

Propriétés mécaniques de géopolymères à base de kaolin et rejets siliceux de Tamazert (Algérie)

L. MAHTOUT^a, K. BOUGUERMOUH^a, N. BOUZIDI^a, S. ROSSIGNOL^b

- a. Laboratoire de Technologies des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP), Université de Bejaia, Rue de Targua Ouzemmour, Bejaia 06000, Algerie
- b. Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

Résumé :

Cette étude porte sur la valorisation d'un rejet issu du traitement du kaolin algérien dans le domaine de géopolymères, trois types de solution alcaline sont utilisés (à base de sodium, potassium et un mélange d'alcalin), le rejet est ajouté avec des proportions différentes au métakaolin de Tamazert. L'ajout du sous-produit aux pâtes de géopolymères augmente la viscosité de celle-ci. Les résultats montrent que des formulations à base de potassium et sodium avec ajout plus 33% de rejet au mélange total correspondent à des matériaux géopolymères qui donnent de bonnes propriétés mécaniques testées au 7^{ème} jour d'élaboration qui atteignent 63MPa dans le cas de mélange Na+K.

Abstract :

The objective of this study is the valorization of a by-product resulting from the treatment of the Algerian kaolin in the field of geopolymers. In fact, three kinds of alkaline solution are used (based on sodium, potassium and a mixture of alkaline), Different amounts of by-product were added to the geopolymers paste. The viscosity of this last increases with the increase of by-product amount. The results show that formulations based on potassium and sodium with addition plus 33% of by-product to the total mixture correspond to geopolymer materials which give good mechanical properties tested at the 7th day of elaboration which reaches 63 MPa in the case of mixing Na + K

Mots clefs : Géopolymères, Kaolin, Solution alcaline, Rejets, Propriétés mécaniques

1 Introduction

Les géopolymères sont des polymères inorganiques aluminosilicatés obtenus par activation à température ambiante, d'une source aluminosilicatée à faible teneur en calcium par une solution d'hydroxyde alcalin [1]. Ce type de matériaux a l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes [2,3], les laitiers de hauts fourneaux ou de minéraux naturels comme les argiles [4,5]. Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés pour diverses applications industrielles, en raison de leurs

propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique. Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères peut conduire à utiliser différents types d'argiles. Leur choix dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels la disponibilité, le coût et le type d'application [6].

Les kaolins algériens de Tamazert sont des produits marchands traités par hydrocyclonnage et lavage, utilisés dans l'industrie des céramiques, des peintures et pour couchage de papier selon leurs teneurs en fer. La concentration du kaolin brut du gisement de Tamazert donne des rejets composés de sables quartzes, avec des taux élevés pouvant atteindre parfois 80 % de capacité totale de la matière première.

Cette étude porte sur la valorisation d'un rejet issu du traitement du kaolin algérien dans le domaine de géopolymères et l'étude des propriétés mécaniques des matériaux obtenues.

2 Matériels et méthodes

2.1 Matières première et synthèse des échantillons

Deux matières premières ont été utilisées pour la formulation des différents matériaux : une argile Kaolinitique (KT) provenant de Tamazert située au nord-ouest Algérien, caractérisée par une couleur beige et un sable fin ou rejet siliceux nommé Rj2 résultants du traitement de l'argile kaolinitique de Tamazert. Les caractéristiques des matières premières utilisées au cours de cette étude pour les diverses synthèses sont répertoriées dans le **tableau 1**.

Des solutions commerciales de silicate de potassium et silicate de sodium fournies par Woellner dont le rapport molaire Si/K et Si/Na égale à 1,7 ont été utilisées ainsi que l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) fourni par ACROS et WVR respectivement sous forme de pastilles de puretés égale à 85% et 99% respectivement. Trois types de solutions alcalines de rapports (Si/Na=0,56 ; Si/K=0,58 et Si/(K+Na)=0,7-0,8) ont été préparées en dissolvant les pastilles de l'hydroxyde alcalin dans la solution silicate.

L'argile calcinée MKT et le rejet MRj2 sont ajoutés au trois types de solutions alcalines, selon différentes proportions et mélangés pendant 30 min. Pour certains mélanges, la quantité d'eau a été ajustée. Le mélange est laissé dans un tube fermé en polystyrène à 70C° pendant 24 heures.

Les matériaux élaborés sont nommées : **Na33,23** ; **Na25,28** ; **K35,32** ; **K22,78** ; **NaK33** ; **NaK25,28** ; **NaK12,21** ; **NaK35,9** et **NaK18,65** selon le type d'alcalin et le %massique de rejet ajouté au mélange obtenus en utilisant des solutions alcalines du potassium ou sodium selon les rapports donnés au **tableau 2**.

Tableau 1. Composition chimique des différentes matières premières utilisées.

