

## CARACTERISATION ET ACTIVATION DES LAITIERS DE HAUT FOURNEAU D'EL HADJAR PAR LE CLINKER

Reçu le 05/03/2000 – Accepté le 22/04/2001

### Résumé

La valorisation des laitiers de haut fourneau d'El Hadjar, dans le domaine de la construction, est un travail qui vise d'une part la sauvegarde de l'environnement et la lutte contre les nuisances qui en résultent, et d'autre part, l'utilisation rationnelle et économique des matériaux locaux. L'emploi en cimenterie de ce laitier granulé comme ajout au ciment Portland ou dans la fabrication d'un liant exempt de clinker, constitue des débouchés importants pour ce produit [1].

L'objectif de cet article est la caractérisation du laitier granulé d'El Hadjar par différentes techniques, telles que l'analyse chimique, la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et la conductimétrie. Ces méthodes permettent d'appréhender de diverses manières, la structure vitreuse et d'en extraire des indices sur la réactivité hydraulique du laitier. Des essais mécaniques ont été effectués sur des éprouvettes prismatiques de  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  de mortier normalisé selon une composition retenue avec du clinker comme activant, en faisant varier le degré de finesse du laitier.

**Mots clés :** Valorisation, Ciment, Activation, Laitier de haut fourneau, Clinker, Réactivité hydraulique.

### Abstract

The promotion of El Hadjar's blast furnaces slag in the construction industry aims at protecting the environment, fighting against the nuisance caused by such an industry, and promoting local products. The use of this product as an addition to Portland Cement, or the manufacturing of a binder without clinker constitutes a valuable outlet for this product.

The objective of this article is the characterisation of El Hadjar's granular slag using various techniques, namely chemical analysis, X ray diffraction, differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectrometry and conductimetry. These methods allow grasping in various ways the vitreous structure and finding out about the slag hydraulic reactivity. Mechanical tests have been carried out on  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  prismatic test cubes according to a composition resulting from activating the clinker by varying the grinding rate of slag.

**Key Words :** Valorisation, Activation, Slag, Clinker, Hydraulic reactivity.

M.N. GUETTECHE  
H. HOUARI

Département de Génie Civil  
Faculté des Sciences de l'Ingénieur  
Université Mentouri  
Constantine, Algérie

### ملخص

إن ترميم الأفران العالية لمركب الحجار في ميدان البناء هو عمل يهدف من جهة الحفاظ على البيئة، و من ناحية أخرى محاربة الأضرار الناتجة عنه، كذلك الاستعمال الأمثل و الاقتصادي للمواد المحلية. إن استعمال الخبث الناعم في معامل الإسمنت كإضافة للإسمنت البورتلاندي أو صناعة رابطة هيدروليكي خال من الكلنكر يفتح أبواب مهمة لاستعمال هذه المادة.

الهدف الرئيسي من هذا البحث هو التعرف على مختلف الخواص التي يتميز بها الخبث الناعم لمركب الحجار بمختلف التقنيات منها: التحليل الكيميائي، قرينة انكسار أشعة x، الدراسة الطيفية بالأشعة تحت الحمراء بواسطة تحويل فوري، دراسة الناقلية. هذه الطرق تسمح بالإلمام به بمختلف الأوجه، هيكله الزجاجي و استنباط معاملات التفاعل الهيدروليكي للخبث الناعم.

لهذا الغرض أجريت اختبارات ميكانيكية على عينات مشورية ذات أبعاد  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$  س<sup>3</sup> لمونة مقننة لتركيب مختارة حيث مادة الكلنكر هي منشط التفاعل مع تغيير درجة نعومة الخبث.

**الكلمات المفتاحية:** ترميم، إسمنت تنشيط التفاعل، الخبث، كلنكر، مونة.

Le traitement des résidus industriels est un travail qui vise d'une part la sauvegarde de l'environnement, la lutte contre les nuisances qui en résultent, et d'autre part l'utilisation rationnelle et économique des matériaux locaux.

