HAL
open science

Valorisation de déchets minéraux par géopolymérisation

Laurent Molez, Mohamed Bassir Diop, Moussa Ka, Christophe Lanos

To cite this version:

Laurent Molez, Mohamed Bassir Diop, Moussa Ka, Christophe Lanos. Valorisation de déchets minéraux par géopolymérisation. 36ème Rencontres Universitaires de Génie Civil de l'AUGC, Jun 2018, Saint-Etienne, France. hal-01852521

HAL Id: hal-01852521

https://hal.science/hal-01852521v1

Submitted on 1 Aug 2018

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

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

Valorisation de déchets minéraux par géopolymérisation

L. Molez[1], M. B. Diop[2], M. Ka[3], C. Lanos[3]

[1] *Univ Rennes, INSA, LGCGM EA 3913 (F-35000 Rennes, France – laurent.molez@insa-rennes.fr)*

[2] *Institut des Sciences de la Terre (Dakar, Sénégal – mbdiop@ucad.sn)*

[3] *Univ Rennes, LGCGM EA 3913 (F-35000 Rennes, France – christophe.lanos@univ-rennes1.fr moussa.ka@univ-rennes1.fr)*

RÉSUMÉ. *La valorisation de différents déchets minéraux par un procédé de géopolymérisation est étudiée. Les géopolymères sont formés à partir des aluminosilicates présents dans les matériaux étudiés. La réaction chimique est activée par ajout de soude. L'effet d'un prétraitement thermique du matériau d'origine est étudié. Les résultats montrent que ce prétraitement n'est pas toujours nécessaire. Les résistances mécaniques obtenues sont suffisantes pour envisager la fabrication de brique. La cure après fabrication est toutefois un paramètre décisif.*

ABSTRACT. *The valorisation of different mineral wastes by a geopolymerization-process is studied. Geopolymers react from the aluminosilicates present in the materials. The chemical reaction is activated by addition of sodium hydroxide. The effect of thermal pretreatment of the original material is studied. The results show that this pretreatment is not always necessary. The mechanical strengths obtained are sufficient to consider the manufacture of brick. The cure after manufacture is however a decisive parameter.*

MOTS-CLÉS : *géopolymères, déchets argileux, sédiments, valorisation, traitement thermique.*

KEY WORDS: *geopolymers, argillaceous wastes, sediment, valorisation, heat treatment*

1. Introduction

Le monde de la construction fait face aujourd'hui à une pénurie de matière première. Les possibilités d'extraction de sable et de gravier se réduisent. De plus, le secteur de la fabrication du ciment est un grand consommateur d'énergie et un grand émetteur de CO_2 [PED 14]. Par ailleurs, il existe partout dans le monde, des quantités très importantes de déchets minéraux, issus de l'industrie minière par exemple, ou du dragage des rivières ou des ports. Certains de ces déchets sont riches en argile et pourraient être exploités pour la fabrication de matériaux à base de géopolymères [BAO 04 ; DIO 08]. Les géopolymères sont des chaines ou des réseaux de molécules minérales d'aluminosilicates reliées par des liaisons covalentes. Différents géopolymères peuvent être identifiés selon leur unité moléculaire [DAV 89 ; CIO 03] :

- (– Si – O – Al – O –) polysialate avec un ratio moléculaire SiO_2/Al_2O_3 égal à 2 ;
- (– Si – O – Al – O – Si – O –) polysialatesiloxo avec un ratio moléculaire SiO_2/Al_2O_3 égal à 4 ;
- (– Si – O – Al – O – Si – O – Si – O –) polysialatedisoloxo avec un ratio moléculaire SiO_2/Al_2O_3 égal à 6.

Les aluminosilicates tels que la kaolinite réagissent avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) entre 100 et 150°C pour polycondenser en un géopolymère basé sur l'hydrosodalite (SiO_2/Al_2O_3=2). Le métakaolin et la soude réagissent pour former un polysialatesiloxo (SiO_2/Al_2O_3=4). Ces polymères inorganiques ont des compositions chimiques proches de la zéolite A (Na_{12} [$Al_{12}Si_{12}O_{48}$] $27H_2O$) mais n'ont pas de structure cristalline (solide amorphe) [BRE 74 ; DYE 88].

