

GESTION DES SOUS-PRODUITS INDUSTRIELS ET DEVELOPPEMENT DURABLE : CAS DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX (TUNISIE)

Reçu le 02/01/2005 – Accepté le 23/06/2005

Résumé

Cette étude concerne la gestion environnementale du phosphogypse des terrils de Sfax (Tunisie). Nous proposons une valorisation de ce phosphogypse en technique routière (sous-couches de chaussées). Après caractérisation complète du matériau, et étude de sa variabilité en fonction de la durée de stockage, nous avons déterminé une formulation de mélange phosphogypse - granulats calcaires concassés - ciment permettant d'obtenir les caractéristiques mécaniques requises. L'étude environnementale a concerné la radioactivité gamma, le test normalisé de lixiviation, ainsi que la durabilité vis-à-vis de sollicitations climatiques de pluie correspondant au Centre et au Sud de la Tunisie. Un chantier expérimental devra toutefois valider cette formulation obtenue lors de cette étude de laboratoire.

Mots clés : phosphogypse, construction routière, gestion environnementale, propriétés mécaniques et géotechniques, durabilité en climat humide.

Abstract

This study concerns the environmental management of the phosphogypsum piles of Sfax (Tunisia). We propose the use of this phosphogypsum in road construction. After characterization of the materials, and study of his variability during storage, we have determined a formulation of mixing with phosphogypsum and calcareous crushed aggregate and cement to obtain needed mechanical properties. The environmental study has concerned the gamma radioactivity, the standard test of lixiviation, as the durability in a wet climate as in the Center and the South of Tunisia. Experimental site will have to validate this formulation obtained on this laboratory study.

Keywords: Phosphogypsum, road construction, environmental management, mechanical and geotechnical properties, durability in wet climate.

H. SFAR FELFOUL*
P. CLASTRES**
M. BENOUEZDOU*

*Laboratoire de Génie Civil,
ENIT, Tunis
Tunisie.

** Laboratoire Matériaux et
Durabilité des Constructions,
LMDC-INSA-UPS, Toulouse,
France.

ملخص

تهتم هذه الدراسة بالتسيير البيئي للجيش الفوسفوري لكومة أنقاض بجانب منجم سفانس التونسية. يقترح الباحثون تئمين هذا الجيش الفوسفوري بجعله تقنية خاصة - طبقة تحتية للطرق المعبدة - . وبعد تمييز شامل للمادة ودراسة قابلية تغيره وتحوله تبعاً لمدة التخزين، تم تحديد صياغة خليط جيبس فوسفوري، ركام كاسي مفتت وأسمنت من خيأهت نستطيع الحصول على الخصائص الميكانيكية اللازمة.

أهتنت دراسة البيئة بإشعاعية غاما، وبالاختيار المعياري أو الحللة أخذة بعين الإعتبار ديمومة الأمطار الخاصة بوسط وجنوب تونس. ونوصي الباحثون في خاتمة الدراسة بإجراء دراسات ميدانية للتأكد من نتائج الدراسة المختبرية.

الكلمات المفتاحية : Phosphogypsum الخواص الميكانيكية والحيوتقنية، المناجمنت البيئي، المداومة في المناخ الرطب.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis et l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, avec la coopération du Groupe Chimique Tunisien. Elle concerne la gestion environnementale du phosphogypse des terrils de Sfax, résidu industriel de la fabrication de l'acide phosphorique [26]. Le procédé industriel utilisé en Tunisie produit, à partir de quatre tonnes de minerai apatitique et de 2,5 tonnes d'acide sulfurique, environ une tonne d'acide phosphorique et cinq fois plus de phosphogypse. Ainsi donc, de grandes quantités de phosphogypse (10 millions de tonnes par an pour la Tunisie) sont produites chaque année, et pour le moment, le principal mode de gestion de ce phosphogypse est le stockage en terri, au voisinage de l'usine de production et ...du littoral [9], ce qui est peu compatible avec les politiques actuelles de « développement durable ».

D'autres modes de gestion sont ou ont été pratiqués ailleurs, avec plus ou moins de succès, comme par exemple la valorisation agricole, l'utilisation en sous-couche routière, la fabrication de plâtre ou le traitement en vue d'une utilisation en cimenterie [10].

Ces utilisations sont en effet souvent problématiques car le matériau présente en sortie de production des caractéristiques en général défavorables :

- une humidité importante, qui nécessite souvent un traitement de séchage coûteux en énergie ;
- une acidité élevée qui favorise par exemple l'oxydation des wagons métalliques en cas de transport par voie ferrée ;
- une sensibilité à l'eau après mise en œuvre en remblai ou en sous-couche de chaussée qui influe fortement sur ses propriétés mécaniques [13] ;
- la présence d'impuretés en quantité variables qui affectent fortement les caractéristiques et propriétés des matériaux dérivés (plâtre) ou de mélange (ciment), ce qui nécessite des traitements coûteux de purification,... [15].

Dans le cas de la Tunisie, la gestion du phosphogypse doit être adaptée au problème posé (quantitatif notamment) et au contexte local, économique, technique voire climatique... C'est pour ces raisons que nous suggérons [25] une valorisation du phosphogypse des terrils de Sfax, dans le Centre - Est de la Tunisie, en technique routière (sous-couches de chaussée). C'est une valorisation qui peut résorber des quantités non négligeables de phosphogypse, même si elles restent inférieures à la production, dans une région où la faible pluviométrie permet d'espérer un comportement durable. Le phosphogypse de l'étude étant stocké en terril depuis plus de trente ans, nous avons, lors de la caractérisation complète du matériau, été amené à contrôler sa variabilité de composition ainsi que sa stabilité dans le temps, à cause notamment de l'influence éventuelle de la température qui peut atteindre ou dépasser en été les cinquante degrés pendant quelques heures par jour. La proposition d'une formulation d'une sous-couche de chaussée comportant du phosphogypse a ensuite été faite en recherchant deux objectifs : une réduction de l'acidité, et l'obtention de caractéristiques mécaniques réglementairement compatibles avec l'utilisation projetée. Enfin, une contribution à l'étude environnementale nous a conduit à analyser la radioactivité du phosphogypse brut, sa durabilité dans des conditions reproduisant la pluviométrie de trois sites tunisiens et la teneur en métaux lourds des lixiviats recueillis.

1. CARACTERISATION DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX ET CONTROLE DE SON VIEILLISSEMENT

1.1 Echantillonnage

Trois échantillons, notés A, B et C, ont été prélevés par quartage, puis homogénéisés et stockés en sachets plastiques étanches.

L'échantillon A est le phosphogypse de fraîche production. Il a été prélevé en sortie de filtre, puis laissé décanter une journée avant quartage, homogénéisation et ensachage.

L'échantillon B est âgé d'une dizaine d'années environ. Il a été prélevé au-dessus d'un petit terril utilisé par le Groupe Chimique Tunisien de manière discontinue, et pour la dernière fois dix ans auparavant.

L'échantillon C est le plus âgé : environ cinquante ans. Il a été prélevé au pied du grand terril de Sfax, à environ deux

mètres à l'intérieur du terril, afin d'éviter la croûte extérieure qui s'est fermée avec le temps.

1.2 Caractérisation physique

1.2.1 Teneur en eau (tableau 1)

La teneur en eau est bien entendu plus élevée pour le phosphogypse de fraîche production ; Cette teneur en eau diminue avec le temps pour atteindre une valeur d'équilibre de l'ordre de 10% environ sous le grand terril. Les valeurs mesurées pour le prélèvement effectué à la partie supérieure du petit terril doivent être plus variables et dépendre des conditions climatiques du jour.

Tableau 1 : teneurs en eau des échantillons de phosphogypse

Echantillon	A	B	C
ω (%)	32	8	11

1.2.2 Masse volumique

Mesurées par la méthode du pycnomètre, les masses volumiques des grains de phosphogypse sont très proches de la valeur habituellement donnée pour le gypse naturel : $2,32 \text{ g/cm}^3$.

1.2.3 Granulométrie (tableau 2)

L'analyse granulométrique est faite par tamisage et sédimentométrie. Il est constaté un certain resserrement de la granulométrie avec le temps, sans doute sous l'effet de phénomènes d'érosion - dissolution. En effet, le phosphogypse A est de la classe 25/118 (valeurs moyennes), le B 26/87 et le C 33/79. L'exploitation des analyses de granulométrie laser donne les mêmes tendances, bien que les valeurs soient plus étalées.

Tableau 2 : Plages de variation des caractéristiques granulométriques des échantillons de phosphogypse.

Echantillon	A	B	C
$D_{90}(\mu\text{m})$	96-140	60-94	71-87
$D_{50}(\mu\text{m})$	30-43	32-44	42-44
$D_{10}(\mu\text{m})$	18-33	24-28	32-35

1.2.4 Morphologie

L'examen au microscope électronique à balayage montre (figure 1) les formes tabulaires ou hexagonales bien connues [18, 19], avec de plus un certain adoucissement des formes (« arrondissement ») pour le phosphogypse B et surtout le phosphogypse C par rapport au A. Cette évolution de la morphologie corrobore le processus d'érosion dissolution évoqué plus haut à propos de l'évolution de la granulométrie dans le temps.

1.3 Caractérisation chimique

1.3.1 Analyse chimique

Le tableau 3 donne les éléments majeurs et mineurs de nos échantillons, analysés à notre demande par le GCT, essentiellement par des méthodes spectrophotométriques. Ce tableau reporte aussi la fourchette de variation donnée par CHARFI en 1995 [9] pour un phosphogypse tunisien de fraîche production (la teneur en eau donnée étant comprise entre 20 et 35%) correspondant à notre échantillon A.

Tableau 3 : Composition chimique (majeurs et mineurs) du phosphogypse de Sfax.