Le laitier est un sous-produit de la fabrication de l'acier. Lors de l'élaboration de la fonte dans les hauts fourneaux, il y a production de composés gazeux (gaz de haut fourneau), de liquide (fonte et laitier) et de solide (poussière de gaz).

Chaque tonne de fonte est nécessairement accompagnée d'une certaine quantité de laitier, variable selon la nature des produits enfournés (minerai, combustible et fondant). Ce laitier rassemble, sous forme liquide, des éléments résiduels du minerai, autres que poussière de gaz et gaz. Ces éléments proviennent de la gangue des minerais, des cendres de combustible, des additions siliceuses, calcaires ou magnésiennes des fondants. Suivant la richesse du minerai, la quantité de laitier formée varie de 300 à 900 kg par tonne de fonte. Le laitier en fusion liquide surnageant, se séparant par la gravité de la fonte en fusion, est évacué par un trou de coulée [2].

L'usine d'El Hadjar produit environ 380 kg de laitier par tonne de fonte, la production annuelle de la fonte étant d'environ un million de tonnes [3].

Selon le mode de solidification, on obtient différents types de produits:

a) Le laitier vitrifié, obtenu par refroidissement brutal (trempe):

- par de l'eau sous pression (granulation) donnant le laitier, de granulométrie 0/5;
- à l'eau et l'air donnant le laitier bouleté, de granulométrie 0/20 environ.

a) Le laitier cristallisé, obtenu par refroidissement lent à l'air, donne une roche dure, angulaire et frottante.

Grâce à sa propriété hydraulique latente, le laitier vitrifié, granulé est susceptible de donner par activation basique, des produits d'hydratation stables. En effet, le laitier granulé, contrairement au ciment qui s'hydrate par simple addition d'eau, ne peut réagir avec l'eau que grâce à l'intervention des sulfates ou des bases fortes telles que les hydroxydes de sodium, de potassium, de calcium, ou d'autres produits. Ce phénomène est appelé "activation" [4].

L'hydraulicité du laitier est essentiellement appréciée à partir de critères chimiques (indice de basicité), de critères minéralogiques (taux de vitrification) mais surtout par des essais de résistance mécanique.

L'intérêt technique de la valorisation du laitier vitrifié pour la fabrication de liant réside en premier lieu dans le fait qu'il permet d'obtenir un produit dont la qualité et les performances ont les mêmes classes (à 28 jours) que le ciment Portland. Les résistances à 2 jours des ciments de laitier de haut fourneau sont en général inférieures [5], mais les résistances augmentent après deux jours, et d'une façon appréciable par rapport à celles des ciments Portland. En second lieu, les liants à base de laitier vitrifié résistent mieux que le ciment Portland aux agressions chimiques diverses, notamment celles des sulfates.

Les études effectuées depuis de nombreuses années, sur le laitier en provenance d'El Hadjar, ont confirmé que le laitier est réactif mais le domaine d'étude et les paramètres retenus sont limités à une finesse inférieure à 4000 cm<sup>2</sup>/g [6, 7].

## PROGRAMME EXPERIMENTAL

Le but de notre recherche est double: caractériser d'une part le laitier granulé de haut fourneau d'El Hadjar par différentes techniques et en extraire des renseignements nécessaires et utiles afin de pouvoir l'utiliser en tant que constituant principal du ciment:

- l'analyse chimique, qui permet le calcul des indices hydrauliques,
- la diffractométrie des rayons X, qui permet de déterminer le taux de vitrification,
- l'analyse thermique différentielle, qui complète celle de la diffraction des rayons X et permet d'obtenir des informations et des confirmations sur la minéralogie des matériaux mal cristallisés ou amorphes,
- la spectrométrie infrarouge, qui complète l'analyse par diffraction des rayons X pour l'étude des matériaux mal cristallisés,
- la conductimétrie qui permet d'apprécier la stabilité plus ou moins grande de produits solides en contact avec l'eau à une température donnée, sachant que plusieurs réactions intervenant dans le domaine des liants sont essentiellement basées sur le mécanisme "dissolution - cristallisation", la

vitesse de solubilisation d'un produit donné permettant d'étudier la cinétique d'hydratation des différents liants [8].