Cet article fait une synthèse des résultats obtenus pour trois matériaux différents :

- Une argile de Niemenike au Sénégal [DIO 11] ;
- Un déchet argileux provenant de l'exploitation de l'attapulgite d'Allou Kagne au Sénégal [DIO 14] ;
- Des sédiments prélevés dans la Rance en France [JAU 10].

Session 2018 - S4 - Matériaux non transformés - Jeudi 21 juin 2018 - 8:30/8:50 (20min)

2. Caractérisation des matériaux non transformés

Les trois matériaux ont été caractérisés physiquement et chimiquement avant tout traitement. Le Tableau 1 donne la composition minéralogique des trois matériaux obtenue par fluorescence des rayons X. Les analyses minéralogiques par diffraction des rayons X sont reportées Figure 1. Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées (Figure 2).

Nous pouvons constater que les trois matériaux contiennent des argiles en proportions variables et de natures différentes. L'**argile de Niemenike** contient une grande quantité de SiO_2 et de Al_2O_3 avec un rapport moléculaire SiO_2/ Al_2O_3 de 3,8. Les minéraux présents sont essentiellement le quartz, la kaolinite (kaolinite, nacrite et halloysite) et la muscovite. La Figure 2a montre des amas d'argile et du quartz. Le **déchet argileux d'Allou Kagne** contient lui aussi une quantité importante de SiO_2, mais une quantité moindre de Al_2O_3 (rapport moléculaire SiO_2/ Al_2O_3 de 18). Nous pouvons aussi noter la présence de CaO et de MgO. L'analyse DRX met en évidence la présence de quartz, de palygorskite (attapulgite), de calcite et de dolomite. La Figure 2b montre les aiguilles de palygorskite. Pour le **sédiment de la Rance**, la quantité de SiO_2 est moindre mais reste majoritaire. Le rapport moléculaire SiO_2/ Al_2O_3 est de 3,8. Une présence importante de CaO est à relever. Les minéraux présents sont le quartz, la kaolinite, l'illite et la calcite. La Figure 2c montre des particules siliceuses et calcaires ainsi que des spicules.

Tableau 1 : *Composition minéralogique des matériaux*

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI
Niemenike	57,0	0,1	25,6	4,8	0,1	0,8	0	0,5	0	11,0
Allou Kagne	44,9	9,7	4,2	2,4	10,3	0,3	0,1	0,2	0,5	27,4
Rance	36,4	19,1	16,7	6,1	2,3	2,1	0,1	0,1	0	17,2

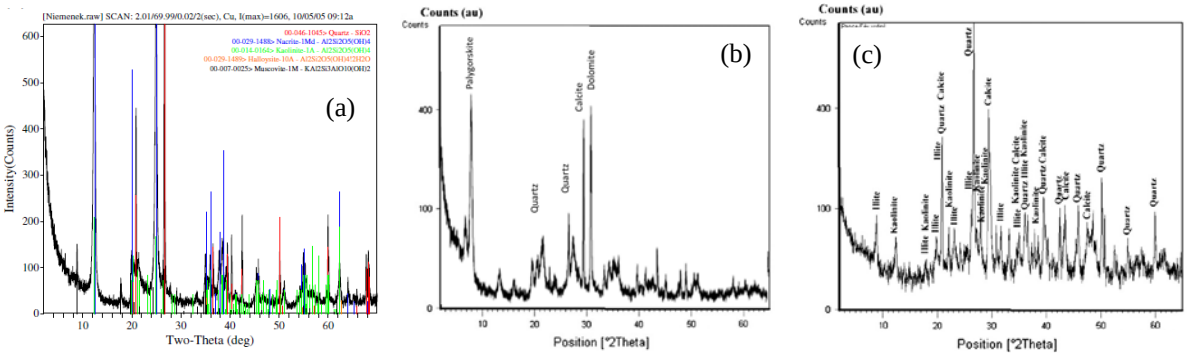

Figure 1 : *Diagramme de diffraction des rayons X. De gauche à droite : Niemenike, Allou Kagne, Rance*

