions fluorures dans la solution. Cette phase n'est pas affectée par la carbonatation.

Tableau 7 : Synthèse des analyses DRX des produits carbonatés à diverses pression de CO_2 et durées (T=60 °C ; HR ~ 100 %)

Tests	Conditions	Phases identifiées
P1-4	P_CO_2 = 1 bar – durée = 1 h	Calcite – Vatérite – Fluorure de Calcium
P5-4	P_CO_2 = 5 bar – durée = 4 h	Calcite – Vatérite – Fluorure de Calcium
P10-4	P_CO_2 = 10 bar – durée = 4 h	Calcite – Vatérite – Fluorure de Calcium
P5-64	P_CO_2 = 5 bar – durée = 64 h	Calcite – Fluorure de Calcium
P85-1	P_CO_2 = 85 bar – durée = 1 h	Calcite – Portlandite – chaux – Fluorure de Calcium
P85-4	P_CO_2 = 85 bar – durée =4 h	Calcite – Portlandite – chaux – Fluorure de Calcium

Calcite : $CaCO_3$; Vatérite : $CaCO_3$; Chaux : CaO ; Portlandite : $Ca(OH)_2$;

Fluorure de calcium : CaF_2

On peut également noter que les diffractogrammes ne montrent pas de phase Na_2CO_3, qui pourrait être formée par la réaction chimique entre le sodium contenu dans le CSH et le CO_2. Ceci est attribué au fait que la quantité de Na_2CO_3 formée est faible (inférieure à 5%, limite détectable aux DRX), car la teneur initiale en Na dans le CSH est faible (de l'ordre de 0,5 à 9 % selon les conditions).

Pour les tests en supercritique (P85-1 et P85-4), nous avons constaté la présence de chaux (CaO) dans les phases identifiées. Ceci montre que la réaction de carbonatation n'est pas complète pour ces échantillons (le taux de carbonatation est environ égal à 70 %).

Enfin, en comparant les phases obtenues après carbonatation d'une durée de 4 h et celles obtenues après 64 h, on constate que la vatérite se transforme en calcite. Ceci est

cohérent avec le fait que la calcite est plus stable que la vatérite dans les conditions appliquées (P_{CO_2} = 5 bar ; T = 60 °C).

IV.1.5. Carbonatation sur éprouvettes

Quelques essais exploratoires de carbonatation ont été réalisés sur des éprouvettes de silicate de calcium mises en forme à l'aide de la poudre de CSH issue de l'essai $T_{2\text{-max}}$. Ces éprouvettes de CSH ont été préparées en utilisant un moule cylindrique de diamètre D = 8,35 mm et une presse universelle d'essais mécaniques de charge maximale 25 kN. La vitesse de compactage est de 20 mm/min et la durée du palier de 20 secondes. L'élancement visé (Hauteur/Diamètre) est égal à 2 en vue de réaliser des tests de compression.

L'essai de carbonatation s'est déroulé pendant 4 h sous 1 bar de CO_2, de manière similaire à l'essai $P_{1\text{-}4}$ réalisé sur poudre. À la fin de la réaction, les éprouvettes ont été séchées 48 h à 105 °C. Après séchage, une éprouvette de silicate de calcium a été cassée et broyée puis la poudre a été analysée par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté à la *Figure 20*. Les résultats montrent des pics caractéristiques du $CaCO_3$ formé et du CaF_2 initialement contenu dans le mélange de CSH, indiquant que la réaction de carbonatation a bien eu lieu.

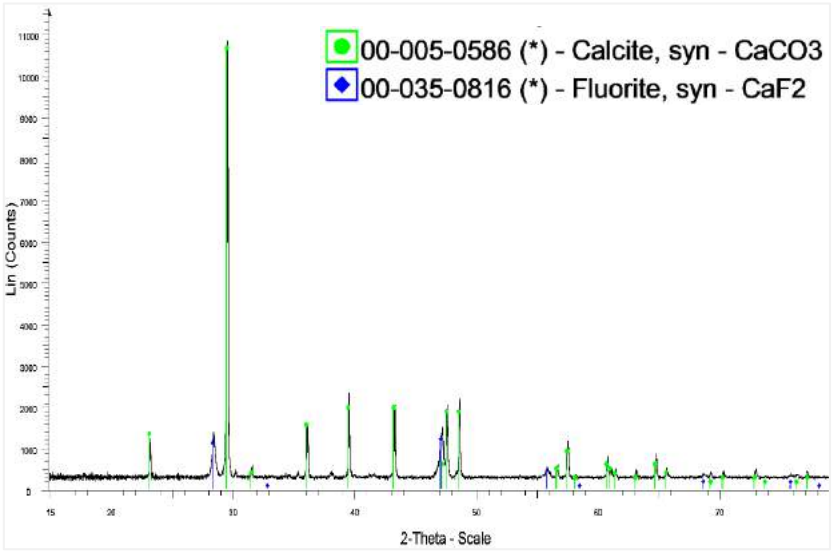


Figure 20 : Diffractogramme d'un échantillon d'éprouvette après compression (HR =100%, TH = 10%, durée 4h, P_CO_2= 1bar, T =60°C)

De plus, après compression des éprouvettes carbonatées, deux échantillons ont été prélevés et analysés par ATG. Les résultats obtenus sont présentés à la *Figure 21*.

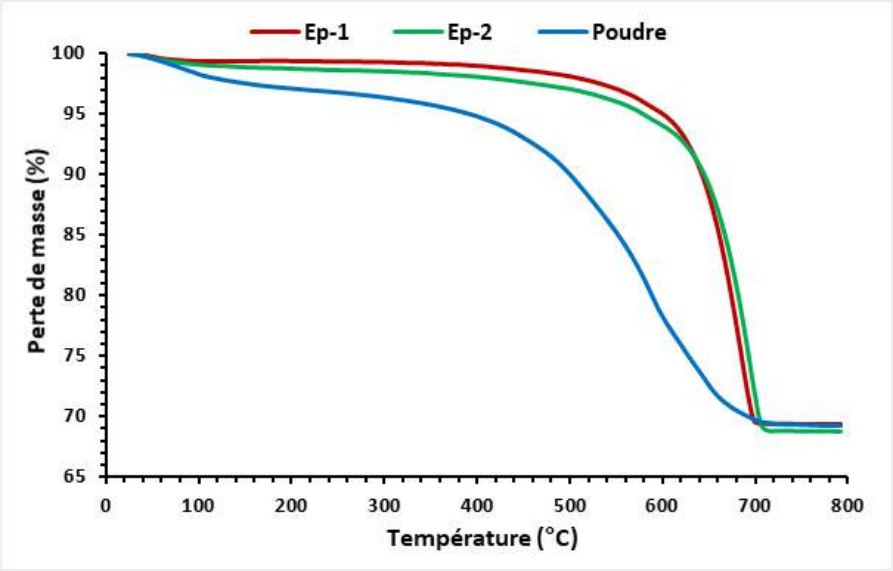


Figure 21 : Thermogrammes des échantillons des éprouvettes carbonatées 1 et 2, et comparaison à la poudre de CSH carbonatée C10 (HR = 100%, TH = 10%, P_CO_2 = 40 bar, durée = 4h, T = 60°C)

Pour les éprouvettes (courbes rouge et verte), quasiment toute l'eau liée contenue dans le CSH est perdue au cours de la réaction de carbonatation (la quantité d'eau liée résiduelle est d'environ 1%). Une seule perte de masse est observée à partir de 500 °C et est due à la décomposition de la calcite $CaCO_3$ identifiée par DRX. Ces résultats montrent que la carbonatation est plus marquée avec les éprouvettes qu'avec la poudre de CSH (courbe bleue) : le taux de carbonatation évalué en utilisant l'équation *(Eq. 17)* est en effet de quasiment 100%. Ce résultat, assez surprenant, n'a pas été expliqué du fait du nombre réduit d'essais réalisés sur éprouvettes. Il appelle néanmoins à être confirmé et expliqué.

Les résultats obtenus lors des tests de compression des éprouvettes carbonatées sont présentés à la *Figure 22 :* la contrainte de rupture moyenne est de 4,63 MPa. Cette valeur de résistance est très faible comparée aux valeurs obtenues par Solidia technologies pour les éprouvettes de ciment carbonatées (56,4 MPa). Ces résultats préliminaires montrent néanmoins que les éprouvettes ont acquis une certaine

résistance mécanique grâce à la carbonatation, et des essais complémentaires sur des mélanges CSH-ciment seraient intéressants.

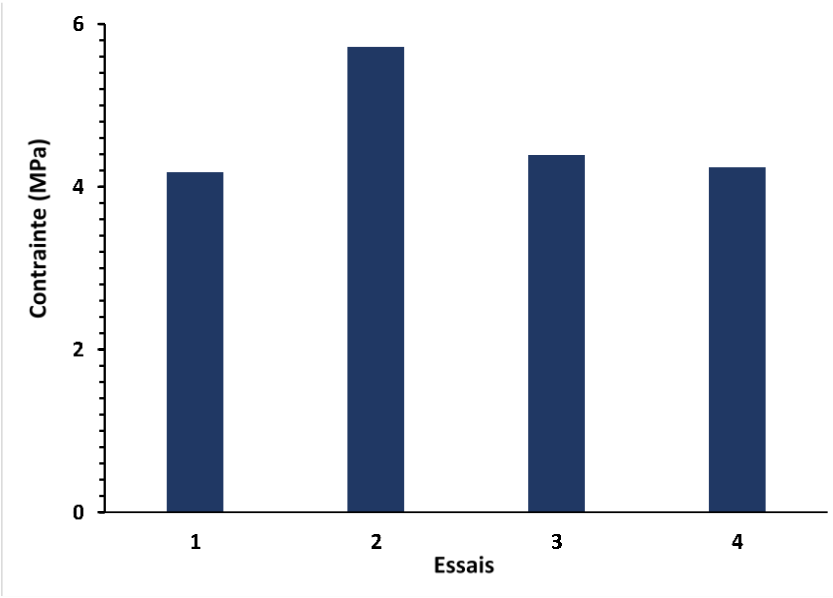


Figure 22 : Contrainte pour chaque essai de carbonatation sur éprouvette (TH = 10%, HR, 100%, durée = 4h sous 1 bar CO_2)

Du fait des restrictions liées à la période de confinement au printemps 2020, il ne nous a pas été possible de poursuivre les essais sur des éprouvettes. L'ensemble des essais dans le réacteur pilote dédié, dont les résultats sont présentés dans la partie suivante, a ainsi été réalisé uniquement sur des poudres.

IV.2. **Essais de carbonatation sous 1 atm de CO_2**

Comme détaillé au paragraphe III.1, un dispositif différent du précédent a été utilisé pour réaliser des essais de carbonatation sous 1 atm de CO_2. La différence principale entre les réacteurs vient du fait que dans un cas (sous pression), il n'y a pas de flux de CO_2 et le réacteur fermé est alimenté en CO_2 pour maintenir la pression choisie, tandis que dans l'autre cas (1 atm), le réacteur est constamment balayé par un flux de CO_2 saturé en eau. Pour rappel, l'ensemble des paramètres des essais réalisés dans cette seconde configuration est récapitulé au *Tableau 5* et au *Tableau 6*.

En préambule, il faut signaler que les essais effectués avec le pilote de carbonatation sous pression de CO_2 ont permis de former des phases de carbonates identifiées par DRX. En revanche, les essais effectués sous 1 bar de CO_2 n'ont pas pu être caractérisés par DRX (indisponibilité des moyens analytiques sur la période). La comparaison de

la nature des phases formées n'a donc pas pu être effectuée, mais l'allure vraiment similaire des thermogrammes obtenus nous a permis de conclure que la réaction de carbonatation se produisait bien sous 1 atm de CO_2.

Les paragraphes suivants présentent et discutent les résultats obtenus pour différents types de paramètres (granulométrie, humidité initiale du solide, température, nature de la poudre).

IV.2.1. Influence de l'humidité et de la composition des poudres sur le taux de carbonatation

L'influence de l'humidité du solide a tout d'abord été évaluée en comparant le taux de carbonatation de CSH non humidifiés et de CSH humidifiés à 10%. Les résultats présentés à la *Figure 23* confirment, tout comme observé dans le réacteur sous pression, qu'il est possible de carbonater les CSH sec ($\alpha \approx 35\%$ après 60 min). Les essais montrent de plus que l'humidification accélère fortement la réaction, puisque le taux de carbonatation des CSH humides est systématiquement supérieur d'environ 40 % au taux de carbonatation des CSH secs.

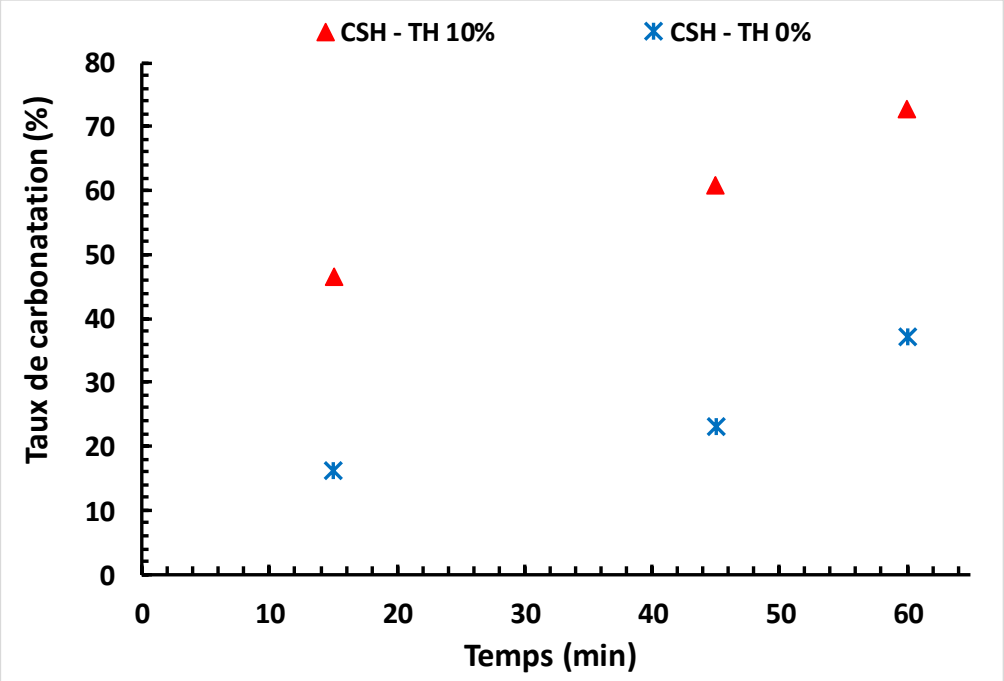


Figure 23: influence du taux d'humidité (TH) du produit sur le taux de carbonatation (HR = 100%, P_CO_2 = 1 bar, T = 40 °C, durée = 15, 45 et 60 min) : E48, E50, E51, E56, E58, E59

Nous avons également comparé, dans des conditions équivalentes, la carbonatation de différents matériaux :

- un CSH non humidifé ;
- un CSH humidifié à 10% ;
- la wollastonite humidifiée à 10% ;
- un mélange composé de 90% de wollastonite et de 10% de CSH, humidifié à 10%, pour mettre en évidence un éventuel effet « accélérateur » des CSH dans la wollastonite.

Les taux de carbonatation sont représentés en fonction du temps sur la *Figure 24* pour chacune de ces poudres. Les taux mesurés par (Li et al., 2020) sur des CSH non humidifiés sont également reportés sur la figure.

Un résultat très net est que le taux de carbonatation des CSH humidifiés est beaucoup plus élevé que celui de la wollastonite humidifiée : à 120 min, $\alpha \approx 70\%$ pour les CSH contre 5% pour la wollastonite. La vitesse de carbonatation est également beaucoup plus rapide pour les CSH humidifiés, puisque le taux de carbonatation est déjà de 60% après 45 min, alors que celui de la wollastonite est d'environ 2%.

En ce qui concerne les CSH non humidifiés, un point important est que les taux de carbonatation que nous avons mesurés, de l'ordre de 20 à 40% en fonction de la durée, sont tout à fait comparables à ceux publiés par (Li et al., 2020) sur des phases de composition similaire. De plus, comme déjà souligné (*Figure 23*), les CSH non humidifiés présentent des taux de carbonatation inférieurs aux phases humidifiées. Ces taux restent néanmoins largement supérieurs aux taux de carbonatation de la wollastonite.

Une conclusion claire liée à l'ensemble de ces résultats est donc que l'eau liée des CSH favorise de manière significative la réaction de carbonatation.

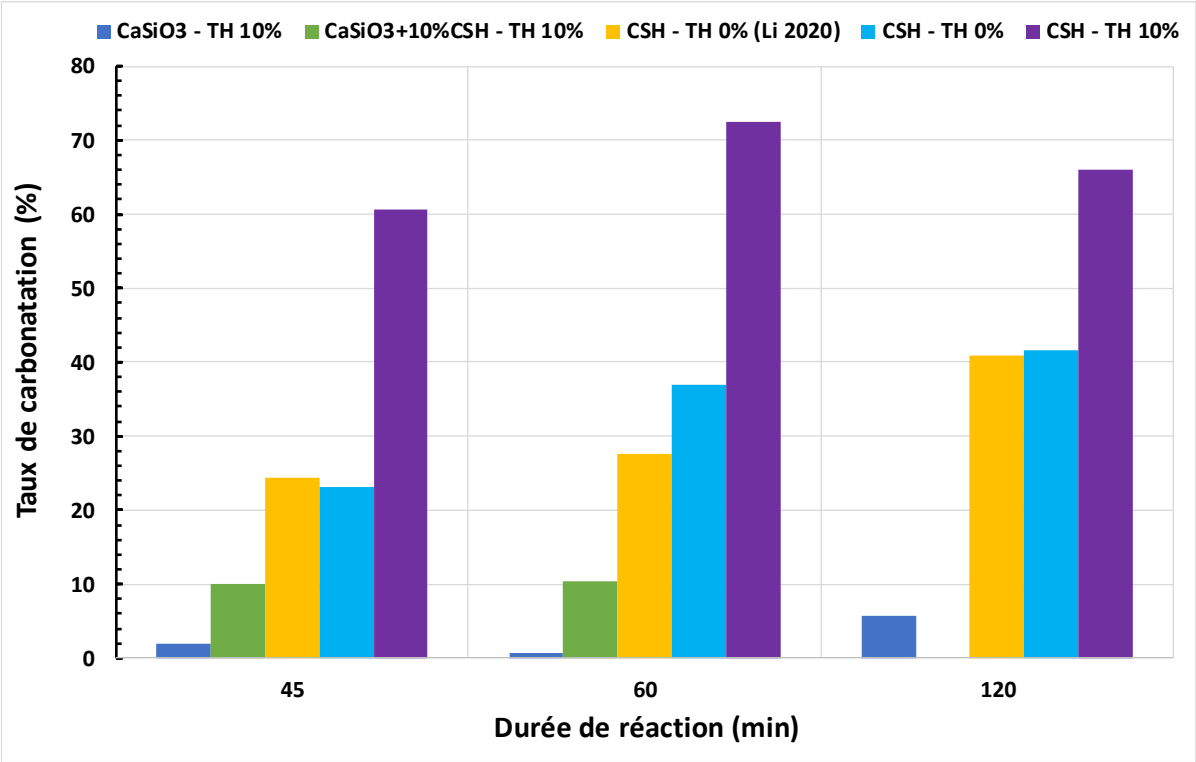


Figure 24 : Taux de carbonatation en fonction de la durée de réaction (HR = 100%, P_CO_2 = 1 bar, T= 40 °C) essais E27, E50, E51, E52, E55, E58, E59, E60, E62, E76, E79,

Par ailleurs, les tests effectués sur le mélange (CSH + wollastonite) montrent que le taux de carbonatation du mélange (environ 10 %) correspond globalement à la quantité de CSH (10 %) dans la wollastonite, et ne permet donc pas de montrer un effet « accélérateur » des CSH pour la carbonatation du mélange.

