الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D[r]. Tahar Moulay SAIDA
Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

En Génie des procédés

***Option :* Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par :

AL-ZAOARI ADEL & SADOUKI MANSOUR

Etude d'un nouvel agent de mouture issu d'un déchet local dans l'industrie cimentière

Soutenu le 28/06/2018

Devant le jury :

Mme F. CHOUMANE	**Maître de Conférences B**	**Université de Saida**	**Président**
Mr Y. AIMER	**Maître Assistant A**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr S. DAOUDI	**Maître Assistant A**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mme O. BELARBI	**Maître Assistant A**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Promotion : 2017-2018

Dédicace



بسم الله الرحمن الرحيم

Je dédie ce modeste travail

A mon père

qui m'a tellement soutenu pour tout ce que j'entreprends et pour ses sacrifices.

Il est le moteur de mon existence, la raison de ma réussite.

A ma très chère mère

pour le soutien moral et affectif

A

Mes frères Ahmed et Khaled, et mes sœurs.

A

Toute ma famille.

A

Tous mes amis.

A tous mes enseignants qui ont fait leur possible pour me donner le maximum de savoir.

A tous mes camarades de l'université surtout la promotion de Génie des Procédés des matériaux.

A toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Al-Zaoari Adel

Dédicaces

A mes très chers parents

qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin,

Ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et

Mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis,

Merci beaucoup chers parents.

A toute personne qui ma aidé à poursuivre mes études

A toute La famille, Sadouki

A tous mes amis (es)

Mes camarades de master en génie des procédés des matériaux

Promotion 2017-2018

Sadouki Mansour

Remerciements

Nous remercions premièrement ALLAH, le tout puissant, qui nous a donné la force, la volonté et surtout le courage pour accomplir ce modeste mémoire.

Nous tenons à remercier sincèrement Mme O. BELARBI, en tant qu'encadreur du présent projet de fin d'études, qui s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer et sans cela ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Nous sommes honorés par la présence de **Mme F. CHOUMANE** qui a accepté d'être le président de notre jury, qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions également les membres du jury **Mr Y. AIMER** et **Mr S. DAOUDI** qui ont pris la peine de juger ce modeste travail, qu'ils trouvent ici l'expression de notre profond respect et nos vifs remerciements.

Notre reconnaissance va également au personnel du laboratoire contrôle de qualité de la cimenterie de Saida pour leur accueil au sein de la cimenterie et leur disponibilité. Ils n'ont ménagé aucun effort pour que nous menions à bien notre projet.

Nous tenons ensuite à exprimer notre gratitude à la direction de la station d'épuration des eaux usées d'Errebahia qui nous a autorisés à prélever les boues d'épuration au niveau de la STEP. Nous tenons ensuite à exprimer notre gratitude à la direction de Naftal de Bourached qui nous a autorisés à prélever les boues résiduaires de stockage.

Nous remercions Mme S. Lahreche responsable de maintenance du laboratoire du département du génie des procédés pour sa disponibilité lors de nos analyses de lixiviation.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur S. Daoudi pour la réalisation des spectres IR de nos échantillons.

Un grand merci à tous les enseignants de l'université Moulay Tahar-Saida et surtout les enseignants du département de génie des procédés spécialité : matériaux qui ont participé à notre formation pendant toutes ces formidable années universitaires.

Tous nos remerciements vont à tous les membres de notre famille d'avoir été toujours là pour nous, de leurs soutient de tout ordre. Nous remercions également nos amis qui nous ont permis de garder un équilibre de vie en alliant études et loisir, pour leur soutien durant la période de rédaction de ce mémoire. Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. A tous ceux que nous aimons, et à tous ceux qui nous aiment.

Pour tous, merci infiniment.

Liste des figures

Liste de figures

Figure I.1 :	Les étapes de la fabrication du ciment. …..……..……	5
Figure I.2 :	Micrographie du clinker montrant ses quatre phases cristallines principales……..……..	10
Figure I.3 :	Broyabilités mesurées sur du clinker (K), du laitier (S), des pouzzolanes naturelles (Z) et du calcaire (L), en fonction de la surface spécifique Blaine ……...……	14
Figure I.4.	Taux relatifs d'hydratation du silicate tricalcique et du silicate bicalcique….....	16
Figure I.5 :	Formation de l'ettringite lors de l'hydratation du ciment Portland….....	18
Figure II.1 :	Broyeur à boulets……	20
Figure II.2 :	Trois régimes différents possibles dans un broyeur à boulets……	20
Figure III.1 :	spectromètre de fluorescence des rayons X (XRF) « « PANalytical ZETIUM » ……..	30
Figure III.2 :	Tamiseur à courant d'air HOSOKAWA ALPINE 200 LS……...	32
Figure III.3 :	Tamisage par voie humide…….……..	32
Figure III.4 :	Moule prismatique rempli pour l'obtention des éprouvettes prismatiques 4 x 4 x 16mm…….…….	35
Figure III.5 :	Appareil Vicat utilisé……...……	36
Figure III.6 :	Moule de Lechatelierpour l'essai d'expansion……	37
Figure III.7 :	Malaxeur à mortier……..	39
Figure III.8 :	Dispositif pour l'essai des résistances mécaniques……..	41
Figure IV.1 :	Aspect de la cire ……..……	43
Figure IV.2 :	Spectre IR de la cire microcristalline ……..……	44
Figure IV.3 :	Aspect de la cellulose ……..…….....	45
Figure IV.4 :	Spectre IR de la cellulose utilisée ……...……	45
Figure IV.5 :	Aspect de la boue urbaine ……....	46
Figure IV.6 :	Spectre IR de la boue urbaine utilisée …….	47
Figure IV.7 :	Aspect de la boue de la papeterie GIPEC ……...	48

Figure IV.8 : Spectre IR de la boue résiduaire de la GIPEC …… 49
Figure IV.9 : Aspect de la boue résiduaire de Naftal …… 50
Figure IV.10 : Spectre IR de la boue résiduaire de Naftal ……..... 50
Figure V.1 : Nodules de clinker prélevés……. 53
Figure V.2 : Roches de gypse……..... 54
Figure V.3 : Roches de calcaire……..... 55
Figure V.4 : Broyeur à disques type SODEMI……. 57
Figure V.5 : Mode de fragmentation……..….. 57
Figure V.6 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire avec la durée de broyage……..…… 59
Figure V.7 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec la durée de broyage…… 60
Figure V.8 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire avec le taux de cire ajouté à différentes durées de broyage…… 62
Figure V.9 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de cire ajouté à différentes durées de broyage…….. 64
Figure V.10 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de cellulose ajouté à différentes durées de broyage…… 65
Figure V.11 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec le taux de cellulose ajouté à différentes durées de broyage…… 67
Figure V.12 : Colmatage de la matière sur les disques du broyeur…… 69
Figure V.13 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de boue urbaine ajouté à différentes durées de broyage……..… 70
Figure V.14 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec le taux de boue urbaine ajouté à différentes durées de broyage…… 71
Figure V.15 : colmatage de la mouture sur les disques du broyeur en présence de la boue Naftal…… 72

Figure V.16 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de boue Naftal ajouté à différentes durées de broyage……..…. 73

Figure V.17 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec le taux de boue Naftal ajouté à différentes durées de broyage…….…… 75

Figure VI.1 : Evolution du temps de prise en fonction de l'agent de mouture……. 81

Figure VI.2 : Evolution de la résistance à la flexion des CPJ au cours des différentes échéances…….. 83

Figure VI.3 : Evolution de la résistance à la compression des CPJ au cours des différentes échéances…… 83

Figure VI.4 : Spectres IR des différents éprouvettes ciments CPJ après 28j de durcissement…….…… 87

Figure VI.5 : Mouture des éprouvettes obtenues après une échéance de 28 jours mises en solution…….. 87

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	désignation des différents types de ciment en fonction de leur composition……	8
Tableau I.2 :	Spécification et valeurs garanties en fonction de la classe du ciment …	8
Tableau I.3 :	Données cristallographiques des phases du silicate tricalcique ……	11
Tableau I.4 :	Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique ……	12
Tableau II.1 :	caractéristiques techniques des broyeurs à boulets de la cimenterie de Saida……	20
Tableau II.2 :	Effet des acides gras sur le procédé de broyage du ciment portland……	23
TableauIV.1 :	Identification de la cire microcristalline…….....	43
Tableau IV.2:	Caractéristiques de la cellulose utilisée dans la cimenterie de Saida….....	44
Tableau IV.3:	Composition chimique de la boue urbaine. ..……..……...…….....	46
Tableau IV.4:	Composition chimique de la boue résiduaire de la GIPEC. …...….....	48
Tableau V.1 :	Composition chimique du clinker produit par la cimenterie de Saida …..	52
Tableau V.2 :	Composition minéralogique du clinker produit par la cimenterie de Saida……...…	53
Tableau V.3 :	Composition chimique du gypse……...	54
Tableau V.4 :	Composition chimique du calcaire……	55
Tableau V.5 :	Composition chimique du ciment aux ajouts calcaire confectionné..…….	55
Tableau V.6 :	Analyse granulométrique du ciment aux ajouts calcaire…….……....	58
Tableau V.7 :	Surface spécifique du ciment aux ajouts calcaire……..…….	59
Tableau V.8 :	Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la cire en fonction de la durée de broyage……..	62
Tableau V.9 :	Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la cire en fonction de la durée de broyage…….	63
Tableau V.10 :	Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la cellulose en fonction de la durée de broyage……..	65
Tableau V.1 :	Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la cellulose en fonction de la durée de broyage…….	66

Tableau V.12 :	Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la boue urbaine en fonction de la durée de broyage…….	69
Tableau V.13 :	Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la boue urbaine en fonction de la durée de broyage……..……..	71
Tableau V.14 :	Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la boue Naftal en fonction de la durée de broyage…….	73
Tableau V.15 :	Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la boue Naftal en fonction de la durée de broyage……	74
Tableau VI.1 :	Conditions optimales du broyage du CPJ calcaire après ajout des matériaux utilisés comme agents de mouture……...…….	77
Tableau VI.2 :	Caractéristiques de la mouture obtenue après ajout de la boue de papeterie utilisée comme agent de mouture……	78
Tableau VI.3:	Consistance de la pâte des moutures ciments CPJ calcaire confectionnés……...……	79
Tableau VI.4 :	Expansion de la pâte des moutures de ciments CPJ calcaire confectionnés…….	79
Tableau VI.5 :	Temps de prise initial et final des ciments CPJ calcaire confectionnés…..	80
Tableau VI.6 :	Résistance mécanique des ciments CPJ confectionnés……..……	82
Tableau VI.7 :	Suivi du pH des mortiers CPJ mis en suspension pendant 4 jours…..…..	89
Tableau VI.8 :	Suivi de la conductivité des mortiers CPJ mis en suspension pendant 4 jours……	89

Notation cimentière

C: CaO.

