

**FORMULATION D'UN NOUVEAU MATERIAU ROUTIER A BASE D'UN  
DECHET INDUSTRIEL : LE PHOSPHOGYPSE**

*Hayet SFAR FELFOUL\*, Mongi BEN OUEZDOU\*, Pierre CLASTRES\*\**

*\*Laboratoire de Génie Civil, ENIT, Tunis (Tunisie).*

*\*\* Laboratoire "Matériaux et Durabilité Des Constructions", LMDC-INSA-UPS, Toulouse, France*

**RESUME :** Cette étude propose la valorisation du phosphogypse en technique routière (sous-couches de chaussées). Nous avons validé une formulation de mélange phosphogypse - granulats calcaires concassés - ciment. Cette étude concerne d'une part la validation des caractéristiques mécaniques exigées et d'autre part la validation environnementale. 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.

**ABSTRACT :** This study proposes the use of the phosphogypsum in road construction. We have determined a formulation of mixing with phosphogypsum and calcareous crushed aggregate and cement to obtain sought 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.

**ملخص :** بعد التعريف بالفوسفوجيبس التونسي في دراسة سابقة (2005 - vol XV n° 1) نبين هنا أن دراسة التأثير على الخصائص الجيوتقنية و الميكانيكية لتعديلته بواسطة رمال كلسية و لمعالجته بالإسمنت أظهرت تصلب الخليط، تحسن هذه الخصائص، انخفاض التحلل و منع تسرب المواد السامة في المحيط. إن دراسة ديمومة هذه الخصائص في الإطار المناخي المحلي للخليط المختار أظهرت ديمومة جيدة بالنسبة لمناخ الجنوب التونسي إذا قارناها بمناخ الشمال التونسي ، تأكدنا أن الخصائص الدنيا الملزمة في الدليل التقني للتربة المعالجة لسنة 1997 ثابتة بالنسبة للخليط المختار.

## INTRODUCTION

Ce travail présente des résultats d'étude sur le phosphogypse de l'usine du Groupe Chimique de Sfax, dont les caractéristiques ont été présentées dans un article précédent [SFAR FELFOUL et al, 2005]. La proposition d'une formulation d'une sous-couche de chaussée comportant du phosphogypse a été faite en recherchant deux objectifs : une réduction de l'acidité, et l'obtention de caractéristiques mécaniques réglementairement compatibles avec l'utilisation projetée.

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

L'utilisation du phosphogypse en en sous couches de chaussée 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 » [GTS-1997] et le « Guide pratique de construction routière : assises traitées » [ALEXANDRE et al, 1980]. Ces documents imposent trois critères minimaux :

- une résistance en compression à sec à 7 jours égale ou 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 ou égale à 0,25 MPa (250 kPa).

Nous avons montré [SFAR FELFOUL et al, 2005] que l'acidité du phosphogypse, due à certaines impuretés, est un paramètre défavorable pour ses propriétés géotechniques et mécaniques. Les données bibliographiques signalent aussi une augmentation de solubilité avec l'acidité [MOUSSA, 1982], 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.

Pour des raisons de mise en œuvre sur chantier routier, Andrieux et al (1985) ont prévu l'ajout de granulats plus gros que le phosphogypse. Nous avons étudié l'influence de l'ajout d'un sable sur le pH du mélange.

### 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 (SS) n'en contenant que 1%. Ces sables ont été mélangés au phosphogypse, à des dosages variables. Le pH a été mesuré sur des suspensions 1/10 (10g de mélange dans 100 cm<sup>3</sup> 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 1 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 1 suivant donne l'influence de cette finesse.

| Fractions granulaires | <80 $\mu\text{m}$ | 80 $\mu\text{m}$ < $\varnothing$ < 1,25mm | 1,25mm < $\varnothing$ < 2,5 mm | 2,5mm < $\varnothing$ < 4 mm |
|-----------------------|-------------------|---|---------------------------------|------------------------------|
| pH                    | 6.9               | 6.7                                       | 6.3                             | 5.9                          |

Tableau 1 : pH du mélange en fonction de la fraction granulaire de l'ajout sableux

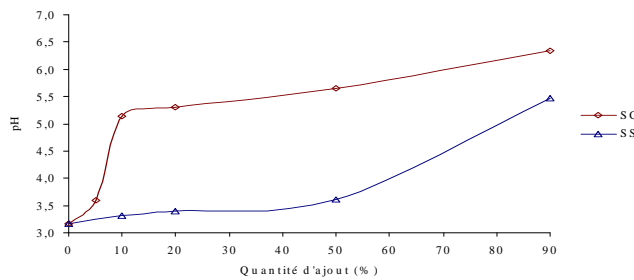


Figure 1 : Evolution du pH des suspensions agitées pendant 15 minutes en fonction du pourcentage d'ajout de sable et de la nature du sable ajouté.

Le pH n'est pas la seule caractéristique que l'ajout de sable améliore. Les propriétés géotechniques et mécaniques sont aussi influencées. La figure 2 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 3). 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.

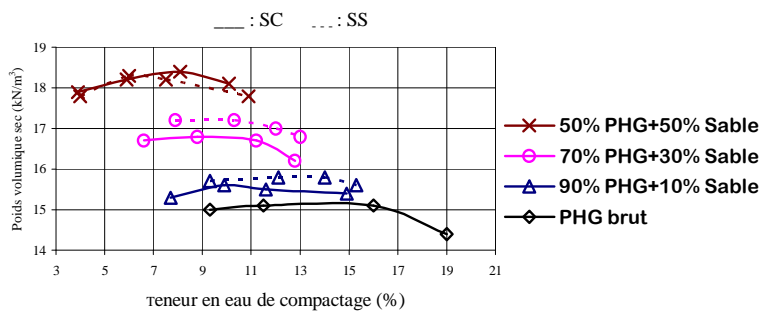


Figure 2 : Effet d'un ajout de sable sur les propriétés de compactage du phosphogypse.

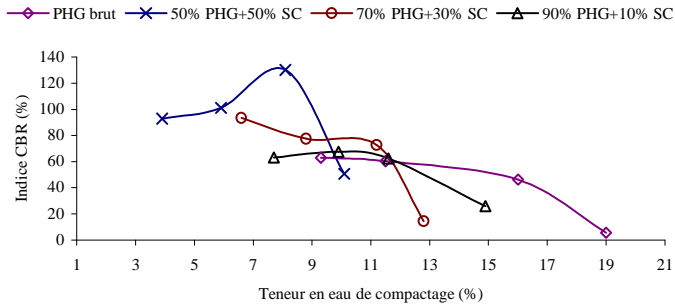


Figure 3 : Evolution de l'indice CBR avec la teneur en eau de compactage pour différents mélanges phosphogypse -sable calcaire.

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 pourcentage de sable ajouté compris entre 10 et 50% (figure 4).

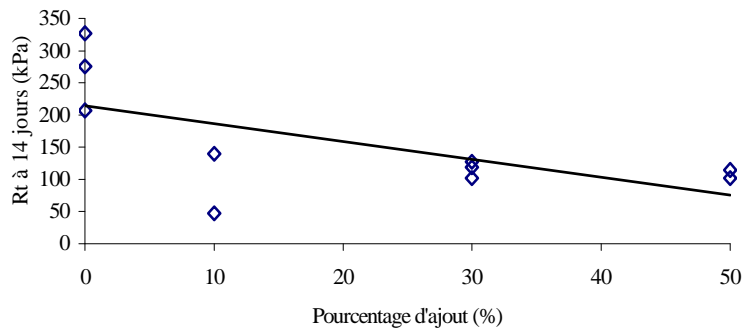


Figure 4 : Influence de l'ajout de sable calcaire sur les résistances en traction par fendage de mélanges phosphogypse -sable.

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- SOLIDIFICATION PAR AJOUT DE CIMENT – PROPOSITION DE FORMULATION

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 5) et peut atteindre 11.

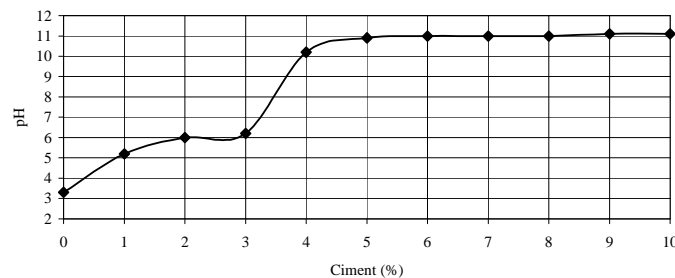


Figure 5 : PH des suspensions phosphogypse ciment en fonction du % d'ajout de ciment.

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 pourcentage de ciment, tandis que l'indice portant immédiat (CBR) reste pratiquement constant à 50% quelque soit le taux de ciment ajouté.

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 poursuivrons 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 6).

La résistance à la traction par fendage augmente avec l'âge et bien sûr est davantage tributaire du dosage en ciment (figure 7). 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.

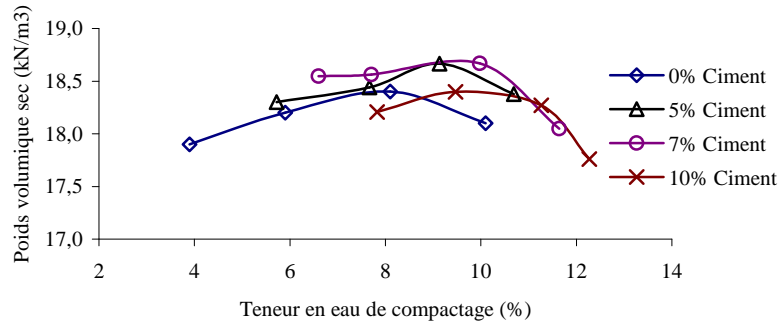


Figure 6 : Courbes Proctor modifié sur les mélanges : phosphogypse - sable calcaire concassé - ciment

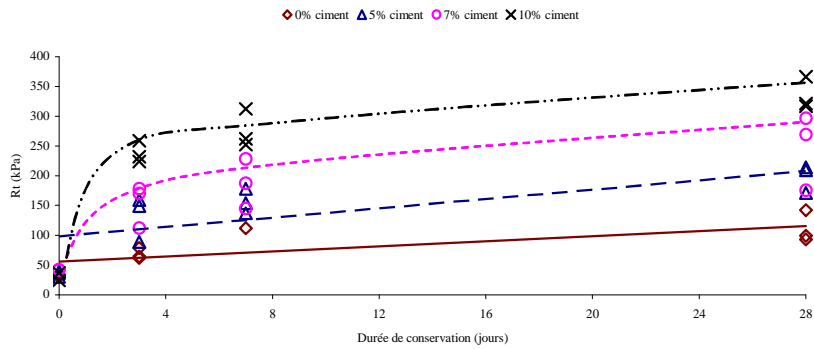


Figure 7 : Evolution en fonction du temps et du dosage en ciment des résistances mécaniques en traction par fendage des mélanges : phosphogypse - sable calcaire concassé - ciment

### 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. Les résultats de l'étude de la radioactivité ont montré que le phosphogypse les moins radioactifs dans le monde [REGUIGUI et al, 2004].

#### 3.1 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 1997, 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 8)?

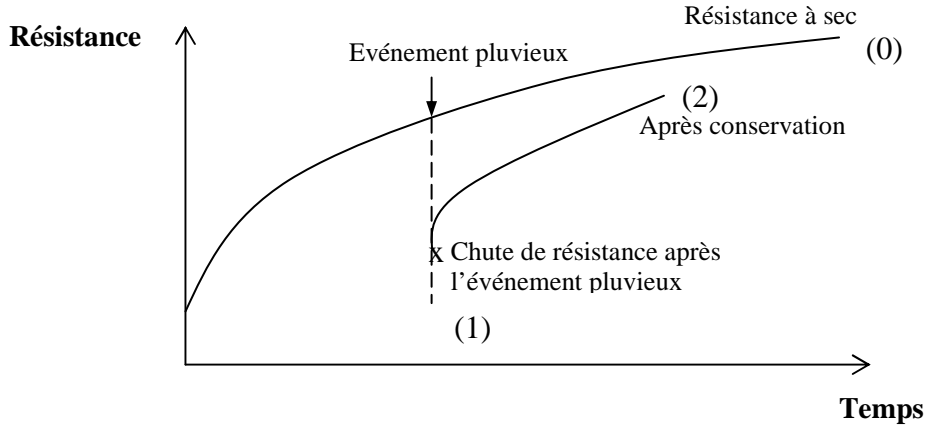


Figure 8 : Principe des essais de durabilité à l'action de la pluie

Nous avons modélisé l'action climatique de pluie sur trois sites tunisien (tableau 2): 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.

|   | Médenine | Sfax | Tunis |
|---|----------|------|-------|
| Pluviométrie annuelle totale (en 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 (en jours)                   | 22       | 7    | 4     |
| Intervalle moyen entre deux pluies standard de 10 mm (en jours) | 22       | 18   | 8     |

Tableau 2: Modélisation des sollicitations de pluie sur trois sites tunisiens

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 9 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.

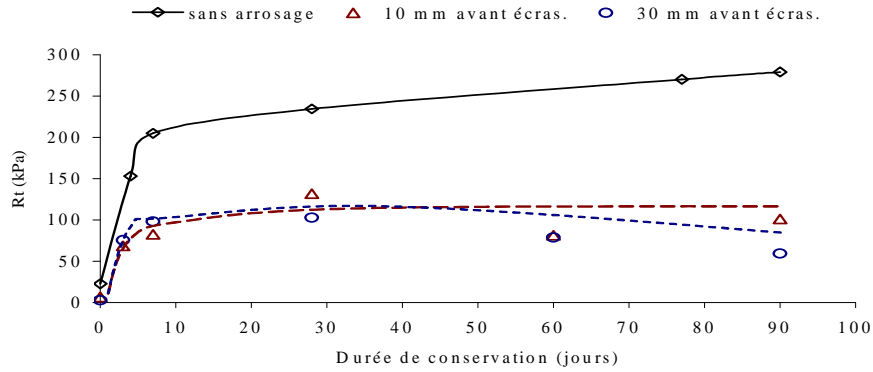


Figure 9 : Résistances en traction par fendage d'éprouvettes du mélange phosphogypse – sable – ciment testées à sec ou après une pluie de 10 mm ou de 30 mm.

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 10, 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 ( $\pm 15\%$ ).

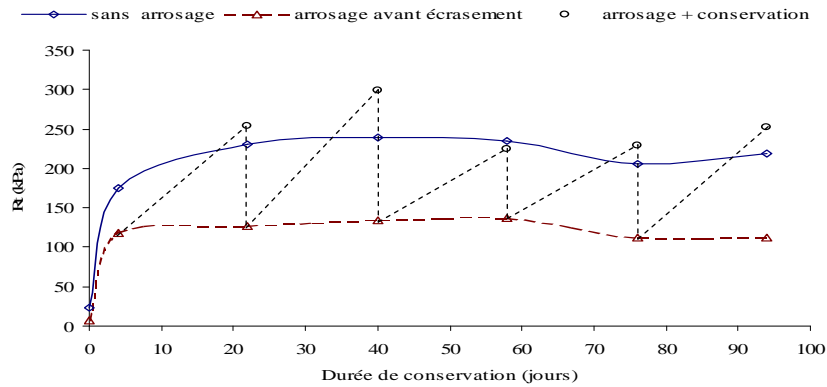


Figure 10 : Influence du climat et de la durée de conservation sur la résistance en traction par fendage des mélanges de phosphogypse, sable et ciment.

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 2). La figure 11 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.

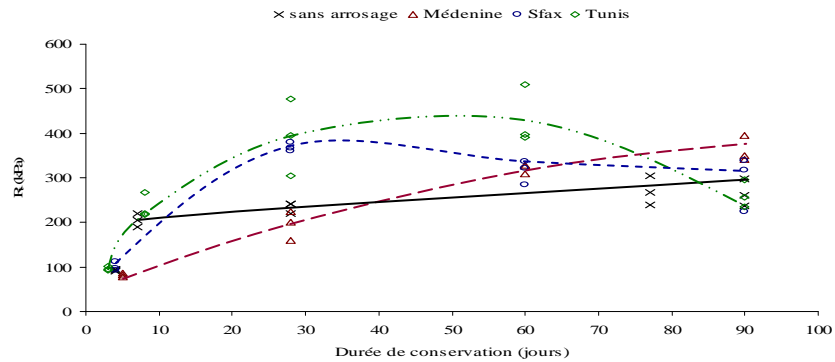


Figure 11 : Résistances en traction en fonction du temps et de la situation géographique

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 (critère 1, voir résultats sur figure 12)
- 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 12), 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).

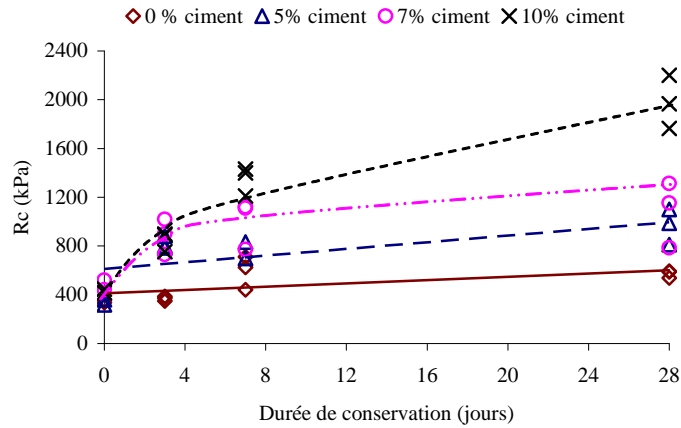


Figure 12. Résultats d'essais de compression simple sur les mélanges phosphogypse – sable – ciment

### 3.2 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 3 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.

| Matériaux<br>Teneurs en µg/l<br>Éléments | Phosphogypse<br>Compressé<br>NF X 31-210 | Formulation<br>phosphogypse<br>sable ciment NF X<br>31-210 | Eaux de<br>percolation et<br>ruissellement<br>mâchefers | Seuils de<br>potabilité<br>(métaux lourds) |
|--|--|--|---|--|
| As                                       |  |  | < 100   | < 50                                       |
| Ba                                       | 38,3                                     | 29,4   |   |  |
| Cd                                       | 51,6                                     | 0,07   | < 200   | < 5  |
| Co                                       | 3,6                                      | 1,9  |   |  |
| Cr                                       | 2,1                                      | 37,4   | < 100 (Cr <sup>6+</sup> )                               | < 50                                       |
| Cs                                       | 0,82                                     | 1  |   |  |
| Cu                                       | 3,1                                      | 1,7  |   |  |
| Ga                                       | 0,85                                     | 0,38   |   |  |
| Hg                                       | < 2                                      | < 2  | < 50  | < 1  |
| Ni                                       | 55,4                                     | 22,1   |   | < 50                                       |
| Pb                                       | 0,27                                     | < L.D.   | < 500   | < 50                                       |
| Rb                                       | 10,9                                     | 66,4   |   |  |
| Sr                                       | 6965                                     | 3459   |   |  |
| Th                                       | 0,004                                    | < L.D.   |   |  |
| U  | 1,34                                     | 0,01   |   |  |
| V  | 5,2                                      | 10,2   |   |  |
| Zn                                       | 658                                      | 9,4  |   |  |

Tableau 3: Teneur en métaux lourds des lixiviats. Comparaison avec des valeurs seuils.

### CONCLUSION

La mise en terril du phosphogypse n'est pas une solution entièrement satisfaisante sur le plan environnemental et économique. Nous avons présenté des résultats dans un travail précédent [SFAR FELFOUL, 2005] montrant que ce déchet ne peut pas être utilisé directement en technique routière. Nous proposons sa valorisation dans la formulation d'un matériau constitutif d'assises de chaussée pour une utilisation en climat chaud et sec.

Nous résumons les principaux résultats :

- 1) La portance et la résistance mécanique augmentent et l'acidité diminue avec l'ajout d'un sable calcaire concassé 0/4 à raison d'un dosage pondéral équivalent à celui du phosphogypse.
- 2) 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.
- 3) 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.

- 4) 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 granulats 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 BIBLIOGRAPHIQUES

1. ALEXANDRE J, MARTINEAU Y. & COLOMBIER G. (1980): Guide pratique de construction routière, assises traitées, Revue Générale des routes et des aérodromes.
2. ANDRIEUX P., COLOMBEL, J.H., DRON R., LACAÏLLE 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.
3. GTS-1997 : Guide Technique Sur Le Traitement Des Sols A La Chaux Et/Ou Aux Liants Hydrauliques (1997). LCPC Paris.
4. MOUSSA D. (1982): 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.
5. REGUIGUI N., SFAR FELFOUL H., BEN OUEZDOU M., CLASTRES P. (2004): Radionuclide levels and temporal variation in phosphogypsum. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol 264; N°3; 2005; p. 719-722.
6. SFAR FELFOUL H., CLASTRES P., CARLES GIBERGUES A. & BEN OUEZDOU M. (2001): Propriétés et perspectives d'utilisation du phosphogypse, l'exemple de la Tunisie, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux n° 849 – mai – juin 2001.
7. SFAR FELFOUL H. (2004) : 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.
8. SFAR FELFOUL H. (2005) : Etude du phosphogypse tunisien en vue d'une valorisation en technique routière, Annales de l'Équipement, Volume XV-N° 01, 1<sup>er</sup> semestres 2005, pp. 29 – 42.