Argile /Rejet	Oxides	Argile KT	Rj2
% en poids	SiO ₂	48,50	60,96
	Al ₂ O ₃	33,90	26,46
	Fe ₂ O ₃	2,25-2,50	0,02
	TiO ₂	0,21	/
	CaO	0,08	0,04
	MgO	0,39	0,02
	K ₂ O	2,75-3,10	1,40
	Na ₂ O	0,08	0,02
	PF	10,80-11,00	11,08

Tableau 2. Nomenclatures des mélanges élaborés selon les % massiques des matières premières introduites et le rapport molaire des espèces présentes.

Nom de l'échantillon	Rapport molaire (Si et Al)			Contrainte mécanique (MPa)
	Si/K	Si/Na	Si/Al	
Na33,23	/	1,24	1,79	32
Na25,28	/	1,23	1,79	34
K35,32	1,56	/	1,47	18
K22,78	1,55	/	1,47	19
NaK33	2,94	3,46	1,63	6
NaK25,28	2,86	3,31	1,66	18
NaK12,21	2,27	2,86	2,29	32
NaK35,9	2,90	3,98	1,66	15
NaK18,65	2,48	3,19	1,99	63

2.2 Techniques de caractérisation

Des techniques expérimentales ont été adoptées pour caractériser les matières premières utilisées ainsi que les échantillons élaborés.

Les compositions chimiques du kaolin et du rejet ont été déterminées en utilisant la fluorescence X. l'appareil utilisé est de marque PanAnalytical PerIX 3.

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker D 8 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu K α ($\lambda K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 60° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 8 s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data). L'analyse minéralogique a été effectuées sur l'argile KT et sable Rj2 tamisées à travers des tamis 80 μm et 40 μm respectivement avant et après calcination à 750°C.

Des échantillons cylindriques ont été usinés à partir des matériaux de départ. Le diamètre a été fixé à 15 mm. La longueur des éprouvettes est égale à deux fois le diamètre. L'essai de compression consiste à soumettre l'éprouvette à deux forces axiales. L'échantillon est placé entre les mords d'une presse, la vitesse d'allongement a été fixée à 0,1 mm / min. l'appareil utilisé est de marque Lloyed EZ 20.

3. Résultats et discussions

Le diagramme X de l'argile KT obtenu représenté sur la **figure 1 (a)** a montré une composition minéralogique variable. Les résultats montrent que la kaolinite ($2\theta = 12,4^\circ$, $2\theta = 19,9^\circ$, $2\theta = 24,9^\circ$, $2\theta = 35,09^\circ$, $2\theta = 36,09^\circ$, $2\theta = 37,87^\circ$, $2\theta = 38,41^\circ$) constitue la phase minéralogique majoritaire, de plus on note l'existence d'impuretés : le quartz ($2\theta = 20,89^\circ$, $2\theta = 26,91^\circ$, $2\theta = 36,63^\circ$), la muscovite ($2\theta = 8,85^\circ$, $2\theta = 17,80^\circ$, $2\theta = 26,76^\circ$) et beaucoup moins d'orthoclase ($2\theta = 27,53^\circ$). En ce qui concerne le rejet Rj2 **Figure 1 (c)**, la muscovite ($2\theta = 8,86^\circ$, $2\theta = 17,73^\circ$, $2\theta = 26,60^\circ$) et le quartz ($2\theta = 20,89^\circ$, $2\theta = 36,56^\circ$, $2\theta = 39,49^\circ$) constituent les phases majoritaire avec moins de kaolinite ($2\theta = 12,25^\circ$, $2\theta = 35,01^\circ$) et beaucoup moins d'orthoclase ($2\theta = 27,53^\circ$).

Pendant le traitement thermique (calcination) de KT et Rj2 à 750°C, diverses réactions peuvent avoir lieu, par exemple: déshydratation, évaporation et transformations des phases cristallines en

phases amorphes... Sur le diffractogramme X des matières calcinées on note la disparition du pic correspondant à la kaolinite ($2\theta=12,4^\circ$), cela est dû à la formation de Métakaolinite (la forme déshydratée de la kaolinite), Le traitement thermique entraîne donc le passage d'une phase cristallisée et ordonnée (kaolinite) en une phase désordonnée (métakaolinite) par un effondrement du réseau cristallin.

L'analyse par DRX montre aussi la persistance de la muscovite et du quartz cristallisé, sans doute une variété de cristobalite, plus stable à haute température.