S: SiO_2.

A: Al_2O_3

F: Fe_2O_3

N: Na_2O

K: K_2O

T: TiO_2

P: P_2O_5

H: H_2O

CSH: Hydrosilicate de calcium

CEM I: Ciment Portland (CPA),

CEM II : Ciment portland composé (CPJ),

CEM III : Ciment de haut fourneau (CHF),

CEM IV : Ciment pouzzolanique (CPZ),

CEM V : Ciment au laitier et aux cendres (CLC)

CPA : Ciment Portland Artificiel.

C_3S : Silicate tricalcique (Alite), de formule chimique 3CaO, SiO_2.

C_2S : Silicate bicalcique (Bélite), de formule chimique est 2CaO SiO_2.

C_3A : Aluminates tricalciques (Célite), de formule chimique 3CaO Al_2O_3.

C_4AF : Ferro-aluminates tétracalcique (Félite), de formule chimique 4CaO Al_2O_3 Fe_2O_3.

Abréviations

PAF : Perte Au feu.

SSB : Surface Spécifique Blaine.

GIPEC : Groupe industriel du papier et de la cellulose

NAFTAL : société nationale de commercialisation et de distribution des produits pétroliers.

STEP : Station d'épuration des eaux usées.

NA : Normes Algérienne.

NF : Normes françaises

Sommaire

Sommaire

Titre	Page
Remerciements…… …….….....	I
Liste des figures…….…..	III
Liste des tableaux …….…….…….	VI
Abréviations…….……	VIII
Sommaire ……	X
Introduction générale…….....…..	**1**
Chapitre I : Revue bibliographique sur le Ciment	
I.1 Fabrication du ciment ……	4
I.1.1 Extraction et Concassage ……..……....……....	4
I.1.2 Broyage du cru ……	5
I.1.3 Zone de cuisson ……...	5
I.1.4 Broyage clinker……..……..…….	6
I.1.5 Stockage et expédition…….……	6
I.2 Classification des ciments portland……..……	7
I.2.1 Classification des ciments en fonction de leur composition……..…...	7
I.2.2 Classification des ciments en fonction de leur résistance normale……...…	7
I.3 Le clinker…….....	9
I.3.1 Composition chimique du clinker…….	9
I.3.2 Composition minéralogique du clinker…….	10
I.3.2.1 Silicate tricalcique : Alite……..	10
I.3.2.2 Silicate bicalcique : Bélite…….....	11
I.3.2.3 Aluminate tricalcique : Célite……..…….	12
I.3.2.4 Aluminate tétracalcique : Félite…….	12
I.4 Broyabilité du clinker…….	13
I.5 Hydratation des minéraux du ciment……..	16
I.5.1 Hydratation du Silicate tricalcique (C_3S)…….....	16
I.5.2 Hydratation du Silicate bicalcique (C_2S)…….....	17

I.5.3 Hydratation de l'Aluminate tricalcique (C_3A)……..... 18
I.5.4 Hydratation de l'Aluminoferrite tétracalcique (C_4AF)……. 18

Chapitre II : Les agents de mouture

II.1 Ateliers broyage dans l'industrie cimentière…….. 19
II.2 Les agents de mouture…… 21
II.3 Le mode d'action des agents de mouture sur le broyage ……..... 22
II.4 Influence de la composition minéralogique du clinker sur le rôle des agents de mouture…… 22
II.5 Effets des agents de mouture……..... 23
II.5.1 Influence sur l'agglomération……..... 24
II.5.2 Influence sur l'efficacité du broyage…….. 24
II.5.3 Influence sur les propriétés des ciments……..... 24

Chapitre III : Méthodes d'investigation

III.1 Analyse chimique et gravimétrique ……..... 26
III.1.1 Détermination de la chaux libre $CaO_{L.}$ ……..... 26
III.1.2 Détermination de la Perte Au Feu (PAF)…….…….. 27
III.1.3 Détermination des résidus insolubles (RI)……. 28
III.1.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X. …….….. 29
III.1.5 Spectrométrie d'absorption InfraRouge (IR)……. 30
III.2 Calcul de la composition minéralogique du clinker par la méthode de BOGUE…..... 30
III.3 Analyse physique…….. 31
III.3.1 Analyse granulométrique……... 31
III.3.1.1 Analyse granulométrique des fines particules……. 31
III.3.1.2 Analyse granulométrique des particules moyennes (200 µm)……..….. 32
III.3.2 Mesure de la surface spécifique par la méthode Blaine …….…….. 33
III.3.3 Détermination de la consistance normalisée……..…..... 34
III.3.4 Détermination de la stabilité du ciment……..... 36
III.3.5 Détermination du temps de prise. ……. 37
III.3.5.1 Détermination du temps de début de prise……..... 38
III.3.5.2 Détermination du temps de fin de prise…….. 38

III.4 Détermination des résistances mécaniques…….. 38
III.4.1 Confection des éprouvettes…… 39
III.4.2 Résistance à la flexion…… 40
III.4.3 Résistance à la compression…….. 41
III.5 Test de lixiviation…….. 41
III.5.1 Mesure du pH……. 42
III.5.2 Mesure de la conductivité électrique……..……... 42

Chapitre IV : Caractérisation des agents de mouture utilisés

IV.1 Caractérisation de la cire microcristalline……. 43
IV.2 Caractérisation de la cellulose microcristalline utilisée……..... 44
IV.3 Caractérisation de la boue urbaine issue de la station d'épuration STEP d'Errebahia…… 46
IV.4 Caractérisation de la boue résiduaire de la papeterie de Saida GIPEC……. 48
IV.5 Caractérisation de la boue Naftal……..... 49
IV.6 Conclusion…….. 51

Chapitre V : Caractérisation des ciments CPJ calcaire élaborés

V.1 Confection du ciment CPJ élaboré……... 52
V.2 Caractérisation du clinker……. 52
V.2.1 Composition chimique du clinker……..... 52
V.2.2 Composition minéralogique du clinker……..... 53
V.3 Caractérisation du gypse……..... 54
V.4 Caractérisation du calcaire……... 54
V. 5 Caractérisation du ciment aux ajouts calcaire confectionné……..……. 55
V.6 Méthodologie de broyage……. 56
V.6.1 Broyeur à disques……..... 56
V.7 Optimisation de la durée de broyage du ciment CPJ calcaire……..... 58
V.7.1 Evolution de la granulométrie de la mouture du ciment CPJ calcaire avec la durée de broyage…… 58
V.7.2 Evolution de la finesse de mouture du ciment CPJ calcaire avec la durée de broyage……..... 58

V.7.3 Conclusion……. 60
V.8 Etude de l'influence des matériaux utilisés comme agent de mouture…….. 60
V.8.1 Matériaux testés comme agent de mouture : produits chimiques commercialisés… 61
V.8.1.1 Influence de la cire sur le broyage du ciment CPJ calcaire…… 61
V.8.1.1.1 Evolution de la granulométrie de la mouture avec le taux de cire ajouté…….. 61
V.8.1.1.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la cire avec la durée de broyage……..... 63
V.8.1.2 Influence de la cellulose sur le broyage du ciment CPJ calcaire……..... 64
V.8.1.2.1 Evolution de la granulométrie de la mouture avec le taux de cellulose ajouté……. 64
V.8.1.2.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la cellulose avec la durée de broyage…….. 66
V.8.1.3 Conclusion……..... 67
V.8.2 Matériaux testés comme agent de mouture : Les boues résiduaires……... 68
V.8.2.1 Influence de la boue urbaine sur le broyage du ciment CPJ calcaire……. 68
V.8.2.1.1 Evolution de la granulométrie de la mouture avec le taux de boue urbaine ajoutée……... 69
V.8.2.1.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la boue urbaine avec la durée de broyage……... 70
V.8.2.2 Influence de la boue Naftal sur le broyage du ciment CPJ calcaire……... 72
V.8.2.2.1 Evolution de la granulométrie de la mouture avec le taux de boue Naftal ajouté……..……... 72
V.8.2.2.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la boue Naftal avec la durée de broyage……. 74
V.8.2.3 Conclusion……..... 75

Chapitre VI : Propriétés physiques et mécaniques des ciments CPJ calcaire élaborés

VI.1 Étude du comportement physique du ciment CPJ calcaire en fonction des matériaux utilisés comme agent de mouture…….. 78
VI.1.1 Evolution de la consistance de la pâte des moutures ciments CPJ calcaire 78

confectionnés ……
VI.1.2 Evolution de l'expansion de la pâte des moutures ciments CPJ calcaire confectionnés …… 79
VI.1.3 Evolution du temps de prise des ciments CPJ calcaire confectionnés……. 79
VI.1.4 Conclusion…… 81
VI.2 Étude du comportement mécanique du ciment CPJ calcaire en fonction des matériaux utilisés comme agent de mouture……..... 81
VI.2.1 Evolution des résistances mécaniques des ciments confectionnés……...….. 81
VI.2.2 Conclusion……...……. 84
VI.3 Caractérisation des CPJ calcaire en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture par spectrométrie d'absorption IR……. 85
VI. 4 Test de lixiviation……..……... 87
VI.4.1 Suivi du pH des éprouvettes mises en suspension……...…… 88
VI.4.2 Suivi de la conductivité des éprouvettes mises en suspension…...…….. 88
VI.4.3 Conclusion……..…… 89
Conclusion générale…….…... 90
Références bibliographiques ……. 93

Introduction générale

Introduction Générale

La fabrication du ciment comporte plusieurs étapes particulièrement consommatrices d'énergie électrique : le broyage des matières premières, leur cuisson et le broyage final du produit issu de celle-ci, le clinker. L'énergie électrique totale consommée par le processus de fabrication du ciment s'élève à environ 110 kWh/T, dont 40% sont utilisés pour broyer le clinker [1]. La consommation énergétique élevée du broyage du clinker représente un poste de dépense qui se répercute sur le coût global du ciment. L'intérêt des cimentiers consiste donc à trouver des solutions pour rendre cette phase de la fabrication plus économique.