Enfin, en comparant les taux de carbonatation des essais réalisés sous pression de CO_2 et ceux effectués à 1 bar de CO_2 sur poudres, il apparaît que les meilleurs taux de carbonatation ont été obtenus à (5 bar, 60 °C, pendant 64h ; TC = 88%) et à (40 bar, 60 °C pendant 4h ; TC = 87 %). Il faut noter que les essais réalisés sous 1 bar de CO_2 ont été de plus courte durée, ce qui pourrait expliquer des taux de carbonatation plus faibles (de l'ordre de 60-70 %).

IV.2.2. Influence de la température et de la granulométrie sur la cinétique de la réaction de carbonatation

Dans l'optique de mieux caractériser la cinétique de la réaction de carbonatation, l'influence de la granulométrie des poudres et de la température a été évalué.

En ce qui concerne la granulométrie, comme détaillé au paragraphe III.2.3, deux lots de poudre (taille des particules inférieure à 200 µm et taille comprise entre 200 µm et 1000 µm) ont été placés dans le réacteur. Les résultats obtenus, présentés sur la *Figure 25*) montrent que la granulométrie a un impact au début de la réaction, puisqu'après 15 min, le taux de carbonatation des fines est de 47 %, tandis que celui de la fraction plus grossière est de 25 %. En revanche, après 45 min, les deux taux sont équivalents (de l'ordre de 60 %). Qualitativement, ceci est en bon accord avec les mécanismes discutés dans l'étude bibliographique (paragraphe II.1.3), avec une première phase en régime chimique, qui dépend fortement de la surface exposée, puis une seconde phase contrôlée par la diffusion du CO_2 au travers des couches de $CaCO_3$.

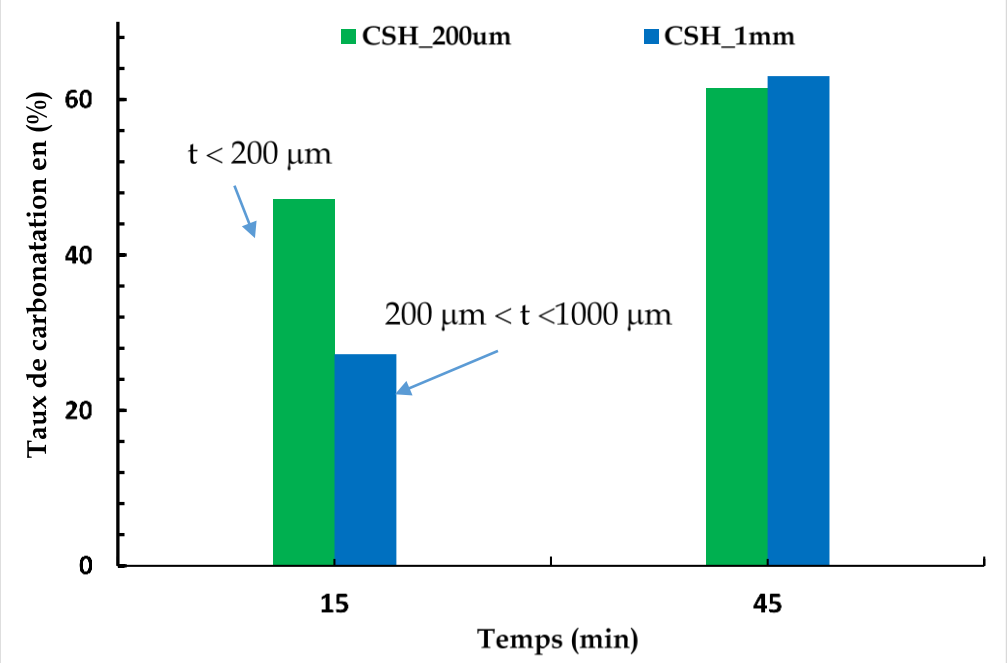


Figure 25: influence de la granulométrie des CSH sur la cinétique de la carbonatation (HR =100%, P_CO_2 = 1 bar, T= 40 °C, TH = 10%) essais E48, E50, E53, E54

Ensuite, dans le but d'étudier l'influence de la température sur la réaction de carbonatation, une série de tests a été menée à 25 °C, 40 °C et 60 °C sur des poudres de

CSH humidifiées à 10%. Les résultats présentés à la *Figure 26* montrent que le taux de carbonatation augmente avec la température ($\alpha \approx 40\%$ à 25 °C contre $\alpha \approx 60\%$ à 60 °C, 15 min). Ces résultats sont en accord avec les travaux de (Svensson et al., 2018) portant sur la carbonatation de la wollastonite, et correspondent à une activation thermique de la réaction.

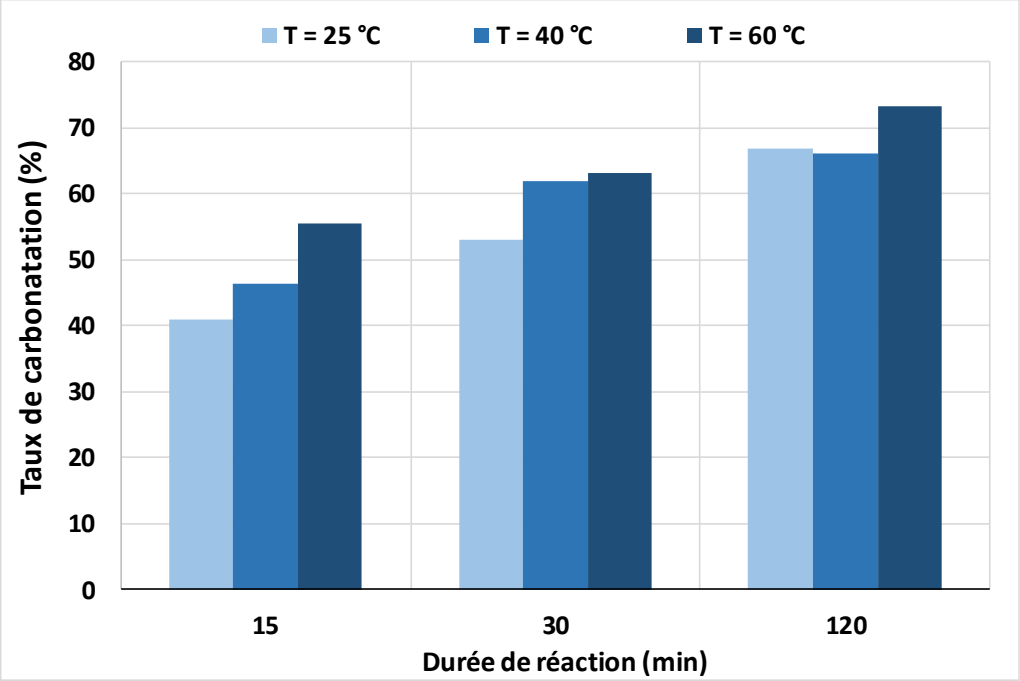


Figure 26 : Influence de la température sur le taux de carbonatation (HR = 100%, P_CO_2 = 1 bar, TH = 10%) essais E48, E49, E52, E64, E66, E69, E70, E73, E74

Les données obtenues à 25, 40 et 60 °C ont été traitées selon le modèle cinétique représenté par l'équation *(Eq. 18)*, exprimé sous sa forme logarithmique *(Eq. 19)* : la constante de vitesse k est alors obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine, et n représente la pente.

$$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})\text{^}n = k * t \qquad \textit{(Eq. 18)}$$

$$ln(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}) = \frac{1}{n}\ln(t) + \frac{1}{n}\ln(k) \qquad \textit{(Eq. 19)}$$

Les données expérimentales, représentées sur la *Figure 27*, montrent une évolution linéaire, mais avec des pentes différentes à 25 et 60 °C, ce qui semble indiquer que l'ordre de la réaction change avec la température.

En imposant n = 2, la constante cinétique obtenue à 25 °C vaut 5,76. 10^{-3} h^{-1}, ce qui est beaucoup plus élevé que la valeur de la constante (2,46.10^{-4} h^{-1}) déterminée par (Li et

al., 2020). Cette différence traduit à nouveau l'influence forte de l'humidification initiale du produit.

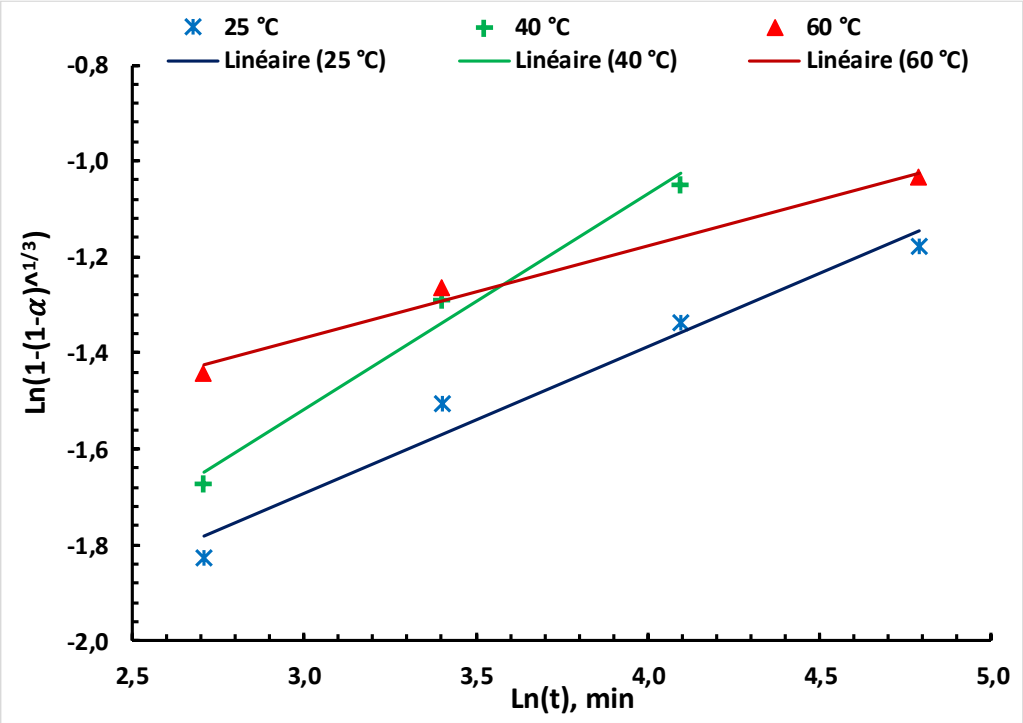


Figure 27 : graphe représentant le modèle et les données expérimentales de ln (1 - (1 -a) $^{1/3}$) en fonction de ln (t) pour la cinétique de carbonatation à différentes températures : 25 °C (essais E69, E70, E72, E73), 40 °C (essais E48, E49, E50), 60 °C (essais E64, E66, E74)

V. Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier la réaction de carbonatations des silicates de calcium hydratés (CSH) synthétisés à partir de Na_2SiF_6, dans l'optique de les utiliser comme matière première dans un procédé similaire à celui développé par Solidia technologies. Une étude bibliographique préliminaire nous a permis de montrer que, bien que de nombreux travaux ont été publiés sur la carbonatation des silicates de calcium, il n'existe à priori pas d'étude portant sur la carbonatation de poudres ou massifs composés de CSH ayant été préalablement hydratés pour accélérer la réaction de carbonatation.

Nous avons étudié tout d'abord la carbonatation de nos phases CSH sous pression de CO_2 comprise entre 1 et 85 bar, à 60 °C, et mis en évidence la formation de carbonates de calcium ($CaCO_3$: vatérite, calcite) et de silice amorphe (SiO_2(am)) avec du fluorure

de calcium (CaF_2) résiduel provenant du procédé aqueux. La carbonatation est favorisée par l'augmentation de la pression et de la température, et un taux de carbonatation de l'ordre de 35% a pu être obtenu sur ces CSH secs (60 °C, HR = 100%, 40 bar, 1 h).

Nous avons également montré que les CSH secs se carbonatent sous 1 atm de CO_2 à une vitesse comparable à celle mesurée dans l'étude de (Li et al., 2020) sur des phases CSH synthétisées spécifiquement. De plus, l'humidification préalable des CSH permet d'accélérer de manière notable la réaction de carbonatation (jusqu'à 70% après 120 min de réaction). Il est à noter que, dans ce travail, l'humidification des CSH a été contrôlée par séchage total puis ré-humidification des poudres issues du gâteau de filtration du procédé aqueux. Dans un processus industriel, il conviendrait bien sûr d'ajuster l'étape de séchage pour atteindre directement un taux d'humidification adéquat.

L'étude réalisée à pression atmosphérique a aussi montré que la carbonatation des silicates de calcium hydratés est nettement plus accentuée que celle effectuée sur les phases, humidifiées ou non ($CaSiO_3$), telles qu'utilisées dans le procédé Solidia. Nous attribuons cette différence à la présence d'eau liée dans la structure des CSH.

Les CSH issus du retraitement de l'acide fluorosilicique pourraient donc être utilisés avantageusement en remplacement de matières minérales primaires (calcaire, $CaCO_3$ et argile, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) devant être clinkérisées actuellement mises en œuvre dans le procédé Solidia.

CHAPITRE VI

VALORISATION DES PRODUITS ISSUS DU NOUVEAU PROCEDE PAR ACTIVATION ALCALINE DE LAITIERS DE HAUT-FOURNEAU

Table des matières

Chapitre VI : Valorisation des produits issus du nouveau procédé par activation alcaline de laitiers de haut-fourneau..... 178

I. Introduction 178

II. Stratégie de valorisation 180

II.1. État de l'art sur l'accélération de durcissement des liants 180

II.2. Plan d'étude expérimental 185

III. Matériels et méthodes 186

III.1. Matériaux 186

III.2. Composition des mélanges 188

III.3. Préparation des mortiers 190

IV. Résultats et discussions 191

IV.1. Accélérateur de durcissement du ciment par la poudre de CSH 191

IV.2. Accélérateur de durcissement de liant à base de (50%) laitier par la suspension (CSH + NaOH) 192

IV.3. Accélérateur de durcissement de liant à base de (100%) laitier 197

V. Conclusion 202

Chapitre VI : Valorisation des produits issus du nouveau procédé par activation alcaline de laitiers de haut-fourneau

I. Introduction

Cette partie de la thèse a été réalisée au Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de l'INSA de Toulouse.

L'industrie des matériaux de construction revêt une importance notable sur le plan socio-économique. Au cours des dernières décennies, la production mondiale de ciment a ainsi connu une évolution spectaculaire (Gauthier, 2019), passant de 1,42 milliards de tonnes en 1995 (CEMBUREAU, 1999) à 4,6 milliards de tonnes en 2015 (CEMBUREAU, 2016). En parallèle de cette évolution, un effort particulier a été réalisé pour le développement des nouveaux liants respectueux de l'environnement. En effet, la production de ciment est grande consommatrice d'énergie et génératrice de dioxyde de carbone, puisqu'elle représente près de 8% des émissions mondiales de CO_2 (Andrew, 2017). La fabrication d'une tonne de clinker génère ainsi environ 0,89 tonne de gaz carbonique (CO_2) (Rodríguez et al., 2013; Samad and Shah, 2017). Ces émissions proviennent principalement de deux sources différentes. La première est la réaction chimique impliquée dans la production du principal composant du ciment, le clinker, car les carbonates (en grande partie calcaire, $CaCO_3$) sont décomposés en oxydes (en grande partie chaux, CaO) et en CO_2 à environ 900 °C *(Eq. 1)*. La stœchiométrie indique directement la quantité de CO_2 rejetée pour une quantité donnée de CaO produite. La deuxième source d'émissions est la combustion de combustibles fossiles pour générer l'énergie nécessaire pour chauffer les matières premières brutes à 1450 °C (Andrew, 2017).

$$CaCO_{3\,(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad (Eq.\ 1)$$

Les actions mises en place par l'industrie cimentière pour réduire ses émissions de CO_2 sont entre autres :

- L'incorporation dans le mélange de matières premières avant cuisson de matériaux sélectionnés déjà décarbonatés ou exempts de calcaire.

- Le remplacement des combustibles fossiles par des déchets incinérables pour produire la chaleur dans les fours de clinkérisation.
- L'incorporation dans les ciments de constituants alternatifs provenant de déchets primaires (cendres volantes, laitiers de haut-fourneau, etc.) réduisant la quantité de clinker utilisée et donc les émissions de CO_2.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la troisième voie. Les laitiers de haut-fourneau activés avec des alcalins (liants à alcali activés, LAA) possèdent ainsi des avantages importants par rapport au Ciment Portland Ordinaire (CPO), notamment du fait que le laitier est fabriqué à partir de sous-produits industriels contrairement au clinker Portland qui utilise des roches naturelles issues de carrière (Escalante-Garcia et al., 2009). Cependant, les propriétés mécaniques à court terme des laitiers activés avec des alcalins sont médiocres contrairement aux systèmes cimentaires.

De ce fait, des activateurs sont utilisés dans les systèmes cimentaires et à base de laitier pour améliorer les performances mécaniques à jeune âge des matériaux. Ce gain de résistance pourrait conduire par exemple à une rotation plus rapide des moules dans les usines de béton préfabriqué, augmentant ainsi la capacité de production. Il existe dans le commerce un agent accélérateur de prise et de durcissement appelé Master Xseed-100, composé d'une suspension de nanoparticules de silicates de calcium hydratés. Ce produit breveté est vendu par sa société BASF. Il s'agit d'une suspension de CSH stabilisés en phase dormante, utilisée pour développer au maximum le processus d'hydratation du ciment.

Une application similaire pourrait être envisagée pour les particules de CSH préparées par le procédé de traitement de l'acide fluorosilicique. Dans cette optique, nous avons réalisé un état de l'art des différentes options envisageables pour utiliser le produit de la réaction en tant qu'activateur, puis défini une stratégie expérimentale destinée à évaluer les potentialités des pistes les plus prometteuses.

II. Stratégie de valorisation

II.1. État de l'art sur l'accélération de durcissement des liants

Le travail bibliographique présenté dans ce chapitre se compose de deux parties. La première consiste à dresser un état de l'art sur l'accélération de durcissement des liants à base de ciment par les germes de CSH. Ensuite, nous ferons le point sur l'activation alcaline des liants à base de laitier de haut fourneau.