De plus, a été étudié l'influence de la variation de la finesse (la granularité) sur les performances mécaniques des ciments de laitier au clinker (CLK) à différentes échéances sous les sollicitations de compression et de flexion (traction par flexion) [9].

Pour manifester l'effet de l'activation du laitier, sa teneur doit être importante et le clinker, qui représente une petite quantité, joue le rôle d'un activant et par conséquent, la composition du liant retenue est la suivante: 76 % de laitier, 19 % de ciment et 5 % de gypse. En faisant varier le degré de finesse du laitier (2000, 3750 et 6000 cm<sup>2</sup>/g), les performances mécaniques ont été appréciées sur des éprouvettes prismatiques 4x4x16 cm<sup>3</sup> de mortier normalisé conservées dans l'eau saturée en chaux.

## CARACTERISATION DES CONSTITUANTS

### Caractérisation du laitier d'El Hadjar

#### Analyse chimique du laitier

La composition chimique obtenue est donnée dans le tableau 1.

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
37.22	35.85	5.08	3.55	7.77	2.02	0.12	0.27	0.17	0.09

Perte au feu: 1.74.

**Tableau 1:** Composition chimique du laitier d'El Hadjar (%).

#### Indice de basicité

D'après l'analyse chimique du laitier obtenue, on peut calculer l'indice de basicité "P", en appliquant les formules souvent utilisées dans la littérature [5, 8].

On désigne par:

C = % CaO ; S = % SiO<sub>2</sub>; A = % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; M = % MgO

$P_1 = C / S = 1.03$

$P_2 = (C + M) / S = (37.22 + 3.55) / 35.84 = 1.13$

$P_2 = 1.13$

On constate que :  $1 < P_1$  ,  $P_2 < 1.5$

Notre laitier est basique, ce qui le rend apte pour une éventuelle utilisation dans le ciment.

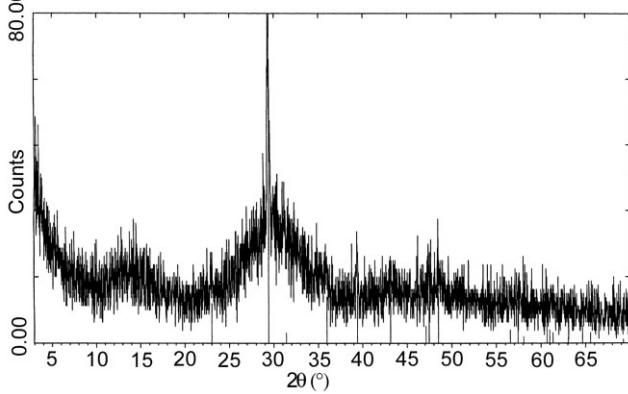
#### Diffraction des rayons X ( DRX)

Les diffractogrammes des laitiers vitrifiés testés présentent une zone diffuse qui caractérise la phase vitreuse et quelques raies de faible intensité représentant les composés cristallisés. La figure 1 illustre bien que la principale phase cristalline identifiée correspond aux carbonates (CaCO<sub>3</sub>), ce qui est confirmé par analyse infrarouge.

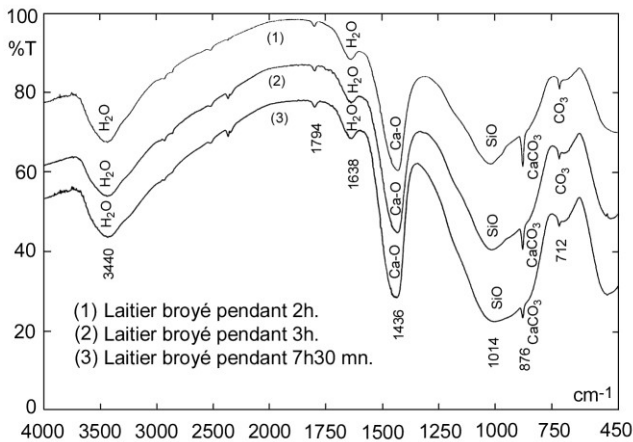
#### Spectrométrie infrarouge (IRTF)