La production nationale de ciment devrait dépasser la barre des 25 millions de tonnes en 2017, révèle un document du ministère de l'Industrie et des Mines sur la situation de la filière de production de ciment en Algérie. La production nationale s'établissait à 17,5 millions de tonnes en 2010 et à 22 millions de tonnes en 2016 [2].

Par ailleurs, ces réalisations feront de l'Algérie, le premier exportateur africain de ciment, en 2017, une position qui lui confère l'opportunité de s'ouvrir sur les marchés internationaux [3].

Le ciment portland va toujours être le matériau de construction le plus couramment utilisé dans l'avenir. Tout comme dans le cas des autres industries, le besoin universel de conserver les ressources, de protéger l'environnement et de bien utiliser l'énergie doit nécessairement se faire ressentir dans le domaine de la technologie du ciment.

Des solutions existent pour améliorer le rendement énergétique de l'installation de broyage. L'ajout d'agents de mouture en faible quantité au clinker au moment du broyage fait partie des solutions utilisées couramment. Mais la mise au point de leur composition se fait de façon empirique. Malgré les modes d'action proposés pour ces ajouts de broyage, il n'existe pas de critère de choix précis permettant de sélectionner un type de molécule pour une application particulière.

La compréhension précise des mécanismes d'action des agents de mouture pendant le broyage du clinker nécessite donc de nombreuses autres études. Mais une fois connue, elle s'avèrera être un outil inestimable pour optimiser les coûts de production des ciments. Ils

permettent notamment d'augmenter la production, d'améliorer la finesse de mouture et de diminuer la durée et l'énergie de broyage.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'action des agents de mouture. Certaines rapportent une modification de l'énergie de surface du matériau pendant le broyage [4].

Les modèles proposés plus récemment se basent sur la capacité des agents de mouture à diminuer les phénomènes d'agglomération et d'adhésion de la poudre dans le broyeur.

Le développement durable est désormais un objectif proclamé à tous les échelons de la société actuelle et la gestion des déchets est de plus en plus prise en compte par les industriels. La problématique de la gestion des déchets repose sur la volonté de réduire au maximum la mise en décharge et développer par conséquent les modes de valorisation en équilibre avec le milieu naturel [5].

Par conséquent, on accordera beaucoup d'importance à l'usage de déchets et de sous-produits pour la fabrication du ciment. D'autre part, l'économie de marché mondiale astreint les industriels à rester toujours plus compétitifs pour la survie de leurs activités. Ceci implique en partie de développer des moyens de production performantes et économiquement viables.

Il est devenu nécessaire et pertinent de prospecter et étudier toutes les possibilités et opportunités de réutilisation et de valorisation des déchets et sous produits industriels notamment dans le domaine des travaux publics.

Au niveau de la cimenterie de Saida, aucun agent de mouture n'est utilisé bien que la consommation énergétique par jour consacrée à l'atelier broyage s'élève à 3700 KW/T au niveau du broyeur ciment.

C'est dans l'objectif de diminuer cette consommation que nous avons initié notre étude de l'ajout d'agent de mouture dans le broyage du ciment. Pour cela, nous avons en premier lieu étudié la possibilité d'utiliser la cellulose et la cire comme agent de mouture vu que ces deux matières sont employées au niveau du laboratoire de contrôle de qualité de la cimenterie de Saida pour le broyage des matériaux lors de leur analyse. D'autre part, nous avons testé l'utilisation de déchets industriels locaux, comme agent de mouture. Les résidus industriels utilisés sont : Les

boues issues des stations de traitement des eaux usées dites urbaines, les boues issues de la station de traitement des effluents industriels de la papeterie, et les boues résiduelles du stockage des hydrocarbures au niveau de la société de NAFTAL.

Le mémoire est subdivisé en deux parties. La première partie est une recherche bibliographique dans laquelle nous présentons :

Dans le premier chapitre une synthèse bibliographique sur le ciment

Dans le second chapitre une mise au point sur le mode d'action des agents de mouture, leur effet sur le broyage ainsi que sur les propriétés du ciment obtenu.

Dans le troisième chapitre les différentes méthodes d'investigation utilisées pour l'élaboration de cette étude.

La deuxième partie est consacrée au travail pratique réalisé dans l'unité de production «Cimenterie de Saida ». Cette partie est constituée de trois chapitres :

Le quatrième chapitre présente la caractérisation des agents de mouture utilisés.

Le cinquième chapitre présente la caractérisation des ciments CPJ calcaire élaborés.

Le sixième chapitre expose les résultats des essais physiques et mécaniques effectués sur les différents ciments CPJ calcaire élaborés.

Enfin, nous clôturons ce modeste travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Revue bibliographique sur le Ciment

Chapitre I : Revue bibliographique sur le Ciment

Dans ce chapitre, nous exposons la fabrication du ciment, sa composition chimique et minéralogique ainsi que le phénomène d'hydratation.

I.1 Fabrication du ciment

Le ciment Portland est obtenu après traitement thermique à 1450°C d'un mélange d'argile et de calcaire. Le produit obtenu après calcination est appelé Clinker. A ce constituant principal du ciment, on y rajoute une quantité de gypse pour retarder la prise lors de l'hydratation, assurant ainsi une meilleure maniabilité [6].

La fabrication du ciment par voie « sèche » comme celle optée par la cimenterie de Saida, est résumée en différentes étapes : l'extraction et concassage des matières premières au niveau des différentes carrières à ciel ouvert, le broyage de celles ci après un dosage bien défini afin d'obtenir un cru homogène aussi fin qu'une farine. Cette farine crue subit une cuisson dans le but de synthétiser les phases minéralogiques actives du ciment. Le produit de cuisson est refroidi brutalement pour obtenir le clinker. Ce dernier est ensuite finement broyé en présence du gypse et des ajouts. Le ciment ainsi obtenu est expédié et commercialisé comme étant un ciment portland aux ajouts. Dans ce qui suit, nous détaillons les différentes étapes énumérées (Figure I.1).

I.1.1 Extraction et Concassage

L'extraction consiste à extraire les matières premières à partir de carrières naturelles à ciel ouvert (Figure I.1①). Les pierres arrivent généralement à l'usine en gros blocs et avec leur humidité de carrière. Il faut d'abord les concasser (Figure I.1②), puis les sécher, ou au contraire les délayer, avant de les passer au broyeur.

Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique, celles-ci doivent être échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition régulière dans le temps (Figure I.1③). L'analyse d'échantillons en continu permet de déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires

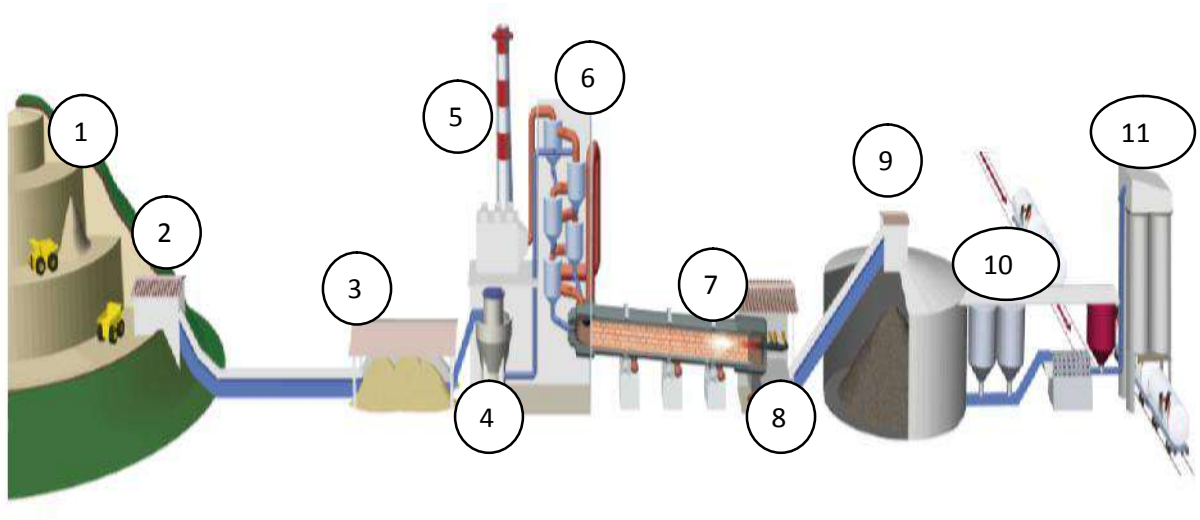


Figure I.1 : Les étapes de la fabrication du ciment. [7]

pour combler le déficit dans la composition du mélange dosé, appelés correcteurs [8].

I.1.2 Broyage du cru

Un broyeur (Figure I.1④) transforme ce mélange en une poudre très fine « le cru ». Les émissions de poussières sont piégées par des électro-filtres (Figure I.1⑤). Des correcteurs destinés à ajuster sa composition sont ajoutés au passage au cru. Les produits broyés sont ensuite stockés dans des silos où se poursuit l'homogénéisation du mélange [9].

I.1.3 Zone de cuisson :

Les fours de cimenterie se composent de quatre parties :

- Système de préchauffage du cru ;
- Zone amont du four permettant la décarbonatation ;
- Zone avale du four permettant la réaction de clinkérisation
- Un refroidisseur.

Le système de préchauffage et de pré-calcination est assuré par un échangeur à cyclones (Figure I.1⑥). Dans la partie supérieure, le cru est déversé et progresse jusqu'à l'entrée du four. La température des gaz provenant du four et parcourant les cyclones permet d'entamer une décarbonatation partielle du cru.

Le four rotatif (Figure I.1⑦) permet d'effectuer la réaction de clinkérisation au cœur de la fabrication du ciment. Il s'agit d'un tube cylindrique de 50 à 90 mètres de long pour un diamètre allant de 3 à 6 mètres. La matière progresse grâce à l'inclinaison et à la rotation du four (1 à 3 tours/minute).