II.1.1. Accélération de durcissement des liants à base de ciment par des germes de silicate de calcium hydratés (CSH)

Les silicates de calcium hydratés incorporés dans les pâtes de ciment ont été étudiés depuis très longtemps, en raison de leur potentiel à accélérer considérablement l'hydratation du ciment (Nicoleau, 2010; Nowakowski, 1972). De nombreuses études se sont focalisées sur les avantages économiques qui en résultent, mais les avantages environnementaux, résultant d'une réduction de la proportion de ciment dans le béton, sont également d'un grand intérêt. De plus, l'influence de l'incorporation des germes de CSH a été étudiée pour obtenir une compréhension plus fondamentale des processus d'hydratation du ciment (Bullard et al., 2011; John et al., 2018; Scrivener et al., 2015). Ce processus d'hydratation du ciment est généralement divisé en 4 ou 5 phases, qui se différencient par leur activité d'hydratation et qui peuvent être mis en évidence par des mesures calorimétriques (voir *Figure 1*). L'étape (I), la période d'induction, montre une activité d'hydratation rapide qui ne dure que quelques minutes et se termine par la période de dormance (II). La phase (III) est la période d'accélération, qui se termine par un pic d'activité d'hydratation. Pour les ciments courants, ce maximum est généralement atteint après plusieurs heures. La période de décélération (IV), caractérisée par une vitesse de réaction décroissante, descend dans la dernière période d'hydratation (V), qui est caractérisée par une cinétique de réaction continue, qui se termine lorsque toute l'eau est consommée (Bullard et al., 2011; John et al., 2018).

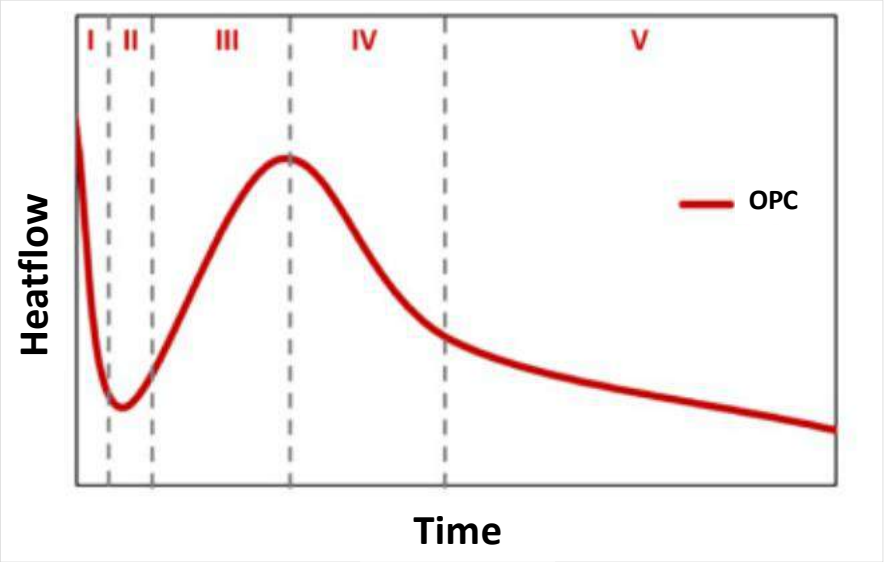


Figure 1 : Analyse calorimétrique typique de l'hydratation du C3S pur (phase la plus importante du ciment) (John et al., 2018)

Récemment, plusieurs études ont été réalisées sur l'utilisation des particules synthétiques de CSH comme germes pour favoriser l'hydratation de phases silicatées dans des matériaux à base de ciment et le développement des résistances à jeune âge (John et al., 2019; Land and Stephan, 2018; Provis et al., 2015).

(Owens et al., 2014) ont rapporté une augmentation du développement à jeune âge de la résistance avec une addition de 2% en poids de CSH, où les temps de prise initial et final ont diminué d'environ 50%. Il a été rapporté que l'ajout de fines particules de silicates de calcium hydratés bien dispersées aux pâtes de ciment améliore le taux d'hydratation et raccourcit l'induction et la période de dormance, le maximum du taux d'hydratation devenant plus élevé et se déplaçant vers les temps plus petits (Alizadeh et al., 2009; Bost et al., 2016; Owens et al., 2014; Sun et al., 2017). Des études prometteuses ont aussi montré que l'ajout de petites quantités de CSH synthétiques à du C3S ou à des pâtes de ciment peut considérablement accélérer le taux d'hydratation et le développement des résistances des matériaux cimentaires (Land and Stephan, 2015). Les auteurs ont montré que la granulométrie du matériau utilisé en tant qu'accélérateur a un impact significatif sur les performances d'accélération. L'influence de deux types de CSH de tailles différentes (Xonotlite, 420 nm et

Tobermorite, 630 nm) ont été étudiés sur du ciment blanc (CEM I, 42,5R). La *Figure 2* illustre l'influence de la taille et de la quantité des CSH sur l'hydratation du ciment.

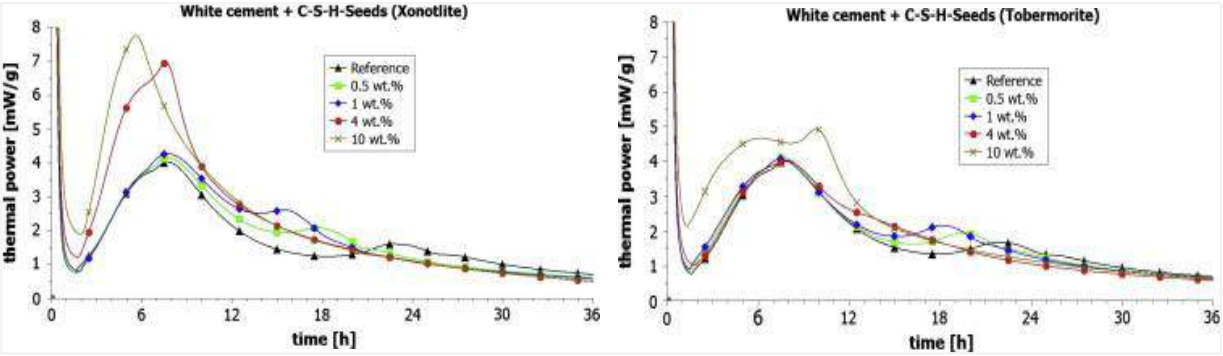


Figure 2 : Cinétique d'hydratation du ciment blanc en présence de différents CSH (Land and Stephan, 2015).

Par ailleurs, il a été montré que le rapport Ca/Si des CSH a une influence sur l'accélération des liants, avec des résultats contradictoires publiés par (Alizadeh et al., 2009) et (Land and Stephan, 2018). Ainsi, alors que dans ces derniers travaux, il a été observé qu'un rapport Ca/Si élevé est adapté, (Alizadeh et al., 2009) ont rapporté à l'inverse de meilleures performances avec un rapport Ca/Si plus faible pour le silicate tricalcique C3S. Des ajouts de CSH au ciment allant de 0,04% en poids à 10% en poids sont reportés dans la littérature, et une limite supérieure d'accélération a été démontrée (Land and Stephan, 2015; Owens et al., 2014).

Une possibilité de valorisation des phases CSH consiste donc à les utiliser en tant qu'activateurs sous forme de poudre, afin qu'ils présentent des risques de manipulation relativement faibles. L'utilisation d'activateurs de poudre offre également la possibilité de développer des systèmes de liants activés par des alcalins qui peuvent être préemballés et nécessite l'utilisation d'eau seule pour initier la réaction, d'une manière similaire aux ciments Portland ordinaires. Une telle approche est également susceptible d'augmenter l'acceptabilité commerciale de ces matériaux.

II.1.2. Activation des liants à base de laitiers

- ***Présentation des laitiers de haut fourneau***

Le laitier de haut-fourneau (LHF) est un sous-produit de l'industrie sidérurgique constitué par la partie non-ferreuse du minerai, la gangue, fondue lors de l'élaboration

de la fonte dans les hauts-fourneaux. Il correspond à toute la matière stérile extraite du minerai. Lorsque cette dernière est refroidie très rapidement par trempage, le laitier est essentiellement vitrifié (c'est-à-dire non cristallisé); appelé laitier granulé, il possède des caractéristiques intéressantes en tant que constituant principal du ciment et en tant qu'addition minérale (Houze, 2013). C'est un matériau minéral formé essentiellement de silicates et aluminosilicates de calcium, qui pourrait être valorisé dans le développement de nouveaux liants et servir de précurseur de liants alcali-activés (Barnes and Bensted, 2002). Selon le traitement thermique que le laitier subit lors de son refroidissement, on distingue deux familles :

- Le laitier cristallisé, obtenu par un refroidissement lent qui le transforme en une roche dure artificielle et chimiquement stable ;
- Le laitier vitrifié obtenu par un refroidissement brutal à l'eau, qui lui confère une structure vitreuse lui permettant de développer des propriétés analogues à celles du ciment.

Pour faire prise et s'hydrater, le laitier doit subir une activation : l'ajout d'eau à un échantillon de laitier vitrifié n'entraîne en effet aucun durcissement du mélange. Il existe différents types d'activation : chimique (activation alcaline, activation calcique, activation sulfatique), thermique, etc. Dans ce qui suit, nous avons considéré uniquement l'activation de type alcaline.

- ***Activation des laitiers de haut fourneau***

La façon traditionnelle d'utiliser le laitier de haut fourneau consiste à remplacer partiellement le ciment Portland, ce qui a pour effet de diminuer la résistance initiale, mais d'augmenter la résistance à plus long terme et la durabilité du béton. Des études antérieures ont montré que les liants à alcali activés (LAA), y compris ceux classés comme géopolymères, possèdent des propriétés telles qu'une résistance à la compression élevée, une résistance aux acides et au feu (Duxson et al., 2007; Provis et al., 2015). En raison de ses performances comparables aux liants cimentaires traditionnels mais avec des émissions de CO_2 significativement réduites, les LAA font partie des liants alternatifs les plus recherchés pour la construction (Karam et al., 2018). Le principe de l'activation alcaline de laitier de haut fourneau est connu depuis les

années 1940. Récemment, un grand nombre de chercheurs ont été attirés par les ciments alcalins car ils présentent des avantages de moindre coût énergétique pour la fabrication, de résistance accrue, de microstructure plus dense et meilleure durabilité globale comparée aux ciments Portland normaux (Douglas and Brandstetr, 1990; Metso and Kajaus, 1983; Shi and Day, 1999) (Shi et al., 2003). De nombreuses études ont été menées sur l'activation alcaline (dont celle du laitier de haut fourneau) et ont permis d'augmenter le niveau de connaissance de ces systèmes (Abdalqader et al., 2016; Ben Haha et al., 2011; Shi and Day, 2015). L'influence de la nature et de la concentration des activateurs sur l'hydratation des laitiers a aussi fait l'objet de plusieurs travaux (Fernández-Jiménez et al., 2003; Fernández-Jiménez and Puertas, 2003). Il existe plusieurs paramètres sur lesquels on peut jouer pour l'activation comme l'augmentation de la finesse du laitier, le pH, le ratio eau/liant, la composition chimique, les combinaisons d'agents activateurs et qui visent à donner aux produits à forte teneur en laitier les propriétés mécaniques équivalentes ou même meilleures que celles d'un ciment portland ordinaire (Douglas and Brandstetr, 1990) (Arellano Aguilar et al., 2010).

- ***Activation avec du ciment Portland***

En présence de ciment Portland, l'activation est principalement calcique du fait de la forte teneur en portlandite produite par l'hydratation des C_3S et C_2S. Le laitier peut être activé par la chaux que libère le clinker hydraté, et par le sulfate de calcium (régulateur de prise). Une faible activation alcaline existe même si la teneur en alcalin du béton est faible.

Ainsi, le laitier s'hydrate en présence de ciment Portland mais la cinétique de durcissement du mélange reste bien inférieure à celle du ciment Portland seul. Le caractère hydraulique (réactivité) du laitier est essentiellement influencé par son degré de vitrification, la composition chimique et minéralogique des particules, ainsi que par leur finesse.

- ***Activation calcique du laitier de haut fourneau***

La première activation qui a été pratiquée sur le laitier de haut fourneau est l'activation calcique, c'est-à-dire l'activation par la chaux. En présence d'eau, cette dernière se

transforme rapidement en portlandite conduisant à un dégagement de chaleur qui peut aussi activer thermiquement le laitier. La chaux confère à la phase aqueuse un pH suffisant pour permettre le passage en solution de l'alumine et par voie de conséquence de la silice et de la chaux. Les réactions de formation d'hydrates consomment l'activant (la chaux).

- ***Activation sulfatique du laitier de haut fourneau***

Plusieurs auteurs ont rapporté que l'activation du laitier par le gypse améliore la résistance du ciment aux sulfates, et développe rapidement ses résistances mécaniques (Michel Boulet, 2009). (Singh et al., 2001) rapportent une amélioration des résistances lorsque 4% de sulfates de sodium sont ajoutés à un mélange contenant 50% de laitier et 50% de clinker.

II.2. Plan d'étude expérimental

Les éléments présentés dans l'état de l'art nous ont amené à considérer plusieurs voies de valorisation pour les CSH préparés par notre procédé de traitement de l'acide fluorosilicique. Ces voies sont schématisées sur la *Figure 3*.

Premièrement, la poudre de CSH (obtenue après filtration, séchage et broyage) a été utilisée directement dans la confection des mortiers à base de ciment de type Portland. Une première série d'expériences a donc été menée dans ce sens. Ces essais consistent à évaluer les performances mécaniques du liant, pour différentes teneurs en CSH.

Deuxièmement, nous avons envisagé la possibilité d'utiliser directement la suspension composée de soude et de silicate de calcium hydraté (CSH + NaOH) pour évaluer son impact sur l'activation alcaline de liants à base de laitiers.

Les premières éprouvettes de mortiers à base de laitier confectionnées ont été activées avec la solution de soude seule, puis nous avons confectionné des mortiers avec des compositions différentes (en mélange CSH + NaOH) et avons suivi l'évolution de la résistance en compression et la cinétique d'hydratation.
Le dernier type d'essai consiste à ajouter à la fois une proportion fixe de carbonate de sodium (qui est aussi connu pour sa capacité à activer le laitier), dans l'objectif de

combiner les effets de Na_2CO_3 et de la suspension (CSH + NaOH) pour augmenter les performances mécaniques à jeune âge.

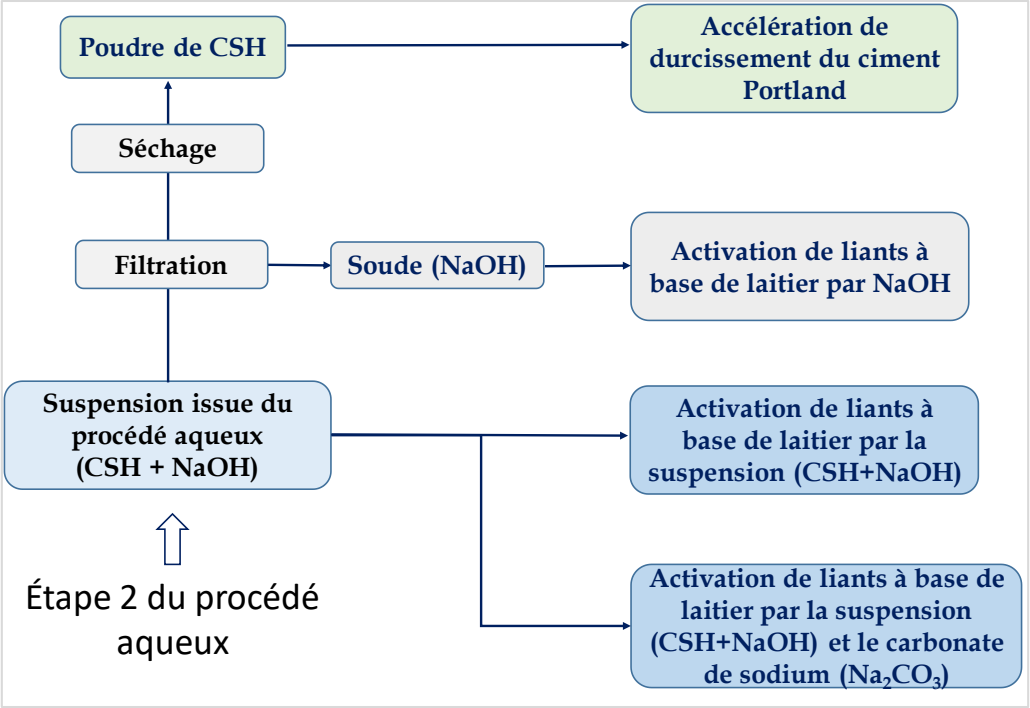


Figure 3 : Résumé des différents essais de valorisation des CSH en tant qu'activateurs pour les systèmes cimentaires et à base de laitier.

L'ensemble des informations expérimentales (nature des matériaux utilisés, composition des mélanges, protocoles expérimentaux) est présenté dans la partie suivante.

III. Matériels et méthodes

III.1. Matériaux

Outre la poudre sèche de CSH et la suspension (NaOH+CSH) générées par le procédé aqueux en 2 étapes décrit au Chapitre 3, quatre types de poudres ont été utilisées : un laitier, un ciment Portland, du sable et du carbonate de sodium.

Le laitier est produit par la société Ecocem, qui récupère le laitier granulé de haut-fourneau dans ses usines de Fos-sur-Mer et de Dunkerque, le broie très finement et le sèche afin d'obtenir un laitier moulu de haute qualité. Sa composition chimique ainsi que certaines caractéristiques physiques de bétons préparés à partir de ce liant sont présentées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1 : Composition chimique du laitier moulu Ecocem et caractéristiques physiques de bétons préparés à partir de ce laitier

COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	Cl^-	S^{2-}	Na_2O	K_2O	$Na_2O_{eqv.}$
37,7	10,2	0,6	43,8	6,4	0,7	0,1	0,02	0,7	0,21	0,28	0,37

Module chimique $(CaO+MgO)/SiO_2$: > 1,25 (≥1,2 : classe A selon NF EN 206-1/CN)

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES (valeurs indicatives représentatives)

Formulation		Résistances en compression (MPa)			INDICE D'ACTIVITÉ			Temps de prise initiale (min)
Ecocem	Ciment référence	7 jrs	28 jrs	90 jrs	7 jrs	28 jrs	90 jrs	
0 %	100 %	44	57	74	—			175
50 %	50 %	30	55	74	69 %	96 %	100 %	210
Limites de la norme produit NF EN 15167-1					≥ 45 %	≥ 70 %		< 2 × Tps ciment
Limites classe A selon norme NF EN 206/CN					≥ 65 %	≥ 85 %		

Le ciment employé est un ciment portland CEM I 52,5 R, provenant de l'usine LAFARGE du Teil (fiche technique en ***Erreur ! Source du renvoi introuvable.***). Il p ossède une surface spécifique de 4120 cm²/g. Ses caractéristiques chimiques et minéralogiques sont présentées dans le *Tableau 2*.

Tableau 2 : Composition minéralogique du ciment utilisé dans l'étude

Oxydes	Composition chimique (%)	Composition minéralogique (%)	
SiO_2	20,30	C3S	66,7
CaO	65,40	C2S	11,6
Al_2O_3	4,50	C3A	8,6
Fe_2O_3	2,50	C4AF	8,0
Mg O	1,00	Calcaire	5,0
K_2O	0,14	Gypse	4,8
Na_2O	0,13	Blaine 4120 cm²/g	
SO_3	3,40		
Perte au feu	2,10		

Le sable utilisé pour la confection des mortiers est un sable normalisé de granulométrie comprise entre 0,1 et 2 mm.