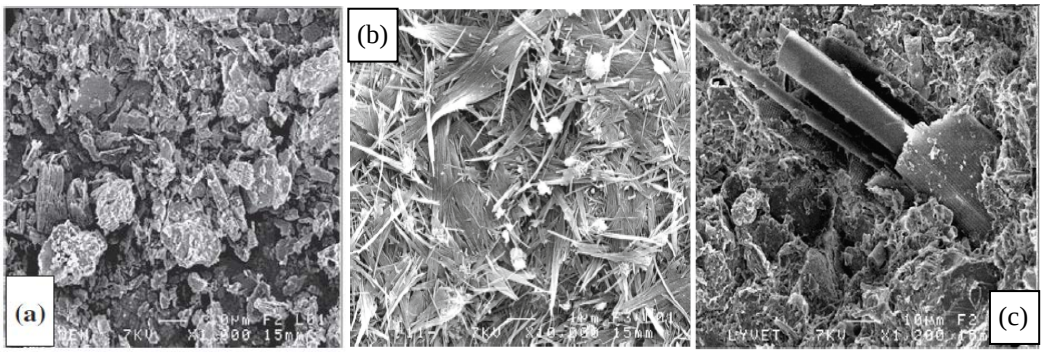

Figure 2 : *Observation au microscope électronique à balayage. Matériaux d'origine. De gauche à droite : Niemenike, Allou Kagne, Rance*

3. Fabrication des matériaux transformés

Les analyses chimiques et minéralogiques indiquent que les matériaux étudiés peuvent permettre de former des géopolymères par ajout de soude (NaOH). Pour les résultats présentés ici, nous avons retenu des mélanges contenant 80% de matériau argileux et 20% de soude 8M. Un prétraitement thermique à 650°C du matériau

rugc2018@sciencesconf.org Salon Le Transformer 15 juin 2018 Après-midi 8h30/8h50 (20 min)

argileux peut être atteint. Afin de transformer le kaolin en métakaolin, 24h après la préparation, les pâtes sont coulées par compaction dans des moules cylindriques, les éprouvettes sont conservées dans leur moule étanche durant 24h à température ambiante, puis curées à 40°C et 60% d'humidité relative jusqu'à un âge de 60 jours (cure longue) ou à 120°C pendant 24h (cure courte). Des essais de compression uniaxiale sont ensuite réalisés à différentes échéances (Tableau 2).

Tableau 2 : *Récapitulatif des essais réalisés*

Réf.	Matériaux	Solide (% massique)	NaOH (% massique)	Prétraitement thermique	Cure	Échéance des essais
N-C40	Niemenike	80	20	Non	40°C	7, 14, 28, 60j
N-C120	Niemenike	80	20	Non	120°C	6, 12, 24h
N-TC40	Niemenike	80	20	Oui	40°C	7, 14, 28, 60j
N-TC120	Niemenike	80	20	Oui	120°C	6, 12, 24h
AK-C40	Allou Kagne	80	20	Non	40°C	7, 14, 28, 60j
AK-C120	Allou Kagne	80	20	Non	120°C	6, 12, 24h
R-C40	Rance	80	20	Non	40°C	7, 14, 28j
R-TC40	Rance	80	20	Oui	40°C	7, 14, 28j