Composition en %	A	B	C	A (Charif-1995)
P ₂ O ₅ soluble	1.61	0.85	0.86	0.09-0.656
P ₂ O ₅ syncristallisé*	0.72	0.74	0.57	0.603-0.83
P ₂ O ₅ insoluble	0.06	0.10	0.15	0.063-0.197
P ₂ O ₅ total	2.39	1.69	1.58	0.75-1.7
CaO	32.5	32.8	32.7	31.9-32.1
SO ₃	44.8	44.4	43	44.6-44.8
SiO ₂	2.62	1.37	1.69	1.73-2.27
Al ₂ O ₃	0.12	0.11	0.16	0.13-0.16
Fe ₂ O ₃	0.02	0.03	0.05	0.09-0.10
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01-0.02
Na ₂ O	0.07	0.08	0.08	0.12-0.16
F	1.37	0.55	0.78	0.6-1.2
C organique	0.20	0.21	0.31	0.33-0.64
PAF**	21.7	22.3	27	

* : l'acide phosphorique syncristallisé est constitué d'ions HPO₄²⁻ qui remplacent des ions SO₄²⁻ dans la structure cristalline du gypse (Goers, 1980).

** PAF : perte au feu à 1000°C.

Nous constatons dans nos échantillons des valeurs relativement élevées pour le P₂O₅, surtout soluble, preuve que le procédé n'était pas réglé à l'optimum lors de l'échantillonnage. Nous constatons aussi une diminution de ce pourcentage ainsi que celui du fluor entre le A et le B et C, sans doute liée au lavage lors du transport par voie humide sur le terril.

Les valeurs obtenues par ICP-MS sur les éléments traces (métaux lourds et terres rares) sont reportés sur le tableau 4. Sur ce même tableau sont donnés les résultats obtenus sur deux autres phosphogypses américains et sur deux matériaux naturels de référence : un schiste et un sol.

Sauf pour le cadmium et le zinc, les valeurs trouvées n'évoluent pas avec le temps, compte-tenu des incertitudes de mesures. Mais les quelques variations trouvées peuvent aussi bien être dues à des variations de taux d'impuretés dans les minerais.

Une investigation complémentaire effectuée avec une microsonde électronique a montré que les impuretés P et F, se retrouvaient préférentiellement dans les cristaux les plus petits, notamment dans le cas du phosphogypse A. Cette constatation a été faite aussi par Chang en 1987 [8] et Arocena en 1995 [4].

1.3.2 Analyse minéralogique

Sur les échantillons de phosphogypse séchés à 40°C pendant 48 heures, nous avons effectué des essais de diffraction des rayons X (Raie K_α Co). Les diagrammes obtenus montrent uniquement les différents pics caractéristiques du gypse pour les trois échantillons.

1.3.3 Stabilité thermique

Un séchage prolongé et/ou à température supérieure à 40°C montre, surtout pour le phosphogypse A, une décomposition progressive en semihydrate. Une étude de stabilité thermique a donc été entreprise, dans le but de

vérifier la stabilité du phosphogypse du terril de Sfax vis à vis d'un stockage prolongé pouvant comporter des expositions de quelques heures à plus de cinquante degrés. Un essai de suivi massique pendant un maintien à 50°C montre en effet une plus grande instabilité du phosphogypse de fraîche production (figure 3) liée à la décomposition du gypse en semihydrate comme l'ont montré les diagrammes de diffraction des rayons X. Cette constatation est confirmée à d'autres températures supérieures à 40°C [26]. Pour expliquer ce phénomène, on peut mettre en cause la présence d'impuretés [27] qui diminuerait la température de décomposition du gypse, notamment les acides résiduels P₂O₅. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons refait l'expérience (figure 4) avec un phosphogypse A lavé, donc sans acide, et un phosphogypse A additionné de 2% d'acide phosphorique (A acide).

Tableau 4 : Composition chimique (traces et terres rares) du phosphogypse de Sfax comparé à d'autres origines ou matériaux [Rutherford, 1994]

Teneur en ppm	F*	Idaho	Sfax A	Sfax B	Sfax C	Schiste	sol
As	40	<1-2	0.63	0.7	1.02	10	0.05
Ba	7	20-140	13.3	14.5	18.5	600	580
Cd	7	9-28	3.11	7.51	22.9	0.3	0.35
Ce		31-45	77.1	89.1	80.5	70	49
Cr		<10-70	22.4	14.8	14.4	100	54
Eu		1.1-1.4	1.94	2.46	2.22	1.4	1.9
Hg(ppb)			26	24	29	300	90
La		69-90	50.1	59.3	52.8	40	37
Lu		0.36-0.51	0.38	0.48	0.35	0.6	0.34
Mo	16	<1-2	0.94	0.82	1.36	2	0.97
Nd		30-46	46.2	54.6	48.4	30	46
Pb	1	3-7	1.76	1.83	2.01	20	19
Sm		4.7-6.3	8.61	10.3	9.18	7	6.1
Sr	10	610-670	1375	1247	1238	400	240
Tb		0.8-1.2	1.09	1.36	1.14	1	0.63
Th		<1	1.55	1.66	1.25	12	9.4
U		6-13	3.3	2.42	2.26	3.5	2.7
Y	2	100-120	54.7	68.6	68.6	35	25
Yb		2.6-3.5	2.68	3.45	2.74	3.5	2.3
Zn	9	18-112	20.7	46.4	182	90	60
Zr	10	<10-110	7.98	6.15	6.32	170	230

F* : Floride.

Les analyses par diffraction des rayons X montrent bien une décomposition du gypse en semihydrate pour les phosphogypses A et A acide, et non pour le A lavé (figure 5). Les diagrammes suggèrent même que la décomposition est d'autant plus forte que le taux d'acide phosphorique est important.

Des analyses thermodifférentielles réalisées sur des échantillons de 0.6 g chauffés à 300°C par heure montrent bien aussi une plus aisée décomposition du A acide par rapport au A et surtout au A lavé (figure 6). L'indicateur est ici la température de décomposition du gypse en semihydrate (au début de la décomposition ou au sommet du 1^o pic). Pour la transformation du semihydrate en anhydrite, les impuretés ne semblent pas par contre jouer le même rôle.

Le procédé de transport par voie humide lave le phosphogypse A de ses acides résiduels et par suite on peut supposer que le sous-produit industriel qui est stocké sur les

tertils de Sfax se comporte de façon analogue aux échantillons B et C. On constate (figure 3) qu'un séchage de plus de six jours à 50°C ne décompose pas le phosphogypse B ou C, la perte initiale de masse correspondant au départ de l'humidité résiduelle du matériau. On peut donc confirmer la stabilité thermique du phosphogypse des tertils de Sfax.

1.3.4 pH des phosphogypses bruts

Cette mesure a été effectuée sur des suspensions au 1/10 et les résultats confirment la plus grande acidité du phosphogypse A (tableau 5).

Tableau 5 : Mesure de pH des échantillons étudiés.

Echantillon	A	B	C
pH	2.63	2.96	3.24

Nous avons pu contrôler qu'en lavant une fois à l'eau déminéralisée le phosphogypse A, on trouvait une valeur de pH voisine de celles des phosphogypses B et C. Nous avons trouvé aussi qu'il fallait douze lavages successifs de ce type pour annuler complètement l'acidité des phosphogypses et obtenir un pH neutre voisin de 7. C'est sans doute cette difficulté de neutralisation des phosphogypses par lavage qui a poussé à développer un procédé à la chaux, rapporté par COLOMBEL en 1978 [11]. Dans la suite de notre étude, nous utiliserons une autre méthode, plus simple, pour diminuer l'acidité du phosphogypse.

1.3.5 Radioactivité des phosphogypses

Cette caractérisation sera exposée au §3 dans le cadre de l'étude environnementale.

1.4 Caractérisation géotechnique et mécanique

Les poids volumiques mesurés en fonction de la teneur en eau sont donnés par la figure 7 et ne montrent pas de variation notable entre les trois échantillons compactés selon l'essai normalisé NF P 94-093.

Les portances ont été mesurées selon l'essai CBR (norme NF P 94-078) et les résultats obtenus montrent une portance nettement plus faible pour le phosphogypse de fraîche production pour une teneur en eau égale à l'optimum Proctor Modifié. Cette portance du phosphogypse A augmente fortement lorsque la teneur en eau diminue mais reste toujours inférieure à celles des phosphogypses plus âgés (figure 8).

Les résistances à la compression et à la traction par fendage des trois phosphogypses ont été mesurées sur éprouvettes cylindriques 50x100 mm confectionnées par compression à la densité Proctor modifiée et conservées, soit à l'air dans une salle à 22°C, soit après conservation du même type et immersion dans l'eau une heure avant essai. Les résultats (moyenne de trois essais) sont portés en fonction de l'âge sur les figures 9 (compression simple) ou 10 (traction par fendage).

D'après ces essais, le phosphogypse A présente des résistances mécaniques bien inférieures à celles des deux

autres phosphogypses. De plus ces résistances évoluent peu dans le temps, contrairement aux phosphogypses B et C. Après immersion, toutes les résistances chutent fortement, preuve de l'influence néfaste de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques des phosphogypses. La présence d'acides résiduels aggrave le phénomène et le phosphogypse de fraîche production n'a plus aucune cohésion après immersion.

2. NEUTRALISATION DU PHOSPHOGYPSE DE SFAX. MISE AU POINT D'UNE FORMULATION POUR COUCHE D'ASSISE DE CHAUSSEE.

L'utilisation du phosphogypse en technique routière nécessite l'obtention de résistances mécaniques minimales, notamment en traction. Ces propriétés mécaniques sont données par la réglementation en vigueur dans le pays concerné. En l'absence d'information sur la réglementation tunisienne, nous avons utilisé le « Guide Technique des Traitements des sols » [14] et le « Guide pratique de construction routière : assises traitées » [2]. Ces documents imposent trois critères minimaux :

- une résistance en compression à sec à 7 jours supérieure à 1 MPa.

- une résistance à l'immersion au jeune âge défini par le rapport : résistance en compression à 60 jours après conservation à sec les 28 premiers jours et à l'eau les 32 jours restants sur la résistance à sec à 60 jours. Ce rapport doit être supérieur à 0,8.

- en l'absence de mesure de module de déformation, nous devons obtenir au moins une résistance en traction à 90 jours égale à 0,2 MPa, soit une résistance en traction par fendage supérieure à 0,25 MPa (250 kPa).