III.2. Composition des mélanges

Les paragraphes suivants décrivent la composition de chaque type de mélange utilisé pour la préparation de mortier (*Figure 3*).

- **Accélérateur de prise du ciment avec la poudre de CSH**

La première voie explorée consiste à utiliser les germes de CSH en poudre, dans des proportions en masse variant de 5 à 20%. Le ratio eau/liant est fixé à 0,5. La composition des mélanges est récapitulée au *Tableau 3*.

Tableau 3 : Composition des mélanges de mortier à base de ciment + CSH

Réf. mélange	Compositions (g)			Ratios	
	Masse de ciment	Masse de CSH	Masse d'eau	(%) (CSH) extrait sec	Ratio E/C
A0	450	0	225	0	0,5
A1	450	22,5	236	5	0,5
A2	450	45,0	247	10	0,5
A3	450	90,0	270	20	0,5

- **Activation du laitier avec la solution aqueuse de soude (NaOH)**

Le *Tableau 4* montre la composition des mélanges utilisées pour l'activation avec de la soude seule, préparée par filtration de la solution issue de la 2ème étape du procédé aqueux.

Tableau 4 : Composition des mélanges de liants activés avec la soude seule

Réf. mélange	Compositions (g)			Ratios	
	Masse de laitier	Masse de Ciment	Masse d'eau	NaOH (%) extrait sec	Ratio E/C
N1	450	-	169	0,11	0,4
N2	450	-	158	0,22	0,4
N3	450	-	137	0,44	0,4
N'1	225	225	169	0,11	0,4
N'2	225	225	158	0,22	0,4
N'3	225	225	137	0,44	0,4

- **Activation du laitier avec la suspension (CSH + NaOH)**

Les différentes compositions des mortiers préparés avec des proportions différentes en mélange (CSH + NaOH) sont présentées au *Tableau 5*.

Tableau 5 : Composition des mélanges à base de laitier activés par la suspension (CSH+NaOH)

Réf. mélange	Composition (g)				Ratios		
	Masse de laitier	Masse de ciment	Masse de suspension	Masse d'eau	(%) (CSH) extrait sec	(%) (NaOH) extrait sec	Ratio E/C
M1	450	-	11,25	171	0,38	0,11	0,4
M2	450	-	22,50	162	0,75	0,22	0,4
M3	450	-	45,00	144	1,50	0,44	0,4
M'1	225	225	11,25	171	0,38	0,11	0,4
M'2	225	225	22,50	162	0,75	0,22	0,4
M'3	225	225	45,00	144	1,50	0,44	0,4

- **Activation du laitier par combinaison du carbonate de sodium et de la suspension (CSH + NaOH)**

Le dernier type de mélange contient une proportion fixe de carbonate de sodium et une part variable de la suspension (CSH + NaOH), pour le laitier pur ainsi que pour le mélange laitier/ciment. Les compositions sont récapitulées au *Tableau 6*.

Tableau 6 : Composition des mélanges à base de laitier activés par la suspension (CSH+NaOH) et le carbonate de sodium Na_2CO_3

Réf. mélange	Composition (g)				Ratios			
	Masse de laitier	Masse de ciment	Masse eau	Masse suspension	(%) Na_2CO_3 extrait sec	(%) (CSH) extrait sec	(% NaOH) extrait sec	Ratio E/C
D1	450	-	189	11,25	10	0,38	0,11	0,4
D2	450	-	180	22,50	10	0,75	0,22	0,4
D3	450	-	162	45,00	10	1,50	0,44	0,4
D'1	225	225	189	11,25	10	0,38	0,11	0,4
D'2	225	225	180	22,50	10	0,75	0,22	0,4
D'3	225	225	162	45,00	10	1,50	0,44	0,4
D'0	225	225	180	-	-	-	-	0,4
D10	450	-	198	-	10	-	-	0,4
D'10	225	225	198	-	10	-	-	0,4
D4	450	-	-	11,25	10	0,38	2,00	0,4
D5	450	-	-	22,50	10	0,75	2,00	0,4
D6	450	-	-	45,00	10	1,50	2,00	0,4

NB : Pour les essais D4, D5 et D6, il n'y a pas eu d'ajout d'eau. Une solution aqueuse de NaOH (sans CSH) a permis d'obtenir un ratio eau/liant = 0,4.

III.3. Préparation des mortiers

Tous les mortiers ont été fabriqués suivant la norme NF EN 196-1 (AFNOR Association Française de Normalisation, 2006). Le liant et l'eau contenant les activateurs sont introduits dans le malaxeur réglé à une vitesse de 140 ± 5 tours/min. Après 30 secondes, le sable normalisé est introduit régulièrement pendant 30 secondes puis le malaxage se poursuit à une vitesse de 285 ± 10 tours/min pendant 30 secondes supplémentaires. Après raclage du mélange pendant 30 secondes et 60 secondes sans agitation, le malaxage est repris à 285 ± 10 tours/min pendant 60 secondes. Le mélange est ensuite introduit en deux couches dans un moule et compacté à chaque couche à l'aide d'une table à chocs pendant 60 chocs. Des moules en acier comportant trois compartiments horizontaux ont été utilisés pour permettre de préparer simultanément trois éprouvettes prismatiques mesurant 40 mm × 40 mm de section transversale et 160

mm de longueur. Les éprouvettes réalisées sont conservées dans leurs moules sous atmosphère humide à 20 ± 2°C pendant 24 heures (Houze, 2013).

Les méthodes de caractérisation par mesure de résistance à la compression et calorimétrie isotherme ont été décrites au Chapitre 2.

IV. Résultats et discussions

Les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale sont présentés dans les paragraphes suivants. D'abord, nous procéderons à la présentation des résultats obtenus avec l'accélération de durcissement du ciment par les germes de CSH, ensuite l'activation alcaline des mélanges à base de laitier (50%) et de ciment CEM I, puis les résultats de l'activation du laitier seul sont présentés.

IV.1. Accélérateur de durcissement du ciment par la poudre de CSH

L'accélération de durcissement des mortiers à base de ciment Portland a été caractérisée par l'évaluation du comportement mécanique à 1 jour, 2 jours et à 7 jours. Les résultats obtenus avec les différentes proportions (c.f. *Tableau 3*) sont reportés sur la *Figure 4*, et comparés au ciment seul.

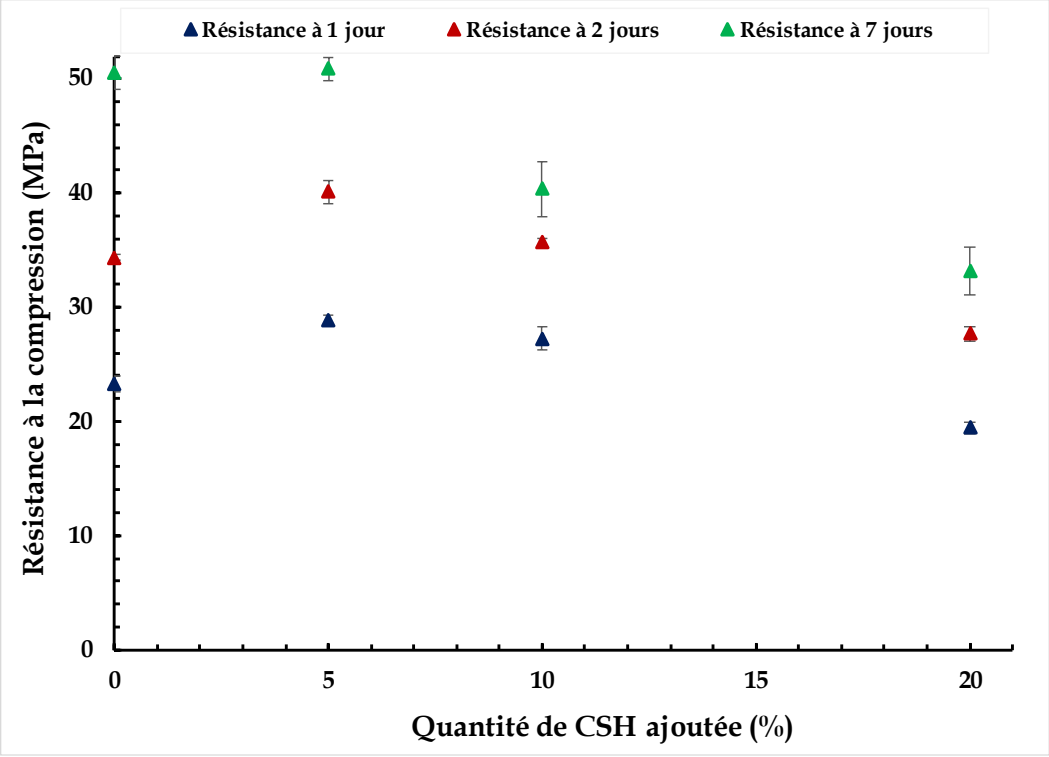


Figure 4 : Influence des CSH sur les résistances mécaniques des mortiers à base de ciment (compositions A0, A1, A2 et A3)

Ce graphe montre que la résistance mécanique du ciment sans activateur passe de 23 MPa à 1 jour à 34 MPa à 2 jours puis à 50 MPa à 7 jours. L'ajout de 5% de CSH en poudre entraîne une augmentation de 19% à 1 jour et une augmentation de 14% à 2 jours tandis qu'à 7 jours, un gain de 1 MPa seulement est observé. On constate que l'incorporation de CSH en poudre dans la préparation de mortier permet d'accroitre les résistances mécaniques à bas âge. Comme décrit dans la littérature, les germes de cristallisation déclenchent une précipitation cristalline : ils provoquent et orientent les cristallisations de manière à accélérer le durcissement et à accroître les résistances.

Les CSH présentent de bonnes propriétés d'accélération de prise quand ils sont utilisés en petite quantité. Au-delà de 10%, les résistances deviennent plus faibles que celles du ciment seul. La résistance à 7 jours a baissé pour les quantités 10 et 20 %. Ces résultats sont concordants avec ceux de (Land and Stephan, 2015) et (Owens et al., 2014) qui montrent que l'intérêt d'un ajout de CSH dans les pâtes de ciment présente une valeur limite supérieure.

Des essais entre 0 et 5% auraient été intéressants pour préciser l'influence des CSH sur la vitesse de prise du ciment. Cependant, nous avons choisi de ne pas poursuivre dans cette voie pour privilégier la seconde voie, qui vise à utiliser directement la suspension à la fin du procédé aqueux, et ne nécessite pas d'étapes de filtration et de séchage.

IV.2. Accélérateur de durcissement de liant à base de (50%) laitier par la suspension (CSH + NaOH)

Dans cette partie, le pourcentage du laitier est fixé à 50 %, l'autre moitié étant du ciment CEM I. Le composant alcalin utilisé est la suspension (CSH + NaOH) et, dans certains essais, le carbonate de sodium.

IV.2.1. Activation par la soude (NaOH) seule

Les résultats obtenus sont présentés à la *Figure 5*. On constate que les résistances mécaniques à 1 jour augmentent avec la quantité de soude. Il n'y a pas beaucoup de différence entre les résistances à 2 jours pour les différents ajouts. Cependant, pour des quantités de NaOH élevées, on note une diminution des résistances à 7 et 28 jours.

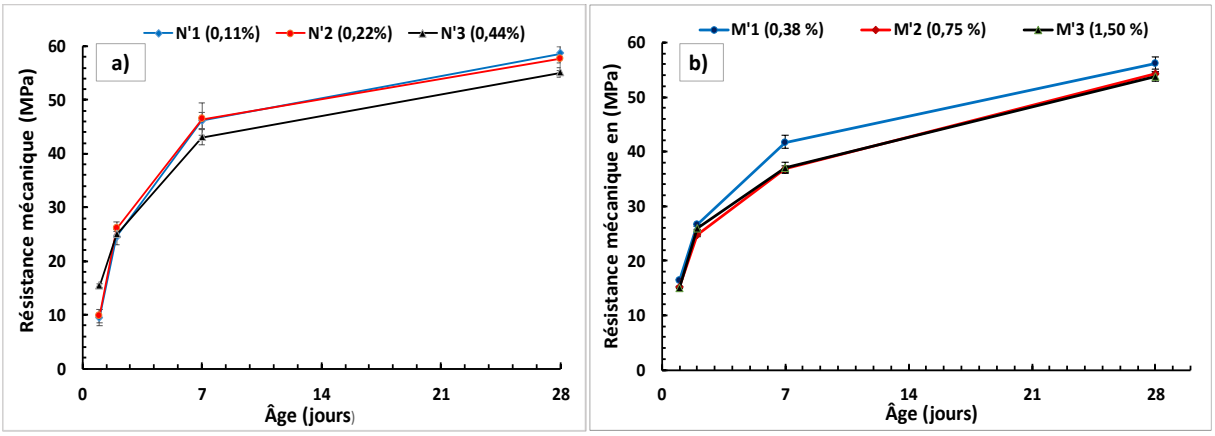


Figure 5 : Résistances mécaniques des mortiers (50% laitier) activés a) avec la soude (N'1, N'2, N'3) et b) avec la suspension (CSH + NaOH) (M'1, M'2, M'3)

IV.2.2. Activation par la suspension (CSH + NaOH)

Entre 1 et 2 jours, on observe une stagnation des résistances avec un gain de résistance égal à 1 MPa quel que soit le dosage en suspension (CSH + NaOH) (*Figure 5* b). Pour les échéances 7 jours et 28 jours les résistances à la compression du mélange activé avec 0,38% de CSH (M'1) sont supérieures à celles des mélanges activés avec 0,75 et 1,50 % de CSH. Ce qui veut dire que de faibles quantités de CSH sont nécessaires pour activer le mélange de laitier et de ciment.

IV.2.3. Activation par le carbonate de sodium (Na_2CO_3) seul

Comme l'indique la *Figure 6*, la résistance à 1 jour du mortier réalisé avec le mélange D'0 (50% Laitier/50% CEM I, qui constitue le mortier témoin) est supérieure à celle du mortier réalisé avec le mélange D'10 (50% Laitier/50% CEM I + 10% Na_2CO_3) (égale à 10 MPa) ; à 2 jours et à 28 jours, la résistance du mélange témoin est aussi plus élevée que celle du système activé par le carbonate de sodium (écart de 31% et 41% respectivement).

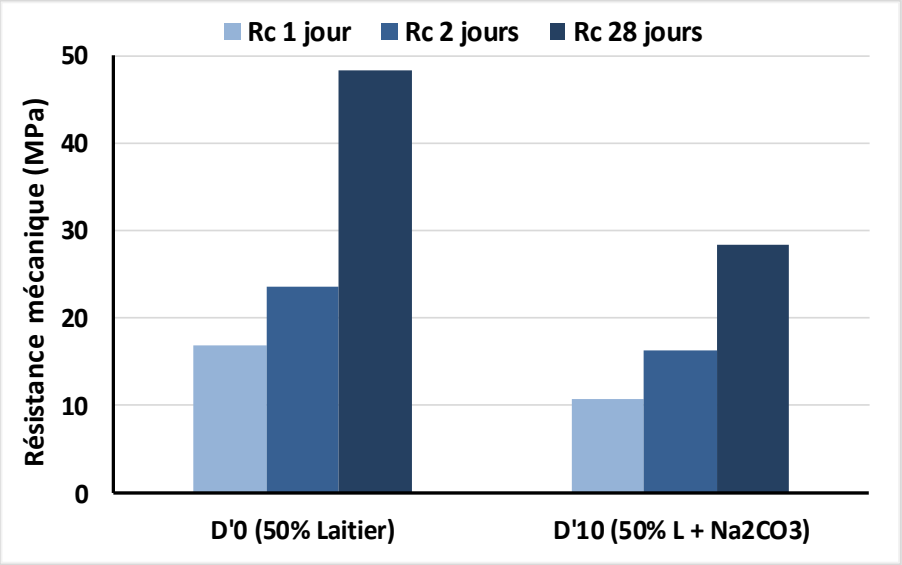


Figure 6 : Résistances mécaniques des mortiers témoin pour le système (50% laitier)

Ces résultats montrent que le Na_2CO_3 a un effet néfaste sur le développement des résistances mécaniques. En effet, l'activation avec du Na_2CO_3 permet une production de soude décalée dans le temps qui a une influence négative sur les résistances du ciment.

IV.2.4. Activation par la suspension (CSH + NaOH) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Pour toutes les formulations étudiées, la quantité de Na_2CO_3 ajoutée est de 10% d'extrait sec par rapport au liant. Trois mélanges sont étudiés D'1 (0,38% de CSH), D'2 (0,75% de CSH) et D'3 (1,50 % de CSH) sur des mortiers normalisés pour lesquels on mesure les résistances à court terme (à 1 jour et 2 jours) et les résistances à 28 jours sur des éprouvettes 4*4*16 cm. Les résultats sont présentés à la *Figure 7*.

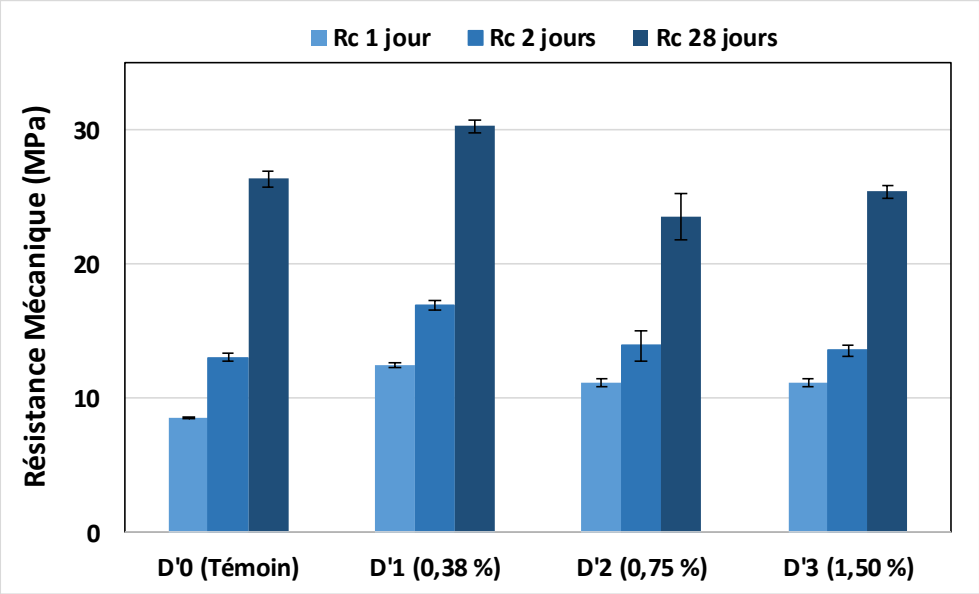


Figure 7 : résistances mécaniques des mortiers à base de (50%) laitier activés par Na_2CO_3 et la suspension (CSH + NaOH) D'1, D'2, D'3.

Ces résultats montrent une augmentation des résistances mécaniques à jeune âge par rapport au mortier témoin (gain de 4 MPa à 1 jour pour 0,38% de CSH ajouté). Mais les résistances à 28 jours pour les mélanges avec (0,75 et 1,50% de CSH) sont altérées. Pour le système 50% laitier, les résistances sont plus élevées avec de faibles quantités d'activateur. Cela peut s'expliquer par l'effet néfaste des alcalins (Na_2CO_3 + NaOH) sur la résistance du ciment.