4. Résultats

4.1. Géopolymérisation

La géopolymérisation est mise en évidence par l'évolution des résistances mécaniques en compression, les transformations minéralogiques (DRX) et la structuration observée au MEB. Pour l'argile de Niemenike, la résistance à la compression passe de 10 à 13 MPa entre 7 et 14 jours pour la cure lente à 40°C, alors que pour la cure rapide à 120°C, la résistance reste de l'ordre 5 MPa entre 6h et 24h. Pour le déchet argileux d'Allou Kagne, les résistances passent de 13 à 16 MPa entre 7 et 14 jours pour la cure lente et 4 à 24 MPa pour la cure rapide. Pour les sédiments de la Rance, la résistance passe de 4 MPa à 7 jours à 7 MPa à 28 jours. Le durcissement observé est confirmé par la structuration observée au MEB (Figure 4). Nous constatons pour les matériaux de Niemenike et Allou Kagne après 90 jours de réaction à 40°C, une structure très dense. Pour le sédiment de la Rance, nous observons la disparition des amas argileux et l'apparition d'une cristallisation. Les analyses par DRX et les observations MEB montrent la disparition des phases argileuses et l'apparition d'une structure amorphe (exemple de Allou Kagne, Figure 3a, Figure 3b, Figure 4b).

4.2. Effet de la cure

La cure thermique (longue à 40°C ou courte à 120°C) a un effet très prononcé sur la formation des géopolymères. Pour l'argile de Niemenike, nous obtenons des résistances supérieures avec la cure longue alors que pour le déchet argileux d'Allou Kagne, les résistances sont bien supérieures pour la cure courte. Nous constatons aussi que la période de durcissement peut être extrêmement longue (au-delà de 90 jours) et que des baisses de résistance peuvent être observées dans certains cas. Cela indique que les réactions chimiques ne sont pas terminées.

4.3. Effet du prétraitement thermique

Le prétraitement thermique a pour effet de transformer la kaolinite en métakaolin par déshydroxylation. Le matériau argileux gagne donc en réactivité chimique. La Figure 3c montre l'effet du traitement thermique à différentes températures (105°C, 300°C, 650°C, 900°C) pour les sédiments de la Rance. Nous pouvons constater que les pics correspondant à la kaolinite disparaissent à partir de 650°C et ceux correspondant à la calcite disparaissent à 900°C.

L'effet est toutefois mitigé sur la réactivité de nos différents matériaux. Pour l'argile de Niemenike, nous obtenons des résistances plus faibles (diminution de 13 à 8 MPa) avec le matériau traité thermiquement pour la cure longue, alors que pour la cure rapide, nous observons une augmentation des résistances de 5 à 9 MPa. Pour le sédiment de la Rance, la résistance est doublée lorsqu'on utilise le matériau traité thermiquement. Enfin, c'est pour le déchet argileux d'Allou Kagne non traité thermiquement que nous obtenons les meilleures résistances.

5. Conclusions

Les essais réalisés sur trois types de matériaux argileux montrent la possibilité de fabriquer des matériaux de construction similaires à des briques en utilisant un procédé de géopolymérisation. Les résistances mécaniques obtenues sont suffisantes pour ce type de matériau. Nous montrons que la cuisson du matériau d'origine n'est pas forcément nécessaire. La nature minéralogique du matériau est évidemment un paramètre déterminant. Une cure thermique à faible température (40°C ou 120°C) permet d'accélérer les réactions qui peuvent être relativement longues. Cette cure semble être un paramètre extrêmement sensible et des études supplémentaires sont indispensables à ce sujet.

