

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 58725 A1**
- (51) Cl. internationale : **C04B 18/08; C04B 28/14; E01C 3/00; C04B 18/08; C04B 28/14; E01C 3/00**
- (43) Date de publication : **28.06.2024**
-
- (21) N° Dépôt : **58725**
- (22) Date de Dépôt : **07.12.2022**
- (71) Demandeur(s) : **Université Hassan II de Casablanca, 19, Rue Tarik Bnou Ziad, Mers Sultan, BP 9167 CASABLANCA (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Toufik REMMAL ; Sarra MESKINI ; Azzeddine SAMDI**
- (74) Mandataire : **Houssine AZEDDOUG**
-
- (54) Titre : **Matériau routier à base de phosphogypse et de cendres volantes traités à la chaux vive**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne la formulation et le procédé d'élaboration d'un matériau servant en construction routière, à base de sous-produits industriels marocains, en l'occurrence : le phosphogypse et les cendres volantes. Le phosphogypse est utilisé comme source de gypse, les cendres volantes en tant que pouzzolane artificielle et la chaux pour activer les réactions pouzzolaniques. Le mélange, l'hydratation et le compactage des trois matières premières permet d'élaborer un matériau composite performant en termes de capacité portante, de résistance mécanique, de durabilité aux cycles de mouillage/séchage et de résistance à la lixiviation avec une bonne capacité de confinement des éléments traces métalliques et des radionucléides. Ces propriétés permettent à ce nouveau composite d'être utilisé en assise de chaussées semi-rigides, dans des conditions de climat humide.

- **Abrégé**

La présente invention concerne la formulation et le procédé d'élaboration d'un matériau servant en construction routière, à base de sous-produits industriels marocains, en l'occurrence : le phosphogypse et les cendres volantes. Le phosphogypse est utilisé comme source de gypse, les cendres volantes en tant que pouzzolane artificielle et la chaux pour activer les réactions pouzzolaniques. Le mélange, l'hydratation et le compactage des trois matières premières permet d'élaborer un matériau composite performant en termes de capacité portante, de résistance mécanique, de durabilité aux cycles de mouillage/séchage et de résistance à la lixiviation avec une bonne capacité de confinement des éléments traces métalliques et des radionucléides. Ces propriétés permettent à ce nouveau composite d'être utilisé en assise de chaussées semi-rigides, dans des conditions de climat humide.

Mots-clés : Phosphogypse, Cendres volantes, Chaux vive, Résistance, Durabilité, Confinement, Voirie

Matériau routier à base de phosphogypse et de cendres volantes traités à la chaux vive

- **Description**

1. Synthèse bibliographique

Le phosphogypse est un déchet industriel issu de la production de l'acide phosphorique. Sa gestion reste actuellement, problématique, eu égard au volume mondial produit qui s'élève à 280 Mt par an et aux effets néfastes sur l'environnement. La solution communément utilisée jusqu'à présent est la mise en terrils, considérée comme la moins préjudiciable à l'environnement. Or, cette solution implique néanmoins l'occupation de grandes surfaces terrestres avec des effets induits liés au lessivage des métaux lourds et aux émanations de flux radioactifs qui entraînent des risques sur la santé publique.

La valorisation industrielle du phosphogypse par recyclage dans différents secteurs d'activités, notamment, agro-industrielles, est rendue nécessaire pour pallier aux effets délétères inhérents aux problèmes de stockage. C'est ainsi que le phosphogypse est utilisé dans l'amendement des sols agricoles et dans la production de plâtre, de ciment ainsi que de nombreux matériaux de construction. Toutefois, le taux de recyclage global de ce sous-produit reste faible, ne dépassant pas 15%. La difficulté réside dans sa teneur notable en impuretés, principalement en acide phosphorique et certains éléments traces métalliques. A cela s'ajoute la radioactivité relativement élevée du phosphogypse qui constitue également un obstacle à son utilisation. En effet, l'agence de protection environnementale (US-EPA) a classé le phosphogypse comme « TENORM » (matière dont la radioactivité naturelle a été technologiquement augmentée) et a donc restreint son usage aux intérieurs des bâtiments, en respectant les normes requises. La valorisation du phosphogypse en technique routière s'est imposée alors, comme une solution alternative permettant une consommation massive de ce sous-produit, dans des conditions externes. En effet, des essais d'utilisation du phosphogypse, à l'état brut, dans la confection de sous-couches des chaussées routières ont été entreprises. Ces chaussées une fois recouvertes de béton bitumineux n'engendrent aucune émanation de flux radioactifs, mais subissent par contre des phénomènes de tassement et de chute de portance consécutifs à une immersion dans l'eau. Ces défaillances géotechniques s'expliquent par la forte solubilité du phosphogypse au contact de l'eau, et qui s'accroît davantage en raison du caractère acide de ce produit. L'utilisation du phosphogypse se trouve ainsi limitée aux conditions climatiques sèches, caractéristiques des zones arides.

Afin de réduire la solubilité du phosphogypse et augmenter sa résistance à la compression, des essais de traitement ont été effectués essentiellement en Chine, en France, aux Etats-Unis et en Tunisie. Dans ces trois derniers pays, les études se sont focalisées sur l'utilisation du phosphogypse en couche de forme et en couche d'assise avec l'ajout d'un ciment hydraulique type Portland. En Chine, la valorisation du phosphogypse est inscrite dans un processus d'élaboration de liants hydrauliques routiers à base de cendres volantes et de chaux où le phosphogypse est ajouté, à des teneurs très faibles, en tant qu'activateur pouzzolanique. Dans le cas de son utilisation à des teneurs plus importantes, du ciment et/ou des accélérateurs de durcissement sont ajoutés au phosphogypse afin de lui conférer les caractéristiques mécaniques appropriées. Il est à noter que ces études n'ont porté que sur la faisabilité technique (résistance à la compression, capacité portante), sans aborder l'aspect environnemental et durabilité du matériau développé.

2. Caractères innovants et avantages techniques

La présente invention est une contribution à la valorisation du phosphogypse marocain issu des unités de production d'acide phosphorique de JorfLasfar, El Jadida et de Safi. Le Maroc produit annuellement environ 30 Mt de phosphogypse suivant le procédé au dihydrate. A l'instar des autres pays producteurs, la majorité de la production nationale est mise en terrils. La valorisation de ces quantités importantes de phosphogypse devient impérative pour réduire substantiellement les quantités stockées et partant leur impact sur l'environnement. Le choix est porté en l'occurrence, sur le secteur de voirie avec l'idée d'évaluer l'aptitude du phosphogypse à remplacer les matériaux de carrières habituellement utilisés dans la construction routière. L'originalité de notre démarche réside dans le fait qu'elle tient compte des contraintes climatiques et particulièrement environnementales, en plus des aspects techniques, et économiques.

Nos résultats se distinguent par rapport aux connaissances techniques dans ce domaine par :

- Une formulation inédite du mélange composé de phosphogypse, cendres volantes et chaux, sans autres additifs. Les cendres volantes sont puisées sur place à partir de la centrale thermique de JorfLasfar afin de minimiser les coûts relatifs au transport et au traitement. Les cendres volantes en tant que pouzzolanes artificielles permettent d'améliorer les performances mécaniques du mélange en aboutissant à l'élaboration de matériaux compacts capables de confiner physiquement et/ou chimiquement, les composants toxiques au sein de la matrice de manière à minimiser leur mobilité et

donc à réduire leur impact sur l'environnement. Cette activité pouzzolaniqune peut toutefois, avoir lieu qu'en milieu basique ce qui justifie l'ajout de chaux reconnue pour son rôle stabilisant en traitement des matériaux silico-alumineux ;

- L'optimisation de la composition du mélange sur la base d'une modélisation statistique par régression multilinéaire ;
- La caractérisation et l'évaluation de la durabilité aux cycles de mouillage/séchage du matériau développé, afin d'étendre son application aux chaussées construites en zones humides ;
- L'évaluation de la lixiviation des éléments traces métalliques dans le matériau développé ;
- La mesure de la radioactivité avant et après traitement du phosphogypse et l'évaluation des risques radiologiques.

3. Marché et avantages économiques

L'utilisation du phosphogypse en technique routière, n'est pas encore d'usage dans les travaux de voirie au Maroc. Notre innovation présente des avantages économiques considérables, puisqu'elle propose un matériau composite de faible coût, formé de déchets industriels disponible en grande quantité (phosphogypse et cendres volantes), qu'il faut recycler pour en atténuer l'impact sur l'environnement. L'utilisation d'un tel matériau comme assise de chaussée permet en outre, de réduire les charges inhérentes à l'approvisionnement en matériaux de carrières.

4. Applications envisageables

4.1. Construction routière

La formulation du mélange phosphogypse(PG) -cendres volantes(CV) - chaux vive (C) est effectuée sur la base de la méthodologie des plans d'expériences appliquée aux mélanges. Plusieurs formulations candidates à base de phosphogypse (40-80%), cendres volantes (20-60%) et chaux vive (4-20%) sont conçues de manière à maximiser le taux de valorisation du phosphogypse. La caractérisation de ces formulations sur le plan physico-chimique, géotechnique, mécanique, ainsi que la durabilité aux cycles de mouillage et de séchage a permis de créer des modèles statistiques, dont l'exploitation selon la fonction de désirabilité, a facilité l'optimisation d'une formulation du mélange.

La formulation du matériau composite proposée est à base de 40% PG (pH =3,4), 42% CV de classe F ($(\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3) > 70\%$) et 18% C (pureté minimale de 95% CaO). Le procédé d'élaboration du matériau composite (Fig.1) consiste à sécher le phosphogypse à l'étuve à une température ne dépassant pas 40°C jusqu'à masse constante (1), puis le tamiser à travers un tamis de 1mm d'ouverture (2). Celui-ci est ensuite mélangé aux cendres volantes et à la chaux vive à l'état sec (3), homogénéisé (4), puis humidifié à 31% d'eau (5). Le mélange est ensuite mis dans un sac en plastique, et laissé au repos pendant 4h (jusqu'au retour à la température ambiante) (6) puis malaxé jusqu'à homogénéisation (7). Un compactage statique à l'énergie Proctor modifiée est appliqué au mélange humidifié pour obtenir une densité sèche maximale de 14,4 kN/m³(8). Les éprouvettes cylindriques ($\varnothing = 50\text{mm}$ et $h = 100\text{mm}$) ainsi obtenues sont emballées dans du plastique et laissées durcir pendant au moins 7 jours (9).

Le matériau développé à partir de cette formulation (40%PG, 42%CV, 18%C) présente :

- Une résistance à la compression de l'ordre de 0,7MPa, 3,5MPa, 6,5MPa, 7,5MPa et 10,5MPa, mesurée respectivement à 7, 28, 90, 180 et 360 jours de conservation (humidité relative 98% et température 20°C) ;
- Un indice de portance immédiat (IPI) de 64% ;
- Un indice de portance (ICBR) de 107%, mesuré suite à une période de conservation de 7 jours suivie d'une immersion dans l'eau pendant 4 jours ;
- Une durabilité aux cycles de mouillage / séchage caractérisée par une perte de masse de l'ordre de 3,5% et une résistance à la compression de 12 MPa à la fin des 12 cycles.

Les performances enregistrées aussi bien au niveau de la résistance mécanique que de la durabilité aux cycles hydriques sont expliquées par la réactivité entre les trois composants (PG, CV, C) qui favorise la densification du composite.

Le composite ainsi développé peut remplacer les matériaux de carrières destinés aux assises de chaussées, notamment pour la construction de la couche de fondation (Fig. 2).

4.2. Confinement des métaux lourds et radioéléments

Sur le plan environnemental, l'effet du traitement du phosphogypse sur la lixiviation des éléments traces métalliques (ETMs) est très marqué. L'analyse des percolats récupérés suite à l'essai de lixiviation en colonne est effectuée par la spectrométrie d'absorption atomique. Les taux d'immobilisation des ETMs par rapport à la matrice non traitée, révèlent une fixation

quasi-totale du Cr (100%) et du Zn (98,8%), suivi du Ni (84,4%) et à moindre degré du Cu (48,4%), le taux de fixation du Pb (25%) reste le plus bas.

La radioactivité émise par le phosphogypse traité selon la formulation optimale, est analysée par spectrométrie γ . Les résultats mettent en évidence une nette réduction des activités des nucléides dérivés de la chaîne de ^{238}U notamment le ^{226}Ra dont le confinement dans le matériau composite atteint 71% par rapport au phosphogypse brut. La quantification de cette atténuation au moyen des indices de risque radiologique est traduite par un rapport de baisse de 2,8 à 5,7 entre le matériau composite et le phosphogypse brut.

Le composite développé peut servir de matrice pour le confinement des radionucléides et l'immobilisation des éléments traces métalliques. Il peut être conditionné en blocs de dimension variable pour faciliter le stockage

- **Revendications**

1. Formulation pour l'élaboration d'un matériau d'assise routière, caractérisée en ce qu'elle comprend : 40% de phosphogypse, 42% de cendres volantes, 18% chaux vive, sans autres additifs.
2. Formulation, selon la revendication 1, caractérisée en ce que le phosphogypse est utilisé à l'état brut.
3. Formulation, selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les cendres volantes utilisées sont de classe F (silico-alumineuses), issues des centrales thermiques.
4. Formulation, selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la chaux vive soit d'une pureté minimale de 95% CaO.
5. Le mélange à base de la formulation définie, selon les revendications 1 à 4, peut être ajouté à des graves pour servir de liant hydraulique routier(LHR).
6. Procédé d'élaboration du matériau composite routier, à partir de la formulation définie, selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le phosphogypse est séché à 40°C puis tamisé à un tamis de 1mm d'ouverture.
7. Procédé d'élaboration du matériau composite routier, à partir de la formulation définie, selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange est homogénéisé à l'état sec, et sans additifs, humidifié à 31% d'eau, laissé s'hydrater pendant 4h, puis malaxé et compacté à l'énergie Proctor modifiée.
8. Procédé de conservation du matériau routier élaboré selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange compacté est conservé dans des conditions scellées pendant au moins 7 jours à une humidité relative de 98% et une température de 20°C.
9. Le mélange à base de la formulation définie, selon les revendications 1 à 4 et le procédé selon les revendications 6 à 8, aboutissent à la confection d'un matériau composite qui peut servir de matrice de confinement et de stockage des éléments traces métalliques et des radionucléides.

• Dessins

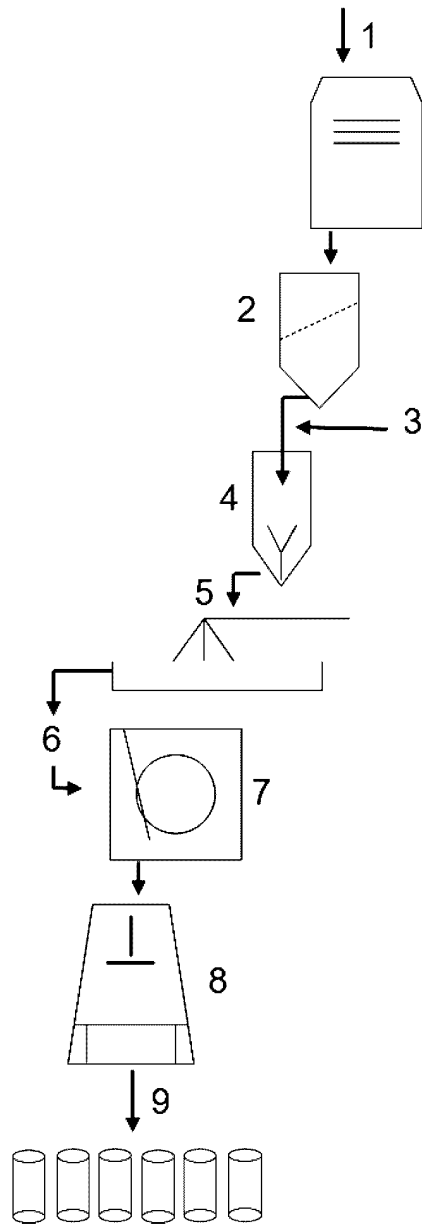


Fig.1

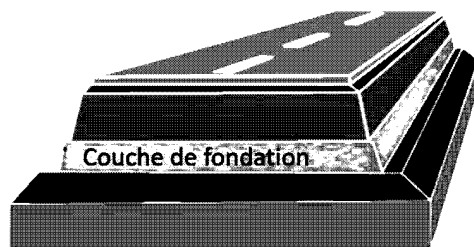
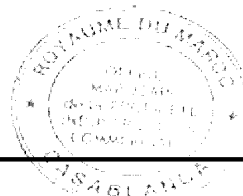


Fig.2

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 58725	Date de dépôt : 07/12/2022
Déposant : Université Hassan II de Casablanca	
Intitulé de l'invention : Matériau routier à base de phosphogypse et de cendres volantes traités à la chaux vive	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 04/04/2023
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
5 Pages
- Revendications
1-9
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C04B28/14, C04B18/08, E01C3/00

CPC : C04B28/14, C04B18/08, E01C3/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	CN113773036A • 2021-12-10 • SICHUAN GEYINGDA ENVIRONMENTAL PROTECTION TECH CO LTD Revendications	1-9
A	CN109279853A (B) • 2019-01-29 • NINGXIA QINGSHAN SANYUAN MINING CO LTD Revendications	1-9
A	CN103771820A (B) • 2014-05-07 • GUIZHOU CHUANHEN CHEMICAL CO LTD Revendications	1-9
A	CN108409276A • 2018-08-17 • WANG XIAOCHUN Revendications	1-9

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN103771820A
D2 : CN109279853A
D3 : CN113773036A
D4 : CN108409276A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-9. Par conséquent, l'objet des revendications 1-9 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un matériau de base pour chaussée en gypse phosphogypseux frais semi-aqueux, caractérisé par le fait que les matières premières sont réparties selon le rapport de poids suivant : phosphogypse frais semi-hydraté 20-85%, chaux vive 3-10%, cendres volantes rouges ou cendres volantes brunes 10-75%.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau a une composition consistant à 40% de phosphogypse, 42% de cendres volantes, 18% chaux vive.

Le problème technique objectif est la fourniture d'un matériau d'assise routière alternatif à celui de D1.

La solution proposée par la présente invention (revendications 1-5) semble être inventive, pour les raisons suivantes :

Le document D2 divulgue un composite à base de gypse caractérisé par le fait qu'il comprend les matières premières suivantes en poids : 50-80 parties de phosphogypse, 30-40 parties de gypse désulfuré, 15-30 parties de vermiculite expansée, 10-20 parties de

gangue de charbon, 10-20 parties de chaux vive, 10-20 parties de biochar, 8-15 parties de cendres volantes, 1-5 parties de modificateur, et 0,5-3 parties d'agent de durcissement.

Le document D3 divulgue un matériau routier à base de phosphogypse caractérisé par le fait qu'il est fabriqué à partir des matières premières suivantes en parties par poids : 68-76 parties de phosphogypse, 11-13 parties de chaux vive, 13-21 parties de cendres volantes, 7-10 parties de sol granulaire, 3-5 parties d'agent de cure, 30-40 parties de pierre concassée, 20-40 parties de laitier de phosphore, et 4-7 parties de ciment Portland.

Le document D4 divulgue un matériau de base routier en phosphogypse modifié, préparé en mélangeant les matières premières suivantes en poids et en ajoutant un agent de durcissement : 15-40 parties de phosphogypse, 15-40 parties de grès/argile, 5-8 parties de cendres volantes, 2-3 parties de chaux vive/scories de carbure de calcium ; les matières premières ci-dessus sont mélangées dans un substrat, et 300-500 g d'agent de durcissement sont ajoutés et mélangés pour 1 mètre cube de substrat.

La composition revendiquée n'est pas divulguée dans les documents D1 à D4 et les valeurs de la composition des constituants ne se retrouvent pas dans les intervalles de valeurs des compositions des documents D1 à D4.

L'homme du métier ne trouve aucune incitation dans D1 à D4 seuls ou combinés lui permettant de choisir la composition revendiquée, sans l'exercice d'une activité inventive,

L'objet des revendications 1-5 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

De même pour l'objet des revendications 6-9 qui implique également une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.