IV.2.5. Cinétique d'hydratation du mélange (laitier + ciment)

La *Figure 8* montre la courbe d'évolution de chaleur isotherme de pâtes de laitier activées par le ciment portland (essai D'0).

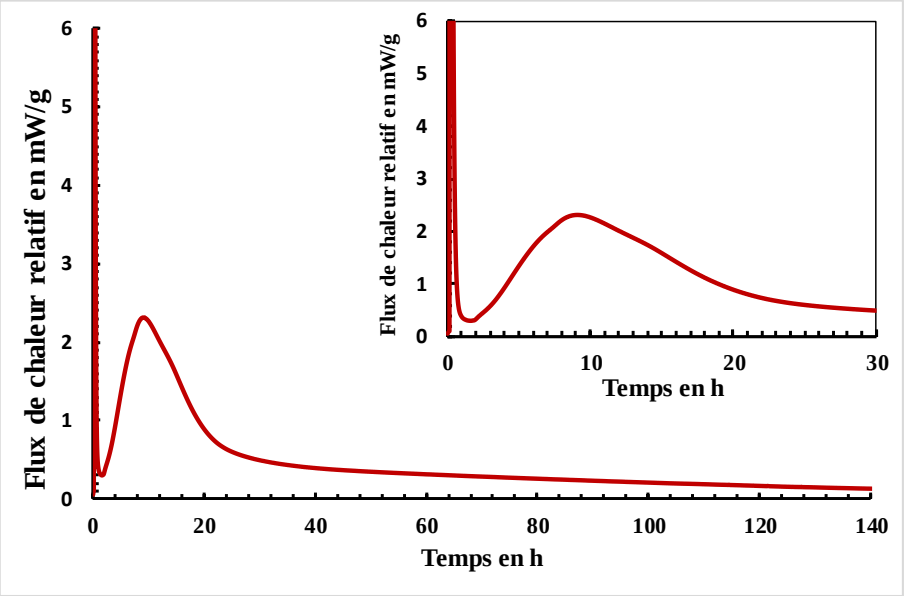


Figure 8 : Flux de chaleur dégagé au cours de la réaction pour le système 50% laitier (D'0)

Ce graphe montre un seul pic exothermique qui correspond à la précipitation des produits de réaction tels que les CSH, la portlandite et l'ettringite ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$).

La *Figure 9* montre l'évolution de la chaleur de la pâte de laitier activée par Na_2CO_3. Un deuxième pic différent de celui observé sur la *Figure 8* apparait. Ce deuxième pic est sans doute lié à l'effet du Na_2CO_3 sur le laitier. En effet, le pH basique favorise la dissolution du laitier et augmente sa cinétique d'hydratation.

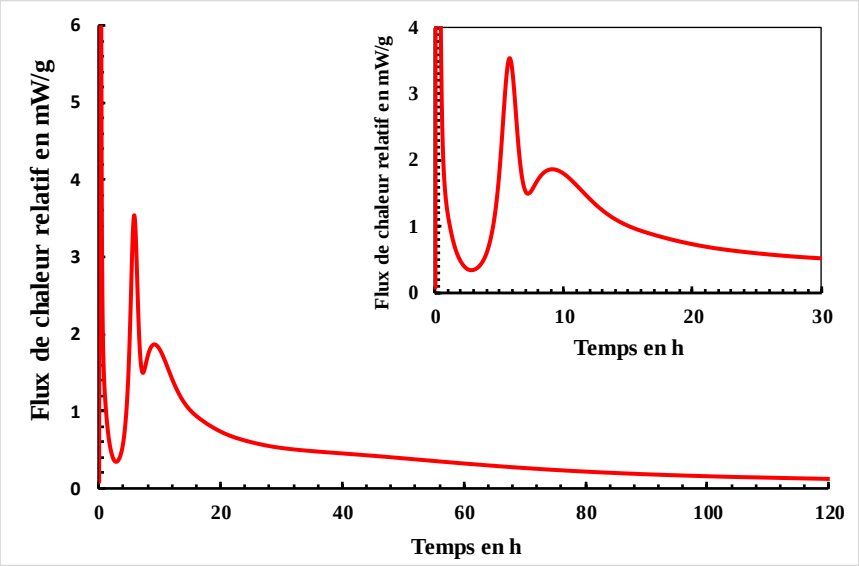


Figure 9 : Évolution de chaleur de la pâte de laitier activée par Na_2CO_3 (D'10)

Les activateurs utilisés dans cette partie semblent tous intéressants pour accélérer le système 100% laitier. Dans le paragraphe suivant, nous avons donc étudié l'influence de chaque type d'activateur sur les résistances mécaniques des mortiers à base de laitier (100%).

IV.3. Accélérateur de durcissement de liant à base de (100%) laitier

L'activation du mélange 100% laitier est effectuée en utilisant la soude issue du procédé aqueux, la suspension (CSH + soude) et le carbonate de sodium seul ou en combinaison avec d'autres activateurs. Les performances à court terme des mortiers ont été évaluées par des tests de résistance en compression et des mesures de calorimétrie isotherme.

IV.3.1. Activation par la soude (NaOH)

Figure 10La Figure 10 présente les résultats des tests mécaniques des mortiers à base de laitier (100%) activés par la soude : N1 (0,11%), N2 (0,22%) et N3 (0,44%) et par la suspension (CSH+NaOH) : M1 (0,38%), M2 (0,75%) et M3 (1,50%). Ces résultats montrent que les résistances à 1 jour et 2 jours pour les formulations N1 et N2 sont nulles. En effet, les pâtes activées avec des quantités de soude faibles (N1 et N2) n'ont pas de résistance à la compression mesurable après 1 jour et 2 jours. C'est sans doute à cause de la quantité faible d'activateur qui est largement en dessous des quantités généralement utilisées pour ces genres de système.

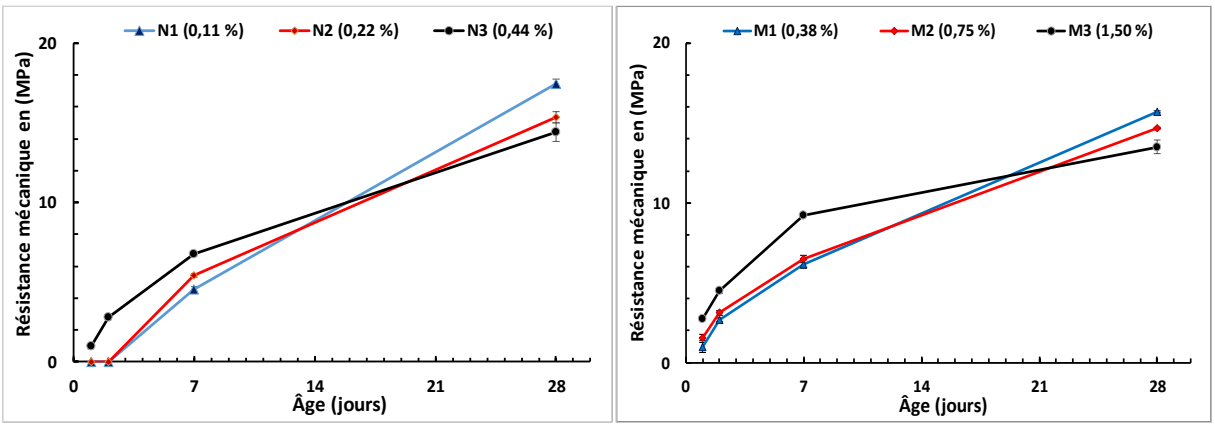


Figure 10 : résistances mécaniques des mortiers à base de laitier (100%) activés par a) NaOH : N1 (0,11%), N2 (0,22%), N3 (0,44%) et par b) suspension (CSH + NaOH) : M1 (0,11%), M2 (0,22%), M3 (0,44%)

IV.3.2. Activation par la suspension (CSH + NaOH)

Les résistances en compression des mortiers activés par la suspension (CSH + NaOH) sont mesurées à 1, 2, 7 et 28 jours pour des formulations contenant 100 % de laitier (M1, M2 et M3). La concentration de la soude est identique à celle utilisée pour l'activation avec NaOH seule (N1, N2 et N3). Les performances mécaniques à jeune âge atteintes par les mélanges activés par la suspension (CSH + NaOH) sont supérieures à celles des mélanges activés en utilisant la soude seule (pas de résistance à jeune âge) (voir *Figure 10*). Par ailleurs, ces résultats montrent que les CSH ont une forte influence sur le développement des résistances des mortiers à base de laitier (système 100%). Aussi, il faut noter que pour ces échantillons, l'activation avérée aux jeunes âges altère les résistances à plus long terme des mortiers (28 jours).

IV.3.3. Activation par la suspension (CSH + NaOH) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Les résultats pour cette étude sont présentés et comparés au témoin (100% laitier, activé avec 10% Na_2CO_3). Ainsi, pour qu'un activant soit considéré comme efficace, il faut que la résistance dépasse celle du témoin. Les résultats des tests de compression mécanique sont présentés à la *Figure 11* pour le système 100% laitier activé avec Na_2CO_3 et la suspension (CSH + NaOH).

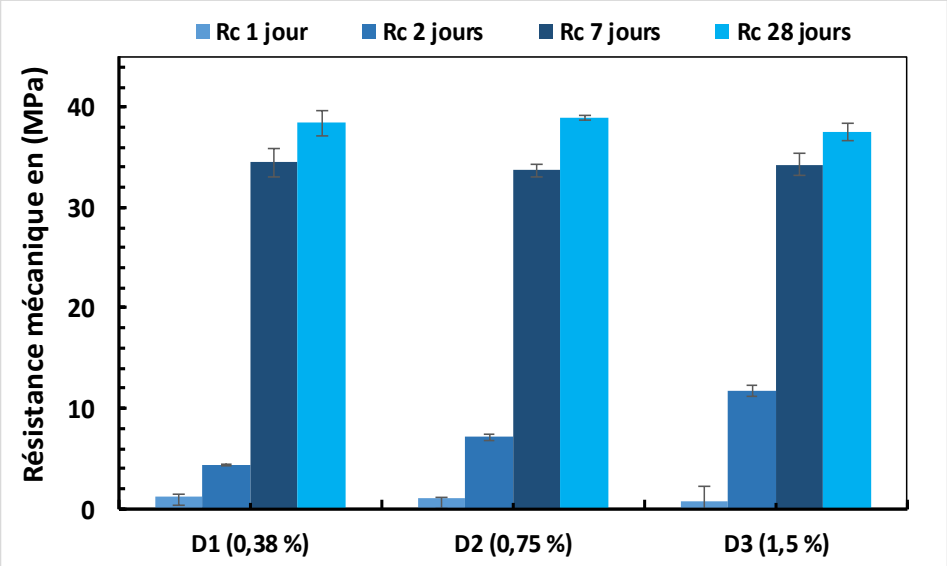


Figure 11 : Évolution des résistances en compression des mortiers 100% laitier activés avec la suspension (CSH + NaOH) et le carbonate de sodium (D1, D2, D3)

Ces résultats montrent d'abord que la résistance à 2 jours augmente avec la quantité d'activateur. En comparant ces résultats avec ceux obtenus en activant le laitier par la suspension (CSH + NaOH) (*Figure 10*), il apparaît que les résistances à 2 jours sont passées de 4 MPa à 12 MPa, celles à 7 jours sont passées de 9 MPa à 34 MPa et les résistances à long terme (28 jours) sont passées de 16 MPa à 39 MPa. Cette augmentation significative des résistances est due à la présence du carbonate de sodium. En effet, le carbonate de sodium permet d'avoir un pH très élevé et une production décalée de soude dans le temps qui permet d'activer le laitier.

Ainsi, nous avons mesurée les résistances mécaniques des mortiers à 28 jours, 3 mois et 5 mois. Les résultats obtenus sont comparés à la résistance mécanique à 28 jours d'un mortier à base de 100% ciment dont le ratio E/C est égal à 0,4 (*Figure 12*).

Les résultats montrent que les meilleures performances mécaniques à long terme sont obtenues avec le mélange D2 qui correspond à l'ajout de 0,75% de CSH.

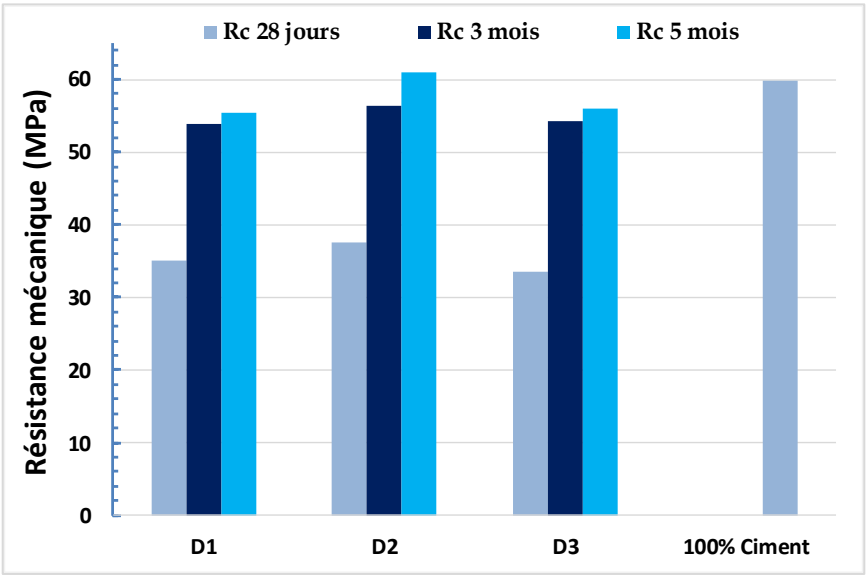


Figure 12 : Résistances en compression des mortiers activés par la suspension (CSH + NaOH) et le carbonate de sodium (D1, D2, D3) à 28 jours, 3 mois, 5 mois.

Dans les mélanges étudiés jusqu'ici, la concentration de soude dans la matrice était très faible (0,11-0,44%), raison pour laquelle l'activation n'était pas efficace. Nous avons ainsi utilisé la solution de soude issue directement du procédé aqueux, sans rajouter d'eau (pour obtenir le ratio E/C = 0,4). Cela a permis d'atteindre un rapport

NaOH/liant (en extrait) sec de 2%. De nouvelles formulations ont donc été réalisées et les résultats obtenus sont présentés à la *Figure 13*.

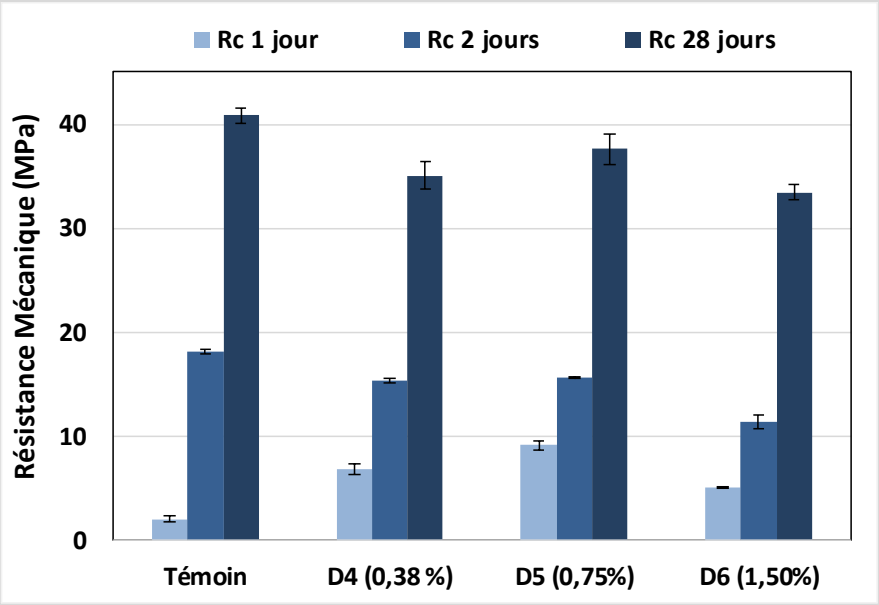


Figure 13 : Évolution des résistances en compression des mortiers 100% laitier activé avec NaOH + CSH et du carbonate de calcium (D4, D5, D6)

Les résultats des tests de résistance à la compression pour les mortiers activés par Na_2CO_3 et la suspension (CSH+NaOH), dont la teneur en NaOH est de 2%, montrent que la suspension issue du procédé à 2 étapes, lorsqu'elle est utilisée sans addition d'eau, permet d'accélérer les résistances mécaniques à jeune âge.

Les valeurs des résistances mécaniques à 1 jour qui étaient autour de 1 MPa pour une teneur en NaOH de (0,44%) sont passées à 9 MPa pour une teneur de 2% de NaOH (avec 0,5 % de CSH). Les résistances à 2 jours qui étaient respectivement de 4, 7, et 12 MPa pour 0, 38, 0,75 et 1,50% de CSH sont passées à 15 MPa (pour 0,38% et 0,75%) et pour 1,75% de CSH, sa valeur n'a pas changé.

IV.3.4. Cinétique d'hydratation du système 100% laitier

La *Figure 14* représente la libération de chaleur relative de différents mélanges de laitier activés par la suspension (CSH+NaOH) et le carbonate de sodium après 5 jours de réaction.