En sortie des cyclones, la matière arrive en amont du four. Cette zone permet de porter les matières premières jusqu'à environ 800-900°C, achevant ainsi la décarbonatation du calcaire. La matière progresse alors jusqu'à la zone de clinkérisation correspondant à une température d'environ 1450°C.

A cette température les réactions entre la chaux CaO et les oxydes SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 forment des silicates, aluminates et alumino-ferrites de calcium qui sont les phases minéralogiques du clinker. A la fin de la cuisson en aval du four, le clinker obtenu sort à une température comprise entre 1200 et 1450°C et tombe dans le refroidisseur (Figure I.1⑧).

Ce refroidissement à l'air du clinker fige les phases formées à hautes températures (silicates et aluminates de calcium). Le clinker obtenu se présente sous forme de granules. Le clinker refroidi fait l'objet d'un stockage intermédiaire en silo (Figure I.1⑨). [10]

I.1.4 Broyage clinker :

Lors du broyage, on pourra associer au clinker d'autres constituants qui peuvent modifier les propriétés du ciment grâce à leurs caractéristiques chimiques et physiques. Ces constituants peuvent être des sous produits d'autres industries, qui peuvent contribuer ainsi à baisser le prix de revient du matériau obtenu. Ces constituants sont les ajouts [11].

I.1.5 Stockage et expédition :

A la sortie du broyeur clinker, le ciment est transporté vers des silos de stockage (Figure I.1⑩), pour être soit ensaché soit expédié en vrac. Dans les pays industrialisés, l'ensachage ne représente qu'environ 30% de la production de ciment. Cette opération s'effectue dans des sacs en papier kraft à l'aide de machines capables de remplir de 2000 à 4000 sacs par heure. La livraison en vrac (Figure I.1(11)) est assurée par camions, wagons ou péniches [8].

I.2 Classification des ciments portland :

Les ciments peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur résistance normale.

I.2.1 Classification des ciments en fonction de leur composition :

Les ciments constitués de clinker et des constituants secondaires sont classés en fonction de leur composition, en cinq types principaux (tableau 3). Ils sont notés CEM et numérotés de 1 à 5 en chiffres romains dans leur notation européenne. La notation française est indiquée entre parenthèse :

- CEM I : Ciment portland (CPA),
- CEM II : Ciment portland composé (CPJ),
- CEM III : Ciment de haut fourneau (CHF),
- CEM IV : Ciment pouzzolanique (CPZ),
- CEM V : Ciment au laitier et aux cendres (CLC)

I.2.2 Classification des ciments en fonction de leur résistance normale :

Trois classes sont définies en fonction de la résistance normale à 28 jours. Des sous classes « R » sont associées à ces 3 classes principales pour désigner des ciments dont les résistances au jeune âge sont élevées. Ces classes sont notées 32,5, 42,5 et 52,5. Elles doivent respecter les spécifications et valeurs garanties du tableau 4.

I.3 Le clinker

Le clinker est un constituant du ciment, qui résulte de la cuisson d'un mélange composé d'environ 80% de calcaire et de 20% de matériaux aluminosilicates notamment les argiles. La <<farine >> ou le <<cru>> est formée du mélange de poudre de calcaire et d'argile. Cette cuisson nommée clinkérisation, se fait à une température d'environ 1450°C ; ce qui explique la forte consommation énergétique de ce processus [14].

Tableau I.1 : désignation des différents types de ciment en fonction de leur composition [12].

	Ciment Portland	Ciment Portland Composé		Ciment de haut Fourneau			Ciment pouzzolanique		Ciment au Laitier et aux Cendres	
	CPA CEM I	CPJ CEM II/A	CPJ CEM II/B	CHF CEM III/A	CHF CEM III/B	CHF CEM III/C	CPZ CEM IV/A	CPZ CEM IV/B	CLC CEM V/A	CLC CEM V/A
Clinker (K) %	95	80-94	65-79	35-64	20-34	5-19	65-90	45-64	40-64	20-39
Laitier (S)	,,	6%≤Total≤20% (fumée de silice≤10%)	21%≤Total≤35% (Fumée de silice ≤10%)	35-65	66-80	81-95	,,	,,	31-50	31-50
Pouzzolanique (Z)	,,			,,	,,	,,	10%≤Total≤35% (Fumée de Silice10%)	36%≤Total≤55% (Fumée de Silice 10%)	18%≤Total≤ 0 %	18%≤Total≤3 0 %
Cendres siliceuses (V)	,,			,,	,,	,,				
Fumée de silice (D)	,,			,,	,,	,,			,,	,,
Calaires(L)	,,			,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,
Cendres calciques(W)	,,			,,	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Tableau I.2 : Spécification et valeurs garanties en fonction de la classe du ciment [13].

Classe	**Résistance à la compression (MPa) En 196-1**			**Retrait à 28 jours**	**Début de prise**	**Stabilité**
	au jeune âge	**à 28 jours**		**NF P 15-433**	**EN 196-3**	**EN196-3**
	2 jours	**Mini.**	**Max.**	**(µm/m)**	**(min)**	**(mm)**
32,5R	≥13,5	≥32,5	≤52,5	≤1000	≥90	≤10
42,5	≥12,5	42,5	≤62,5	≤1000	≥60	≤10
42,5R	≥20	≥42,5	≤62,5	≤1000	≥60	≤10
52,5	≥20	52,5	--	--	≥60	≤10
52,5R	≥20	52,5		----	≥60	≤10

I.3.1 Composition chimique du clinker

Le clinker portland comprend les oxydes suivants : CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, TiO_2, Na_2O, K_2O, MnO_2.

Une quantité élevée en magnésie (MgO) à l'état libre se trouve sous forme de périclase. Ceci provoque l'augmentation du volume lors de l'hydratation. Sa teneur doit être inférieure à 5% [15]. La teneur en dioxyde de titane (TiO_2) est inférieure à 0,5% [15]. Cet oxyde provient des argiles. Le dioxyde de manganèse (MnO_2) fait partie du clinker au cas où le laitier de haut fourneau est utilisé comme matières premières. Sa teneur est de 1,5% [15]. Le Pentoxyde de phosphore (P_2O_5) ralentit le processus de durcissement du ciment. Sa teneur est de 0,2 à 0,3% [15].

Les alcalis provoquent la diminution de la résistance du ciment. Leur présence avec une teneur élevée provoque le ralentissement de l'hydratation des principaux minéraux [15].

La silice, l'alumine et le fer donnent à la cuisson un caractère acide, contrairement à la chaux qui est plutôt basique. Ces proportions permettent de prévoir les qualités ultérieures du ciment. Les oxydes dans le clinker doivent être liés en composés définis appelés minéraux [16].

I.3.2 Composition minéralogique du clinker :

La plupart des phases minéralogiques du clinker peuvent se trouver sous la forme de polymorphes. Les polymorphes et la teneur des différents éléments mineurs présents dans ces phases dépendent, entre autre, de la nature des matières premières, de la température de cuisson et du mode de refroidissement du clinker. [16]

Les principales phases présentes dans les ciments anhydres Portland sont : [17, 18]

I.3.2.1 Silicate tricalcique : Alite : (*forme impure de silicate tricalcique : Ca_3SiO_5, notée C_3S).*

Le « C_3S » se trouve en très grande proportion dans le ciment portland artificiel « CPA ». C'est l'élément actif du ciment artificiel. Il confère au ciment les résistances

initiales à 28 jours de durcissement. Au microscope, l'alite apparaît dans le clinker sous forme de grains de mêmes dimensions, à couleur bien marquée [8] (Figure. I-2).

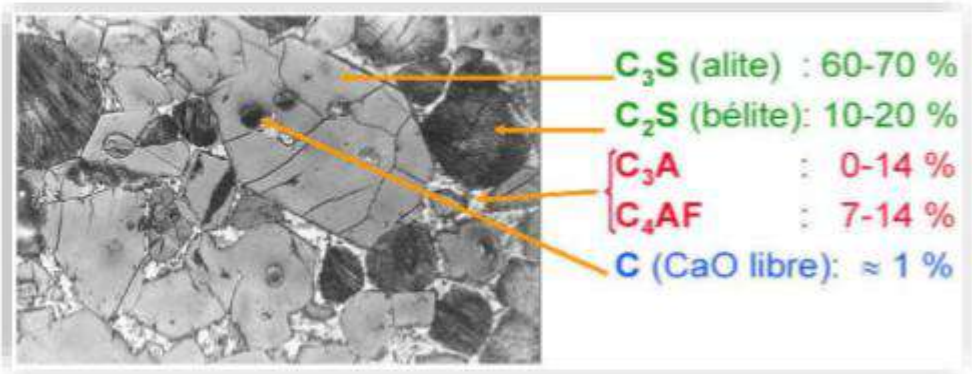
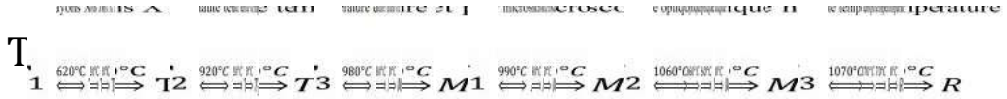


Figure I.2 : Micrographie du clinker montrant ses quatre phases cristallines principales. [1]

Par chauffage, C_3S pur passe par une série de sept phases de transition réversibles qui a été déterminée par une combinaison d'analyses thermique différentielle, de diffraction des rayons X à haute température et par microscopie optique haute température :



T= triclinique. M=monoclinique. R= rhomboédrique.

Les données cristallographiques du silicate tricalcique sont regroupées dans le tableau I. 3.

I.3.2.2 Silicate bicalcique : Bélite (*Forme impure de silicate bicalcique : Ca_2SiO_4, notée C_2S)*

Le silicate bicalcique confère au ciment des résistances moins élevées que le « C_3S » ; mais développe les résistances à long terme. Son aptitude au broyage est moins bonne que celle de « C_3S », car sa dureté est plus grande. Au microscope, il apparaît sous forme de grains arrondis [12] (Figure. I-2). En quantité importante, cette phase réduit la chaleur d'hydratation du ciment [16].

Tableau I.3 : Données cristallographiques des phases du silicate tricalcique [19, 20].

Paramètres / Mailles	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α °	β °	γ °
Rhomboédrique (R)	7,057	7,057	24,974	90	90	120
Triclinique (T_1)	11.67	14,24	13,72	105,5	94,3	90
Triclinique (T_2)	24,528	14,27	25,298	89,98	89,75	89,82
Triclinique (T_3)	24,63	14,29	25,412	90,06	89,86	89,91
Monoclinique (M_1)	12,332	7,142	25,420	90	89,85	90
Monoclinique (M_2)	12,342	7,143	25,434	90	90	90
Monoclinique (M_3)	12,235	7,073	9,298	90	116,3	90

Les analyses thermiques et la diffraction des rayons X montrent qu'il existe cinq polymorphes de C_2S à pression normale :



(H = High , L = Low)

Comme pour C_3S, le polymorphe α n'est pas stable à basse température mais il peut être stabilisé par d'autres ions.

Les données cristallographiques du silicate bicalcique sont regroupées dans le tableau I.4.

I.3.2.3 Aluminate tricalcique : Célite (*$Ca_3Al_2O_6$, noté C_3A*).

L'aluminate tricalcique confère au ciment une très bonne résistance initiale à 1 ou 2 jours de durcissement. Mais par la suite, cette phase influe très peu sur ce dernier. La célite estsensible aux eaux de mer à cause des sulfates qu'elles contiennent. C_3A forme avec les sulfo-aluminates de chaux, les sels de Candlot, souvent très expansifs. La réaction d'hydratation est fortement exothermique [8] (Figure I-2).

Tableau I.4 : Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique [21].

paramètres / mailles	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α °	β °	γ °
Trigonal (α)	5,532	5,532	7,327	90	90	120
Orthorhombique ($\alpha_{H)}$	6,871	5,601	9,556	90	90	90
Orthorhombique ($\alpha_{L)}$	20,527	9,496	5,590	90	90	90
Monoclinique (β)	5,502	6,745	9,297	90	94,6	90
Orthorhombique (γ)	5,081	11,224	6,778	90	90	90

Le C_3A accélère la prise et permet l'obtention de ciment à résistance mécanique initiale élevée. L'hydratation rapide du C_3A est ralentie par l'ajout de sulfates (gypse) qui jouent le rôle de régulateur de prise. [16]

L'aluminate tricalcique (C_3A), qui se forme dans les clinkers Portland dans le système CaO Al_2O_3, a une structure cubique (a=15,2631 Å) [26].

I.3.2.4 Aluminate tétracalcique : Félite : (*$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$, noté C_4AF*).

Cette phase confère au ciment des résistances faibles et peu précises. On peut dire que cette phase est inactive sur le plan hydraulique, et constitue un fondant pendant la cuisson avec « C_3A » [8].

Les alumino-ferrites calciques sont des solutions solides de C_3A et C_4AF mais sans composition chimique définie. Ils constituent environ 5 à 10% du clinker du ciment portland (CEM I) et jouent un rôle peu important dans ses réactions de durcissement. Les oxydes de fer confèrent la couleur grise caractéristique de certains ciments. [16].

I.4 Broyabilité du clinker :

La broyabilité est l'énergie qu'il faut fournir à une certaine masse d'un matériau pour le fractionner à une certaine taille. Cette grandeur permet donc de classer des matériaux selon la facilité avec laquelle ils sont broyés.

Après son refroidissement, le clinker se présente sous forme de nodules d'une dizaine de millimètre de diamètre.

Sous cette forme, le clinker ne peut pas encore servir de liant hydraulique. Pour développer sa réactivité, il faut libérer les phases qu'il contient. De plus, les particules de poudre à créer grâce au broyage doivent être de taille inférieure à 50 µm pour posséder une activité physicochimique suffisante [23]. Ainsi le broyage a un rôle prépondérant car il permet de conférer au ciment fabriqué ses propriétés physico-chimiques telles que son temps de prise, son durcissement et sa résistance mécanique au jeune âge. [23]

Afin d'obtenir un ciment de réactivité correcte avec l'eau, une forte proportion de grains de tailles situées entre 3 µm et 30 µm est nécessaire [24]. Pour les ciments de qualité supérieure, cette proportion doit s'élever au moins à 70%. D'après la mécanique de la rupture introduite par Griffith en 1921, la microfissuration est l'amorce permettant de mener à la fracturation d'un matériau soumis à certaines conditions de contrainte.

Deux paramètres déterminent la résistance mécanique de matériaux présentant des défauts de ce type. Il s'agit d'une part de la taille moyenne des microfissures, et d'autre part, de l'énergie spécifique de rupture, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut dépenser par unité de surface libérée pour faire progresser une fissure. La production de fines particules est un frein à la fragmentation. En effet, les microfissures ont une probabilité faible de s'y trouver et sont plus petites, par rapport à celles présentes dans des grains plus gros. Cela limite les chances pour que ces fines particules soient fragmentées. [25]

D'après la théorie de Rittinger (1867), l'énergie nécessaire à la rupture lors d'un broyage augmente lorsque la taille des particules diminue. Le broyage du clinker comporte des étapes distinctes, et dans chacune d'elles, certains facteurs déterminent l'avancement de la fragmentation. Dans une première étape, il existe une corrélation entre la broyabilité et la porosité contenue dans l'édifice cristallin du clinker. Ensuite, pour des surfaces supérieures à 2000 cm^2/g, le broyage dépend des microfissurations du clinker [22].

Pour améliorer le broyage du clinker, le rôle de la taille des cristaux de C_3S est plus déterminant que la quantité de cette phase contenue dans le clinker [26]. Or, l'augmentation de la quantité d'alite dans le clinker améliore tout de même la broyabilité de ce dernier. D'autre part, l'augmentation du taux de bélite du clinker dégrade sa broyabilité [27].

D'après Tokyay [28], il existe une corrélation entre la composition chimique et minéralogique d'un clinker et la quantité d'énergie nécessaire au broyage. Par expérience,

il a pu exprimer la relation entre l'énergie de broyage et la surface spécifique atteinte avec une fonction exponentielle. Les constantes de cette fonction dépendent de la composition chimique du clinker, et l'effet de la chaux libre et de l'alumine sur la broyabilité de nombreux clinkers a été étudié.

Cependant, il reste complexe de déterminer précisément l'effet de la composition chimique seule sur la consommation de l'énergie de broyage : d'autres paramètres chimiques et physiques du clinker entrent en jeu. Pour compléter les approches classiques de détermination de la broyabilité du clinker, une méthode fondée sur la différence des paramètres de broyabilité de chaque constituant est utilisée [27].

Ces paramètres intègrent des propriétés des phases principales du clinker : leur teneur, la distribution en taille de leurs cristaux, leur porosité. De plus la ténacité des phases individuelles, qui dépend des contraintes résiduelles existant dans le clinker, est évaluée, et elle est utilisée comme une mesure de la broyabilité.

Les broyabilités comparées du clinker et des ajouts minéraux utilisés pour la fabrication de ciments aux ajouts (figure I-3) montrent que ce constituant principal du ciment est plus difficilement broyé par rapport au calcaire et à la pouzzolane. D'autre part la broyabilité du clinker est sensiblement meilleure que celle du laitier de haut fourneau.

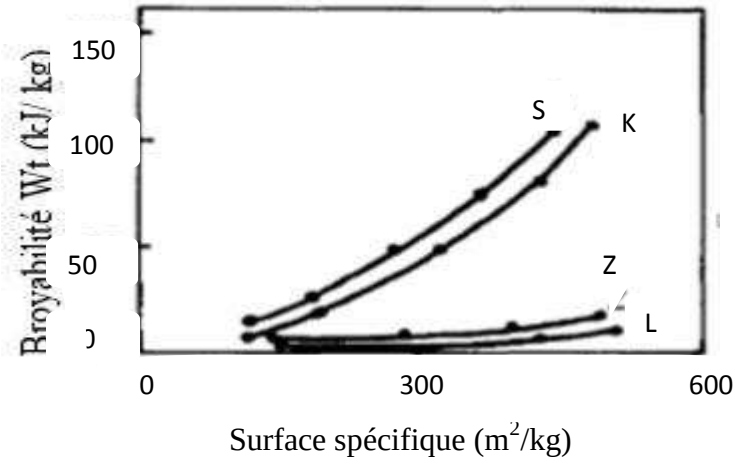


Figure I.3 : Broyabilités mesurées sur du clinker (K), du laitier (S), des pouzzolanes naturelles (Z) et du calcaire (L), en fonction de la surface spécifique Blaine [29]

Cependant il faut aussi tenir compte de la broyabilité des différents constituants du clinker. Par rapport au broyage des matières premières crues, celui du clinker est

beaucoup plus difficile à cause de la plus faible broyabilité du clinker par rapport à la calcite par exemple [22].

La broyabilité d'un mélange de clinker avec des ajouts minéraux est généralement meilleure que celle du clinker broyé seul.

Les classes de particules les plus grosses sont d'ailleurs les plus efficaces pour augmenter la production de fines particules du clinker co-broyé avec du laitier. Cette dégradation de la broyabilité est vraisemblablement due à un effet de « bouclier » des particules relativement tendres de pouzzolane qui s'intercalent entre les grains plus durs de clinker.

Par conséquent, la broyabilité d'un mélange de matières minérales n'est pas simplement obtenue par la moyenne des broyabilités de chaque constituant. En fait, le type d'interaction entre les différentes natures de particules dans le broyeur a un rôle majeur dans la modification de la broyabilité globale du mélange. [22]

Ainsi dans des conditions favorables, le co-broyage de clinker avec des ajouts minéraux pour fabriquer les différents types de ciments, participe à l'amélioration du rendement énergétique du broyage.

I.5 Hydratation des minéraux du ciment

La poudre de ciment n'est pas une matière liante, ce n'est que par ses produits d'hydratation que cette substance le devient. Ses caractéristiques dépendent essentiellement de la nature des composants et de leurs quantités respectives.

I.5.1 Hydratation du Silicate tricalcique (C_3S)

L'alite réagit immédiatement lorsque cette phase entre en contact avec l'eau selon la réaction :

$$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad \text{.....I.1}$$

Cette réaction exothermique, de courte durée, est suivie d'une période d'induction (période dormante). Durant cette période, un échange d'ions se produit entre la solution et le C_3S anhydre. Ceci conduit à des conditions de réactions telles qu'elles provoquent un accroissement auto-catalytique de la vitesse de réaction désignée comme période d'accélération. Dans ce stade de réactions, de grandes quantités de produits

d'hydratation de faible densité et plus volumineux que les phases anhydres se déposent dans l'espace disponible. Ceci provoque une diminution générale de la porosité du système, un transport réduit des ions sur l'interface solide - liquide et une diminution générale d'hydratation. La Figure IV.4 présente entre autres l'évolution de l'hydratation de C_3S au cours du temps. [21]

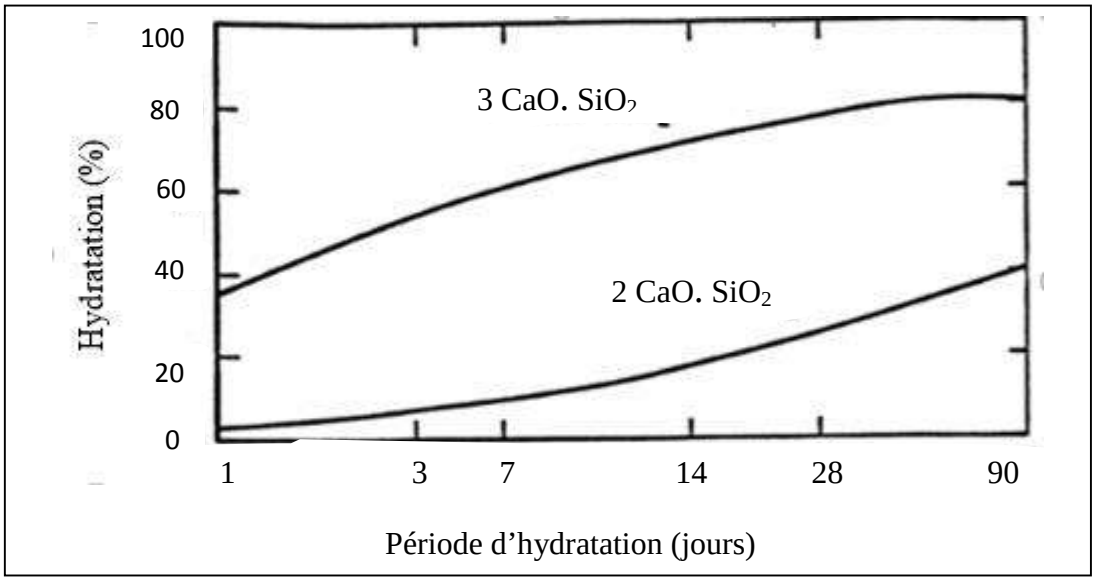


Figure I.4. Taux relatifs d'hydratation du silicate tricalcique et du silicate bicalcique. [21]

I.5.2 Hydratation du Silicate bicalcique (C_2S)

Du fait que la vitesse d'hydratation de C_2S est faible en comparaison avec celle du C_3S, ce minéral ne joue pas un rôle important dans le développement des propriétés du ciment au cours des stades initiaux d'hydratation. Cette réaction a l'aspect suivant :

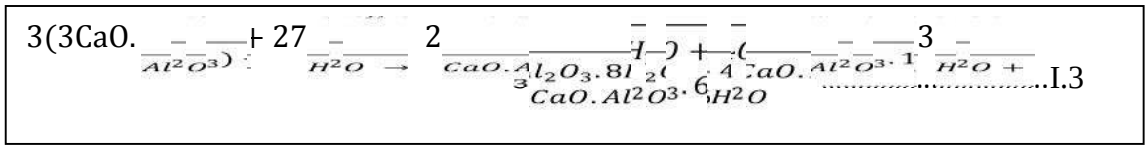
$$2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2 \quad \text{.....I.2}$$

Le mécanisme d'hydratation de β-C_2S est similaire à celui de l'alite. Les différentes vitesses d'hydratation passent pour être la conséquence de la différence entre la structure cristalline des deux silicates. La composition totale et la morphologie de l'hydrosilicate de calcium (CSH) formé à partir de C_2S et de C_3S semblent être similaires, mais il y a des différences définies dans les détails de microstructure.

La réactivité des variétés à hautes températures α_H et $\alpha_L C_2S$ dépend des impuretés utilisées pour stabiliser la structure. Elles sont moins réactives que la forme β mais beaucoup plus réactives que la forme γ [21].

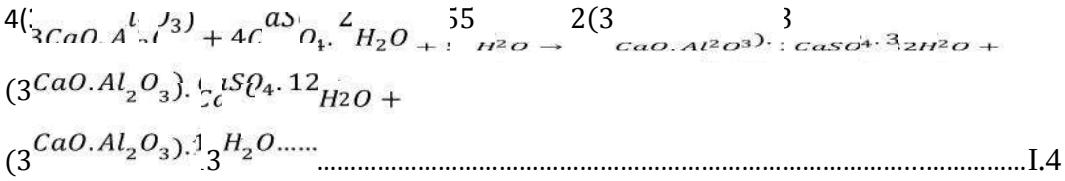
I.5.3 Hydratation de l'Aluminate tricalcique (C_3A)

L'hydratation de C_3A entraîne d'abord la formation d'un gel puis la cristallisation de trois aluminates hydratés : C_2AH_8 (Aluminates bicalciques) et C_4AH_{13} (Aluminates tetracalcique) en plaquettes hexagonales, et enfin l'apparition de cristaux cubiques de C_3AH_6 (Aluminates tricalcique), la forme la plus stable à température ambiante :



.....I.3

La précipitation immédiate des aluminates bloquerait l'hydratation des autres constituants du clinker et du C_3S en particulier si on n'ajoutait pas le régulateur de prise qui est le gypse $CaSO_4.2H_2O$. L'hydratation de C_3A en présence de gypse donne naissance à une série de sulfoaluminates :



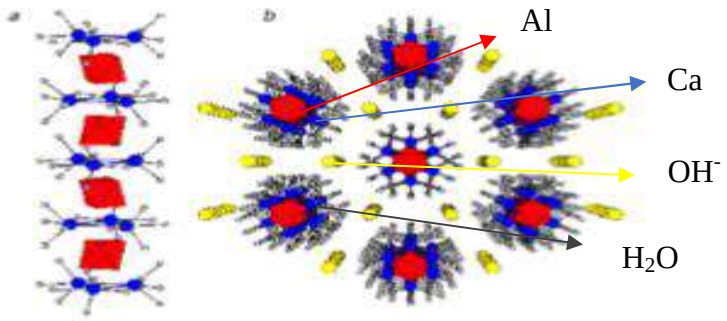
.....I.4

Le tri-sulfoaluminate (ou ettringite) très finement cristallisé (Figure I.5) recouvre les grains anhydres d'une couche en diminuant la pénétration de l'eau.

Cette ettringite se dissout et recristallise ensuite en aiguilles prismatiques.

Le monosulfoaluminate ($3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$) et l'aluminate hydraté $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ se présentent en plaquettes hexagonales.

L'ettringite se présente sous la formule chimique : $(Ca_3\,(Al, Fe)\,(OH)_6\,(H_2O)_{12})\,2(SO_4)_3 \times 2H_2O$, souvent écrite $C_3A.3CSH_{32}$.



a : Projection d'une colonne.

b : Projection de plan, montrant les colonnes (grands cercles) et les chaînes (petits cercles).

Figure I.5 : Formation de l'ettringite lors de l'hydratation du ciment Portland. [21]

I.5.4 Hydratation de l'Aluminoferrite tétracalcique (C_4AF)

C_4AF donne les mêmes hydrates que C_3A [21]. Leur formule s'obtient par simple substitution de fer en alumine.

$$4CaO.(Al_2O_3,Fe_2O_3) + 13H_2O + 2CaO.(Al_2O_3,Fe_2O_3)6H_2O \quad \text{.....I.5}$$

$$4(4CaO).3(Al_2O_3,Fe_2O_3) + 4CaSO_4.2H_2O + 55H_2O \rightarrow 3(3CaO).(Al_2O_3,Fe_2O_3).3CaSO_4.32H_2O + 3CaO.CaSO_4.12H_2O + 4CaO(Al_2O_3,Fe_2O_3).13H_2O \quad \text{.....I.6}$$

Chapitre II : Les agents de mouture

Chapitre II : Les agents de mouture

Nous étudions dans cette partie le régime de broyage adopté par la cimenterie de Saida. Nous ferons aussi le point sur le mode d'action des agents de mouture ainsi que leur effet sur le broyage ainsi que sur les propriétés du ciment obtenu.

II.1 Ateliers broyage dans l'industrie cimentière.

L'importance du broyage du clinker en cimenterie est considérable puisqu'il conditionne la qualité du ciment que l'on désire obtenir.

Le broyeur à une double fonction :

- de fragmenter jusqu'à l'obtention d'une poudre.
- d'homogénéiser un mélange brut qui comprend le plus souvent au moins deux constituants.

Plusieurs types de broyeur sont employés : le tube-broyeur à boulets, le broyeur vertical à galets, la broyeuse haute pression à rouleaux et le broyeur horizontal à rouleau. Chaque type de broyeur assure le broyage des graines de poudre grâce à la combinaison des modes de fragmentation : la percussion, l'impact, l'écrasement et le frottement.

Le tube-broyeur à boulets est le plus utilisée en cimenterie (figure II.1) généralement divisé en deux compartiments recouverts de plaques de blindage en acier, le premier étant moins long que le deuxième. Le clinker en entrée, dont 80% du passant se situe entre 10 et 20 mm, est broyé dans le premier compartiment, où des boulets en acier de tailles échelonnées ($\emptyset = 80$ mm, $\emptyset = 60$ mm et $\emptyset = 50$ mm) sont utilisés comme corps broyant. Le deuxième compartiment assure le broyage fin à l'aide de boulets plus petits (inférieurs à 25 mm). Un diaphragme sépare les deux compartiments, et ne laisse transiter que les grains de taille suffisamment réduite pour procéder au broyage fin.

Dans le broyeur à boulets, les trois modes que sont la percussion, l'impact et le frottement sont plus ou moins mis en jeu selon la vitesse de rotation utilisée. Il existe plusieurs états de broyage selon la vitesse de rotation (figure II.2). Parmi eux, si la vitesse est faible, un état de glissement de la matière donne lieu à un broyage par frottement.