Les spectres infrarouges des laitiers (1) , (2) et (3) correspondant respectivement à des surfaces spécifiques Blaine de 2000, 3750 et 6000 cm<sup>2</sup>/g, sont représentés sur la figure 2. Le spectre montre des bandes identifiées, telles que le Ca-O, Si-O et la présence des carbonates caractérisée par la bande 876 cm<sup>-1</sup>. Le pic déterminant cette bande a tendance à perdre sa forme et son intensité au fur et à

mesure au moment la finesse Blaine du laitier



**Figure 1:** Diffractogramme -RX - du laitier granulé d'El-Hadjar: (Calcite CaCO<sub>3</sub>).

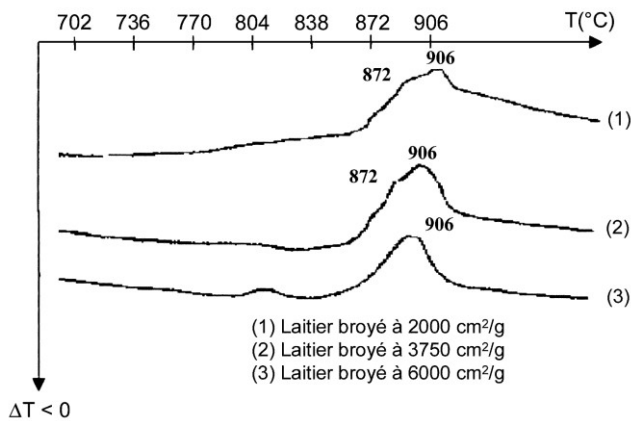


**Figure 2:** Spectrométrie - IR- du laitier granulé d'El-Hadjar selon différentes finesses.

**Analyse thermique différentielle (ATD)**

Les poids des échantillons et du témoin (Kaolin calciné à 1000°C), sont de 600 mg, la vitesse de chauffe est de 10 °C/mn.

L'analyse thermique différentielle met en évidence deux pics exothermiques aux températures 872 et 906°C, correspondant respectivement à la merwinite (C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>) et à la gehlénite (C<sub>3</sub>AS), illustrée sur la figure 3.