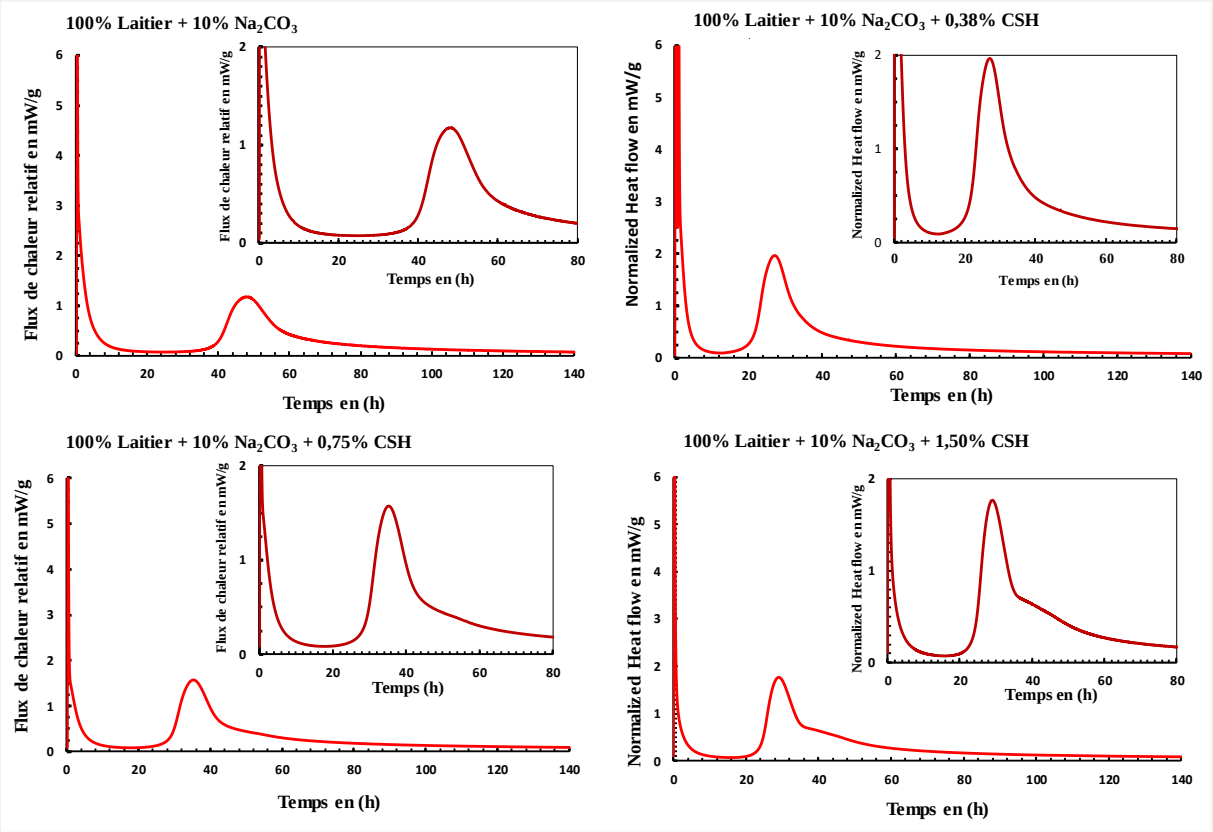


Figure 14 : Évolution de chaleur de la pâte de laitier activée par Na_2CO_3 seul et par Na_2CO_3 et la suspension (CSH+ NaOH) (D10, D1, D2, D3)

La partie montante initiale représente la contribution de dégagement de chaleur due au mouillage et à la dissolution du laitier et la seconde partie montante représente la contribution de dégagement de chaleur due à la phase d'accélération de la réaction. La période d'induction est représentée par la région relativement plus plate de la courbe entre la montée de dissolution initiale et la deuxième montée d'accélération. La période de dormance après ce pic est suivie d'un pic d'accélération de moindre ampleur. La forme de la courbe de dégagement de chaleur est similaire à celle de l'hydratation du ciment portland, même si les caractéristiques significatives sont différentes en ce qui concerne leurs amplitudes et leurs occurrences temporelles. Le deuxième pic exothermique est également visible dans la courbe d'évolution de la chaleur du laitier activé par le carbonate de sodium et la suspension de CSH. La précipitation importante de produits de réaction, tels que le C-A-S-H serait responsable de ce large pic (Chithiraputhiran and Neithalath, 2013; Sun and Vollpracht, 2018). Une augmentation

de la concentration de l'activateur raccourcit la période d'induction et contribue à l'apparition précoce du deuxième pic.

La courbe de dégagement de chaleur pour une pâte de ciment Portland est également indiquée sur la *Figure 15* afin de fournir une comparaison. La période d'induction dans la pâte de laitier activé s'avère considérablement plus longue que celle de la pâte de ciment.

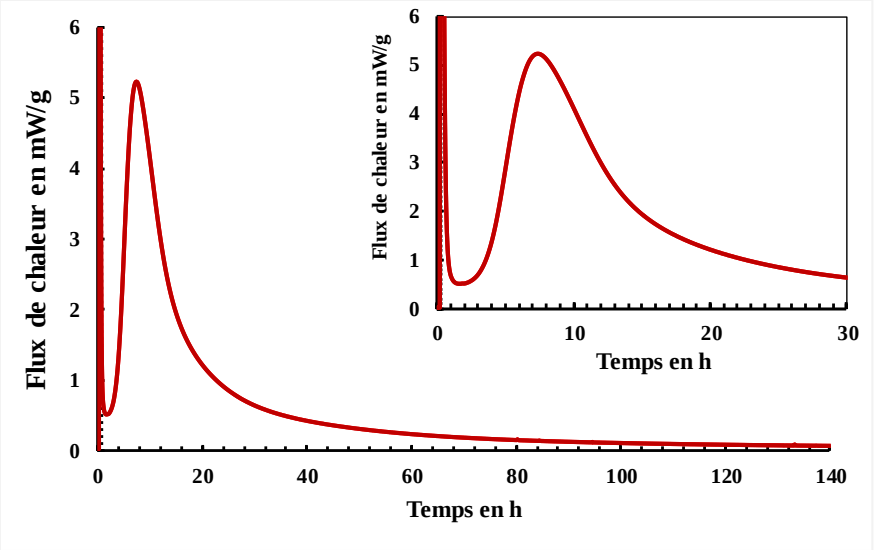


Figure 15 : Évolution de chaleur de la pâte de ciment Portland (eau/liant =0,4)

L'étude a montré que l'activation du système 100% laitier peut conduire à des résistances à jeune âge satisfaisantes lorsque la suspension (CSH+NaOH) est combinée avec le carbonate de sodium. Cependant, l'ajout d'eau à la suspension au moment du malaxage peut diminuer la concentration de la matrice et donc réduire les résistances des mortiers.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré des voies de valorisation de la suspension issue du procédé à 2 étapes développé dans cette thèse, pour l'activation alcaline des liants à base de laitier de haut fourneau. Afin d'évaluer l'effet des produits issus du traitement du Na_2SiF_6 sur l'activation du laitier et sur l'accélération de prise du ciment portland, plusieurs essais ont été réalisés. Dans un premier temps, les essais effectués

ont démontré que la poudre de CSH peut être incorporée en faible quantité lors du gâchage du ciment afin d'accroitre les résistances mécaniques à jeune âge.

Ensuite, des formulations de mortiers ont été réalisées afin d'évaluer le comportement mécanique des formules à base de 50% laitier. Les résultats obtenus avec les tests préliminaires montrent que la résistance à la compression des mortiers (à base de laitier) augmente avec la quantité (CSH + NaOH). Ces formulations ont permis de démontrer que la suspension (CSH + NaOH) participe au développement des résistances mécaniques à jeune âge. En revanche, les résistances à long terme sont altérées pour des quantités d'activateurs élevées.

Dans la dernière partie du travail, nous avons étudié le système 100% laitier activé par la suspension (CSH + NaOH). Les résultats obtenus ont permis de montrer l'influence des germes de CSH sur l'activation. La combinaison de la suspension avec le carbonate de sodium pour activer le laitier a aussi montré des résultats satisfaisants sur le développement des résistances à jeune âge.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les procédés proposés actuellement pour traiter l'acide fluorosilicique issu des industries de superphosphates visent à transformer ce déchet en sels de fluor, dont essentiellement CaF_2 et NaF. Cependant, le marché est trop limité par rapport aux quantités d'acide fluorosilicique générée, et, compte tenu de l'utilisation croissante du recyclage, la consommation de fluor deviendra probablement considérablement moins importante à l'avenir. D'où l'intérêt de développer d'autres procédés de traitement aboutissant à des composés valorisables.

L'objectif général de nos travaux visait à proposer un schéma de traitement complet du fluosilicate de sodium, qui est un sous-produit de l'acide fluorosilicique, puis d'étudier des voies de valorisation des flux de matières obtenus pour produire des matériaux de construction. L'approche mise en place a reposé sur la combinaison d'approches expérimentales, de caractérisations physico-chimiques et de calculs thermodynamiques

En partant d'une voie existante de traitement en milieu aqueux, nous avons tout d'abord mis en place une étude préliminaire pour évaluer comment une approche par le calcul d'équilibres thermodynamiques pouvait nous aider à proposer un nouveau procédé de séparation du fluor en milieu aqueux, ceci au travers d'une précipitation sélective. L'étude thermodynamique effectuée en utilisant le logiciel PhreeqC a permis de proposer un nouveau procédé à deux étapes. Les principaux résultats de ces calculs montrent qu'en introduisant simultanément le fluosilicate de sodium et de la chaux (dans un ratio molaire CaO/Na_2SiF_6 compris entre 2,56 et 2,96) dans un réacteur porté à 50 °C et contenant uniquement de l'eau, il est envisageable d'aboutir à la formation de CaF_2 comme seule phase solide dans le système, qui peut être récupéré par une simple opération de filtration, tout en récupérant l'essentiel du fluor initialement contenu dans l'effluent. La seconde étape du procédé consiste à faire réagir la phase aqueuse issue de l'étape 1 avec de la chaux à une température de 50 °C pour précipiter le silicium dissous en solution sous forme de silicates de calcium hydratés (CSH).

Sur la base de cette étude numérique, nous avons réalisé une campagne expérimentale visant à établir une preuve de concept. Les principaux résultats expérimentaux obtenus sont en bonne concordance avec les résultats obtenus par les calculs d'équilibres. Ils ont notamment permis de confirmer que le produit préparé dans la première étape est constitué essentiellement d'une poudre de fluorure de calcium (CaF_2). L'étude des paramètres opératoires (Rm, S/L) a montré que l'étape de synthèse du CaF_2 doit être bien contrôlée pour éviter de précipiter d'autres phases comme le fluorure de sodium ou des phases de silicates de calcium hydratées (CSH). Ce produit pourrait être valorisé dans la métallurgie lourde comme fondant pour la préparation de l'acier et de l'aluminium pour abaisser la température de fusion des métaux. Il peut aussi être utilisé sous forme de poudre pour la production d'acide fluorhydrique HF, destinée surtout aux applications chimiques (fluorochimie), notamment pour les liquides réfrigérants fluorés et la plasturgie.

En ce qui concerne la deuxième étape du procédé, les résultats obtenus ont permis de montrer que le produit récupéré est constitué majoritairement d'une phase amorphe. Ce qui est cohérent avec les calculs d'équilibre qui prédisent la formation de composés CSH non cristallins. L'analyse thermogravimétrique effectuée a permis de déterminer la formule stœchiométrique de ces composés.

L'analyse de la phase aqueuse a montré que tout l'élément silicium en solution dans le filtrat récupéré après séparation du fluorure de calcium a été précipité lors de la deuxième étape de caustification. Une lessive de soude est ensuite récupérée dans la phase aqueuse. De plus, les CSH incorporent une quantité parfois importante de sodium dans leur structure, ce qui ne pouvait pas être prévu par les calculs d'équilibres du fait de l'absence de ces phases NCSH dans la base de données Thermoddem. Par ailleurs, l'une des difficultés majeures rencontrée dans la 2ème étape réside sur la détermination de la formule stœchiométrique des CSH car leur composition dépend des paramètres (Rm, S/L) étudiés à la 1ère étape du procédé.

Sur la base de ce procédé de transformation de Na_2SiF_6 par un procédé en voie aqueuse à deux étapes, la suite des travaux a été dédiée à l'étude de deux voies de valorisation

du produit issu de la seconde étape, d'une part par carbonatation accélérée, d'autre part par activation alcaline de ciments et laitiers. Le schéma ci-dessous résumé l'ensemble de cette démarche.

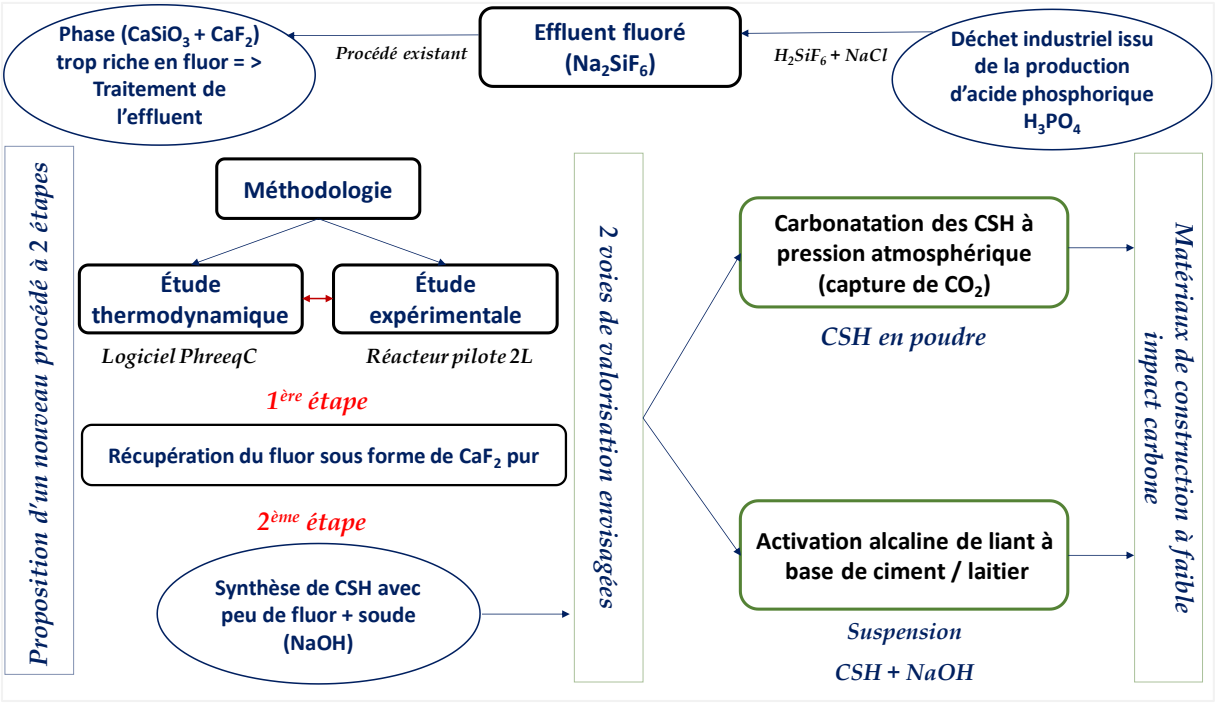


Schéma récapitulatif des voies de valorisation de Na_2SiF_6 explorées dans cette thèse

- **Procédé de carbonatation**

Nous avons étudié la réaction de carbonatations des silicates de calcium hydratés (CSH) synthétisés à partir de Na_2SiF_6, dans l'optique de les utiliser comme matière première dans un procédé similaire à celui développé par Solidia technologies, et qui consiste à carbonater, en présence d'humidité, un ciment à base de silicate de calcium (obtenu à partir de calcaire et d'argile à environ 1260 °C) pour produire des pavés et des briques (préfabriqués).

Tout d'abord, l'étude effectuée dans un réacteur fermé, sous une pression de CO_2 comprise entre 1 et 85 bar, à 60 °C et saturé en vapeur d'eau, a permis de mettre en évidence la formation de carbonates de calcium et de silice amorphe (SiO_2(am)), et de montrer que la réaction de carbonatation est favorisée par l'augmentation de la pression et de la température. Nous avons également montré que les CSH secs pouvaient se carbonater à température relativement faible (25-60 °C), et que leur

humidification préalable permet d'accélérer de manière notable la réaction de carbonatation. Ceci est en accord avec les connaissances générales concernant les réactions de carbonatation minérales, puisque le mécanisme implique la dissolution locale du CO_2 dans une phase aqueuse, puis sa précipitation avec les ions calcium pour former un carbonate solide.

L'étude réalisée sous un flux de CO_2 saturé en eau, à 1 atm, a par ailleurs permis de montrer que la carbonatation de nos CSH est nettement plus accentuée que celle d'une poudre de wollastonite ($CaSiO_3$), humidifiée ou non, telle qu'utilisée dans le procédé Solidia. Ainsi, toutes conditions égales par ailleurs, le taux de carbonatation passe d'environ 5 % pour la wollastonite à environ 70 % pour nos CSH après 120 minutes de réaction. Nous attribuons cette différence à la présence d'eau liée dans la structure des CSH, qui favorise localement la réaction de carbonatation.

Au final, nous avons donc pu montrer que notre produit, majoritairement composé de CSH, peut être facilement carbonaté dans des conditions douces (40 °C, 1 atm de CO_2).

- **<u>Activation alcaline de liant à base de ciment/laitier</u>**

La 2ème voie de valorisation consistait à étudier d'une part l'accélération de durcissement du ciment avec la poudre de CSH et d'autre part l'activation alcaline des liants à base de laitier de haut fourneau avec la suspension synthétisée à l'aide du procédé aqueux. Dans un premier temps, les essais effectués ont démontré que la poudre de CSH peut être incorporée en faible quantité lors du gâchage du ciment afin d'accroitre les résistances mécaniques à jeune âge.

Ensuite, l'étude les systèmes à base de (50% laitier/50 % ciment) a permis de montrer que la résistance à la compression des mortiers augmente avec la quantité (CSH + NaOH). En revanche, les résistances à long terme sont altérées pour des quantités d'activateurs élevées.

Enfin, l'étude d'un système 100% laitier activé par la suspension (CSH + NaOH) a permis de montrer l'influence des germes de CSH sur l'activation. La combinaison de la suspension avec le carbonate de sodium pour activer le laitier a aussi montré des résultats satisfaisants sur le développement des résistances à jeune âge.

PERSPECTIVES

Ce travail a permis de fournir une approche originale à la séparation du fluor dans les produits synthétisés lors de la valorisation de l'acide fluorosilicique et d'étudier différentes pistes de valorisation des flux générés, mais plusieurs perspectives pourraient mener à des compléments d'études.

Du point de vue procédé aqueux, l'utilisation de lait de chaux (suspension saturé en CaO) plutôt que de la poudre comme réactif est critique pour l'adaptation du procédé à l'échelle industrielle. Nos essais préliminaires pour mettre en œuvre ce protocole n'ont pas été fructueux, et il faudrait par exemple envisager un ajout simultané des réactifs dans la phase aqueuse.

Aussi, du fait du nombre important de paramètres et de la complexité de l'établissement de la formule stœchiométrique des phases $N_zC_xSH_y$ produites dans la seconde étape du procédé, il ne nous a pas été possible d'identifier clairement l'influence d'un paramètre spécifique du procédé sur les valeurs de x, y et z. Ceci pourrait constituer une piste de recherche ultérieure, notamment dans l'optique de contrôler précisément la composition des phases CSH en vue d'une application spécifique. Il serait par exemple intéressant d'envisager l'étude de l'influence de x et y sur la réaction de carbonatation, notamment puisqu'il est probable que la quantité d'eau liée (y) contenue dans la poudre influe sur la cinétique de la réaction.

En ce qui concerne les voies de valorisation, il conviendrait en premier lieu de réaliser une étude de type « analyse de cycle de vie » pour dégager quelle type d'application est la plus prometteuse d'un point de vue économique et environnemental, sur la base des résultats obtenus dans nos travaux. Ainsi, les coûts des réactifs (eau, chaux/lait de chaux), des opérations (réactions, filtration, séchage), du transport des produits, etc. devront être mis en regard des différents débouchés envisagés (matière carbonatable ajoutée au ciment, activateur sec, activateur sous forme de solution alcaline).

Plus spécifiquement, l'humidification des CSH pour la réaction de carbonatation a été contrôlée par séchage total puis ré-humidification des poudres. Dans un processus industriel, il conviendrait bien sûr d'ajuster l'étape de séchage pour atteindre

directement un taux d'humidification adéquat. Ensuite, il faudrait envisager l'utilisation d'un flux gazeux moins concentré en CO_2 (typiquement 20 %), pour une utilisation directe de fumées issues de cimenteries. Enfin, l'étude préliminaire menée sur des éprouvettes compactées doit être complétée dans l'objectif d'une comparaison plus aboutie par rapport au procédé Solidia. Les premiers résultats, qui semblent indiquer un taux particulièrement élevé de carbonatation dans des éprouvettes compactées, doivent être confirmés et expliqués.