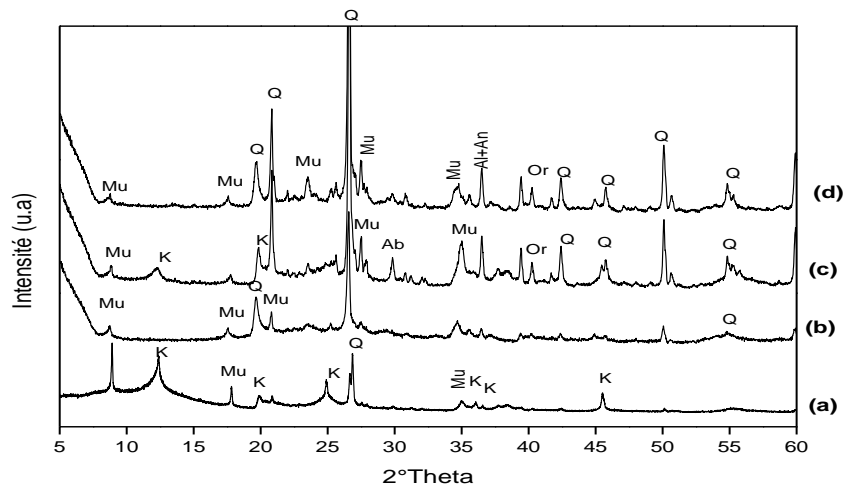


Figure 1. Diffractogrammes à rayons X de (a) : argile KT, (b) : argile calcinée MKT à 750°C, (c) : Rejet Rj2 (40µm) et (d) : Rejet calcinée MRj2 à 750°C avec K : Kaolinite (00-001-0527), Q : Quartz (00-001-0649), Mu : Muuscovite (00-002-0467), Or : Orthoclase (00-031-0966), Al : Albite (00-009-0466), An : Anorthite (00-041-1486).

Des essais de compressions pour les trois familles d'échantillons : SiNa+NaOH, SiK+KOH et SiNa+KOH au 7^{ème} jour ont été réalisés.

Les résultats montrent que les éprouvettes à base de SiNa+NaOH présente un comportement élastique avec une rupture fragile, par contre ceux à base de SiK+KOH présentent un comportement élastique ductile avec une forte phase d'adoucissement avant la rupture de l'éprouvette caractérisant la résistance du matériau à la propagation brutale de fissures. Dans le cas des mélanges SiNa+KOH, les résultats montrent que toutes les formulations présentent un comportement élastique ductile sauf l'échantillon **NaK18,65** qui présente un comportement élastique avec rupture fragile (**Figure 2**). Différents types d'ajouts ont déjà été introduits en tant que renforts dans les matériaux géopolymères, tels que des cendres volantes [7], ou des fibres de PVA [8]. Les travaux de Li et al. [8] ont mis en évidence les modifications importantes entraînées par l'ajout de fibres sur les propriétés mécaniques. En effet, lors de l'introduction de fibres dans une composition géopolymère, la ductilité du matériau est particulièrement améliorée comparée au géopolymère sans renfort. Alors que les géopolymères présentent globalement un comportement mécanique fragile, l'introduction de renforts peut engendrer un comportement ductile [9].

Dans le cas des mélange SiNa+NaOH, il est noté une valeur de résistance allant de 32MPa pour **Na33,23** à 34MPa pour **Na25,28** par contre pour les mélanges SiK+KOH, des valeurs de contraintes inférieures soit 18MPa pour **K35,32**, 19MPa pour **K22,78** sont obtenues (**Tableau 2**). Pour les formulations à base de SiNa+KOH, les contraintes sont de 6 MPa pour **NaK33**, 15MPa pour **NaK35,9**, 18MPa pour **NaK25,28**, 32MPa pour **NaK12,21** et 63MPa pour **NaK18.65**.

Ces résultats indiquent que la résistance à la compression augmente avec la diminution de % de rejet dans les mélanges SiNa+NaOH et SiK+KOH par contre dans le cas des mélanges SiNa+KOH, la contrainte augmente avec l'augmentation de % de rejet et atteint 63MPa pour 18,65% de rejet puis elle diminue avec l'augmentation de % de rejet MRj2.