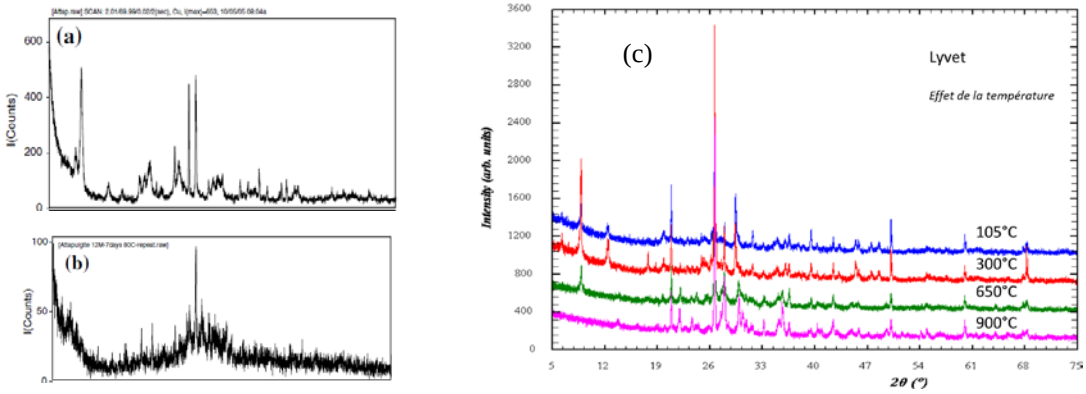

Figure 3 : *Diagramme de diffraction des rayons X. À gauche : mise en évidence de la géopolymérisation pour le déchet argileux d'Allou Kagne : (a) matériau brut, (b) après 7 jours de murissement. À droite : effet du traitement thermique sur la minéralogie des sédiments de la Rance.*

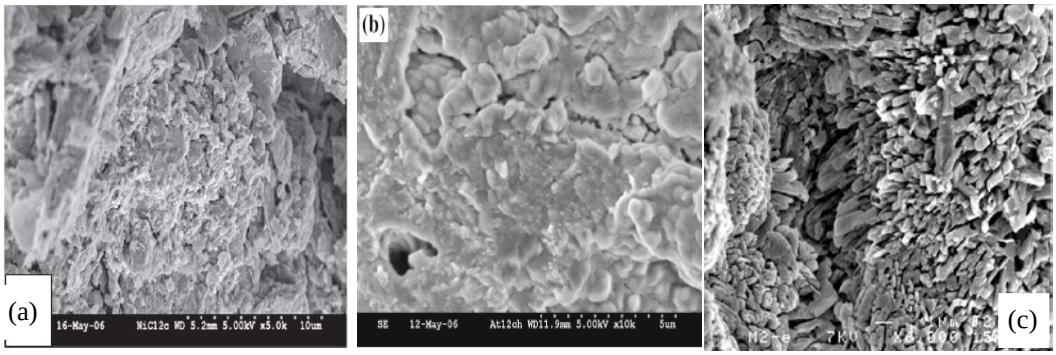

Figure 4 : *Observation au microscope électronique à balayage. Matériaux transformés. De gauche à droite : Niemenike, Allou Kagne, Rance*

6. Bibliographie

[BAO 04] BAO Y., KWAN S., SIEMER D.D., GRUTZECK M.W., (2004). Binders for radioactive waste forms made from pretreated calcined sodium bearing waste (SBW). *Journal of Materials Science* 39 (2), 481–488.

[BRE 74) BRECK D.W., (1974). Zeolite Molecular Sieves. *John Wiley & Sons*, New York

[CIO 03] CIOFFI R., MAFFUCCI L., SANTORO L., (2003). Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources, Conservation and Recycling* 40, 27–38.

[DAV 89] DAVIDOVITS J., (1989). Geopolymers and geopolymeric materials, *Journal of Thermal Analysis* 35, 429–441.

[DIO 08] DIOP M.B., GRUTZECK M.W., (2008). Sodiumsilicate activated clay brick. B*ulletin of Engineering Geology and the Environment* 67, 500–501

[DIO 11] DIOP M. B., GRUTZECK M. W., MOLEZ L. (2011). Comparing the performances of bricks made with natural clay and clay activated by calcination and addition of sodium silicate, *Applied Clay Science*, 54, 172-178

[DYE] DYER A., (1988). An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. *JohnWiley & Sons*, New York

[JAU 10] JAUBERTHIE R., RENDELL F., RANGEARD D., MOLEZ L., (2010). Stabilisation of estuarine silt with lime and/or cement, *Applied Clay Science*, 50, 395-400.

[PED 14] PEDRO D., DE BRITO J., EVANGELISTA L. (2014). Influence of the use of recycled concrete aggregates from different sources on structural concrete, *Construction and Building Materials*, 71: 141-151.