Les essais d'alcali-activation avec des teneurs en soude élevée en combinaison avec les particules de CSH (dont la granulométrie, idéalement très fine, pourrait être pilotée dans le procédé aqueux) seraient intéressant pour mieux évaluer l'influence des germes de CSH sur l'accélération de durcissement des liants, notamment pour le système composé de 100% laitier. Il serait enfin nécessaire de procéder à des analyses microstructurales complémentaires (DRX, MEB, etc) sur des pâtes à base de laitiers activés afin d'identifier les produits de réaction.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdalqader, A.F., Jin, F., Al-Tabbaa, A., 2016. Development of greener alkali-activated cement: utilisation of sodium carbonate for activating slag and fly ash mixtures. Journal of Cleaner Production 113, 66–75. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.010

AFNOR Association Française de Normalisation, 2006. Norme Française EN 196-1.

Agnelli, M., Huet, B., Briaud, V., André, E., Pisch, A., 2016. Some Insights on the Role of Relative Humidity and Compaction on the Carbonation Rate of CaO/SiO2 (50/50) Clinker [WWW Document]. Key Engineering Materials. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.711.837

Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlacher, A., 2005. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. Cement and Concrete Research 35, 609–613. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.015

Albustami, S.F., Hilakosa, S.W., 2014. FSA Neutralization with Calcium Compounds. Procedia Engineering, SYMPHOS 2013 - 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry 83, 286–290. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.007

Alizadeh, R., Beaudoin, J.J., Raki, L., 2011. Mechanical properties of calcium silicate hydrates. Mater Struct 44, 13–28. https://doi.org/10.1617/s11527-010-9605-9

Alizadeh, R., Raki, L., M. Makar, J., J. Beaudoin, J., Moudrakovski, I., 2009. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium–silicate–hydrate. Journal of Materials Chemistry 19, 7937–7946. https://doi.org/10.1039/B910216G

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, a Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.

Andrew, R., 2017. Global Co2 Emissions From Cement Production. https://doi.org/10.5281/ZENODO.831455

Antoine Morandeau, 2013. Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite. Université Paris-Est Antoine Morandeau Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement.

Arabi, N., Jauberthie, R., Chelghoum, N., Molez, L., 2015. Formation of C-S-H in calcium hydroxide–blast furnace slag–quartz–water system in autoclaving conditions. Advances in Cement Research 27, 153–162. https://doi.org/10.1680/adcr.13.00069

Arellano Aguilar, R., Burciaga Díaz, O., Escalante García, J.I., 2010. Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates. Construction and Building Materials 24, 1166–1175. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.024

Ashraf, W., Olek, J., 2018. Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors. Cement and Concrete Composites 93, 85–98. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.004

Ashraf, W., Olek, J., 2016. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials. J Mater Sci 51, 6173–6191. https://doi.org/10.1007/s10853-016-9909-4

Ayres, R.U., Holmberg, J., Andersson, B., 2001. Materials and the Global Environment: Waste Mining in the 21st Century. MRS Bull. 26, 477–480. https://doi.org/10.1557/mrs2001.119

Bach, T.T.H., Chabas, E., Pochard, I., Cau Dit Coumes, C., Haas, J., Frizon, F., Nonat, A., 2013. Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na+/K+ selectivity. Cement and Concrete Research 51, 14–21. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.04.010

Barnes, P., Bensted, J., 2002. Structure and Performance of Cements, Second Edition. CRC Press.

Batiha, M., Al-Harahsheh, M., 2011. The effect of reaction conditions on the precipitation of sodium hexafluorosilicate produced from waste hexafluorosilicic acid. Polish Journal of Chemical Technology 13, 23–28. https://doi.org/10.2478/v10026-011-0019-4

Begaye, M., 2014a. Synthesis and Multi-Scale Characterization of Calcium Silicate Hydrate at Multiple CaO/SiO2 Mixture Ratios. Civil Engineering ETDs.

Begaye, M., 2014b. Synthesis and Multi-Scale Characterization of Calcium Silicate Hydrate at Multiple CaO/SiO2 Mixture Ratios 118.

Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F., Lothenbach, B., 2011. Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. Cement and Concrete Research 41, 301–310. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.016

Blanc, Ph., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C., 2010. Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. Cement and Concrete Research 40, 851–866. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.12.004

Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. Applied Geochemistry 27, 2107–2116. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002

Bost, P., Regnier, M., Horgnies, M., 2016. Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement. Construction and Building Materials 113, 290–296. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.052

Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A., Scherer, G.W., Schweitzer, J.S., Scrivener, K.L., Thomas, J.J., 2011. Mechanisms of cement hydration. Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010 41, 1208–1223. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011

Campos Assunção, M., 2017. Etude physicochimique et formulation d'un nouveau solvant d'extraction pour la purification de l'acide phosphorique (thesis). http://www.theses.fr. Paris 6.

Carpentier, L.J., 2013. New Developments in Phosphate Fertilizer Technology: Proceedings of the 1976 Technical Conference of ISMA Ltd., The Hague, The Netherlands, 13-16 September, 1976. Elsevier.

CEMBUREAU, 2016. Activity report 2016 - European Cement Associaton. Brussels.

CEMBUREAU, 1999. CEMBUREAU BAT Reference Document - "BEST AVAILABLE TECHNIQUES" FOR THE CEMENT INDUSTRY.

Chang, J., Fang, Y., 2015. Quantitative analysis of accelerated carbonation products of the synthetic calcium silicate hydrate(C–S–H) by QXRD and TG/MS. J Therm Anal Calorim 119, 57–62. https://doi.org/10.1007/s10973-014-4093-8

Chappex, T., Scrivener, K., 2012. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. Cement and Concrete Research 42, 1049–1054. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.010

Chen, J.J., Thomas, J.J., Taylor, H.F.W., Jennings, H.M., 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research 34, 1499–1519. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.034

Chithiraputhiran, S., Neithalath, N., 2013. Isothermal reaction kinetics and temperature dependence of alkali activation of slag, fly ash and their blends. Construction and Building Materials 45, 233–242. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.061

Ciavatta, L., 1980. The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria 551–567.

Commission Européenne, 2007. Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais (Document de référence sur les meilleures techniques disponibles).

Cong, X., Kirkpatrick, R.J., 1996. 29Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. Advanced Cement Based Materials 3, 144–156. https://doi.org/10.1016/S1065-7355(96)90046-2

Cox, J.D., Wagman, D.D., Medvedev, V., 1989. CODATA key values for thermodynamics.

Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F., 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. Chemical Geology, CO2 geological storage: Integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale 265, 63–78. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.022

De Giudici, G., Biddau, R., D'incau, M., Leoni, M., Scardi, P., 2005. Dissolution of nanocrystalline fluorite powders: An investigation by XRD and solution chemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 4073–4083. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.002

Debye, P., Hückel, E., 1923. , Phys. Z.

DeCristofaro, N., Meyer, V., Sahu, S., Bryant, J., Moro, F., 2017. Environmental Impact of Carbonated Calcium Silicate Cement-Based Concrete. 1st International Conference on Construction Materials for Sustainable Future 9.

Douglas, E., Brandstetr, J., 1990. A preliminary study on the alkali activation of ground granulated blast-furnace slag. Cement and Concrete Research 20, 746–756. https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90008-L

Dreveton, A., 2012. Manufacture of Aluminium Fluoride of High Density and Anhydrous Hydrofluoric Acid from Fluosilicic Acid. Procedia Engineering, SYMPHOS 2011 - 1st International Symposium on Innovation andTechnology in the Phosphate Industry 46, 255–265. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.471

Drouet, E., 2010. Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques (phdthesis). École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan.

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. J Mater Sci 42, 2917–2933. https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z

Erickson, W.R., Bouffard, L.E., 1996. Phosphate Engineering and Construction Co Philips Inc. Process for the production of phosphoric acid and calcium fluoride. US5531975A. https://patents.google.com/patent/US5531975A/en.

Escalante-Garcia, J.I., Espinoza-Perez, L.J., Gorokhovsky, A., Gomez-Zamorano, L.Y., 2009. Coarse blast furnace slag as a cementitious material, comparative study as a partial replacement of Portland cement and as an alkali activated cement. Construction and Building Materials 23, 2511–2517. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.002

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., 2003. Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. Advances in Cement Research 15, 129–136. https://doi.org/10.1680/adcr.2003.15.3.129

Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sobrados, I., Sanz, J., 2003. Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator. Journal of the American Ceramic Society 86, 1389–1394. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03481.x

Frayret, J., Castetbon, A., Trouve, G., Potin-Gautier, M., 2006. Solubility of (NH4)2SiF6, K2SiF6 and Na2SiF6 in acidic solutions. Chemical Physics Letters 427, 356–364. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.044

Garand, A., Mucci, A., 2004. The solubility of fluorite as a function of ionic strength and solution composition at 25°C and 1 atm total pressure. Marine Chemistry 91, 27–35. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.04.002

Gartner, E.M., Jennings, H.M., 1987. Thermodynamics of Calcium Silicate Hydrates and Their Solutions. Journal of the American Ceramic Society 70, 743–749. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04874.x

Gauthier, A.P., 2019. Le monde a connu un pic du ciment en 2015. Énergie et environnement. URL https://energieetenvironnement.com/2019/01/17/le-monde-a-connu-un-pic-du-ciment-en-2015/ (accessed 7.7.20).

Gouider, M., Feki, M., Sayadi, S., 2014. Treatment of wastewaters from phosphate fertilizer industry. Environmental Progress & Sustainable Energy 33, 463–471. https://doi.org/10.1002/ep.11811

Greenberg, S.A., Chang, T.N., 2002. Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. II. Solubility Relationships in the Calcium Oxide-Silica-Water System at 25° [WWW Document]. https://doi.org/10.1021/j100885a027

Guendouzi, M.E., Skafi, M., Rifai, A., 2016. Hexafluorosilicate Salts in Wet Phosphoric Acid Processes: Properties of X2SiF6–H2O with X = Na+, K+, or NH4+ in Aqueous Solutions at 353.15 K. J. Chem. Eng. Data 61, 1728–1734. https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00866

Gunnarsson, I., Arnórsson, S., 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H4SiO°4 in the range of 0° to 350°C at Psat. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 2295–2307. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00426-3

Gunther, S., 1987. Process for working-up an aqueous silicohydrofluoric acid solution. US4774005 A.

Haas, J., 2012. Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO2-(Al2O3)-H2O (Thèse de doctorat). Université de Bourgogne.

Haas, J., Nonat, A., 2015. From C–S–H to C–A–S–H: Experimental study and thermodynamic modelling. Cement and Concrete Research 68, 124–138. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.020

Haldar, S.K., Tišljar, J., 2014. Chapter 2 - Basic Mineralogy, in: Haldar, S.K., Tišljar, J. (Eds.), Introduction to Mineralogy and Petrology. Elsevier, Oxford, pp. 39–79. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00002-X

Hong, S.-Y., Glasser, F.P., 1999. Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase. Cement and Concrete Research 29, 1893–1903. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00187-8

Houze, C., 2013. Etude de la valorisation des laitiers de l'industrie sidérurgique et de production des alliages silicomanganèse (Thèse de doctorat). Université Paris-Est.

Huang, H., Guo, R., Wang, T., Hu, X., Garcia, S., Fang, M., Luo, Z., Maroto-Valer, M.M., 2019. Carbonation curing for wollastonite-Portland cementitious materials: CO2 sequestration potential and feasibility assessment. Journal of Cleaner Production 211, 830–841. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.215

Hunnicutt, W., Struble, L., Mondal, P., 2017. Effect of synthesis procedure on carbonation of calcium-silicate-hydrate. Journal of the American Ceramic Society 100, 3736–3745. https://doi.org/10.1111/jace.14899

INRS, 2018. ICSC 1233 - ACIDE FLUOROSILICIQUE [WWW Document]. URL https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fr&p_card_id=1233&p_version=2 (accessed 6.8.20).

John, E., Epping, J.D., Stephan, D., 2019. The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seeds on their potential to accelerate cement hydration. Construction and Building Materials 228, 116723. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116723

John, E., Matschei, T., Stephan, D., 2018. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. Cement and Concrete Research 113, 74–85. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.003

Karam, R., Deneele, D., Bulteel, D., 2018. R-018 DÉVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU LIANT ALCALI-ACTIVÉ INCORPORANT DES SÉDIMENTS DE DRAGAGE. nomad 2018.

Kim, J.J., Foley, E.M., Reda Taha, M.M., 2013. Nano-mechanical characterization of synthetic calcium–silicate–hydrate (C–S–H) with varying CaO/SiO2 mixture ratios. Cement and Concrete Composites, Special issue: Nanotechnology in Construction 36, pages 65-70. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.10.001

Krysztafkiewicz, A., Rager, B., Maik, M., 1996. Silica recovery from waste obtained in hydrofluoric acid and aluminum fluoride production from fluosilicic acid. Journal of Hazardous Materials 48, 31–49. https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00126-3

Land, G., Stephan, D., 2018. The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration. Cement and Concrete Composites 87, 73–78. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.12.006

Land, G., Stephan, D., 2015. Controlling cement hydration with nanoparticles. Cement and Concrete Composites 57, 64–67. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003

Lassin, A., Blanc, P., Andre, L., Marty, N.C.M., Parmentier, M., Moyard, S., Azaroual, M., Piantone, P., Gaucher, E.C., Kervévan, C., Tournassat, C., 2013. Thermoddem: an example of alive thermochemical database, in: Goldschmidt Conference 2013. Florence, Italy, p. under process.

Lavanga, M., Di Lena, S., Sullivan, S., Ingram, A., 2000. Recovery of fluosilicic acid and fluoride bearing waters for the production of a mixture of silica and precipitated calcium fluoride usable for the production of cement. Presented at the IFA Technical Conference, New Orleans.

L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Scrivener, K., Kulik, D.A., 2016. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). Cement and Concrete Research 85, 122–136. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.03.009

Li, J., Yu, Q., Huang, H., Yin, S., 2019. Effects of Ca/Si Ratio, Aluminum and Magnesium on the Carbonation Behavior of Calcium Silicate Hydrate. Materials 12, 1268. https://doi.org/10.3390/ma12081268

Li, Y., Liu, W., Xing, F., Wang, S., Tang, L., Lin, S., Dong, Z., 2020. Carbonation of the synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H) under different concentrations of CO2: Chemical phases analysis and kinetics. Journal of CO2 Utilization 35, 303–313. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.10.001

Lothenbach, B., Nonat, A., 2015a. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. Cement and Concrete Research 78, 57–70. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019

Lothenbach, B., Nonat, A., 2015b. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. Cement and Concrete Research 78, 57–70. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.019

Metso, J., Kajaus, E., 1983. Activation of Blast Furnace Slag by Some Inorganic Materials. SP 79, 1059–1074. https://doi.org/10.14359/6739

Meyer, V., 2016. LafargeHolcim's activities : CCS/U and low CO2 cements, focus on Solidia Technologies. Second ECRA Chair Scientific Event 19.

Michel Boulet, M., 2009. Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.

Minet, J., 2003. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides 171. https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000759

Morita, M., Granata, G., Tokoro, C., 2018. Recovery of Calcium Fluoride from Highly Contaminated Fluoric/Hexafluorosilicic Acid Wastewater. Materials Transactions 59, 290–296. https://doi.org/10.2320/matertrans.M-M2017850

Ndiaye, K., 2016. Etude numérique et expérimentale du stockage d'énergie par les matériaux cimentaires (Thèse de doctorat). INSA, Toulouse.

Nesme, T., Doré, T., Leenhardt, D., Pellerin, S., 2016. Agriculture et ressources naturelles : de quoi parlons-nous ? Agronomie, Environnement et Sociétés 6, 13–23.

Nicoleau, L., 2010. New Calcium Silicate Hydrate Network. Transportation Research Record 2142, 42–51. https://doi.org/10.3141/2142-07

Nieuwenhuyse, A.E. van, 2000. EFMA European Fertilizer Manufacturers' Association (No. 4).

Nineuil, G., 1985. Production of phosphoric acid. US4557915A.

Nonat, A., Lecoq, X., 1998. The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C3S Hydration Under Controlled Condition, in: Colombet, P., Zanni, H., Grimmer, A.-R., Sozzani, P. (Eds.), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 197–207. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80432-8_14

Nowakowski, B., 1972. Admixtures of irradiated nuclei of crystals and their influence upon the hardening of plain cement. Building Science 7, 277–285. https://doi.org/10.1016/0007-3628(72)90010-2

NS 05-061, 2001. NORME SENEGALAISE NS 05-061, EAUX USEES : NORMES DE REJET.

Owens, K., Russell, M.I., Donnelly, G., Kirk, A., Basheer, P.A.M., 2014. Use of nanocrystal seeding chemical admixture in improving Portland cement strength development: application for precast concrete industry. Advances in Applied Ceramics 113, 478–484. https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000176

Papatzani, S., Paine, K., Calabria-Holley, J., 2015. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. Construction and Building Materials 74, 219–234. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.029

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (USGS Numbered Series No. 6-A43), Techniques and Methods. U.S. Geological Survey, Reston, VA.

Paules, C.I., Marston, H.D., Fauci, A.S., 2020. Coronavirus Infections—More Than Just the Common Cold. JAMA 323, 707–708. https://doi.org/10.1001/jama.2020.0757

Prian, J.-P., 2014. Phosphate deposits of the Senegal-Mauritania-Guinea Basin (West Africa): A review. Procedia Engineering 27–36.

Provis, J.L., Palomo, A., Shi, C., 2015. Advances in understanding alkali-activated materials. Cement and Concrete Research, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) 78, 110–125. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013

Reardon, E.J., 1990. An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. Cement and Concrete Research 20, 175–192. https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90070-E

Reynolds, J.G., Belsher, J.D., 2017. A Review of Sodium Fluoride Solubility in Water. Journal of Chemical & Engineering Data 62, 1743–1748. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00089

Richardson, I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research 38, 137–158. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005

Richardson, I.G., 1999. The nature of C-S-H in hardened cements. Cement and Concrete Research 29, 1131–1147. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00168-4

Ríos, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A., 2009. Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al2O3–SiO2–H2O system: A comparative study. Applied Clay Science 43, 228–237. https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.014

Rodríguez, O., Kacimi, L., López-Delgado, A., Frías, M., Guerrero, A., 2013. Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture. Construction and Building Materials, Special Section on Recycling Wastes for Use as Construction Materials 40, 275–279. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.10.016

Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., Gaboreau, S., Gailhanou, H., Braithwaite, D., Montouillout, V., Denoyel, R., Henocq, P., Madé, B., 2018. Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling. Applied Geochemistry 92, 140–156. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.03.004

Sahu, S., Quinn, S., Atakan, V., DeCristofaro, N., Walenta, G., 2015. CO2-Reducing Cement Based on Calcium Silicates. 14th International Congress on the Chemistry of Cement 10.

Samad, S., Shah, A., 2017. Role of binary cement including Supplementary Cementitious Material (SCM), in production of environmentally sustainable concrete: A critical review. International Journal of Sustainable Built Environment. https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2017.07.003

Samrane, K., Kossier, A., 2016. World Intellectual Property Organization. Processus de preparation du fluorure de calcium a partir de l'acide fluosilicique. WO2016171535A2. https://patents.google.com/patent/WO2016171535A2/fr.

Schimmel, G., 1988. Process for working-up an aqueous silicohydrofluoric acid solution. US4774005A.