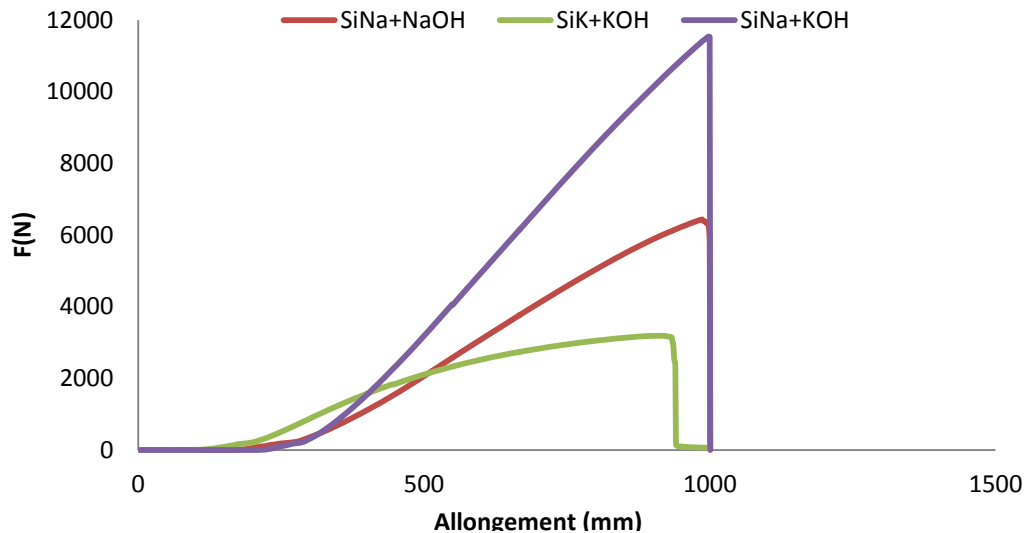


Figure 2. Résultats du test de compression pour chaque famille d'échantillon

Il est apparu que plus le gel aluminosilicate est ordonné, plus la résistance est élevée. La résistance à la compression variant en fonction des rapports Si/Al et de la composition chimique [3, 10]. La **Figure 3** montre que dans toutes les familles de géopolymères à base de SiK+KOH, SiNa+NaOH et SiNa+KOH et indépendamment du type d'alcalins (K et/ou Na), pour des rapports molaires Si/Al < 1,9 la résistance à la compression augmente avec l'augmentation de ce dernier, et on enregistre une résistance maximale à la contrainte égale à 63 MPa pour l'échantillon **NaK18,65** (Si/Al=1,99) et diminue pour un rapport supérieur.

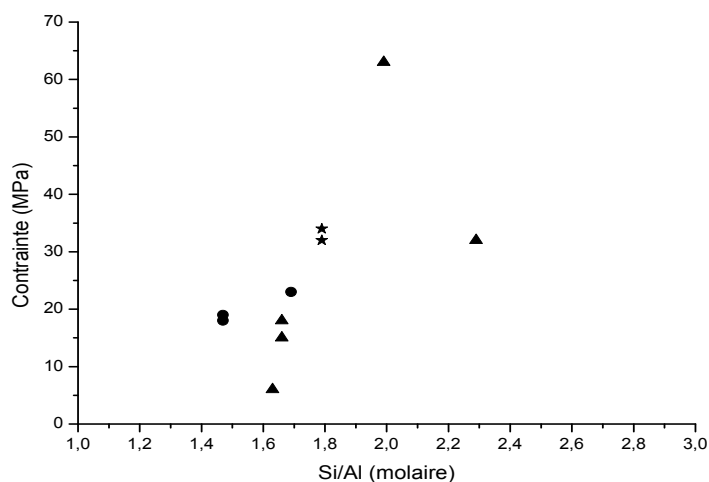


Figure 3. Contrainte en fonction du rapport molaire Si/Al avec:

★ SiNa+NaOH ● SiK+KOH ▲ SiNa+KOH

Conclusions

Le kaolin et sous produit montrent un comportement similaire vis à vis du traitement thermique qui induit essentiellement la disparition de la phase kaolinitique au profit de la formation du métakaolin qui est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite.

La présence des minéraux secondaires, tels que le quartz, feldspaths, micas et..., joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des géopolymères. En outre, en ajoutant les particules de sable signifie également ajouter des particules solides à la matrice de géopolymère, qui agissent comme des renforts.

Les résultats obtenus montrent que la réactivité du métakaolin et la solution alcaline a des effets cruciaux sur la formation de géopolymère et les propriétés finales des matériaux.

Références

- [1] T. Bakharev. Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement & Concrete Research* 35 (2005) 658-670
- [2] J.W. Phair & J.S.J. Van Deventer. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41(2002) 4242-4251
- [3] J.G.S. Van Jaarsveld & J.S.J. Van Deventer. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 3932-3941
- [4] L. Weng & K. Sagoe-Crentsil. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I – Low Si/Al ratio systems, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 2997-3006
- [5] H. Xu, & J.S.J. Van Deventer. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*. 59 247-266
- [6] H. Tchakoute Kouamo. Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques, Thèse de doctorat de l'université de Yaounde, 2013.
- [7] X. Guo, H. Shi, L. Chen, W.A. Dick. Performance and Mechanism of Alkaliactivated Complex Binders of High-Ca-fly Ash and Other Ca-bearing Materials. 3rd World of Coal Ash, WOCA Conference – Proceedings, Lexington, USA, 2009
- [8] Z. Li, Y. Zhang, X. Zhou. Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17 (2005) 624-631
- [9] K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, S. Rossignol, Synthesis, spectroscopic and mechanical properties of K and (K, Na)- géopolymers based on Algerian clays, *Journal of Materials and Environmental Sciences* 8 (2017) 2203
- [10] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol. Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks. *Journal of Colloid Interface Science*, 408 (2013) 43–53