On vient de voir que l'acidité, due à certaines impuretés, est un paramètre défavorable pour les propriétés géotechniques et mécaniques. Les données bibliographiques signalent aussi une augmentation de solubilité avec l'acidité [18], ce qui ne peut qu'être défavorable aux résistances à l'eau.

On est donc conduit à diminuer, voire annuler toute l'acidité du phosphogypse en vue de son utilisation durable en assises de chaussée.

Plusieurs méthodes existent : la plus simple serait de laver le phosphogypse : on constate au demeurant que le premier lavage, lié au transport humide du phosphogypse de fraîche production, permet un certain gain de pH. Mais on a vu aussi que pour atteindre un pH de 7, c'est à dire neutraliser complètement le phosphogypse, il faut effectuer l'équivalent de douze lavages successifs ! Cela est long et coûteux en eau, dans une région où elle est plutôt rare.

Une autre méthode utilisée, qui permet d'aller au-delà de la neutralité, consiste à ajouter de la chaux. Cet ajout, classique pour traiter les sols humides, a été pratiqué sur plusieurs chantiers utilisant du phosphogypse, notamment en remblai. Comme il faut, pour des raisons de mise en œuvre sur chantier routier [3], prévoir l'ajout de granulats plus gros que le phosphogypse, par exemple du sable, nous avons cherché dans un premier temps à étudier l'influence du sable ajouté (nature et dosage) sur le pH du mélange.

2.1 Neutralisation par ajout de sable calcaire.

Nous avons utilisé deux sables : un sable calcaire (SC) contenant 77% de carbonate de calcium et un sable siliceux n'en contenant que 1%. Ces sables ont été mélangés, à des dosages variables, au phosphogypse C. Le pH a été mesuré sur des suspensions 1/10 (10g de mélange dans 100 cm³ d'eau déminéralisée) après 15 minutes d'agitation. Cette durée est déduite des courbes de neutralisation en fonction de la durée d'agitation. Ces courbes montrent qu'à partir de 1% d'ajout de sable et de 15 minutes d'agitation, le pH n'augmente plus avec cette durée, ou seulement très modérément.

La figure 11 ci-après donne l'évolution du pH des suspensions de mélange en fonction du pourcentage de sable ajouté et montre la plus grande efficacité du sable calcaire, surtout à des dosages modérés (> 10%).

La finesse du sable joue un rôle sur la cinétique de dissolution du carbonate. Le tableau 6 suivant donne l'influence de cette finesse.

Tableau 6 : pH du mélange en fonction de la fraction granulaire de l'ajout sableux.

Granulométries	pH
< 80 µm	6.9
80 µm < Ø < 1.25 mm	6.7
1.25 mm < Ø < 2.5 mm	6.3
2.5 mm < Ø < 4mm	5.9

Le pH n'est pas la seule caractéristique que l'ajout de sable améliore. Les propriétés géotechniques et mécaniques sont aussi influencées. La figure 12 donne le résultat de l'essai Proctor modifié (NF P 94 093). L'introduction de sable améliore fortement le poids volumique sec maximal, tout en diminuant la teneur en eau de l'optimum. L'indice de portance CBR peut être doublé par l'ajout de 50% de sable calcaire (figure 13). Notons toutefois la forte sensibilité de cet indice à la teneur en eau, surtout pour des teneurs en eau supérieures à celle de l'optimum.

L'influence de l'ajout de sable calcaire sur les propriétés mécaniques sera donnée par l'étude de la résistance à sec en traction par fendage. L'ajout de sable calcaire fait chuter la résistance en traction, mais l'effet est insignifiant pour un % de sable ajouté compris entre 10 et 50% (figure 14).

Nous remarquons que la résistance à sec en traction par fendage est nettement insuffisante compte tenu de l'objectif recherché de 250 kPa.

Il est donc nécessaire d'envisager un traitement supplémentaire, par exemple par addition d'un liant hydraulique. Un laitier de haut-fourneau serait le bienvenu, mais vu le site de production tunisien, assez éloigné de Sfax, nous optons pour l'ajout d'un ciment tunisien analogue au CEM II européen de classe 32,5. Le but recherché avec l'ajout de ciment est d'améliorer les propriétés mécaniques et la tenue à l'eau, d'augmenter sensiblement le pH et aussi de jouer un rôle positif sur le piégeage des impuretés et éléments traces tels que les métaux lourds.

2.2 Solidification par ajout de ciment

Les essais qui suivent ont été réalisés sur des mélanges : phosphogypse - ciment comportant des dosages en ciment variant entre 0 et 10%. Le pH des suspensions 1/10 après 15 minutes d'agitation est notablement augmenté dès l'ajout de 4% de ciment (figure 15) et peut atteindre 11.

Les propriétés de compactage sont données par les résultats de l'essai Proctor modifié. Cet essai, de même que l'essai de portance CBR, a été réalisé juste après mélange et ne peut donc prendre en compte l'effet du durcissement du ciment. On constate une légère augmentation du poids volumique et de la teneur en eau à l'optimum avec le % de ciment, tandis que l'indice portant immédiat (CBR) reste pratiquement constant à 50% quelque soit le taux de ciment ajouté.

2.3 Proposition de formulation

Pour réduire efficacement l'acidité, et faciliter la mise en œuvre du matériau sur les chaussées, nous venons de voir qu'il est nécessaire d'ajouter du sable calcaire en quantité à peu près équivalente à celle du phosphogypse. Nous poursuivons donc l'étude en comparant trois formulations comportant autant de phosphogypse que de sable calcaire additionnées de 5%, 7% ou 10% de ciment CPC II 32,5 (équivalent du CEM II 32,5 norme EN 197). L'ajout de sable et de 5 à 7% de ciment au phosphogypse permet d'obtenir les meilleurs poids volumiques pour des teneurs en eau de l'ordre de 10% (figure 16).

La résistance à la traction par fendage augmente avec l'âge et bien sûr est davantage tributaire du dosage en ciment (figure 17). Avec 7% de ciment, on atteint à 28 jours 260 kPa et pour 10% de ciment 340 kPa. Pour des raisons techniques et économiques, nous adopterons comme formulation pondérale de notre matériau de couche de fondation de chaussée : 46,5% de phosphogypse, 46,5% de sable calcaire concassé et 7% de ciment CPC II 32,5. La caractérisation environnementale sera faite avec cette formulation.

3. CARACTERISATION ENVIRONNEMENTALE

Elle a été réalisée dans trois domaines : une caractérisation de la radioactivité du phosphogypse, l'étude de durabilité sous scénarii de sollicitations de pluies, et une évaluation de l'impact potentiel sur l'environnement d'ouvrages utilisant ce matériau par analyses de lixiviats.

3.1 Radioactivité

Les phosphates naturels utilisés comme minerais pour la production d'acide phosphorique sont naturellement radioactifs, comme beaucoup de minerais. Il est donc naturel de les retrouver dans les produits et sous produits issus de cette filière de fabrication. Il a été constaté [24] que l'uranium 238 et le thorium 232, radioactifs, restaient préférentiellement dans l'acide phosphorique, tandis que le radium 226 se retrouvait quasiment intégralement dans le phosphogypse. Des mesures de spectrométrie gamma à haute résolution, effectuées au Centre National des Sciences et Techniques Nucléaires Tunisien ont donné les

résultats suivants (tableau 7), en terme d'activité moyenne exprimée en Bq/kg. Comme prévisible, l'activité du radium dans le phosphogypse est prépondérante. Elle reste stable quelque soit la durée de stockage du phosphogypse. Les deux autres éléments radioactifs présentent une activité décroissante avec la durée de stockage. Cette constatation résulte d'une part du fait que le phosphogypse A est lavé dans son transport et perd une partie de son acidité, et que d'autre part le phosphogypse du terril subit régulièrement des lessivages par action de la pluie.

Tableau 7 : Activités moyennes (en Bq/kg) des séries U - 235, Ra - 226, et Th - 232 pour les trois échantillons de phosphogypse des terrils de Sfax.

	U-238	Ra-226	Th-232
Phosphogypse A activité moyenne	65.9±3.6	209.4±8.2	19.7±1.7
Phosphogypse B activité moyenne	41.2±1.7	212.8±11.6	16.0±1.4
Phosphogypse C activité moyenne	35.2±1.9	222.5±8.3	8.2±1.2

Une comparaison des résultats trouvés avec les quelques glanés dans la littérature montre que le phosphogypse tunisien présente une activité plutôt inférieure à la moyenne des phosphogypses produits dans le monde (tableau 8).

3.2 Durabilité aux intempéries.

Dans l'optique de contrôler la tenue à l'eau du matériau complexe: phosphogypse-sable calcaire concassé-ciment formulé au § précédent, ainsi que de vérifier les exigences du GTS [14], en se plaçant dans le contexte climatique tunisien, nous avons modélisé le climat en terme de chute de pluie, puis effectué une campagne d'essais et cherché à décrire le comportement de notre matériau sous l'action d'évènements pluvieux successifs.

Après immersion ou aspersion, suite à une pluie, nous avons constaté immédiatement une chute de résistance. Nous avons cherché à quantifier cette chute, puis lors du séchage ultérieur, à décrire l'évolution des résistances : la chute de résistance est elle alors partiellement ou totalement réversible (figure 18)?

Nous avons modélisé l'action climatique de pluie sur trois sites tunisien (tableau 9): un au Sud, Médenine, caractérisé par un climat chaud et sec, un au centre, à Sfax, près du site de production, et le dernier à Tunis, au nord, dans une région relativement assez pluvieuse. Une pluie standard de 10 mm a été définie à partir de la hauteur moyenne d'eau reçue lors d'un événement pluvieux à Médenine. Pour simuler des pluviométries plus fortes, une pluie de 30 mm a aussi été utilisée.

Un événement de pluie a une action immédiate et importante sur la résistance mécanique en traction par fendage, comme l'indique la figure 19 qui donne les résistances en traction par fendage (moyenne de trois essais) d'éprouvettes testées à sec ou après une pluie standard de 10 ou 30 mm. Nous avons cherché à suivre la résistance du matériau après une pluie standard : cette résistance reste-t-elle faible ou augmente-t-elle avec le temps ? Si augmentation, se produit-elle avec la même

cinétique que le matériau conservé à sec ou avec une cinétique plus rapide lui permettant de combler en partie ou en totalité le différentiel de résistance ?