Schrödter, K., Bettermann, G., Staffel, T., Wahl, F., Klein, T., Hofmann, T., 2008. Phosphoric Acid and Phosphates, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. American Cancer Society. https://doi.org/10.1002/14356007.a19_465.pub3

Scrivener, K.L., Juilland, P., Monteiro, P.J.M., 2015. Advances in understanding hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015) 78, 38–56. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025

Shi, C., Day, R.L., 2015. Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends. Advances in Cement Research. https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.4.189

Shi, C., Day, R.L., 1999. Early strength development and hydration of alkali-activated blast furnace slag/fly ash blends. Advances in Cement Research 11, 189–196. https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.4.189

Shi, C., Roy, D., Krivenko, P., 2003. Alkali-Activated Cements and Concretes. CRC Press.

Singh, N., Rai, S., Singh, N.B., 2001. Effect of sodium sulphate on the hydration of granulated blast furnace slag blended portland cement. IJEMS Vol.08(2) [April 2001].

Steefel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P.C., Mayer, K.U., Meeussen, J.C.L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S.B., Yeh, G.T., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. Comput Geosci 19, 445–478. https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x

Steiner, S., Lothenbach, B., Proske, T., Borgschulte, A., Winnefeld, F., 2020. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. Cement and Concrete Research 135, 106116. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106116

Stokes, R.H., Robinson, R.A., 1973. Solvation Equilibria in Very Concentrated Electrolyte Solutions, in: Kay, R.L. (Ed.), The Physical Chemistry of Aqueous System: A Symposium in Honor of Henry S. Frank on His Seventieth Birthday. Springer US, Boston, MA, pp. 75–93. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4511-4_5

Sugiyama, D., 2008. Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C–S–H) in sodium chloride solution. Cement and Concrete Research 38, 1270–1275. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.002

Sugiyama, D., Fujita, T., 2006. A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. Cement and Concrete Research 36, 227–237. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.09.002

Sun, J., Fernández Bertos, M., R. Simons, S.J., 2008. Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO 2. Energy & Environmental Science 1, 370–377. https://doi.org/10.1039/B804165M

Sun, J., Shi, H., Qian, B., Xu, Z., Li, W., Shen, X., 2017. Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration. Construction and Building Materials 140, 282–292. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.075

Sun, Z., Vollpracht, A., 2018. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. Cement and Concrete Research 103, 110–122. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.004

Svensson, K., Neumann, A., Menezes, F.F., Lempp, C., Pöllmann, H., 2018. The Conversion of Wollastonite to CaCO3 Considering Its Use for CCS Application as Cementitious Material. Applied Sciences 8, 304. https://doi.org/10.3390/app8020304

Tajuelo Rodriguez, E., Garbev, K., Merz, D., Black, L., Richardson, I.G., 2017. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. Cement and Concrete Research 93, 45–56. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.005

Tavares, A.R.M.T., 2013. Fluorite precipitation in strongly alkaline solutions and application to a fluidized bed reactor process (Theses). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Taylor, H.F.W., 1997. Cement chemistry, 2nd ed. ed. T. Telford, London.

Taylor, H.F.W., 1950. 726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. J. Chem. Soc. 3682–3690. https://doi.org/10.1039/JR9500003682

Teghidet, H., 2012. Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. Université Pierre et Marie Curie, France.

Thiam, A., Sambe, F.M., Touré, A.O., Diop, C.G.M., 2015. Ajout du mélange de silicate de calcium et du fluorure de calcium à des mortiers à base de clinker/Adding a mixture of calcium silicate and calcium fluoride to clinker motars. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie 40, Pages 41-44.

Touré, Alpha.O., Keinde, D., Sambe, F.M., Joseph, M., Diop, C.G.M., 2017. Use of a Fluoride Waste in the Raw Mix for Clinker Manufacturing. AEJSR, American-Eurasian Journal of Scientific Research, 2017 1, Pages 01-06. https://doi.org/DOI: 10.5829/idosi.aejsr.2017.01.06

Touré, Alpha.O., Sambe, F.M., Koita, D., Diop, C.G.M., 2013. Recovery and valorization of fluosilicic acid from phosphoric acid plant for the production of concentrated hydrochloric acid. J. Soc. Ouest-Afr. Chim 36, Pages 21–25.

Touré, Alpha.O., Sambe, F.M., Koita, D., Diop, C.G.M., Sock, O., 2012. Processes for working-up an aqueous fluosilicic acid solution. South African Journal of Science 108, Pages 5. https://doi.org/10.4102/sajs.v108i11/12.919

Touré, Alpha.O., Sambe, F.M., Ndiaye, S., Diop, C.G.M., 2011. Utilization of an aqueous fluosilicic acid solution for the production of soda aqueous solution and a mixture of calcium silicate and calcium fluoride Pages 105-112.

Tournis, V., Rabinovitch, M., 2010. Les ressources naturelles pour la fabrication des engrais : une introduction. géologie, histoire et marché des engrais minéraux Géologues n°162, 8.

Tunisian Indian Fertilizers, 2007. ETUDE D'IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT DE L'USINE PROJETEE D'ACIDE PHOSPHORIQUE TIFERT DANS LE SITE DE LA SKHIRA.

Turcry, P., Namoulniara, K., Ait-Mokhtar, A., Gendron, F., 2017. Investigation expérimentale de l'influence de l'état hydrique sur la cinétique de carbonatation accélérée de pâtes de ciment 8.

US. Geological Survey, 2019. Mineral Commodity Summaries 2018, Phosphate Rock 122–123.

US. Geological Survey, 2017. Mineral Commodity Summaries 2017 124–127.

VerNooy, P.D., Michel, J.B., 2001. Process for the production of calcium fluoride. US6224844B1.

Wang, J., Lyu, X., Wang, L., Cao, X., Liu, Q., Zang, H., 2018. Influence of the combination of calcium oxide and sodium carbonate on the hydration reactivity of alkali-activated slag binders. Journal of Cleaner Production 171, 622–629. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.077

Wang, T., Huang, H., Hu, X., Fang, M., Luo, Z., Guo, R., 2017. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO2 sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate. Chemical Engineering Journal 323, 320–329. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.157

Wang, Y., Zhao, Q., Zhou, S., Wang, S., 2019. Effect of C/S Ratio on Microstructure of Calcium Silicate Hydrates Synthesised By Solution Reaction Method. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 472, 012003. https://doi.org/10.1088/1757-899X/472/1/012003

Yu, H.S., Rhee, K.-I., Lee, C.K., Yang, D.-H., 2000. Two-step ammoniation of by-product fluosilicic acid to produce high quality amorphous silica. Korean J. Chem. Eng. 17, 401–408. https://doi.org/10.1007/BF02706850

Zhang, W., Zhou, L., Tang, H., Li, H., Song, W., Xie, G., 2017. The solubility of fluorite in Na-K-Cl solutions at temperatures up to 260 °C and ionic strengths up to 4 mol/kg H2O. Applied Geochemistry 82, 79–88. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.04.017

ANNEXES

annexe A1

Silicates de calcium hydratés : description et voies de synthèses

Les travaux récents réalisés sur les silicates de calcium hydratés montrent que les propriétés des CSH sont étroitement liées à la méthode de synthèse, et que les paramètres tels que le rapport C/S, la température de réaction, la durée de réaction, affectent la structure et la composition des CSH (Wang et al., 2019).

Description des composés CSH

Comme indiqué dans le chapitre 3, les silicates de calcium hydratés sont des composés de type $C_xS_yH_z$ avec C, S et H représentant respectivement CaO, SiO_2 et H_2O. Les CSH sont des phases non stœchiométriques constituées d'un assemblage nanométrique de molécules de Ca, Si, O et H_2O (Antoine Morandeau, 2013). Ils constituent la phase principale du ciment hydraté et possèdent un niveau de complexité structurelle remarquable. Plus de 30 phases cristallines de silicates de calcium hydratés sont connues, et les préparations faites à température ambiante ont des structures qui vont de semi-cristallines à presque amorphes, qui sont toutes décrites par le terme générique «CSH» (Chen et al., 2004). La composition chimique de ces phases a fait l'objet de nombreuses études.

(Taylor, 1950) a proposé une nomenclature des CSH sur la base du rapport Ca/Si : α-CSH (0,66<Ca/Si<1,0), β-CSH (1,0<C/Si<1,5) et γ-CSH (1,5<Ca/Si<2,0). Le diagramme de Taylor sur la (*Figure 1*) présente différents CSH en fonction de la température de synthèse et du rapport Ca/Si, ainsi que des phases cristallines stables répertoriées dans ce système.

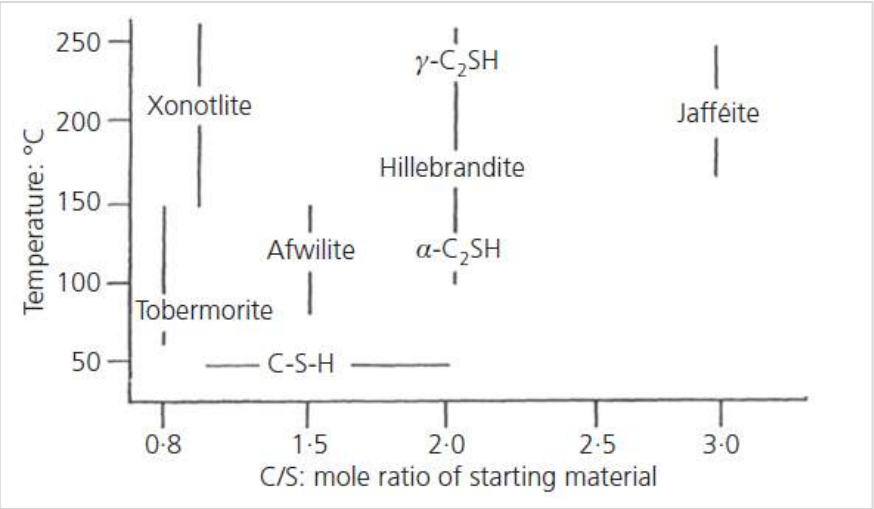


Figure 1 : diagramme de Taylor CSH dépendant du rapport Ca/Si et de la température (Arabi et al., 2015)

(Begaye, 2014b) différencie quant à lui deux types de CSH, identifiés comme CSH (I) et CSH (II) :

- Les CSH (I) ont une structure proche de la tobermorite ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$), avec un rapport Ca/Si compris entre 0,67 et 1,5. Une illustration de la structure de la tobermorite est proposée à la *Figure 2*.
- Les CSH (II) ont une structure proche de la jennite ($Ca_9(Si_6O_{18})(OH)_6.8H_2O$), avec un ratio Ca/Si qui est proche de 2. On peut noter que cette seconde phase, stable pour des températures inférieures à 70-90 °C et présentant un rapport Ca/Si=1,5, n'apparaît pas sur le diagramme de Taylor présenté à la *Figure 1*.

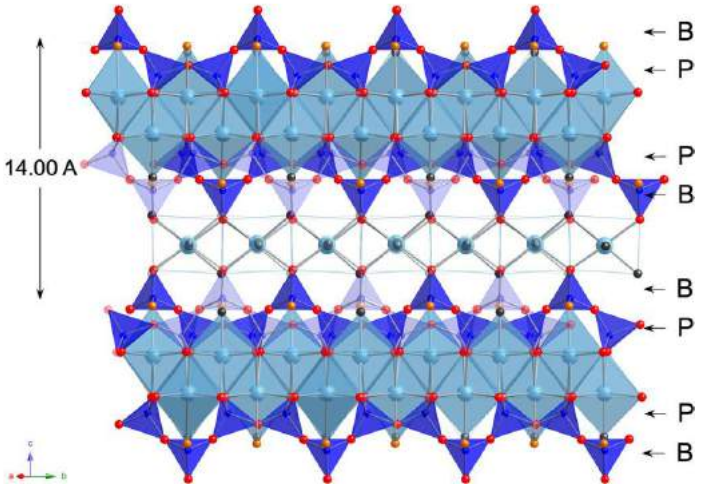


Figure 2 :Diagramme schématique montrant les chaînes de dreierkettes présentes dans la tobermorite 1,4 nm. Les deux ensembles de chaînes dans la partie centrale de la figure ne sont pas liés, mais sont décalés l'un de l'autre (B =tétraèdre « pontant » ; P =tétraèdre «apparié» (Richardson, 2008)

L'eau contenue dans le CSH est difficile à quantifier. Les mesures doivent prendre compte des conditions de séchage, de l'eau de la structure du CSH et de l'eau libre contenue dans les pores et adsorbée. Le rapport H_2O/Si varie entre 1,5 et 2,2 quand C/S augmente de 0,8 à 1,45 (Lothenbach and Nonat, 2015b).

Voies de synthèse des composés CSH

Les CSH peuvent être préparés par différents procédés. Ils se forment naturellement par hydratation des silicates de calcium présents dans le ciment. Leur composition est alors très variable. En effet, elle dépend à la fois des conditions d'hydratation du ciment (rapport eau/ciment) ainsi que du mode d'arrangement local des phases anhydres au moment de l'hydratation. De sorte que les CSH obtenus par hydratation du ciment ont une composition telle que $0,6<x/y<2$ et $1<z<4$ dans la formule $C_xS_yH_z$. Leur composition moyenne est proche de $(CaO)_{1,7}(SiO_2)(H_2O)_4$, et ils peuvent également inclure quelques impuretés comme des aluminates et des sulfates (Minet, 2003). (Chen et al., 2004) ont ainsi obtenu des CSH (gel de CSH) dont les rapports Ca/Si sont compris entre 1,7 et 1,8 à partir de l'hydratation de silicates tricalcique et dicalcique.

Les CSH peuvent être synthétisés par une méthode directe, dite réaction pouzzolanique, entre le CaO et le SiO_2 amorphe dans un excès d'eau à température ambiante, qui nécessite une semaine de réaction dans une atmosphère azotée (Hunnicutt et al., 2017). Les analyses de (Begaye, 2014b) ont montré que les phases cristallines obtenues sont la tobermorite et la jennite : trois diffractogrammes typiques des phases CSH, préparés par la réaction pouzzolanique avec des ratio C/S différents, sont reproduits à la *Figure 3*.

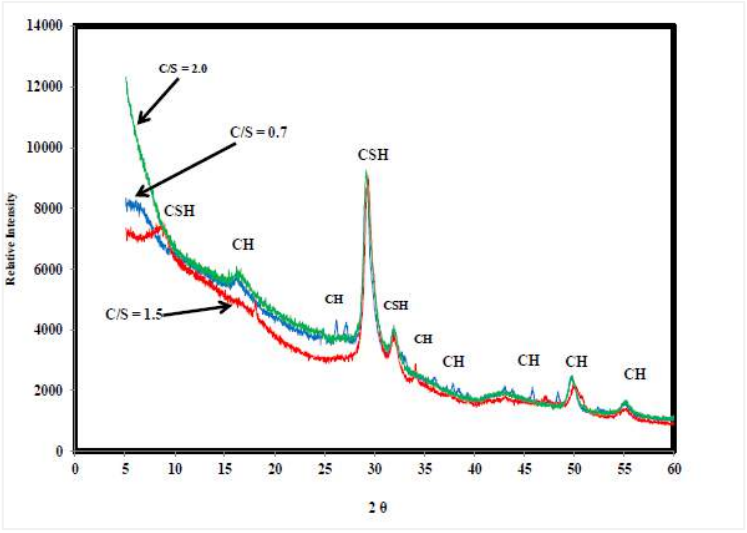


Figure 3 : Analyse DRX des échantillons CSH de rapport C/S 0,7,1,5 et 2 synthétisés en utilisant la méthode directe, CH représente ($Ca(OH)_2$) (Begaye, 2014b)

Les CSH peuvent également être synthétisés par un procédé hydrothermal (haute température et haute pression) dans un autoclave en utilisant également de la chaux et de la silice. La vitesse de réaction dépend alors uniquement de la disponibilité du dioxyde de silicium dissous. À titre d'exemple, (Arabi et al., 2015) rapportent une synthèse hydrothermale sous pression de vapeur saturée à des températures comprises entre 170 et 200 °C, et des pressions de vapeur de 1,0 à 1,8 MPa pendant 10 h.

Enfin, une autre méthode dite de double décomposition est rapportée pour synthétiser des CSH à partir de solutions de silicate de sodium et de nitrate de calcium. La solution de nitrate de calcium est ajoutée goutte à goutte à la solution de silicate de sodium sous agitation continue à température ambiante et un flux d'azote pour éviter l'exposition au CO_2 (Hunnicutt et al., 2017).

Le

Tableau 1 récapitule les diverses voies de synthèses des phases CSH que nous avons pu identifier dans la littérature.

Tableau 1: Récapitulatif de voies de synthèses des composés CSH reportées dans la bibliographie

Type de synthèse	**Réactifs**	**Composition des $C_xS_yH_z$**	**Température et Pression**	**Référence**
Hydratation ciment	C_3S, C_2S	0,6<x/y<2 et 1<z<4	Ambiante et 1 bar	(Minet, 2003)
Réaction pouzzolanique	CaO + SiO_2 pendant 7 jours	x=1,3 ;1,5 ;1,8 y=1 ; z=1	Ambiante et 1 bar	(Hunnicutt et al., 2017) (Alizadeh et al., 2011) (Begaye, 2014b)
Double décomposition	Na_2SiO_3, $9H_2O$ + $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ pendant 7 jours	x=1,0 ;1,3 ;1,5 y=1 ; z=1	Ambiante et 1 bar	(Chang and Fang, 2015; Hunnicutt et al., 2017; Li et al., 2019; Wang et al., 2019)
Procédé hydrothermal	CaO + SiO_2	Tobermorite xonolite portland	120-200 °C 1-1,8 MPa	(Arabi et al., 2015; Li et al., 2020)

annexe A2

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

CIMENTS

LAFARGE
les matériaux au cœur de la Vie

52,5R

SERVICES EXCLUSIFS

Centre de Relation Clientèle :
0825 888 057*
Numéro indigo : 0,15€ TTC/mn

USINE DU TEIL

CEM I 52,5 R CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

Déclaration de performance n° 0333-CPR-1201

CE NF

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

Résistances mécaniques (MPa)				DP (min)	Stabilité (mm)	MV (g/cm^3)	SSB (cm^2/g)	Demande en eau (%)	Q41 (J/g)	L*	
1 jour	2 jours	7 jours	28 jours								
26,9	40,2	nd	72,4	135	0,8	3,13	4120	28,8	349	63,3	

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

SO_3 (%)	3,48
Cl^- (%)	< 0,10
Perte au feu 950°C	1,94
Insolubles (%)	0,33
S^{--} (%)	< 0,10
Alcalins [Na_2O + 0,658 K_2O] (%)	0,24
Alcalins actifs [suivant recommandations LCPC 1994] (%)	nd
Vc coefficient de variation des alcalins actifs [suivant recommandations LCPC 1994]	nd

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES

Clinker LE TEIL	95%	Constituant secondaire	5%		
CaO/SiO_2	3,1	Calcaire			
MgO (%)	0,9				
C_3S (%)	66,7				
C_2S (%)	11,6				
C_3A (%)	8,6			Total des constituants	
C_4AF (%)	8,0			100%	

AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	4,8
Agent de mouture AMA14E - Teneur en extrait sec (%)	0,079

LIVRAISON EN SACS

nd : non déterminé

Les modifications par rapport à la version précédente apparaissent sur fond bleu

ISO 9001 BUREAU VERITAS Certification

ISO 14001 BUREAU VERITAS Certification

Date de révision : 01 avril 2014

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de Lafarge Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif; ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de Lafarge Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel