

Valorization of phosphogypsum as a setting retarder in the manufacture of white cement

Valorisation du phosphogypse comme retardateur de prise dans la fabrication du ciment blanc

Nawel Tlili^{*1,2}, Ameni Boulaabi^{#2}, Brahim Bouzayen^{#3}, Elimame Elaloui^{#1}

^{#1} Laboratoire d'Application des Matériaux à l'Environnement, l'Eau et l'Energie (LR21ES15), Gafsa University, Tunisia

^{#2} National Engineering School of Gafsa, Gafsa University, University Campus, Sidi Ahmed Zarroug, 2112, Gafsa, Tunisia

^{#3} SOTACIB COMPANY, B.P 5 - Fériana 1240, Kasserine, Tunisia

* nawel.tlili@enigf.u-gafsa.tn, naweltchimie@yahoo.fr

boulaabi.amani96@gmail.com

brahim.bouzaien@sotacib.com

limamealoui@gmail.com

Abstract—Setting time is one of the most important characteristics of cement. It is essential to optimize this factor to satisfy customer requirements. This work aims to find quick and inexpensive solutions for obtaining white cement with a high setting time (160 ± 20 minutes) using a clinker that has already been fabricated. One alternative is to use phosphogypsum, a residual waste product from phosphate plants, in the manufacture of white Portland cement. To achieve high setting values, we started by varying the percentage of gypsum added to the cement to analyze its effect on the physico-chemical properties and mechanical behavior of the final product. Our target was to determine the optimum fraction of gypsum to increase setting time. The maximum value we obtained after several experiments was 140 min. Next, we studied the possibility of using phosphogypsum as a set-retarding admixture. Incorporating 0.5% of this raw compound into a clinker sample prepared in the laboratory has generated cement with good characteristics and a setting time of around 170 minutes. Finally, we have tested another quality of cement produced on an industrial scale. The results revealed that by adding 1% of phosphogypsum, we produce a cement that conforms to Standard NT 47.01 (2017) with a set time exceeding 160 minutes, good compressive strength (62 MPa), and a high whiteness index ($\beta > 84$). These results lead us to conclude that phosphogypsum is a setting retarder. It can be used as an admixture in cement works to regulate setting times and meet customers' needs. In addition, using this low-cost waste would reduce the cost of buying expensive commercial additives. Using phosphogypsum in this way would have a positive impact on the environment. It could be a solution for minimizing demand on natural and energy resources and eliminating inappropriately stored waste.

Keywords—Setting time, clinker, gypsum, admixture, phosphogypsum, cement set retarder.

Résumé—Le temps de prise est l'une des caractéristiques les plus importantes du ciment. L'optimisation de ce facteur est indispensable pour satisfaire les demandes des clients. Le but de ce travail est de chercher des solutions rapides et non coûteuses permettant d'obtenir un ciment blanc avec un temps de prise élevé (160 ± 20 minutes) tout en partant d'un clinker déjà fabriqué. La valorisation du phosphogypse, un déchet résiduel des usines des phosphates, dans la fabrication du ciment Portland blanc est l'une des alternatives à mettre en œuvre. Pour atteindre des hautes valeurs de prise, tout d'abord, nous avons varié le pourcentage de gypse ajouté dans le ciment afin d'étudier son effet sur les propriétés physico-chimiques et le comportement mécanique du produit final. Notre objectif était de déterminer le taux de gypse optimal permettant d'augmenter le temps de prise. Après plusieurs expériences, nous avons pu atteindre une valeur maximale de 140 min. Ensuite, nous avons étudié la possibilité d'utiliser le phosphogypse comme adjuvant retardateur de prise. Une incorporation de 0,5 % de ce composé brut dans un échantillon de clinker préparé au laboratoire a donné un ciment de bonnes caractéristiques avec un temps de prise de l'ordre de 170 minutes. Enfin, nous avons testé une autre qualité de ciment produite à l'échelle industrielle. Les résultats ont montré que par l'ajout de 1% de phosphogypse, on produit un ciment conforme à la norme NT 47.01 (2017) avec un temps de prise supérieur à 160 minutes, une bonne résistance à la compression (62 MPa) et un indice de blancheur élevé ($\beta > 84$). A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le phosphogypse est un retardateur de prise. Il peut être utilisé comme un adjuvant dans les cimenteries pour régler les temps de prise et satisfaire les besoins de ses clients. Par ailleurs l'exploitation de ce déchet, à faible prix, permettrait, d'une part, de réduire les coûts liés à l'achat des adjuvants commerciaux chers. D'autre part, la valorisation du phosphogypse dans ce domaine aurait un impact positif sur l'environnement. Elle pourrait être une solution pour minimiser la demande de ressources naturelles et énergétiques et pour éliminer les déchets stockés de manière inappropriée.

Mots clés—Temps de prise, clinker, gypse, adjuvant, phosphogypse, retardateur de prise.

I. INTRODUCTION

De nos jours, l'industrie du ciment met à la disposition de l'utilisateur plusieurs types de ciment, chacun présentant des caractéristiques précises adaptées à des domaines d'application spécifiques. La diversité des compositions, des résistances, des temps de prise et de durcissement répond aux multiples besoins liés à l'utilisation du béton sur les chantiers ou en usine, que ce soit pour la construction de bâtiments ou d'ouvrages de génie civil. Le ciment blanc est particulièrement utilisé pour les projets architecturaux et décoratifs, où le côté esthétique est un critère important. Pour cette raison, le temps de prise du ciment blanc doit être optimisé pour garantir la qualité et la durabilité des ouvrages.

Le ciment est une substance inorganique finement broyée ayant des liaisons hydrauliques. Lorsqu'il est mélangé à de l'eau, il forme une pâte qui collera et se solidifiera en réaction pendant le processus d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité même dans l'eau. L'élément principal pour la fabrication du ciment, appelé clinker, est mélangé avec des additifs pour produire le ciment. La composition du clinker a un impact direct sur les propriétés du ciment y compris son temps de prise [1]. Ce dernier est l'une des caractéristiques les plus importantes du ciment. L'optimisation de ce paramètre se révèle essentielle pour répondre aux exigences des clients en ce qui concerne les temps de prise variables d'un jour à l'autre: certains commerciaux requièrent une qualité de ciment à prise rapide, soit 120 ± 20 minutes, tandis que d'autres privilégient des temps de prise plus longs, soit 160 ± 20 minutes, alors que le clinker est déjà produit en quantité importante. L'optimisation du temps de prise du ciment blanc peut être obtenue par l'ajustement de divers paramètres tels que la composition du clinker, les additifs, le type de combustible utilisé, entre autres.