La figure 20, qui correspond au climat de Sfax (pluie standard tous les 18 jours) donne la réponse sur une période de trois mois. Il y a recouvrance totale des résistances, aux dispersions de mesure près ($\pm 15\%$).

Les essais réalisés ont aussi permis de mettre en évidence que ce phénomène de recouvrance dépendait de la fréquence de la sollicitation climatique de pluie, plus que de la quantité d'eau tombée, c'est à dire du site considéré (cf. tableau 9). La figure 21 montre bien que seul le climat de Médenine permet au mélange d'augmenter ses résistances mécaniques avec le temps et de présenter un comportement bien meilleur que le mélange conservé à sec. La sollicitation de pluie a finalement un effet néfaste sur les échantillons conservés selon le climat de pluie de Sfax ou de Tunis à partir d'un mois environ et à l'échéance de trois mois, les résistances obtenues à Tunis deviennent inférieures au mélange de référence conservé à sec.

Compte-tenu de ces résultats et d'autres essais plus spécifiques réalisés, nous avons pu vérifier les trois conditions exigées par le Guide technique des traitements des sols en vue d'une utilisation de la formulation proposée en couche de forme ou de fondation de chaussée (cf. §2):

- La résistance en compression atteint 1 MPa après une semaine de durcissement à sec (critère1).
- Le rapport des résistances à l'immersion, mesuré sur une série de 12 éprouvettes, a été trouvé égal à 1,6 en moyenne, c'est à dire supérieur à la valeur de 0,8 demandée (critère 2).
- En l'absence d'essai de module, nous avons tenu compte de la résistance en traction par fendage à 90 jours (cf ; guide pratique de construction routière : assises traitées). Cette résistance est de 250 kPa pour une conservation à sec, de 350 kPa pour une conservation sous le climat de Médenine (figure 21), et 280 kPa pour Sfax, soit respectivement 200, 280 et 220 kPa pour les résistances en traction directe, ce qui classe notre matériau de chaussée en catégorie A (entre 200 et 350 kPa).

3.3 Caractérisation des lixiviats

Il est nécessaire de mesurer l'impact environnemental du matériau en œuvre, notamment lors d'un processus de lessivage par les eaux de pluie, et de comparer les analyses chimiques des lixiviats à des valeurs repères. Les plus utilisées sont les seuils de potabilité (décret n°89-3-France), valeurs évidemment très sévères pour notre matériau, ou les valeurs seuils données dans la circulaire Mâchefers du 13 Mai 1994 et concernant les eaux de percolation et de ruissellement.

Le tableau 10 donne les valeurs trouvées sur les lixiviats du phosphogypse seul, et du mélange phosphogypse sable ciment. Ces valeurs concernent les éléments les plus toxiques, essentiellement les métaux lourds. Elles ont été mesurées par ICP MS sur des lixiviats obtenus selon le protocole de la norme NF X 31-210 (essai sur monolithe). On peut constater l'efficacité de l'ajout de ciment, notamment sur le Cadmium, le Nickel, le Zinc.

Origine du phosphogypse	Origine du phosphate	U ₂₃₈	Ra ₂₂₆	Th ₂₃₂	Références
Grèce		150 ± 68 à 211 ± 77	261 ± 13 à 473 ± 46		Papastefanou (2001)
Australie		510	451 à 500	10	Berehta (1990)
USA	Floride	93 à 190	836 à 1670	3.7	Guidry (1990) et Horton (1988) cité par Rutherford (1994)
Maroc	Maroc		1420 ± 330		Azouazi (2001)
Bangladesh			234 ± 13		Alam (1997)
Egypte	Egypte	134	411	19	Hussein (1994) cité par Bigu (2000)
Brésil (3 sites)	Brésil	17 ± 5 à 42 ± 6	100 ± 7 à 695 ± 47	156±38 à 175± 23	Mazzilli (2000)
Tunisie	Tunisie		200		Porcher (1996)
Tunisie	Tunisie		350 ± 70		Mahjoubi (2000)
Tunisie	Tunisie	35 ± 2 à 66 ± 4	209 ± 8 à 223 ± 8	8 ± 1 à 20 ± 2	Reguigui (2004)

Tableau 8 : Activités de U₂₃₈, Ra₂₂₆ et Th₂₃₂ (en Becquerels/kg) de quelques phosphogypses produits dans le Monde.

	Médénine	Sfax	Tunis
Pluviométrie annuelle totale (mm)	150	200	450
Nombre de jours de pluie par an	15	46	74
Hauteur d'eau par jour de pluie (mm)	10	4.5	6
Intervalle moyen entre deux pluies (jours)	22	7	4
Intervalle moyen entre deux pluies standard de 10 mm (jours)	22	18	8

Tableau 9 : Modélisation des sollicitations de pluie sur trois sites tunisiens

Eléments →	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Hg	Ni	Pb	Rd	Sr	Th	U	V	Zn
Teneur(µg/l)																	
Matériaux ↓																	
Phosphogypse compressé NF X 31-210		38.3	51.6	3.6	2.1	0.82	3.1	0.85	<2	55.4	0.27	10.9	6965	0.004	1.34	5.2	658
Formulation phosphogypse sable ciment NF X 31-210		29.4	0.07	1.9	37.4	1	1.7	0.38	<2	22.1	<L.D	66.4	3459	<L.D	0.01	10.2	9.4
Eaux de percolation et ruissellement mâchefers	<100		<200		<100 (Cr ⁶)				<50		<500						
Seuils de potabilité (métaux lourds)	<50		<5		<50				<1	<50	<50						

Tableau 10 : Teneur en métaux lourds des lixiviats. Comparaison avec des valeurs seuils.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis d'abord de connaître et suivre l'évolution du phosphogypse stocké depuis une cinquantaine d'années sur les terrils de Sfax (Tunisie).

1°) Le phosphogypse initial, sortant du filtre, a une teneur en eau de 30% et est constitué très majoritairement de gypse sous forme de cristaux tabulaires plus ou moins agrégés de granulométrie 10/150 microns. Il contient de surcroît des impuretés acides, résidus du procédé de fabrication de l'acide phosphorique, qui lui confèrent un pH de 2,6 et une radioactivité non négligeable, quoique plutôt inférieure à la moyenne des phosphogypses mondiaux, due principalement à la présence de radium 226. Une radioactivité secondaire faible est due à l'uranium 238 et au thorium 232 insérés dans la partie acide.

2°) Ce phosphogypse initial est ensuite transporté par voie humide sur les terrils. Ce lavage dissout et élimine une partie des acides. Il est ensuite conservé à l'extérieur. Il est donc alors soumis aux sollicitations climatiques, thermiques, hydriques, éoliennes, ... locales. La teneur en eau du phosphogypse diminue par séchage jusqu'à 10% environ, valeur qui reste constante dans le temps. Par contre, la morphologie des cristaux de gypse évolue vers des formes plus arrondies, la granulométrie se resserre à 30/100 microns, le pH augmente jusqu'à 3,2 et la radioactivité due à l'uranium et au thorium diminue quelque peu. On peut admettre un processus d'érosion - dissolution sous l'action des sollicitations climatiques qui s'accompagne d'une légère diminution de l'acidité.

3°) Les analyses minéralogiques et thermiques montrent que le phosphogypse initial, de fraîche production, se décompose progressivement en semihydrate à partir de 45°C, et que celui des terrils est stable plusieurs heures à 50°C. L'instabilité thermique du phosphogypse initial est sans doute due à la présence plus importante d'impuretés, notamment acides. Ceci explique pourquoi le phosphogypse des terrils est resté stable, même après cinquante ans passé sous le climat chaud et sec de Sfax.

4°) La caractérisation géotechnique et mécanique des phosphogypses étudiés permet de mettre aussi en évidence l'influence néfaste des caractéristiques du phosphogypse de fraîche production, comme son acidité, sur la portance (indice CBR) et sur la très grande sensibilité à l'eau des résistances mécaniques, notamment en traction.

Ainsi donc, l'acidité du phosphogypse produit, la présence d'impuretés, en quantité variable en fonction du minerai, sa sensibilité à l'eau et son effet sur les propriétés de portance et de résistance mécanique sont des freins voire des obstacles à sa valorisation. La mise en terril n'étant pas une solution entièrement satisfaisante, sur le plan environnemental et économique, nous proposons une valorisation en matériau constitutif d'assises de chaussée pour une utilisation en climat chaud et sec.

5°) Pour augmenter la portance et la résistance mécanique et pour diminuer l'acidité, nous proposons l'ajout d'un sable calcaire concassé 0/4 à raison d'un dosage pondéral équivalent à celui du phosphogypse.

6°) Pour atteindre les résistances mécaniques demandées par les réglementations concernant les assises de chaussée, il est nécessaire d'accroître encore les résistances mécaniques de traction. Nous avons constaté que l'ajout de 7% de ciment CPC II 32,5 permettait d'atteindre ces résistances.

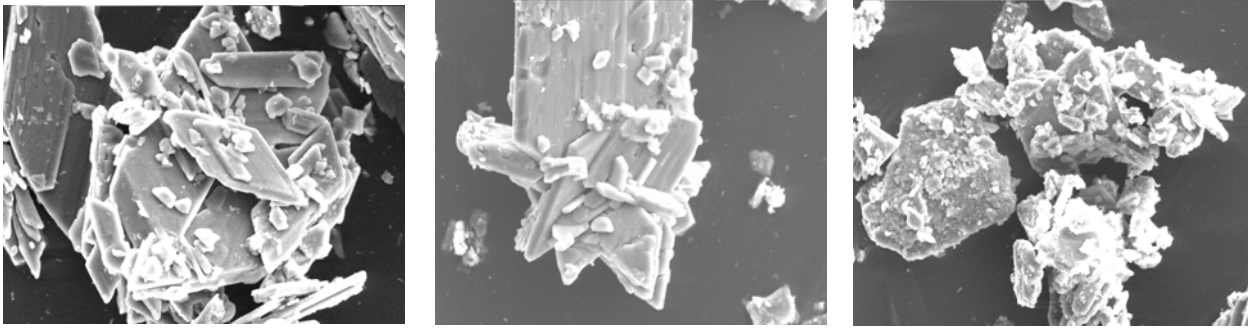
7°) Nous avons testé la formulation retenue (46,5% de phosphogypse, 46,5% de sable et 7% de ciment) sous une simulation des conditions climatiques de trois sites tunisiens variant par leur situation géographique et leur pluviométrie. La formulation retenue peut être proposée dans les deux régions les moins humides.

8°) L'impact environnemental du matériau a été évalué par des essais de lixiviation sur monolithe. Les résultats concernant les métaux lourds mettent en évidence une réelle efficacité de piégeage par la matrice cimentaire.


La formulation ainsi mise au point et validée sur le plan mécanique et environnemental est sans doute perfectible. Vu l'utilisation projetée en assises de chaussée, l'ajout d'un plus gros granulât concassé serait utile et de surcroît favorable, même si le taux d'emploi du phosphogypse en serait réduit. Une optimisation suivie d'une validation et suivi sur chantier expérimental est donc souhaitable avant toute diffusion de ce nouveau matériau.

REFERENCES

- [1]- ALAM M. N., CHOWDHURY M.I., KAMAL M., GHOSE S., HAMIDA BANU & CHAKRABORTY D.: Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. *Applied Radiation and Isotopes*, 48, 1165-1168.
- [2]- ALEXANDRE J, MARTINEAU Y. & COLOMBIER G.: Guide pratique de construction routière, assises traitées, Revue Générale des routes et des aérodrômes.
- [3]- ANDRIEUX P., COLOMBEL, J.H., DRON R., LACAILLE R. (1985) : Emploi du phosphogypse en chaussées, Comptes rendus du colloque « utilisation des sous produits et déchets en génie civil, volume 1 – le phosphogypse : emploi en terrassement – emploi en chaussées », pp. 105, Le Bourget 1985, LCPC éditeur.
- [4]- AROCENA J.M., RUTHERFORD P.M., DUDAS M.J. (1995) : Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. *The Science of the Total Environment* 162, pp 149-160.
- [5]- AZOUAZI M., OUAHIDI Y., FAKHI S., ANDRES A., ABBE J.CH. & BENMANSOUR M.: Natural radioactivity in phosphates, Phosphogypsum and natural waters in Morocco. *Journal of Environmental Radioactivity*, 54, pp. 231-242.
- [6]- BEREKTA J.: The current state of utilization of phosphogypsum in Australia. . *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum*, Orlando. Publication FIPR n° 01-060-083, volume II, pp. 394 – 401.
- [7]- BIGU J., HUSSEIN M.I., & HUSSEIN A.Z.: Radioactivity measurements in Egyptian phosphate mines and their significance in the occupational exposure of mine workers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 47, pp. 229-243.
- [8]- CHANG W. F.: Reclamation, reconstruction and reuse of phosphogypsum for building materials – Final report, Publication FIPR n° 01-014-048.
- [9]- CHARFI A. et MAAZOUN M.: limitation des pollutions liées à l'industrie phosphatière – gestion de phosphogypse – Med Campus / ENIT, Tunis, 25 – 29 septembre, p. 1-19.



(A) (B) (C)

Figure 1 : Photos MEB des échantillons étudiés, échelle:  20 microns

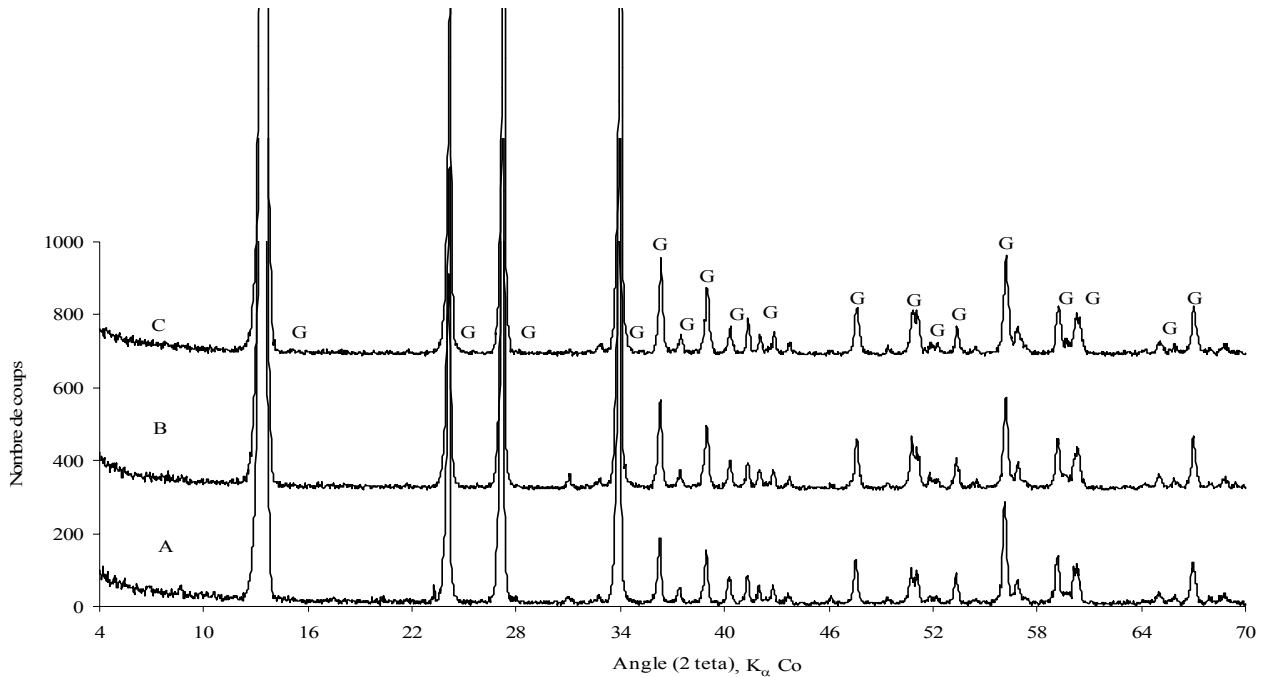


Figure 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des trois échantillons étudiés.

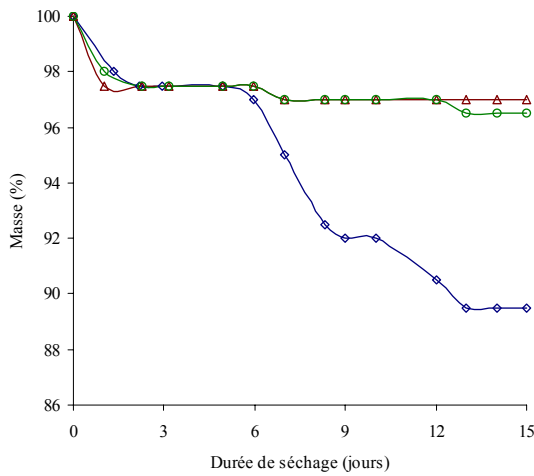


Figure 3 : Variation massique des phosphogypses A, B et C

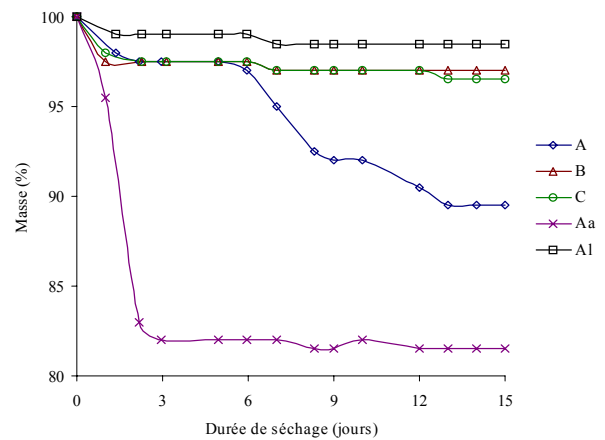


Figure 4 : variation massique des phosphogypses A, A acide et A lavé en fonction de la durée de séchage à 50°C

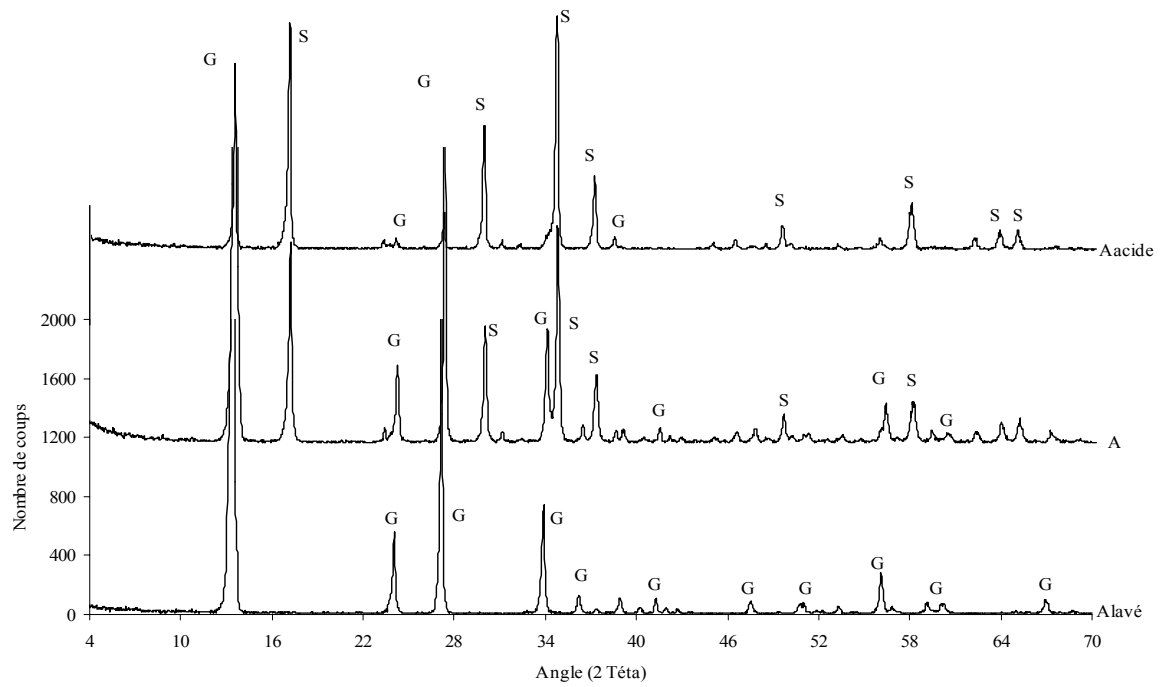


Figure 5 : Diagrammes de diffraction des rayons x des phosphogypses A, A acide et A lavés après trois jours de séchage à 50°C.

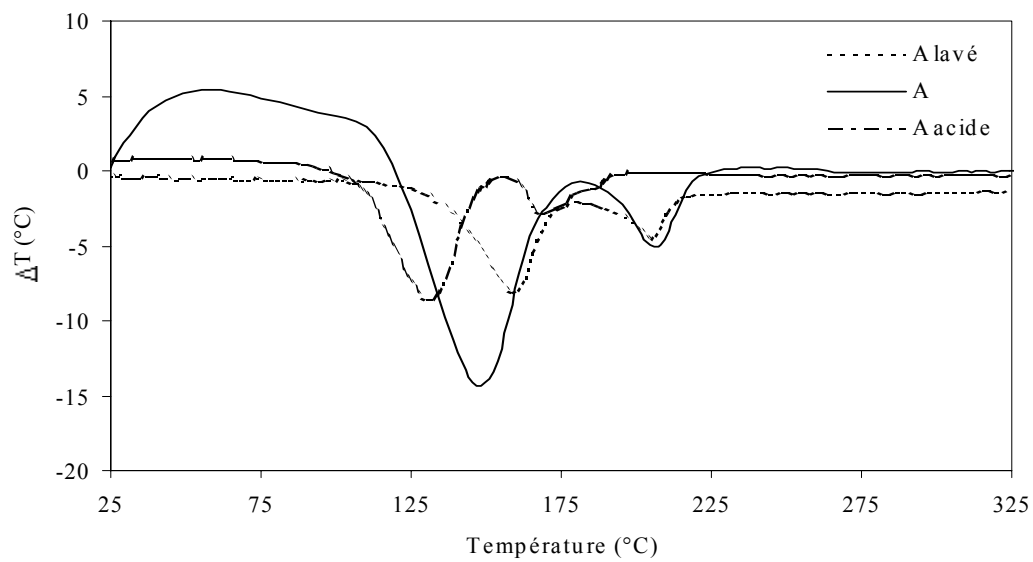


Figure 6 : Diagrammes d'analyse thermodifférentielle des phosphogypses A, A acide et A lavé.

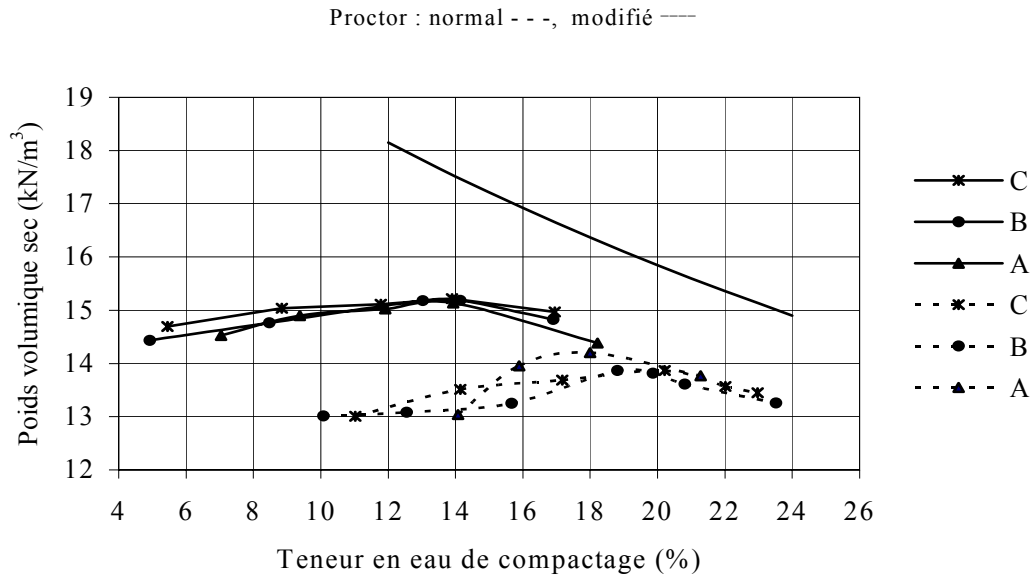


Figure 7 : Évolution des poids volumiques secs en fonction des teneurs en eau de compactage.

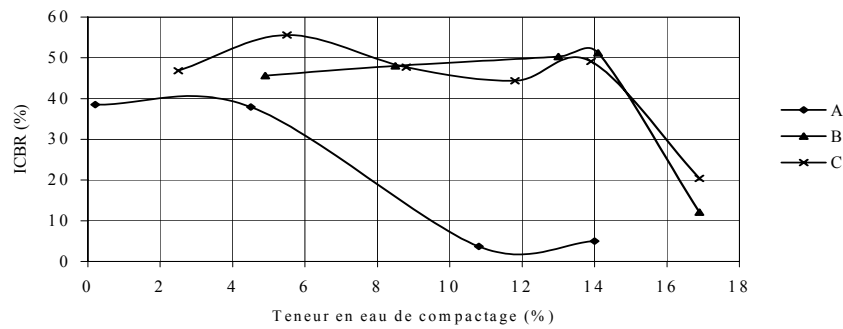


Figure 8 : Résultats d'essais CBR sur les trois échantillons étudiés.

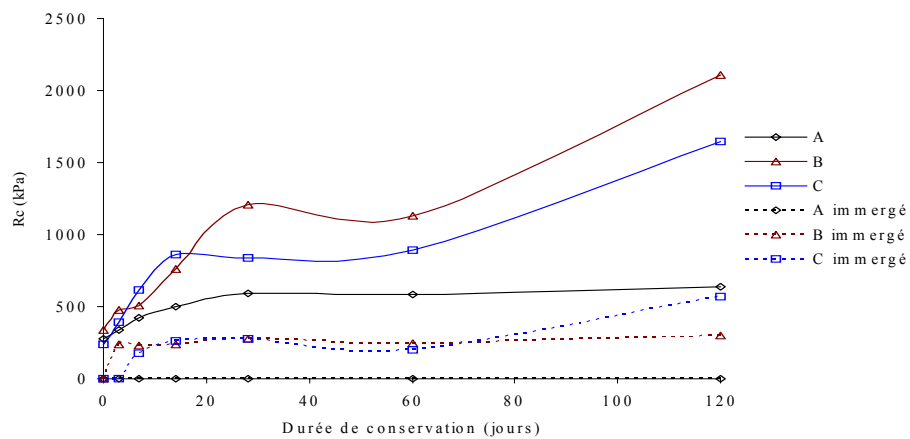


Figure 9 : Résistance en compression en fonction de la durée de conservation.

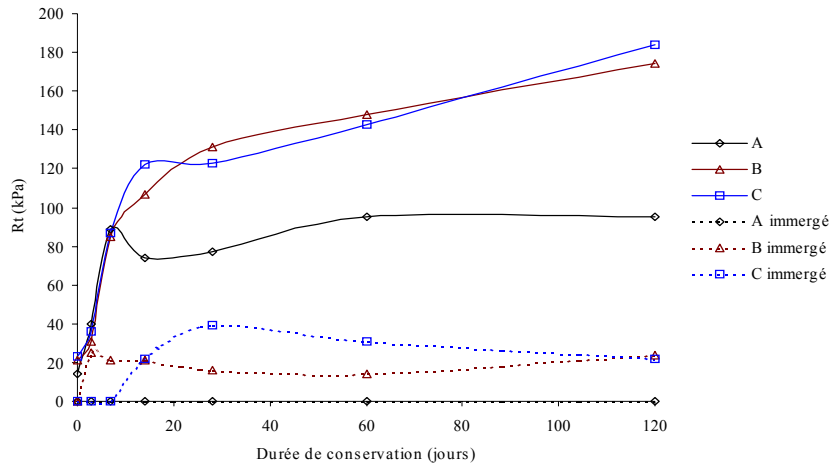


Figure 10 : Résistance en traction par fendage en fonction de la durée de conservation

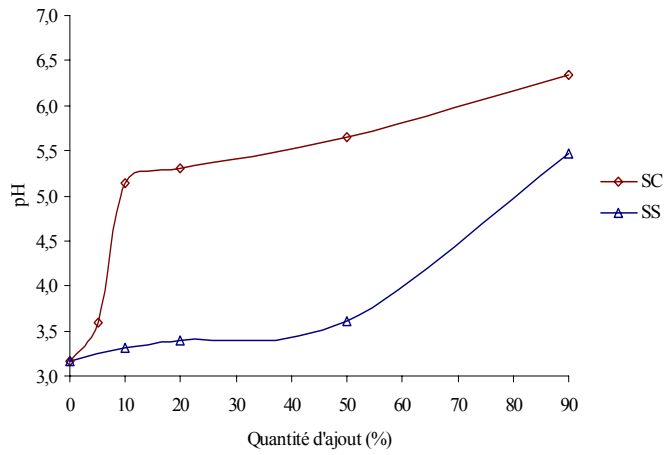


Figure 11 : Evolution du pH des suspensions agitées pendant 15 minutes en fonction du pourcentage d'ajout de sable et de la nature du sable ajouté.

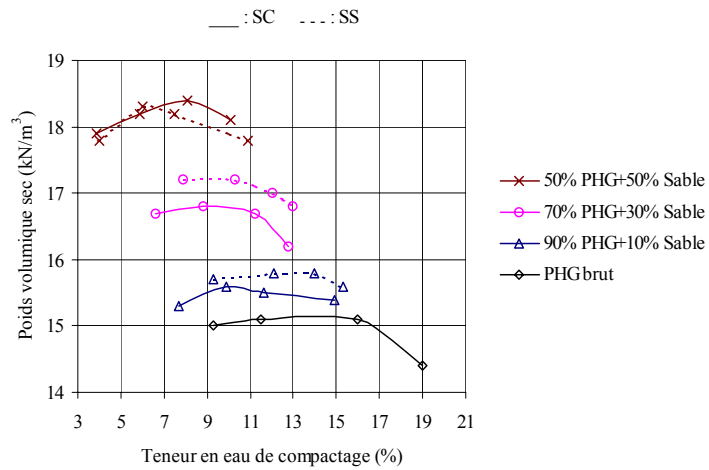


Figure 12 : Effet d'un ajout de sable sur les propriétés de compactage du phosphogypse.

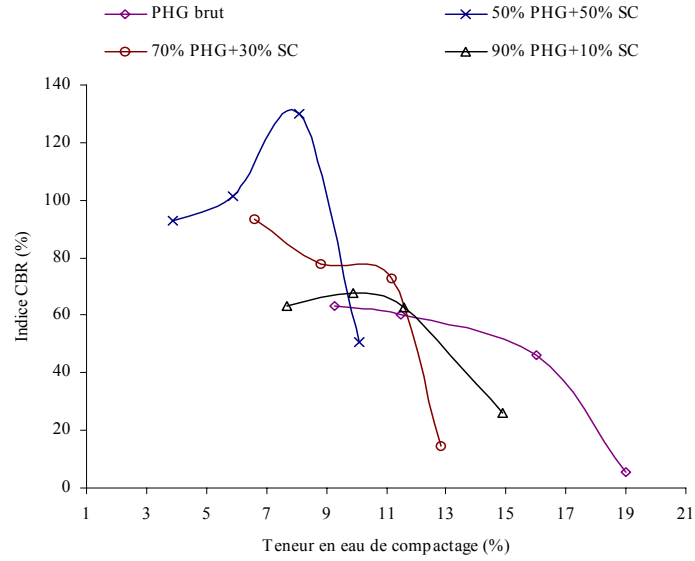


Figure 13 : Evolution de l'indice CBR avec la teneur en eau de compactage pour différents mélanges phosphogypse -sable calcaire.

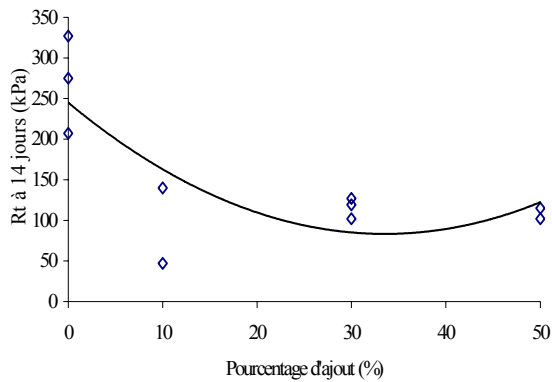


Figure 14 : Influence de l'ajout de sable calcaire sur les résistances en traction par fendage de mélanges

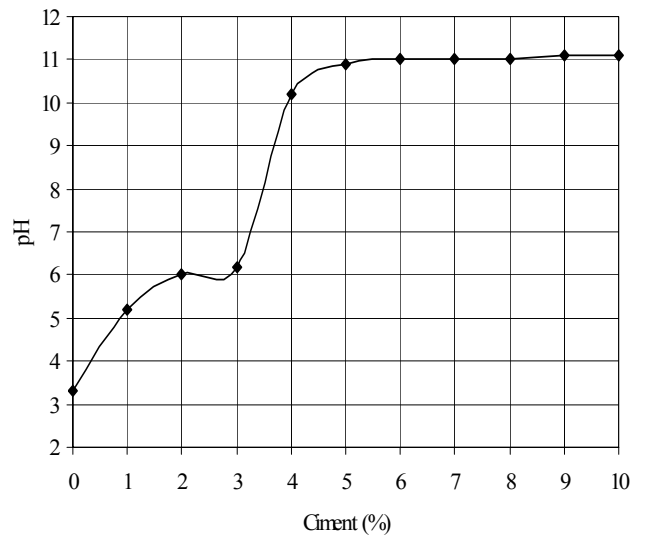


Figure 15 : pH des suspensions phosphogypse ciment en fonction du % d'ajout de ciment.

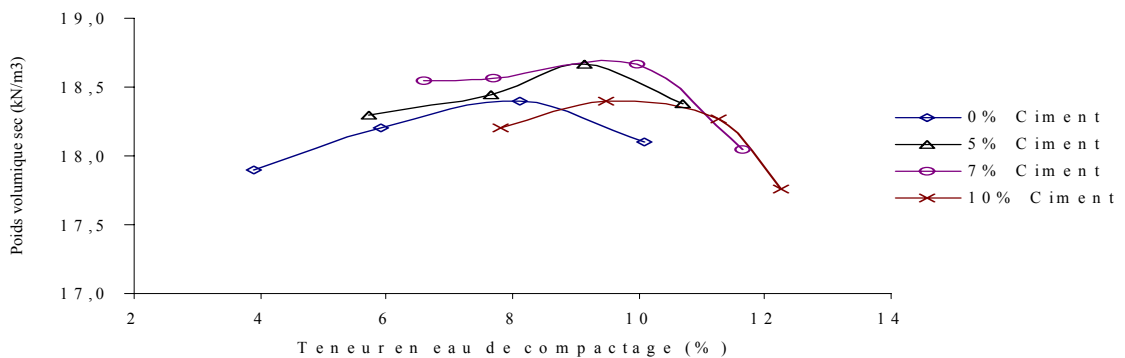


Figure 16 : Courbes Proctor modifiées sur les mélanges : phosphogypse - sable calcaire concassé - ciment

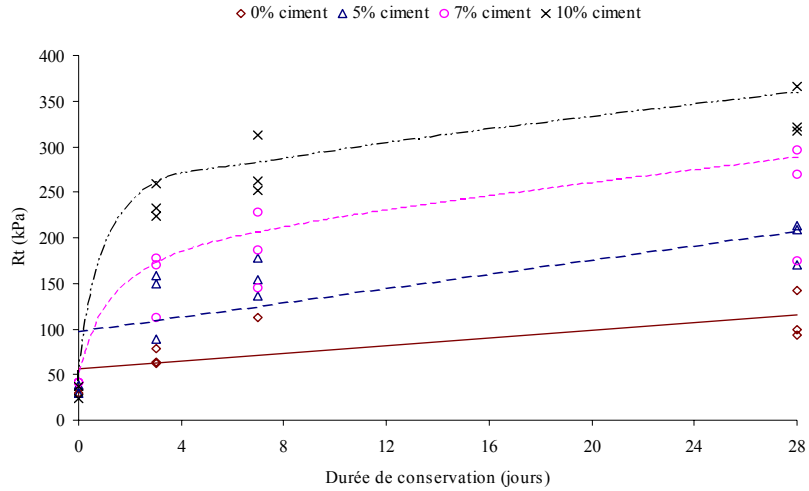


Figure 17 : Evolution en fonction du temps et du dosage en ciment des résistances mécaniques en traction par fendage des mélanges : phosphogypse - sable calcaire concassé - ciment.

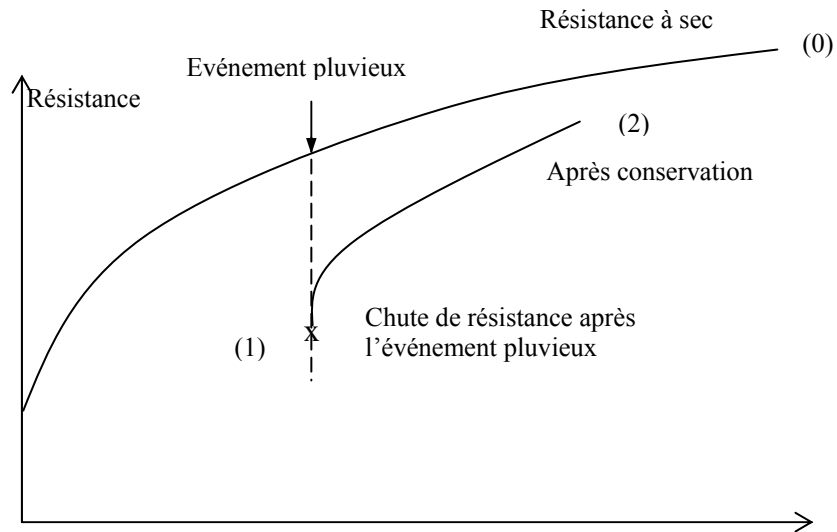


Figure 18 : Principe des essais de durabilité à l'action de la pluie.

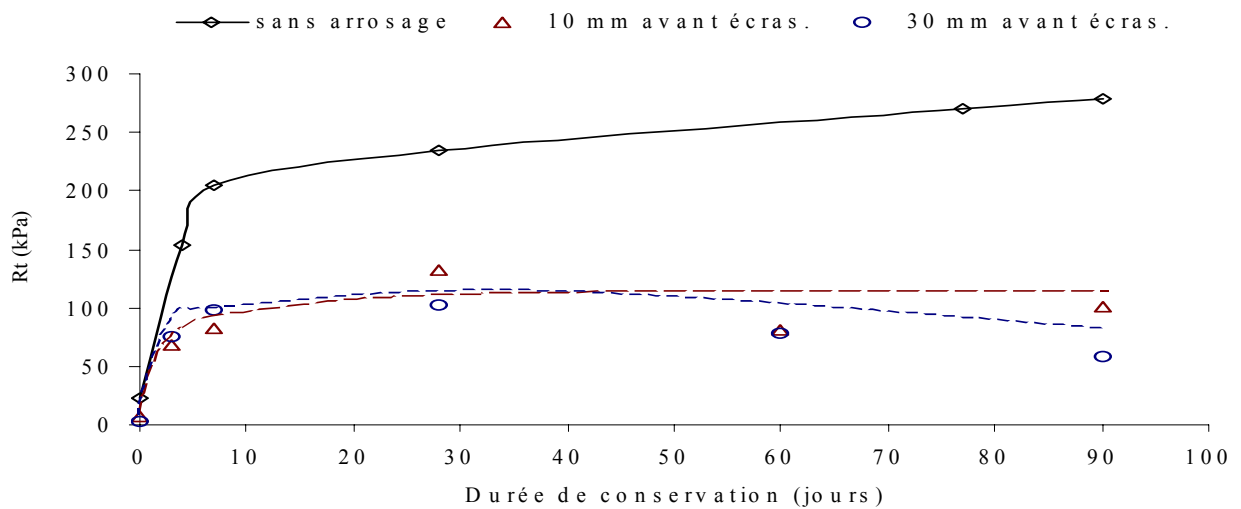


Figure 19 : Résistances en traction par fendage d'éprouvettes du mélange phosphogypse - sable - ciment testées à sec ou après une pluie de 10 mm ou de 30 mm.