Lorsque la vitesse est trop importante, toute la matière est plaquée contre les parois du broyeur, et la fragmentation ne peut pas se produire.

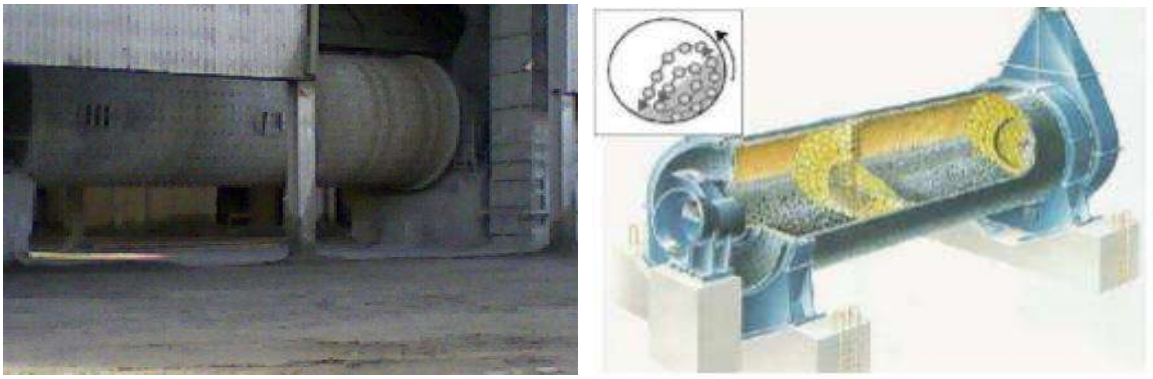
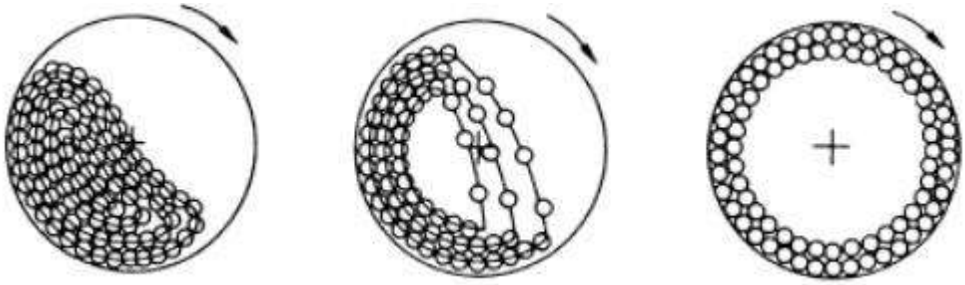


Figure II.1 : Broyeur à boulets [10].

Dans un broyeur à boulets ayant une vitesse intermédiaire entre les deux précédentes, le régime de cascade est atteint. Les nodules de clinker sont réduits grâce aux modes de broyage par percussion, par impact et par frottement.



Etat de glissement **Etat de cascade** **Etat de centrifugation**

Figure II.2 : Trois régimes différents possibles dans un broyeur à boulets. [10]

Les caractéristiques techniques des broyeurs à boulets utilisés dans la cimenterie de Saida sont regroupées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : caractéristiques techniques des broyeurs à boulets de la cimenterie de Saida.

	Dimension	**Débit (T/H)**	**Poids boulets (tonnes)**	**Cadence de travail**	**Puissance (KW/J)**
Broyeur clinker	L : 13 m Ø : 4.4 m	100	235	24jours/mois et 19 heures/jour	3700

Malgré les procédés mécaniques mis au point pour le broyage du clinker, cette opération présente des rendements très faibles. En effet, une grande quantité de l'énergie est dispersée sous forme de chaleur. En moyenne 2,7% de l'énergie électrique est effectivement utilisée pour fragmenter les particules de clinker [30].

Pour accroître les rendements des broyeurs ou obtenir une poudre plus fine, des moyens chimiques ont été développés. Il s'agit de composés organiques ajoutés dans le milieu de broyage. Ces produits sont appelés agents de mouture.

II.2 Les agents de mouture

Les agents de mouture sont généralement des liquides organiques dosés en quantité n'excédant pas 0,3% en poids. Leur utilisation est efficace pour augmenter la finesse du produit avec une vitesse de production donnée ou pour augmenter la vitesse de production pour une finesse donnée.

Il faut savoir que les particules réduites sous forme très fine ont tendance à s'agglomérer et s'adhérer entre elles. La fonction des agents de mouture est d'entourer ces particules afin de les tenir dispersées [31].

En industrie cimentière, le clinker doit être broyé finement afin d'être actif. Pour faciliter le broyage, des agents de mouture peuvent être ajoutés et à très faible dose (0,01 à 0,3 % de la masse du ciment) dans le but d'augmenter le débit des broyeurs surtout dans le cas de ciments broyés très finement. De plus ces agents améliorent la fluidité de la poudre [32].

L'efficacité d'un agent de mouture est évaluée par des tests tels que :

l- La surface spécifique de Blaine du ciment [33].

2- La distribution en taille des particules de ciment.

3- La fluidité du matériau dans le broyeur.

4- L'économie d'énergie électrique du broyage.

Les agents de mouture utilisés sont très variés. On peut citer : les amines ou leurs sels, les polyols, les alcools, les lignosulfonates ainsi que les acides gras et leurs sels.

Des dizaines d'autres produits ont été testés. Parmi ceux-ci, on peut citer les composés de la lignine [34], les phénols, l'urée, les asphaltènes et les déchets industriels. [35]. Cependant, les plus utilisés sont les alcanolamines seules ou mélangées avec des polyglycols [36].

II.3 Le mode d'action des agents de mouture sur le broyage

D'après la loi de Rittinger (1867), l'accroissement de la surface d'un matériau homogène serait proportionnelle au travail dépensé lors de la rupture de ce matériau c'est-à-dire qu'il y aurait proportionnalité entre l'énergie fournie et les surfaces nouvellement créées. C'est en général ce qu'on constate au début du broyage et lorsque les surfaces spécifiques Blaine restent faibles.

En réalité, après un certains temps de broyage, .on a une certaine finesse. Cela provient du fait que les fines particules se sont rassemblées ; une partie de l'énergie est perdue pour agglomérer les grains de ciment préalablement rompus et aussi pour réduire cette agglomération.

La réagglomération des particules fines et électrisées du ciment constitue une phase non productive. Les grains de ciment peuvent : [6]

- recouvrir les corps broyants,
- colmater les plaques de blindage,
- s'agglomérer les uns aux autres pour former des plaquettes.

Un autre phénomène peut se produire qui est l'agglomération dans le cas du broyage à longue durée et pour des finesses élevées. Une agrégation irréversible a lieu due apparemment à une cristallisation, un soudage ou une réaction chimique [37].

II.4 Influence de la composition minéralogique du clinker sur le rôle des agents de mouture

La composition chimique et minéralogique du clinker semble jouer un rôle très important dans le phénomène du broyage. Beke et Opoczky [38] montrent que les agents de mouture exerçaient des actions différentes sur chacune des phases minéralogiques du clinker. En broyant les différentes phases minérales synthétiques du clinker avec la

triéthanolamine, ils ont démontré que l'efficacité de cet agent de mouture était intense pour C_3S puis elle diminuait progressivement pour C_3A, C_4AF et finalement C_2S.

II.5 Effets des agents de mouture

L'effet des agents de mouture dépend beaucoup de la quantité de dosage et la distribution granulométrique représentée par la quantité de ciment passant à travers un tamis de 40 micron [39].

D'autres essais en laboratoire ont montré que les acides étaient parmi les agents de mouture les plus efficaces (tableau II.2). [40]

Tableau II.2 : Effet des acides gras sur le procédé de broyage du ciment portland [41]

Acide	**Formule chimique**	**Taux des acides en %**	**Refus (%)**	**Surface spécifique Blaine (m^2/kg)**
Sans agent de mouture	-	-	8,9	210
Acide formique	CH_2O_2	0,1	0,8	261
Acide acétique	$C_2H_4O_2$	0,1	1,1	260
Acide propanoique	$C_3H_6O_2$	0,1	1,3	258
Acide butanoique	$C_4H_8O_2$	0,1	1,5	255
Acide hexanoique	$C_6H_{12}O_2$	0,1	4,4	235
Acide décanoique	$C_{10}H_{20}O_2$	0,1	4,4	235
Acide tétradécanoique	$C_{14}H_{28}O_2$	0,1	5,5	230
Acide hexadécanoique	$C_{16}H_{32}O_2$	0,1	6,2	228
Acide octadécanoique	$C_{18}H_{36}O_2$	0,1	6,4	227

Les agents de mouture modifient la distribution granulométrique des ciments. Pour illustrer ceci, l'addition d'agent de mouture semble augmenter la quantité des particules de dimension moyenne (3 - 30 µm)) de 10 à 20 %. Dombrowe et Scheer [42] ont constaté que la surface spécifique diminue avec certains ajouts dès que des quantités optimales (0,025 - 0,5 %) sont dépassées. D'autres essais effectués en laboratoire et à l'‘usine ont montré que, quand la quantité d'agent de mouture augmente, la finesse

augmente jusqu'à une certaine valeur ensuite elle reste constante dans des essais en laboratoire mais diminue dans des essais industriels [43].

II.5.1 Influence sur l'agglomération

Les agents de mouture les plus efficaces empêchent l'agglomération dès qu'ils réduisent l'adhérence entre les particules. En conséquence, de très hautes finesses (900 - 960 m^2/kg) peuvent être obtenues. À ce sujet, il a été étudié l'effet de différents agents de mouture et le trïéthanolamine semblait être le plus efficace due à son habilité à éviter l'agglomération [44].

II.5.2 Influence sur l'efficacité du broyage

Les avantages économiques obtenus dans les procédés industriels en utilisant des agents appropriés sont maintenant pris en compte et estimés par les valeurs suivantes. Le temps de broyage requis pour obtenir une certaine finesse peut être réduit de 10 à 50 % et la production augmente de 17 à 34 %. La consommation d'énergie peut diminuer de 15 à 25 % et l'efficacité du broyage peut augmenter de 30 à 40 % [39].