L'objectif de cette étude consiste à trouver des solutions promptes et économiques afin d'obtenir un ciment blanc à prise retardée (160 ± 20 minutes) à partir d'un clinker préexistant. L'intégration du phosphogypse, sous-produit résiduel des usines de phosphates, dans la production du ciment Portland blanc se présente comme l'une des alternatives envisageables. Notre recherche vise à évaluer le potentiel de ce matériau dans l'amélioration des caractéristiques du ciment blanc, notamment en tant qu'agent retardateur de prise, ouvrant ainsi la voie à une valorisation efficiente et respectueuse de l'environnement. Cette démarche s'inscrit dans une perspective globale de développement durable visant à minimiser l'empreinte écologique tout en favorisant une économie circulaire et durablement respectueuse des ressources naturelles.

II. CARACTERISTIQUES ET CLASSIFICATION DU CIMENT BLANC

La caractérisation des ciments implique l'évaluation de différentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques du matériau. Ces caractéristiques sont essentielles pour comprendre et garantir la qualité et les performances du ciment dans diverses applications.

A. Composition du Ciment Blanc

Le ciment blanc est principalement constitué de calcaire, composés majoritairement de carbonate de chaux CaCO_3 ($\approx 80\%$), de sable riche en silice (SiO_2) ($\approx 12\%$) et d'argiles riche en alumine (Al_2O_3) ($\approx 8\%$). Les matières premières sont concassées, homogénéisées, portées à haute température (1450°C) dans un four tubulaire rotatif légèrement incliné. Après cuisson, on obtient un produit semi fini qui est le clinker, c'est le constituant principal des ciments. Le clinker est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer [1].

La farine ou le cru préparé et introduit dans un four de clinkérisation, divisé en deux parties de températures différentes: le préchauffeur et la chambre de cuisson. La clinkérisation est un processus endothermique débutant par la cuisson à une température voisine de 1450°C . La fraction argileuse de la poudre cru, principalement composée de silicates d'alumine, se décompose sous l'effet de la chaleur en silice (SiO_2) et alumine (Al_2O_3) qui se combine avec la chaux (CaO) issue de la décarbonatation du calcaire pour donner des silicates et d'aluminates de chaux. La formation des minéraux de clinker pour le ciment blanc se réalise à des températures légèrement supérieures à celles des températures de cuisson des autres types de ciment gris. Le clinker produit est composé essentiellement de quatre principaux minéraux : le silicate tricalcique ou Alite de formule $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C3S), le silicate bicalcique ou la Bélite de formule $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C2S), l'aluminate tricalcique ou Céliste de formule $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique ou ferrite de formule $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF) [1, 2].

En ce qui concerne le Ciment Blanc de la Société Tuniso-Andalouse (SOTACIB), les fourchettes de variation des compositions chimiques des matières premières et du gypse, utilisé comme régulateur de prise, sont exposées dans le tableau I.

TABLE I
FOURCHETTES DE VARIATION DES COMPOSITIONS CHIMIQUES DE MATIERES PREMIERES (%)

(%)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	P.A.F
Calcaire	0,1-0,5	55-56	0,03-0,1	0,01-0,03	0,2-0,4	0-0,30	0,1-0,3	0-0,01	0-0,01	43-44
Sable	0,7-2	0,1-0,5	0,1-0,25	0,3-0,5	0,1-0,5	0-0,10	90-96	0,5-1	0,02-0,03	0,3-0,6
Kaolin	24-28	0,3-1	0,2-1	2,9-4	0,2-0,6	0,01-0,1	61-68	0,3-1,00	0,07-0,03	4-7
Gypse	0-0,5	15-30	0,1-0,2	0-0,1	0,5-2	38-46	0,5-2	0,1-0,5	0-0,02	12-20

B. Prise et Durcissement du Ciment

Le ciment est un liant hydraulique pulvérulent qui agit par réaction chimique avec l'eau pour former une pâte homogène se solidifiant et durcissant, même en présence d'eau [1, 2]. Le durcissement du ciment résulte de l'hydratation des silicates et aluminates de chaux. L'hydratation du ciment englobe tous les changements survenant lorsqu'un ciment anhydre ou l'une de ses phases constitutives est mélangé à de l'eau. Dès le mélange de ces constituants, le processus d'hydratation démarre. Les réactions d'hydratation sont exothermiques et suivent une cinétique spécifique à chaque espèce chimique impliquée [1, 2, 3].

La prise désigne le durcissement progressif de la pâte de ciment, caractérisé par son passage d'un état fluide (pâte cimentaire plastique) à un état solide (matériau dur non déformable). Le début de la prise correspond à une augmentation brutale de la viscosité et de la température de la pâte. La fin de la prise correspond à son durcissement complet. Pour mesurer le temps de début et de fin de prise, on emploie couramment l'épreuve du « Vicat », conforme à la norme [1, 4].

Le processus de prise et de durcissement du béton résulte d'une série de réactions chimiques, dont les principales sont liées à l'hydratation des silicates du clinker, avec libération de chaleur. La quantité de chaleur d'hydratation émise par un ciment dépend donc de la composition chimique de ce dernier. Elle varie particulièrement en fonction du taux en C3A [5]. L'influence du temps de prise sur la solidité du ciment est d'une importance cruciale, puisqu'il influe directement sur la résistance mécanique finale du matériau. Généralement, un délai de prise long favorise une plus grande cristallisation des éléments constitutifs de la matrice et donc augmente sa robustesse. Néanmoins, des temps de prise trop élevés peuvent favoriser l'apparition de pores, et donc une baisse de la résistance. Ainsi, il convient d'établir un juste équilibre afin d'assurer des performances optimales en termes de robustesse du ciment. Par ailleurs, des analyses approfondies sont requises pour évaluer l'influence du temps de prise sur d'autres propriétés du ciment telles que son adhérence, sa durabilité et sa résistance à l'abrasion. Il convient également de souligner que la prise en compte de différentes formulations cimentaires, ainsi que d'éventuels ajouts comme les adjuvants ou superplastifiants peuvent également avoir un impact significatif sur ces paramètres, et donc sur la résistance finale du matériau [6, 7]. Il est alors recommandé de mener des études approfondies pour déterminer la meilleure combinaison de matériaux et de temps de prise permettant d'obtenir le meilleur comportement pour la résistance et la durabilité du ciment.

Les retardateurs de prise sont utilisés pour prolonger le temps de début de prise du ciment. Ils retardent le passage de la pâte de l'état plastique à l'état rigide, régulant ainsi la libération calorifique due à l'hydratation du ciment. Généralement, les retardateurs ralentissent la dissolution du ciment et la formation des hydrates afin d'éviter le déclenchement du durcissement rapide, ce qui retarde la prise. Bien qu'ils réduisent les résistances initiales, ils tendent souvent à augmenter les résistances finales au-delà des 28 jours. Ces produits sont formés à base de lignosulfonates, glucides ou oxydes (zinc ou plomb), acides carboxyliques, ou aussi de fluorures et phosphates [8].

C. Classification du Ciment Blanc

La classification du ciment blanc est identique à celle du ciment gris. Elle dépend de la classe de résistance et des exigences mécaniques, physiques, chimiques et de durabilité. Il existe une large gamme de ciments blancs avec des performances variées et adaptées à de nombreuses applications. On peut distinguer deux types: CEM I (ciment Portland) et CEM II (ciment Portland composé). La SOTACIB produit quatre types de ciment blanc qui sont définies, selon la norme tunisienne (NT 47.01) [9] et la norme NF EN 197-1 [10], dans le tableau II.

La résistance d'un ciment ne dépend pas uniquement de sa composition, mais également de sa finesse de broyage, qui est classée en différentes catégories (42,5-52,5). Cette classification est établie en fonction d'un essai de résistance à la compression effectué après 28 jours. Dans chaque catégorie de résistance, les performances à un stade précoce déterminent la distinction entre les variantes 'Normale' (N) et 'Rapide' (R) (tableau III) [4].

TABLE II

LES DIFFERENTS TYPES DE CIMENT PRODUITS PAR LA SOTACIB

Type de ciment	Composition	
	(%) Clinker	(%) Calcaire ajouté
CEM I 52.5N	100%-95%	0%-5 %
CEM I 52.5R/ CEM I 52.5R1	100%-95%	0%-5 %
CEM II A/L 42.5N	94%-80%	6% -20%

TABLE III

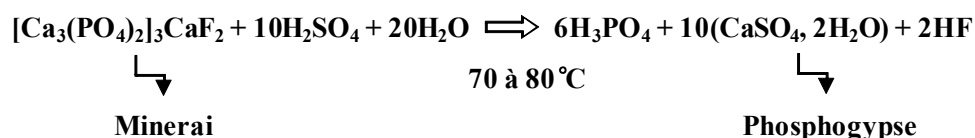
CLASSEMENT DU CIMENT EN FONCTION DE SA RESISTANCE [4]

La classe de résistance	Résistance à la compression (MPa)			
	Résistance à court terme		Résistance courante à 28 jours	
	2 jours	7 jours		
42.4N	≥10	-	≥42.5	≤62.5
42.5R	≥20	-		
52.5N	≥10	-	≥52.5	-
52.5 R	≥30	-		

III. VALORISATION DU PHOSPHOGYPSE DANS LE CIMENT BLANC

A. Origine et Composition du Phosphogypse

Le phosphogypse, un sous-produit de l'industrie des engrais phosphatés, a longtemps été considéré comme un déchet encombrant et potentiellement polluant. Il est généré au stade de la fabrication de l'acide phosphorique, qui est obtenu par l'attaque de la roche phosphatée par l'acide sulfurique [11]. Ce processus de production génère 5 tonnes de phosphogypse pour 1 tonne d'acide phosphorique selon l'équation de la réaction suivante [12]:



En Tunisie, les usines du « Groupe Chimique Tunisien » utilisent principalement le procédé dihydrate tunisien nommé "PROCEDE SIAPE" de fabrication d'acide phosphorique dilué. Ce procédé conduit à un produit solide de formule $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ qui est le phosphogypse, en suspension dans une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 , contenant de 27 à 28 % de P_2O_5 [11]. Le phosphogypse est composé essentiellement de gypse (75 à 78 % pour le procédé dihydrate) mélangé avec du phosphate de calcium sous différentes formes, de la silice et d'autres impuretés telles que les oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique et des traces de métaux [13].

L'importance du sulfate de calcium dihydraté dans les domaines industriels et agricoles a conduit les chercheurs à démontrer que le phosphogypse n'est plus un déchet, mais peut-être un sous-produit de la production de l'acide phosphorique valorisable dans divers domaines tels que les matériaux de construction à haute valeur ajoutée, notamment dans les domaines des céramiques à hautes températures [14], les travaux routiers, les industries du plâtre, etc [15].

B. Le Phosphogypse comme Retardateur de Prise

Le recyclage et la réutilisation des déchets industriels, tels que le phosphogypse, présentent des solutions potentielles pour améliorer la durabilité du secteur de la construction. En exploitant de manière optimale les ressources disponibles et en favorisant l'utilisation de matériaux écologiques, il est envisageable de concevoir des produits de haute qualité tout en minimisant l'impact sur l'environnement [16, 17]. La production de phosphogypse, un sous-produit essentiel du processus de fabrication d'engrais, soulève des préoccupations environnementales majeures en raison de sa teneur élevée en métaux lourds. Sa gestion nécessite une attention particulière afin d'éviter toute forme de contamination et de limiter son impact sur l'écosystème environnant. Cependant, diverses études ont exploré la possibilité de valoriser le phosphogypse dans la production de ciments, notamment en tant qu'agent retardateur de prise, avec des résultats encourageants [11, 14]. Dans l'industrie cimentière, le phosphogypse est

utilisé comme adjuvant avec des pourcentages d'environ 5% pour réguler le temps de prise. La substitution du phosphogypse au gypse naturel dans la fabrication du ciment Portland a été examinée dans plusieurs études scientifiques [11, 18, 19]. Ces recherches ont démontré que les temps de début et de fin de prise obtenus avec l'ajout du phosphogypse au ciment gris sont variables mais restent supérieurs à ceux obtenus avec le gypse naturel [11].

IV. ÉTUDE EXPERIMENTALE :

APPLICATION DU PHOSPHOGYPSE COMME RETARDATEUR DE PRISE DU CIMENT BLANC

L'utilisation du phosphogypse comme retardateur de prise dans le ciment blanc peut présenter un potentiel intéressant pour améliorer les propriétés de ce dernier tout en valorisant un sous-produit industriel par une réutilisation dans un autre processus. Cependant, pour garantir une application efficace et durable dans l'industrie de la construction, des études expérimentales approfondies telles que des tests de laboratoire sur des échantillons de ciment contenant différentes concentrations de phosphogypse sont nécessaires. Elles permettront d'évaluer son impact sur le temps de prise, la résistance mécanique, la porosité, et d'autres caractéristiques pertinentes du ciment.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact du phosphogypse sur les propriétés du ciment blanc produit par la société SOTACIB en termes de retard de prise, de résistance mécanique, de durabilité, et de blancheur. Il s'agit également d'identifier les avantages et les inconvénients de son utilisation dans la fabrication du ciment afin de formuler des recommandations pour une valorisation optimale. Notre démarche expérimentale est basée sur des travaux de recherche présentés dans la littérature [20, 21, 22].

La méthodologie expérimentale utilisée comprend une série d'expérimentations en laboratoire visant à caractériser le phosphogypse, à étudier son mécanisme d'action en tant que retardateur de prise, et à évaluer son influence sur les propriétés du ciment blanc en le comparant au gypse naturel. Des tests de résistance mécanique, de durabilité et d'indice de blancheur (β) sont réalisés pour fournir une analyse approfondie des performances du matériau.

A. Formulation des Échantillons de Ciment Blanc

Pour mener à bien cette étude, plusieurs échantillons de ciment blanc ont été préparés en incorporant différentes quantités de gypse puis de phosphogypse en tant que retardateur de prise. La composition précise de chaque échantillon a été choisie selon un protocole rigoureusement défini et documentée par l'analyse de divers travaux scientifiques. Les échantillons ont été ensuite soumis à des tests de caractérisation afin d'évaluer l'effet du phosphogypse sur la qualité du ciment.

1) *Matières Premières*: Les composants principaux des échantillons de ciment élaborés au sein du laboratoire de l'industrie SOTACIB comprennent le clinker prélevé directement du produit semi-fini de la cimenterie, le gypse naturel (sulfate de calcium dihydraté, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le phosphogypse. Au début, Les formulations du ciment blanc ont été réalisées en ajoutant uniquement le gypse, à divers pourcentages, au clinker. Par la suite, le phosphogypse a été incorporé aux mélanges préparés afin d'étudier son impact sur le temps de prise et les caractéristiques du ciment. Enfin, une analyse a été menée en introduisant le phosphogypse dans un échantillon industriel de ciment.

2) *Ajout du Gypse*: Dans le but d'étudier l'influence de la teneur en gypse sur le temps de début de prise, plusieurs pourcentages ont été choisis. Les compositions des échantillons préparés en fixant le pourcentage en calcaire et en ajoutant le gypse naturel au clinker sont détaillées dans le tableau IV. Les ciments utilisés dans tous les essais ont été préparés au laboratoire de la cimenterie de SOTACIB. Leurs composants (clinker, calcaire et gypse) ont été broyés (de l'ordre de micron) dans un broyeur à boulets. Ces matériaux ont été mélangés selon des proportions bien définies, afin d'obtenir des produits plus ou moins homogènes.

TABLE IV
ÉCHANTILLONS PRÉPARÉS PAR L'AJOUT DU GYPSE

Type de ciment (52.5R)	Calcaire (%)	Clinker (%)	Gypse (%)
E1	3%	96%	1%
E2	3%	95%	2%
E3	3%	94%	3%
E4	3%	93%	4%
E5	3%	92%	5%

3) *Ajout du Phosphogypse*: En premier lieu, deux pourcentages distincts de phosphogypse ont été incorporés à l'échantillon E4 préalablement préparé. En second lieu, trois concentrations de phosphogypse ont été ajoutées à un échantillon-mère EM de clinker industriel. Les différentes formulations sont décrites dans le tableau V.

TABLE V
ÉCHANTILLONS PRÉPARÉS PAR L'AJOUT DU PHOSPHOGYPSE

1 ^{er} Cas	Formulation	2 ^{ème} Cas	Formulation
EA	100% E4	EM	100% Echantillon-mère de clinker
EB	99.5% E4+0,5% phosphogypse	EA1	99.5% EM+0,5% phosphogypse
EC	99% E4+1% phosphogypse	EB1	99% EM+1% phosphogypse
-	-	EC1	98.5% EM+1,5% phosphogypse

B. Analyses Chimiques et Physiques des Échantillons

Les analyses, que nous avons effectuées dans cette étude, sont basées sur les principales méthodes d'essais sur les ciments présentées dans la série de normes NF EN 196 « Méthodes d'essais des ciments », parties 1 à 8.

1) *La Perte au Feu (P.A.F)*: Dans un creuset en platine ou en graphite de masse m_0 , nous pesons une quantité m_1 du ciment préparé, que nous plaçons ensuite dans un four électrique à moufle stabilisé à une température de 1100°C pendant 30 minutes. Ensuite, nous déterminons la masse finale m_2 du creuset. Le pourcentage de perte au feu est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Perte au Feu (P. A. F)} = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \times 100$$

2) *La Mesure de la Blanchéur et des Indices Colorimétriques*: L'indice de blancheur (β) est évalué en utilisant des spectrophotomètres et des colorimètres, qui mesurent la réflectance de l'échantillon par rapport à un échantillon de référence. Différents systèmes de couleurs sont utilisés, notamment les systèmes Yxy et $L^*a^*b^*$. La cimenterie SOTACIB a adopté la représentation $L^*a^*b^*$.

3) *L'Analyse Chimique par Fluorescence des RX*: La spectrofluorimétrie des rayons X est une technique d'analyse non destructive utilisée pour l'identification et la quantification des éléments présents dans un échantillon solide, liquide ou en poudre. Cette méthode est capable d'analyser tout type d'élément, dans des concentrations allant des traces (inférieures à 10^{-6}) à des concentrations très élevées.

4) *Le Pourcentage de la Chaux Libre*: Le pourcentage de chaux libre est déterminé en utilisant un appareil de dosage de CaO. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de chaux non réactive présente dans l'échantillon. Dans un bécher propre et sec contenant 40 ml d'éthylène glycol pur et quelques gouttes de phénolphtaléine, nous ajoutons 1 g du ciment formulé, séché et finement broyé. Le mélange est ensuite agité délicatement sur un agitateur chauffant pendant environ 5 minutes. Ensuite, nous procédons au dosage de l'acétate d'ammonium dans l'alcool jusqu'à ce que la coloration rose disparaisse complètement et qu'une coloration blanche persiste. Finalement, nous notons la valeur affichée sur l'écran de l'appareil, qui correspond à la teneur en chaux libre du matériau.

5) *Détermination de la Résistance Mécanique à la Compression*: La méthode consiste à déterminer les résistances des échantillons en forme de prismes de dimensions 40 mm x 40 mm x 160 mm, en utilisant une machine d'essais de résistance à la flexion et à la compression. Les échantillons sont prélevés à partir d'un mélange de mortier plastique contenant 450g de ciment, 1350g de sable normalisé, 225 ml d'eau (avec un rapport eau/ciment de 0,5). Le mortier est préparé par mélange mécanique puis serré dans un moule en utilisant un appareil à chocs normalisé. Le moule contenant les éprouvettes est conservé en atmosphère humide pendant 24 heures et les éprouvettes démoulées sont ensuite conservées sous l'eau jusqu'au moment des essais de résistance. À l'âge requis (1j, 2j, 7j, et 28j), les éprouvettes sont retirées de leur milieu de conservation humide, elles sont brisées en deux moitiés par flexion et chaque moitié est soumise à l'essai de compression. Nous appliquons une charge de 2400 N/s \pm 200 N/s jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La valeur maximale de pression est la résistance à la compression.

6) *Détermination de la Consistance et du Temps de Prise*: Pour cette mesure, nous utilisons l'appareil de Vicat à une température de 20°C \pm 2°C. L'essai consiste à suivre la transformation d'un matériau passant d'un état visqueux (facile à manipuler) à un état solide durci (plus difficile, voire impossible à manipuler). Le temps de début de prise est déterminé lorsque l'aiguille de Vicat (diamètre = 1,13 mm, masse = 300 g) ne s'enfonce plus jusqu'au fond d'une pastille de pâte pure de ciment ayant une consistance normalisée. En effet, pour chaque type de liant utilisé, il existe une teneur en eau spécifique permettant à la pâte de ciment d'atteindre une consistance dite "normale". Cette concentration est préalablement déterminée. Lorsque la sonde est immobile, nous mesurons la distance "d" qui sépare son extrémité de la plaque de base. La pâte atteindra une consistance normale si $d = 6 \text{ mm} \pm$

1 mm, conformément à la norme EN 196-3. Si $d > 7$ mm: il y a insuffisance d'eau, si $d < 5$ mm: il y a trop d'eau. Une fois que la pâte a atteint la consistance normale, nous remplaçons la sonde de Vicat par l'aiguille de Vicat et nous la déposons délicatement sur la surface de l'échantillon sans lui donner de vitesse. L'aiguille s'enfonce alors dans la pâte. Lorsqu'elle est immobile (ou après 30s d'attente), nous mesurons la distance « d » entre l'extrémité de l'aiguille et la plaque de base. Nous répétons cette opération à des intervalles de temps adéquats (environ 10-15 minutes) jusqu'à ce que $d = 4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. L'instant mesuré avec une précision de 5 minutes est le temps de début de prise du ciment testé [4].

C. Résultats et Discussions

1) *Caractérisation des matières premières*: Les caractéristiques chimiques et colorimétriques des produits de base qui servent à la formulation des échantillons du ciment étudiés sont regroupées dans le tableau VI.

TABLE VI
ANALYSES CHIMIQUES ET COLORIMÉTRIQUES DES PRODUITS DE BASE UTILISÉS

Matière	Analyse chimique (%)											Colorimétrie			
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	P.A.F	β	L	a	b
Clinker	4,69	70,00	0,26	0,43	0,26	1,72	22,64	0,03	0,00	0,00	0,95	86,46	94,68	-1,36	3,65
Calcaire	0,30	55,62	0,06	0,00	0,03	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	43,41	86,03	94,33	—	—
Gypse	0,31	30,06	0,15	0,00	1,27	43,39	1,78	0,21	0,02	0,00	22,82	85,90	85,90	—	—
Phosphogypse	0,22	24,2	0,32	0,00	—	56,8	5,69	0,75	1,01	1,04	26,015	53,94	78,43	1,54	8,69

2) *Caractérisation des échantillons de ciment préparés*: Les caractéristiques chimiques et colorimétriques des produits de base qui servent à la formulation des échantillons du ciment étudiés sont regroupées dans le tableau VII.

TABLE VII
ANALYSES CHIMIQUES PAR FLUORESCENCE X DES ÉCHANTILLONS DE CIMENT PRÉPARÉS

Echantillon	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P.A.F
E1 (+1% gypse)	4,18	67,57	0,15	0,37	0,26	2,08	21,26	0,02	2,84
E2 (+2% gypse)	4,12	67,29	0,15	0,37	0,27	2,69	21,14	0,02	3,08
E3 (+3% gypse)	4	67,51	0,15	0,36	0,27	3,27	20,93	0,02	3,20
E4 (+4% gypse)	3,94	67,28	0,14	0,36	0,28	3,7	20,77	0,02	3,54
E5 (+5% gypse)	3,87	66,80	0,13	0,28	0,28	4	20,75	0,02	3,60

Conformément à la norme NF EN 197-1 [10], il est exigé que le taux en anhydride sulfurique (SO₃) ne doit pas excéder 4%. Les données obtenues démontrent la conformité des cinq échantillons. Toutefois, il est recommandé que le pourcentage de gypse ajouté au ciment blanc ne dépasse pas les 5%.

3) *Influence du taux de gypse* :

* *Sur le temps de prise*: L'influence de la variation du taux de gypse sur le temps de prise de la pâte de ciment est illustrée par la figure 1.

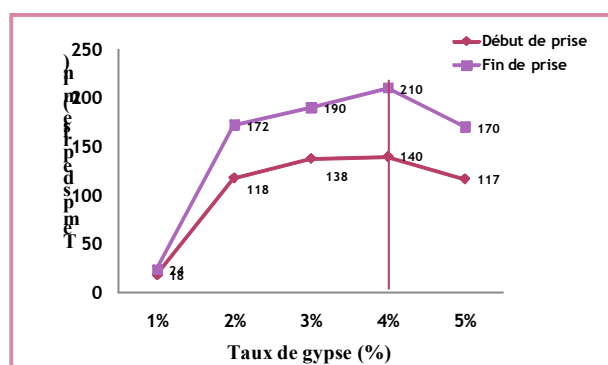


Fig. 1 Influence de la variation de du taux de gypse sur le temps de prise

L'analyse des résultats révèle que la courbe de variation du temps de prise en fonction du taux de gypse incorporé dans le ciment atteint un maximum pour un pourcentage de 4%, correspondant à un niveau optimal en SO₃ égal à 3,7% (<4% conforme à la norme NF EN 197-1). L'augmentation des temps de début et de fin de prise dans la plage de concentration allant de 1% à 4% est attribuable à l'hydratation des C3A avec le gypse qui agit comme régulateur de prise en retardant la production d'aluminat de calcium hydraté et en favorisant initialement la formation de trisulfoaluminate de calcium hydraté (l'ettringite) [1]. Au-delà du seuil des 4% en gypse, on observe

une diminution du temps de prise due à un excès de cet adjuvant. Néanmoins, l'introduction du taux optimal en gypse (4%), le temps maximal de début de prise obtenu s'établit à 140 minutes. Ce résultat ne répond pas aux attentes industrielles qui visent des valeurs ≥ 160 minutes.

* *Sur la résistance mécanique (2j, 7j, 28j)*: Afin de mieux comprendre le mécanisme d'action du gypse sur la qualité du ciment élaboré, une étude a été réalisée pour analyser l'impact de la variation du taux de gypse sur la résistance mécanique des matériaux. La figure 2 présente l'évolution des performances des mortiers contenant diverses proportions de gypse en fonction de différents âges (2j; 7j; 28j). Ces valeurs sont comparées aux limites inférieure (LI) et supérieure (LS).

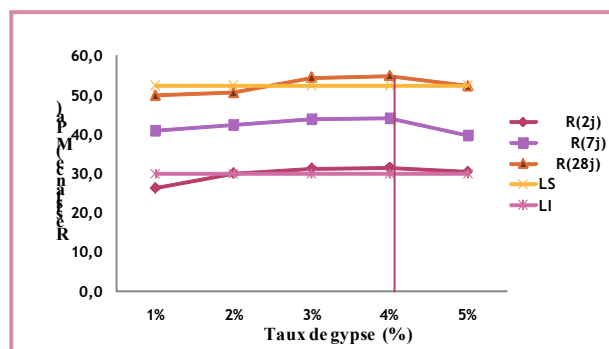


Fig. 2 Influence de la variation de du taux de gypse sur la résistance (2j, 7j, 28j)

Les résistances mécaniques des mortiers augmentent de manière progressive (2j ; 7j ; 28j) jusqu'à une teneur de 4% en gypse naturel. Cependant, on constate une chute significative de cette caractéristique entre les concentrations de 4% (3.7% en SO_3) et 5% de gypse (4.35% en SO_3). La présence d'un excès de gypse peut entraîner des effets négatifs sur la résistance mécanique à court et long terme. Cette observation est justifiée par des recherches portant sur l'hydratation des alites en présence de gypse, mettant en lumière que la résistance à la compression dépend du degré d'hydratation des silicates tricalciques (C3S), lié à la présence du sulfate de calcium dans le matériau [23].

4) Ajout du Phosphogypse au Ciment Préparé au Laboratoire :

* *Impact Sur la Composition Chimique et l'Indice de Blancheur (β)*: L'échantillon du ciment E4 (ou EA), qui avait été préalablement élaboré et présentait de meilleures caractéristiques suite à l'addition de gypse naturel, a été la base des formulations étudiées dans cette partie. Les résultats des analyses chimiques par fluorescence X et colorimétriques, avant et après l'introduction de deux pourcentages distincts de phosphogypse, sont détaillés dans le tableau VIII. Le choix des teneurs de phosphogypse ajoutées a été aligné sur celui du gypse.

TABLE VIII
ANALYSES CHIMIQUES ET COLORIMÉTRIQUES DES CIMENTS DE LABORATOIRE PRÉPARÉS AVEC LE PHOSPHOGYPSE

	Analyse chimique (%)									Colorimétrie			
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P.A.F	β	L	a	b
EA	3,94	67,28	0,14	0,36	0,28	3,70	20,77	0,02	3,54	86,87	94,68	-1,28	3,75
EB	3,82	67,07	0,14	0,36	0,26	3,97	20,62	0,022	3,98	86,43	94,50	-1,01	3,76
EC	3,85	67,00	0,13	0,36	0,26	4,24	20,61	0,022	4,01	85,65	94,16	-0,89	3,86

L'indice de blancheur se révèle être le critère déterminant pour la fabrication du ciment blanc. Tel que démontré dans le tableau VIII, l'incorporation de 0,5% et 1% de phosphogypse n'affecte pas ledit paramètre β qui demeure supérieur à 84. Néanmoins, un taux de 1% en phosphogypse rend l'échantillon (EC) non conforme à la norme NF EN 197-1 en raison d'une concentration en SO_3 excédant les 4%.

* *Impact Sur le Temps de Prise et la Résistance Mécanique*: L'examen des données présentées dans le tableau IX révèle que l'ajout de phosphogypse a un effet positif sur la valeur de temps de prise qui dépasse l'objectif souhaité. L'introduction de 0,5% de phosphogypse engendre une prolongation du temps de début de prise, passant ainsi de 140 à 171 minutes (EB).

TABLE IX
VARIATION DU TEMPS DE PRISE ET DE LA RESISTANCE MECANIQUE DES MORTIERS, A DIFFERENTS AGES, EN FONCTION DE LA TENEUR EN PHOSPHOGYPSE

	Temps de prise (min)		Résistance mécanique (MPa)		
	Début de prise	Fin de prise	Résistance (2js)	Résistance (7js)	Résistance (28js)

EA	140	210	31,5	44,2	55,0
EB	171	274	31,2	43,6	53,8
EC	222	310	30,6	41,5	52,7

Cette prolongation peut être attribuée aux éléments fluor et phosphore contenus dans le phosphogypse, qui réagissent avec les particules cimentaires en recouvrant leur surface par des molécules d'acides humiques lorsqu'il s'agit d'une matière organique, par des cristaux de phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) en cas de présence du phosphore, ou encore par du fluorure de calcium (CaF_2) si le fluor est impliqué. Ce processus forme une barrière qui inhibe l'hydratation des composantes des grains de ciment (C3S, C2S, C3A et C4AF), induisant ainsi un retard dans les temps de début et de fin de prise de la pâte [11].

Le développement des performances des mortiers contenant deux pourcentages différents de phosphogypse à divers stades de durcissement (2 jours, 7 jours, 28 jours) révèle que l'incorporation de cet adjuvant entraîne une diminution de la résistance à la compression du matériau. Cependant, cette caractéristique reste conforme à la norme en vigueur. La résistance à 2 jours est supérieure à 30 MPa, tandis qu'à 28 jours elle dépasse 52,5 MPa.

5) Ajout du Phosphogypse à un Echantillon de Ciment Préparé à l'Echelle Industrielle:

* *Impact Sur la Composition Chimique et l'Indice de Blancher (β):* Les échantillons ont été préparés en utilisant un ciment de type CEM I 52,5 R1, fabriqué à grande échelle, mélangé à trois pourcentages de phosphogypse brut (0,5 %, 1 %, 1,5 %). Les données du tableau X présentent les résultats des analyses chimiques et colorimétriques des formulations définies par EM, EA1, EB1 et EC1.

TABLE X
ANALYSES CHIMIQUES ET COLORIMÉTRIQUES DES CIMENTS INDUSTRIELS PRÉPARÉS AVEC LE PHOSPHOGYPSE

	Analyse chimique (%)									Colorimétrie			
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P.A.F	β	L	a	b
EM	4,38	67,51	0,15	0,55	0,28	3,45	21,52	0,00	2,16	84,52	93,94	-0,95	4,08
EA1	4,29	67,35	0,16	0,53	0,28	3,69	21,47	0,02	2,38	84,60	93,50	-0,81	4,08
EB1	4,37	66,91	0,16	0,55	0,28	4,00	21,38	0,02	2,46	84,11	93,33	-0,83	4,36
EC1	4,30	67,08	0,16	0,54	0,28	4,23	21,80	0,03	2,50	82,83	92,24	-0,72	4,18

L'analyse des valeurs obtenues dévoile que la teneur en SO₃ augmente proportionnellement à l'incorporation de phosphogypse et dépasse la norme requise (4%) pour un taux de 1,5% de phosphogypse. Ce dernier a également un impact négatif sur l'indice de blancheur β qui devient non conforme (<84).

* *Impact Sur le Temps de Prise et la Résistance Mécanique à la Compression:* Comme illustré dans le tableau XI, le temps de prise augmente progressivement avec les pourcentages de l'adjuvant ajouté. Les résultats expérimentaux démontrent que malgré la réduction des résistances des mortiers, liée à l'ajout de phosphogypse, les valeurs demeurent conformes aux normes établies.

TABLE XI
VARIATION DU TEMPS DE PRISE ET DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE DES CIMENTS INDUSTRIELS EN FONCTION DE LA TENEUR EN PHOSPHOGYPSE

	Temps de prise (min)		Résistance mécanique (MPa)		
	Début de prise	Fin de prise	Résistance (2js)	Résistance (7js)	Résistance (28js)
EM	135	189	42,00	55,00	63,20
EA1	142	225	41,00	53,00	62,10
EB1	160	246	38,00	53,75	62,00
EC1	192	250	36,00	53,50	61,50

En résumé, les analyses chimiques et colorimétriques, ainsi que les mesures des temps de prise et des résistances à la compression des divers ciments préparés, ont démontré que l'ajout de phosphogypse n'affecte pas de manière significative la composition chimique du ciment. L'indice de blancheur (β) des échantillons n'a pas non plus été compromis par l'incorporation de phosphogypse. Bien que l'ajout de phosphogypse entraîne une légère diminution de la résistance à la compression, les performances mécaniques restent conformes aux normes en vigueur. Plus précisément, l'introduction de 1% de phosphogypse dans le ciment industriel permet d'atteindre l'objectif fixé en termes de temps de prise (160±20 minutes), tout en garantissant un indice de blancheur satisfaisant de 84,11 (β >84) et en respectant la teneur en SO₃ exigée (4%). Cela confère au mortier une résistance à la compression adéquate

(62Mpa). Tous ces résultats prouvent que le phosphogypse est un bon adjuvant agissant comme un retardateur de prise.

V. CONCLUSION

Le stockage en terril est l'une des solutions les plus courantes pour la gestion du phosphogypse, avec un dépôt soit à sec soit sous forme de suspension. Cependant, cette méthode soulève des inquiétudes environnementales majeures, notamment en raison du risque de contamination des eaux souterraines et de surface par les éléments traces présents. L'une des alternatives les plus intéressantes serait donc d'incorporer le phosphogypse dans la fabrication de ciments. Les propriétés chimiques et mécaniques du ciment blanc peuvent être modifiées par l'incorporation de quantités bien déterminées de phosphogypse. L'étude expérimentale menée au sein du laboratoire de la cimenterie SOTACIB nous a permis d'obtenir des résultats prometteurs et nous a ouvert de nouvelles perspectives de recherche dans ce domaine. Il a été démontré que l'incorporation de 0,5% à 1% de phosphogypse augmente le temps de prise du ciment blanc sans pour autant affecter significativement son indice de blancheur et sa résistance à la compression. Ces conclusions sont encourageantes, suggérant que le phosphogypse pourrait être un adjuvant précieux dans la production de ciment blanc avec des propriétés améliorées, en réduisant les coûts de production et en contribuant à la gestion durable des déchets. Cela ouvre la voie à une valorisation à grande échelle du phosphogypse dans l'industrie du ciment blanc et à d'autres investigations approfondies afin d'optimiser son utilisation et d'explorer son potentiel dans différentes applications industrielles.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to express their sincere appreciation to all members and collaborators of SOTACIB for their fruitful help and contribution to this project.

Les auteurs souhaitent exprimer leur très grande reconnaissance à tous les membres et collaborateurs de la société SOTACIB pour leur aide fructueuse et leur contribution dans ce projet.

REFERENCES

- [1] L. Lavagna et R. Nisticò, « An Insight into the Chemistry of Cement—A Review », *Appl. Sci.*, vol. 13, no 1, p. 203, déc. 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/app13010203>
- [2] A. Meriot, « Structure et réactivité des ferrites de calcium industriels (brownmillerite) et de leurs hydrates, vis-à-vis des solutions aqueuses sulfatées », thesis, NNT: 2022IPPAX129. Tel-04106651, Science des matériaux, Institut Polytechnique de Paris, 2022. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-04106651/>
- [3] H. Taylor, « Reactions and reactivities of compounds in hydraulic cements », *Solid State Ion.*, vol. 43, p. 31–35, nov. 1990. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90467-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90467-6)
- [4] Norme Française : NF EN 196-3, « Méthodes d'essai des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité », Afnor EDITIONS. P15-471-3, September 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.boutique.afnor.org/en-gb/standard/nf-en-1963/methods-of-testing-cement-part-3-determination-of-setting-times-and-soundne/fa186374/79422>
- [5] P. Acker, « Prise et durcissement des bétons - Les effets thermomécaniques », *Superstructures Batiment*, févr. 1998. [Online]. Available: <https://doi.org/10.51257/a-v2-c2235>
- [6] M. Al Shamaa, S. Lavaud, L. Divet, J. B. Colliat, G. Nahas et J. M. Torrenti, « Influence of limestone filler and of the size of the aggregates on DEF », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 71, p. 175–180, août 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.007>
- [7] M. U. Shah, M. Usman, M. U. Hanif, I. Naseem et S. Farooq, « Utilization of Solid Waste from Brick Industry and Hydrated Lime in Self-Compacting Cement Pastes », *Materials*, vol. 14, no 5, p. 1109, févr. 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma14051109>
- [8] C. Munzer, « Etude de l'action d'un bioadjuvant aux substances extracellulaires sur la microstructure et les caractéristiques de surface de pâtes cimentaires pour des bétons plus éco-respectueux », thesis, Strasbourg, 2016. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2016STRAD028/document>
- [9] Norme Tunisienne: NT 47.01, INNORPI / Officiel de la normalisation n° 386, décembre 2017.
- [10] Norme Française: NF EN 197-1, « Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements », Afnor EDITIONS. P15-101-1, April. 2012.
- [11] F. Charfi Fourati, J. Bouaziz et H. Belayouni, « Valorisation du phosphogypse de Tunisie en vue de son utilisation comme substituant au gypse naturel dans la fabrication du ciment », *Déchets, sci. et techn.*, no 20, 2000. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1550>
- [12] M. Zairi, M. J. Rouis, « Impacts environnementaux du stockage du phosphogypse à Sfax (Tunisie) », *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées – 219, REF 4145, PP. 29-40, Janvier-Février, 1999.*
- [13] H. Sfar Felfoul, N. Ouertani, P. Clastres et M. Benouezdou, « Amélioration des caractéristiques du phosphogypse en vue de son utilisation en technique routière », *Déchets, sci. et techn.*, no 28, 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2405>

- [14] G. Le Flem, « The Development of Phosphate Materials with High added value : A Researcher Viewpoint », *Procedia Eng.*, vol. 46, p. 45–53, 2012. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.444>
- [15] S. El Issiouy, A. Atbir, S. Mançour-Billah, R. Bellajrou, L. Boukbir et M. El Hadek, « Thermal treatment of moroccan phosphogypsum », *MATEC Web Conf.*, vol. 3, p. 01030, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1051/mateconf/20130301030>
- [16] M. Zhang et X. Fan, « Preparation of gypsum with high purity and whiteness from phosphogypsum for CO₂ mineral sequestration », *Scientific Rep.*, vol. 13, no 1, mars 2023. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28251-6>
- [17] J. Men, Y. Li, P. Cheng et Z. Zhang, « Recycling phosphogypsum in road construction materials and associated environmental considerations: A review », *Heliyon*, nov. 2022, art. no e11518. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11518>
- [18] P. K. Mehta et J. R. Brady, « Utilization of phosphogypsum in portland cement industry », *Cement Concrete Res.*, vol. 7, no 5, p. 537–544, sept. 1977. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(77\)90115-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(77)90115-6)
- [19] H. Ölmez et E. Erdem, « The effects of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of Portland cement and trass cement », *Cement Concrete Res.*, vol. 19, no 3, p. 377–384, mai 1989. [Online]. Available: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(89\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(89)90027-6)
- [20] M. Ilić, S. Miletić et R. Munitlak, « Utilization of the waste phosphogypsum for the Portland cement clinker production », *Toxicolog. & Environmental Chemistry*, vol. 69, no 1-2, p. 201–207, mars 1999. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1080/02772249909358701>
- [21] X. Gong, J. Liu, T. Zhang et Z. Jiao, « Effect of Modified Phosphogypsum on Properties of Cement Mortar », *J. Testing Eval.*, vol. 48, no 4, p. 20180702, mars 2019. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1520/jte20180702>
- [22] Y. Shen et J. Qian, « Utilisation of phosphogypsum for sulfate-rich belite sulfoaluminate cement production », *Advances Cement Res.*, vol. 27, no 9, p. 515–525, oct. 2015. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00071>
- [23] A. Bentur, « Effect of Gypsum on the Hydration and Strength of C3S Pastes », *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 59, no 5-6, p. 210–213, mai 1976. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10935.x>