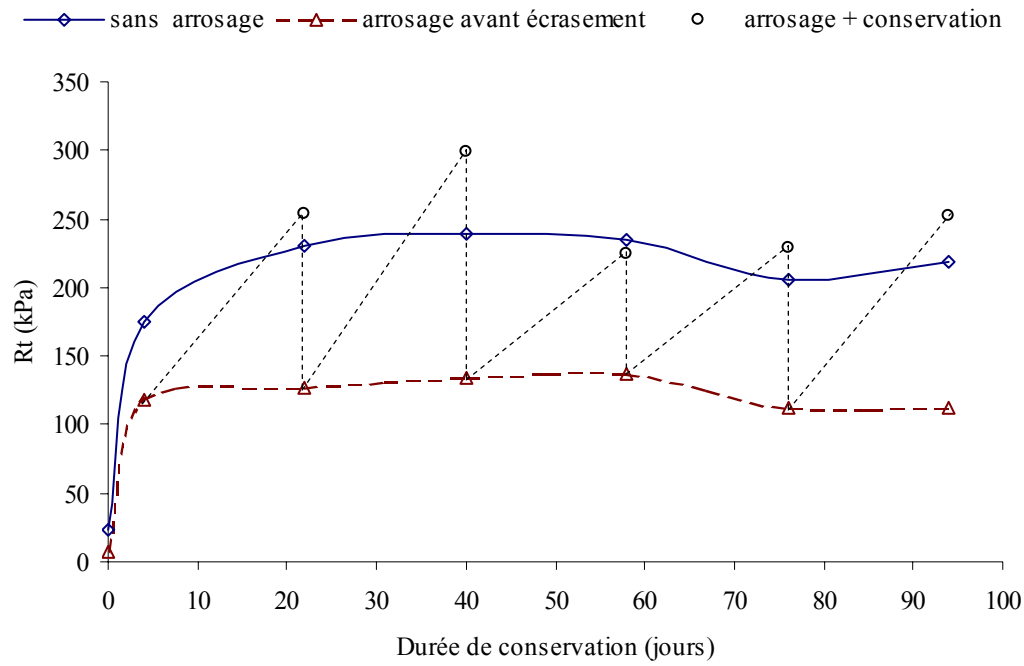


Figure 20 : Résistance en traction par fendage d'éprouvettes de mélange phosphogypse/sable/ciment conservées à sec (\diamond), soumises à une sollicitation de pluie avant essai (Δ) ou testée après séchage (o).

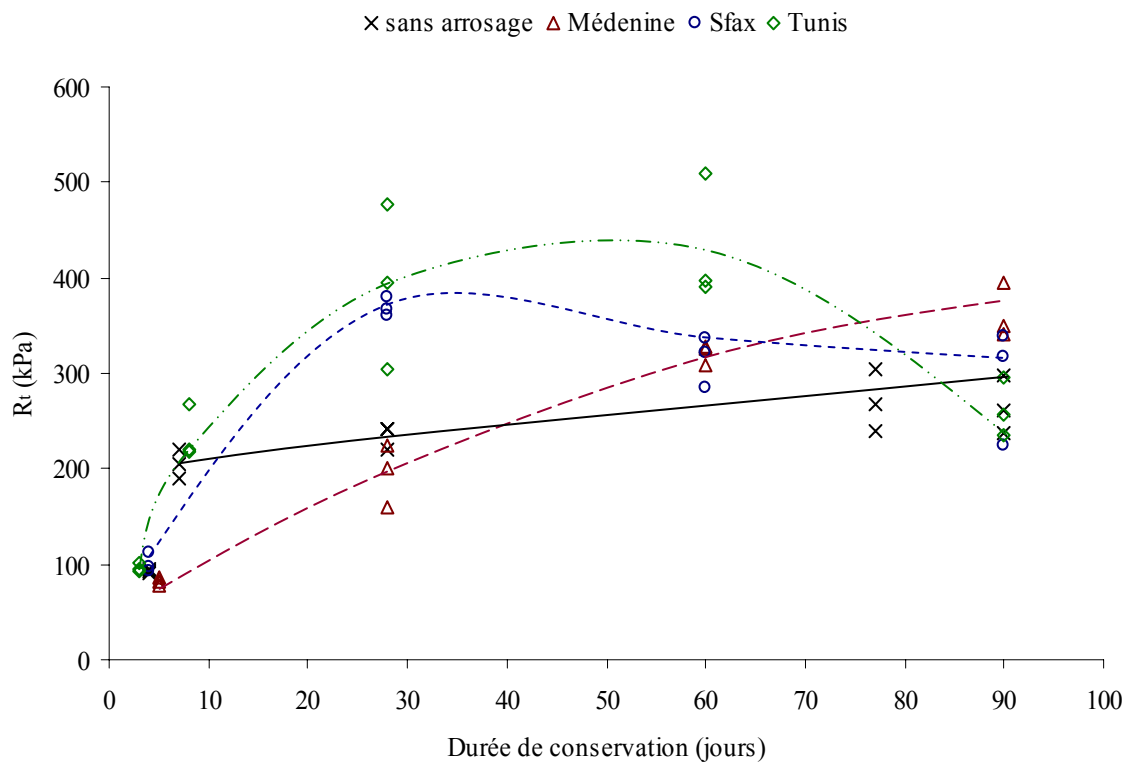


Figure 21 : Influence du climat et de la durée de conservation sur la résistance en traction par fendage des mélanges de phosphogypse, sable et ciment.

- [10]- CHARFI FOURATI F., BOUAZIZ J. et BELAYOUNI H.: Valorisation du phosphogypse de Tunisie en vue de son utilisation comme substituant au gypse naturel dans la fabrication du ciment. Revue : DECHETS, Sciences et Techniques. S.A.P. Editeur. N° 20 .pages 24-32.
- [11]- COLOMBEL J. H.: Utilisation du phosphogypse en assises traitées aux liants hydrauliques, chapitre II : le phosphogypse : utilisation d'un sous produit industriel en technique routière, LPC, numéro spécial VII, Paris, novembre 1978.
- [12]- GOERS W. E.: Nissan hemi phosphogypsum. Proceedings of the First International Symposium on Phosphogypsum. Publication FIPR n° 01-001-017, pp. 35 – 44.
- [13]- GORLÉ D.: le phosphogypse comme matériau de remblai routier, CR 28/85, Centre de Recherches Routières, Bruxelles.
- [14]- GUIDE TECHNIQUE SUR LE TRAITEMENT DES SOLS A LA CHAUX ET/OU AUX LIANTS HYDRAULIQUES (1997). LCPC Paris.
- [15]- KLINGHOFFER S, Consultant de l'ONUUDI: production d'acide sulfurique et du ciment à partir du phosphogypse ;Centre National d'Etudes Industrielles, Tunis.
- [16]- MAHJOUBI H., CHARFI A.H., LABIDI S., CHAHED N. & MTIMET,S. :Estimation des expositions associées à la présence du radon 222 dans les usines de traitement de phosphates et leurs environnements en Tunisie. Radioprotection 35, pp. 201-215.
- [17]- MAZZILLI B., PALMIRO V., SAUEIA C., & NISTI, M.B.: Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. Journal of Environmental Radioactivity, 49, pp. 113-122.
- [18]- MOUSSA D.: étude des caractéristiques mécaniques du phosphogypse de la SIAPE (Tunisie) en vue d'une utilisation en remblai, Thèse de Docteur – Ingénieur, Université Paul Sabatier de Toulouse, mars 1982.
- [19]- MURAT M.: Structure, cristalochimie et réactivité des sulfates de calcium ; Comptes rendus du Colloque International de la RILEM : Sulfates de calcium et dérivés, Saint - Rémy – Les Chevreuse, Murat éditeur, France, 25 – 27 Mai 1977, pp. 59-165.
- [20]- PASTEFANOU C.: Radiological impact from atmospheric releases of ²³⁸U and ²²⁶Ra from phosphate rock processing plants. Journal of Environmental Radioactivity, 54, pp. 75-83.
- [21]- PORCHER J.B. & ROBÉ M. C. (1996) : Rapport d'analyse des aspects 'Radon - radioactivité' du projet Taparura à Sfax, STMI-IPSN.
- [22]- REGUIGUI N., SFAR FELFOUL H., BEN OUEZDOU M., CLASTRES P.: Radionuclide levels and temporal variation in phosphogypsum. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol 264; N°3; 2005; p. 719-722.
- [23]- RUTHERFORD P. M., DUDAS M. J. & SAMEK R. A.: environmental impacts of phosphogypsum – Sci. Total Envir. 149, p. 1 – 38.
- [24]- RUTHERFORD, P.M., DUDAS, M.J., AND AROCENA, J.M.: Radium in phosphogypsum leachates. Journal of Environmental Quality, 24, 307-314.
- [25]- SFAR FELFOUL H., CLASTRES P., CARLES GIBERGUES A. & BEN OUEZDOU M.: Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse, l'exemple de la Tunisie, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux n° 849 – mai – juin 2001.
- [26]- Etude du phosphogypse de Sfax (Tunisie) en vue d'une valorisation en technique routière. Thèse ENIT - Tunis/INSA de Toulouse. 20 Décembre 2004.252 pages.
- [27]- VIEILLEFON J.: Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux. Cah. Orstom, Sér. Pédol., vol. XVII, N°3, pp. 195-223.