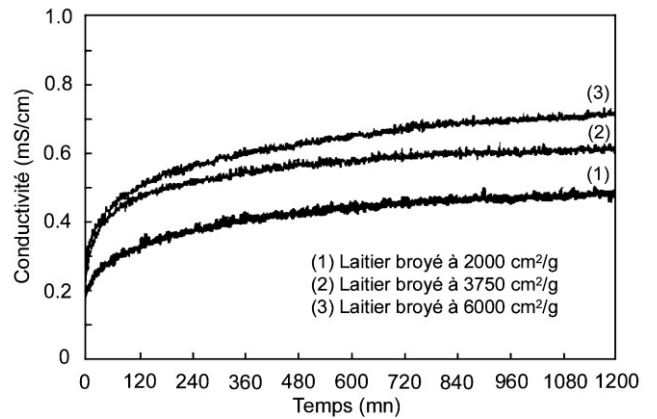


**Figure 3:** Courbe "ATD" du laitier granulé d'El-Hadjar selon différentes finesses.

**Conductimétrie**

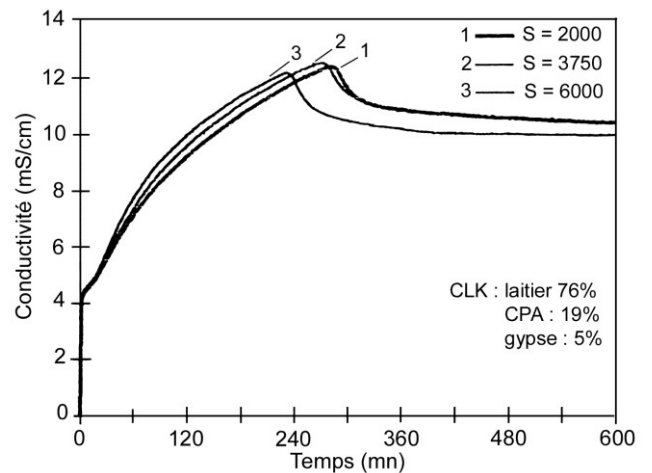
"Le multiplexeur conductimétrique" permet de mesurer simultanément la conductivité de neuf suspensions (avec un rapport eau/solide = 4). Ces dernières, contenues dans des cellules cylindriques, sont agitées à la même vitesse grâce à un barreau magnétique suspendu. Les électrodes sont des anneaux en acier inoxydable placés à la périphérie des cellules. Le conductimètre est relié à un ordinateur qui effectue l'acquisition des données. Les cellules sont placées dans une pièce régulée en température à 20°C.

Lorsque le laitier est simplement mélangé à l'eau (fig.4) la dissolution des ions est presque nulle et on remarque une conductivité faible qui ne dépasse pas 0,4, 0,5 et 0,6 mS/cm, respectivement pour les trois cas de broyage (6000, 3750 et 2000 cm<sup>2</sup>/g). On peut en déduire que le laitier n'est soluble qu'en présence d'activateur.



**Figure 4:** Conductivités du laitier granulé d'El-Hadjar selon différentes finesses.

Par contre, avec un liant contenant 76 % de laitier, 19 % de ciment CPA et 5% de gypse (fig. 5), les valeurs de phase de conductivité obtenues sont beaucoup plus élevées.



**Figure 5:** Influence de l'incorporation de clinker sur la conductivité du laitier granulé d'El-Hadjar selon différentes finesses.

Dans une première phase, on remarque une dissolution des composants du clinker et du gypse vu l'augmentation instantanée de la conductivité qui atteint une valeur de 4 mS/cm.

Dans une deuxième phase, les réactions continuent, formant probablement de l'ettringite, des C-S-H. La solution devient plus riche en  $\text{Ca}^{2+}$  et on mesure une conductivité de 12 mS/cm environ.

Dans une troisième phase, à un niveau critique de saturation en chaux, la portlandite commence sa précipitation, ce qui conduit à une chute brutale de la conductivité après avoir atteint le maximum, d'une valeur de 12.5 mS/cm. On remarque que la conductivité atteint son maximum dans le temps en fonction du degré de finesse du laitier, c'est-à-dire que le laitier à base de laitier broyé à 6000  $\text{cm}^2/\text{g}$  passe le premier, puis le deuxième liant dont le laitier est broyé à 3750  $\text{cm}^2/\text{g}$  et finalement le dernier liant avec une finesse du laitier de 2000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

La dernière étape, c'est la période finale où les réactions sont accélérées par la précipitation de la portlandite: les ions sont consommés et on observe une chute lente de la conductivité.

## Caractérisation du clinker

### Composition chimique

Le ciment utilisé pour l'activation du laitier est un CPA 55 dont la composition est donnée dans le tableau 2.

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
62.52	21.07	4.64	1.80	2.79	0.03	0.18	1.01	0.24	0.22

Perte au feu: 1.78.

**Tableau 2:** Composition chimique du ciment CPA 55 (%).

### Composition minéralogique

La composition potentielle de ce type de ciment calculée selon la formule de BOGUE [10] est la suivante:

C <sub>3</sub> S	= 59.2 %
C <sub>2</sub> S	= 15.7 %
C <sub>3</sub> A	= 7.6 %
C <sub>4</sub> AF	= 8.5 %

## RESISTANCES DES COMPOSITIONS DES LIANTS A BASE DE LAITIER RETENUES

### Elaboration des mortiers à base de laitier

Notre étude a été menée sur des éprouvettes 4 x 4 x 16  $\text{cm}^3$ , de mortier normal. Cette formulation permet d'établir une similitude entre le comportement rhéologique du mortier et le béton. Le mélange des constituants est effectué au moyen d'un malaxeur spécifié par la norme NFP 15 - 411, en suivant une chronologie des opérations indiquées par la norme NFP 15 - 403, relative au mortier normalisé avec un rapport eau / ciment de 0.5 [11].

Les éprouvettes sont conservées dans l'eau saturée en chaux à une température de 20 °C.

## Préparation des liants

Pour concevoir des ciments de laitier au clinker (CLK), on prépare un liant dont la composition est la suivante: 76 % laitier, 19 % ciment CPA 55 et 5 % de gypse. Trois liants ont été préparés (Tab. 3), en faisant varier le degré de finesse du broyage. La proportion des mélanges est constante dans les trois liants [12].

Notations	Désignations
M1	Mortier (1) à base d'un liant avec laitier broyé à 2000 $\text{cm}^2/\text{g}$
M2	Mortier (2) à base d'un liant avec laitier broyé à 3750 $\text{cm}^2/\text{g}$
M3	Mortier (3) à base d'un liant avec laitier broyé à 6000 $\text{cm}^2/\text{g}$

**Tableau 3:** Désignations des mortiers préparés.

## Résistance mécanique

Les essais de compression simple et de traction par flexion sont effectués sur des éprouvettes prismatiques de 4 x 4 x 16  $\text{cm}^3$  selon la norme NFP 15 - 471, en utilisant une presse asservie en déplacement de 0.01 mm/mn, permettant le suivi de l'écrasement et de la rupture de l'éprouvette en question avec précision.

Les résultats obtenus sont représentés sur les tableaux 4 et 5, les valeurs indiquées étant la moyenne effectuée sur six éprouvettes.

Type de Mortier	Résistance à la compression (Mpa)		
	2 jours	28 jours	90 jours
M1	1.20	6.80	18.40
M2	2.01	17.08	29.20
M3	2.15	26.60	40.00

**Tableau 4:** Résistance à la compression simple en MPa.

Type de Mortier	Résistance à la traction par flexion (Mpa)		
	2 jours	28 jours	90 jours
M1	0.40	1.70	4.50
M2	0.43	4.20	7.30
M3	0.50	5.60	7.70

**Tableau 5:** Résistance à la traction par flexion en MPa.

Les résultats montrent que, quel que soit le liant utilisé, les résistances augmentent en fonction du temps. L'ordre de

classement des mélanges reste inchangé, quelle que soit la sollicitation ou l'âge de chargement, à savoir (liant) 3 > (liant) 2 > (liant) 1.

On constate donc que les résistances augmentent sensiblement avec la finesse de mouture du liant.

A courte échéance (2 jours), sous sollicitation de traction par flexion, les résistances sont voisines, les écarts ne dépassant pas les 20 %; par contre, en compression simple, les résistances sont très distinctes et les mortiers à base de liants (2) et (3) se distinguent du liant (1) et la différence entre les valeurs atteint les 80 %.

A moyen (28 jours) et à long terme (90 jours), quelle que soit la sollicitation appliquée, les liants (2) et (3), sont distincts du liant (1). Par ailleurs, la meilleure performance obtenue est celle du liant (3); elle atteint les 40 MPa à 90 jours de durcissement.

### CONCLUSION

L'étude effectuée sur les mortiers à base de liants avec laitier, nous mène à plusieurs observations et conclusions qui répondent aux objectifs que nous nous sommes fixés:

1) La composition chimique a montré que le laitier est basique (le coefficient de basicité est proche de l'unité), donc il est actif.

Mais ces indices ne prennent en compte qu'une partie de la composition et, de plus, négligent d'autres paramètres, tels que la nature du clinker et la finesse.

A priori, il semble logique de relier le taux d'hydratation aux résistances mécaniques mesurées sur des éprouvettes, comme souligné par Von Euw [13].

2) Lorsque le laitier est simplement mélangé à l'eau, la dissolution des ions est nulle, par contre l'introduction du clinker et du gypse donne une conductivité importante, ce qui confirme que le laitier n'est soluble qu'en présence d'un activateur.

3) Les résultats des résistances à la compression simple et à la traction par flexion après 2, 28 et 90 jours, montrent que, pour les trois liants, la croissance de la résistance suit l'ordre: (liant) 3 > (liant) 2 > (liant) 1, c'est-à-dire suivant le degré de la finesse Blaine du laitier.

Les résistances initiales à deux jours sont faibles, ce qui est tout à fait normal car les réactions d'hydratation des liants à base de laitier sont très lentes, en conformité avec les résultats de la bibliographie [4,5,8]. Les résistances augmentent par contre fortement entre 28 et 90 jours.

L'évolution des résistances mécaniques est très sensible au coefficient de finesse (taux de broyage). Lorsque la finesse augmente, les résistances augmentent aussi. En effet, lorsque la finesse de mouture croît, la surface de contact des grains avec l'eau est grande, d'où une plus forte

réactivité chimique. La finesse de broyage du laitier intervient dans les résistances finales, ce qui rejoint les résultats des travaux de Regourd [14].

Les performances mécaniques à long terme (90 jours) des compositions à base de laitier sont intéressantes, et permettent d'envisager une utilisation en construction.

### Remerciements:

Tous les essais ont été effectués dans le laboratoire URGC-matériaux de l'INSA de Lyon. Nous remercions le Dr M. CHABANNET pour son aide technique.

### REFERENCES

- [1]- Voinovh I. et *al.*, "Ciment de laitier granulé sans clinker", 7<sup>ème</sup> congrès Int. Chimie des Ciments, Paris, Septima, Vol III, (1980), pp.122-127.
- [2]- Alexandre J. et *al.*, "Le laitier de haut fourneau", Paris Edition: Centre technique et de promotion des laitiers, (1988), 340 p.
- [3]- Melek A., "Caractérisation physico-chimique du laitier de haut fourneau", Journées techniques sur la valorisation des laitiers de haut fourneau et des co-produits sidérurgiques, 29-30 novembre, Annaba, (1998), 10p.
- [4]- Sebileau J.L., "Histoire du laitier de haut fourneau", n° 40, (1977), pp. 41-63.
- [5]- Smolczyk H.G., "Structure et caractérisation des laitiers", 7<sup>ème</sup> congrès Int. Chimie des Ciments, Paris, Septima, Vol I, P III-1/3, (1980), 4p.
- [6]- Behim M., "Utilisation du laitier granulé d'El Hadjar pour la fabrication des divers types de ciments", Thèse de Magister, Institut de Génie Civil, Université d'Annaba, (1987), 120p.
- [7]- Zeghichi L., "Etude des liants et des bétons à base des alcalis et ciments au laitier", Thèse de magister, Institut de Génie Civil, Centre Universitaire Mohammed Khider, Biskra, (1998), 98p.
- [8]- Ouili A., "Contribution à l'activation alcaline des laitiers de haut fourneau", Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (1994), 154 p.
- [9]- Guetteche M.N. et *al.*, "Contribution à l'activation alcaline des laitiers de haut fourneau d'El Hadjar", Colloque national de Génie Civil, 16, 17 et 18 Mars, Univ. Constantine, (1997), 15p.
- [10]- Bogue R., "La chimie du ciment Portland", Edition Eyrolles, Paris, (1952), 586 p.
- [11]- Recueil des Normes Françaises AFNOR (1990).
- [12]- Guetteche M.N., "Rapport Interne de Recherche", Laboratoire URGC-Matériaux de l'INSA, Lyon, (1996), 25p.
- [13]- Von Euw, "Structure des laitiers et hydratation des ciments, Discussions, Conclusions", 7<sup>ème</sup> congrès Int. Chimie des Ciments, Paris, Septima, Vol IV, P III-63, (1980), 22p.
- [14]- Regourd M., "Structure et comportement des hydrates de ciments", 7<sup>ème</sup> Congrès Int. Chimie des Ciments, Paris, Septima, Vol IV, PII-89, (1980), 6p. □