II.5.3 Influence sur les propriétés des ciments

En général, les agents de mouture ont une légère influence sur les propriétés des pâtes de ciment. Cela est dû aux basses concentrations de ces ajouts par rapport au poids du ciment.

Les effets les plus importants peuvent être résumés comme suit :

- La quantité d'eau requise pour obtenir une pâte de consistance normale est légèrement augmentée par les glycols et les éthanolamines,

- Les temps de prise montrent de légères améliorations avec les glycols et les éthanolates et restent inchangés avec les diéthylènes glycols.

- Les résistances mécaniques à jeune âge restent généralement inchangées mais des améliorations ont été trouvées. Il doit être rappelé que des agent de mouture donnent une diminution de résistance durant les trois premiers jours. Les différences entre les échantillons contenant des ajouts et ceux qui n'en contiennent pas tendent à disparaître à

partir de 28 jours même si des augmentations de résistance ont été trouvées à partir de 28 jours. Les études de Dombrow [44] montrent qu'avec de très forts dosages en agent de mouture (> 02 %), ont détérioré la croissance des résistances notamment avec des acides gras.

L'addition d'une quantité importante de triéthanolamine accélère la réaction initiale du C_3A avec le sulfate de calcium et retarde l'hydratation du C_3S et donc le durcissement ; la résistance à 28 jours étant plus importante quand cet additif n'est pas introduit dans le ciment Toutefois, cet effet est obtenu si au moins 0,2% d'agent de mouture est utilisé. Des dosages de 0,05 % utilisés habituellement n'ont aucun effet [45].

- Les agents de mouture semblent n'exercer aucun ou un effet négligeable sur le retrait des pâtes de ciment au moins durant les 28 premiers jours. Il est à noter que des agents de mouture (avec des quantités de 1,8 %) ont été introduits directement dans le ciment durant le broyage afin d'éviter les problèmes d'adsorption du matière organique (Produit de base présent dans l'agent de mouture) dans la porosité de ciment et du temps d'addition du matière organique sur l'action fluidifiante [46].

Chapitre III : Méthodes d'investigation

Chapitre III : Méthodes d'investigation

Ce chapitre englobe les techniques et les méthodes expérimentales qui ont été utilisées au cours de ce travail :

Les techniques analytiques classiques afin de caractériser nos matériaux.

Les tests physiques et mécaniques pour étudier les ciments obtenus.

Les techniques spectrales : la spectrométrie de fluorescence X pour la détermination de la composition chimique et la spectrométrie d'absorption IR.

Les protocoles expérimentaux utilisés.

III.1 Analyse chimique et gravimétrique :

La teneur de la chaux libre dans le clinker produit est déterminée par titrage volumétrique alors que la teneur en perte au feu est déterminée par gravimétrie. La détermination des résidus insolubles s'effectue dans l'acide chlorhydrique et les carbonates de sodium.

III.1.1 Détermination de la chaux libre CaO_L. [47]

La chaux libre est la chaux non combinée aux constituants minéralogiques. Elle provoque des gonflements et fissurations dans le béton lorsque son pourcentage dépasse 3% dans un ciment. La chaux libre est dosée par titrage à l'ébullition dans un mélange anhydre-alcool au moyen d'une solution alcoolique d'acétate d'ammonium. Cette méthode, appelée « Ethyle-Glycérine », est basée sur l'interaction de la chaux non combinée dans le clinker avec glycérol alcool pour donner du glycérat de calcium qui est titré par une solution d'acétate d'ammonium CH_3COONH_4 en utilisant comme indicateur le phénol phtaléine.

Protocole opératoire :

On pèse 0,5g de ciment dans un erlenmeyer. On y ajoute 25 ml de solution anhydre glycérol alcool et quelques gouttes de phénol phtaléine.

On ferme l'erlenmeyer avec un bouchon traversé par un tube de verre taillé en biseau à la base, pour condenser la plus grande partie de l'alcool. On Chauffe sur bain de sable jusqu'à apparition de couleur rose. On dose ensuite par l'acétate d'ammonium

jusqu'à disparition de la couleur rose. On poursuit l'alternance de ces opérations (ébullition et addition d'acétate d'ammonium) jusqu'à ce que la coloration rose ne réapparaisse plus après un quart d'heure de chauffage.

Enfin, on détermine le taux de chaux libre comme suit :

$$\%\ \mathbf{CaO_L} = \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{V}_{CH_3COONH_4} \qquad \text{.....III.1}$$

Où

T: Facteur de chaux libre que l'on peut déterminer comme suit:

- ***détermination du Facteur de chaux libre T:***

On pèse 0,05g de $CaCO_3$ (après décarbonatation) que l'on introduit dans un erlenmeyer préalablement séché. On y ajoute 25ml de solution alcool-glycérol et quelques gouttes de phénol phtaléine. On ferme l'erlenmeyer avec le bouchon traversé par un tube de verre pour condenser l'alcool. On chauffe sur bain de sable jusqu'à disparition de la couleur rose.

On dose ensuite par l'acétate d'ammonium jusqu'à disparition de la couleur rose. On poursuit l'alternance de ces opérations (ébullition et addition d'acétate d'ammonium) jusqu'à ce que la coloration rose ne réapparaisse plus après un quart d'heure de chauffage.

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{10}}{\boldsymbol{V}_{CH_3COONH_4}} \qquad \text{.....III.2}$$

III.1.2 Détermination de la Perte Au Feu (PAF). [48]

La perte au feu est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un matériau. Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon :

- A 100 °C : l'eau non combinée se vaporise ;
- Au-dessus, l'eau combinée se libère.
- Vers 550 °C, les composants organiques brûlent donnant du dioxyde de carbone (CO_2) ou du graphite (C) ;

- Le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone (CO_2) ou du monoxyde de carbone.
- Les carbonates se décomposent, par exemple : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$;
- Sous air ou atmosphère oxydante, les métaux s'oxydent ;

Protocole opératoire :

On prend une capsule en platine propre et sèche puis on y met 1 g d'échantillon à analyser. On pèse l'ensemble soit P_1.

Ensuite, On introduit la capsule en platine dans un four à moufle à une température de 1000°C pendant 30 min.

On sort la capsule en platine et on laisse refroidir pendant 10 minutes puis on repese l'échantillon (P_2).

La PAF est déterminée selon la formule suivante :

$$\mathbf{PAF} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \qquad \text{.....III.3}$$

Où :

$\mathbf{P_1}$: masse avant calcination (g).

$\mathbf{P_2}$: masse après calcination (g).

III.1.3 Détermination des résidus insolubles (RI)

Les résidus insolubles représentent la silice non combinée.

Protocole opératoire :

On ajoute 90 ml d'eau chaude à 1 g de ciment (W_1) placé dans un bécher de 250 ml tout en remuant le mélange rigoureusement. On ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (HCl). On chauffe lentement la solution en écrasant l'échantillon avec l'extrémité aplatie d'une tige d'agitation en verre jusqu'à ce que la décomposition du ciment soit complète. On permet à la solution de digérer pendant 15 minutes à une température au-dessous du point d'ébullition. On filtre le résidu à l'aide d'un papier filtre moyen et on lave abondamment avec de l'eau bouillante.

On transfère le papier filtre avec son contenu dans un nouveau bécher de réaction et on ajoute 100 ml de bicarbonate de sodium (Na_2CO_3). On fait porter à l'ébullition et on laisse bouillir pendant 15 min. On filtre sur un papier filtre moyen et on lave avec de l'eau bouillante, puis quatre fois avec de l'acide chlorhydrique chaud (1/19) jusqu'à PH<2, et finalement on lave au moins 10 fois avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que cette eau soit exempte de chlorures.

Calciner à 950 °C, puis vérifier la constance de la masse (W_1). Une période de 30 minutes est suffisante pour obtenir la masse constante.

Le pourcentage des résidus insolubles est calculé par la formule :

$$\%\mathbf{RI} = \mathbf{W_2}/\mathbf{W_1} \qquad \text{.....III.4}$$

Avec :

$\mathbf{W_1}$: masse de l'échantillon de ciment en grammes.

$\mathbf{W_2}$: masse du résidu insoluble calciné en grammes.

III.1.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X. [49]

Cette méthode sert à identifier et à doser tous les éléments chimiques dans leurs combinaisons les plus diverses. L'échantillon à analyser est irradié par des rayons X de haute intensité.

De ce fait les éléments contenues dans la préparation sont excités et émettent un rayonnement de fluorescence spécifique à chacun d'eux par réflexion sur un cristal analyseur.

Ce rayonnement sera décomposé en raie spectrale dont l'intensité mesurée sera le reflet de l'identité et de la concentration des éléments analysés.

Le spectromètre utilisé dans notre travail est de type « PANalytical ZETIUM » (Figure III.1) au niveau du laboratoire de contrôle et d'analyse de la cimenterie de Saida.



Figure III.1 : spectromètre de Fluorescence des Rayons X (XRF) « « PANalytical ZETIUM »

III.1.5 Spectrométrie d'absorption InfraRouge (IR) :

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [50].

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 µm) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques [51].

Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence (stretching) et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier IRTF permet d'examiner de faibles quantités de matériaux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit. Le spectromètre utilisé est de type « shimadzu 8300 ».

III.2 Calcul de la composition minéralogique du clinker par la méthode de BOGUE :

La composition minéralogique potentielle du clinker est calculée selon la formule empirique de BOGUE [52].

- % C_3S = (4,071 x % CaO) -(7,600 x % SiO_2) -(6,718 x %Al_2O_3) -(1,43 x % Fe_2O_3) - (2,852 x % SO_3)
- % C_2S = (2,876 x % SiO_2) - (0,7544 x % C_3S)
- % C_3A = (2,650 x %Al_2O_3) - (1,692 x % Fe_2O_3)
- % C_4AF = (3,043 x % Fe_2O_3)

III.3 Analyse physique :

Les analyses physiques sont réalisées sur le ciment, sur la pâte de ciment et sur le mortier confectionné.

III.3.1 Analyse granulométrique :

C'est une opération qui consiste à étudier la réparation des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (poids, taille,…).

III.3.1.1 Analyse granulométrique des fines particules

Les très fines particules (45 µm et 90 µm) ayant tendance à s'agglomérer et à souvent boucher le tamis. Pour celà, on utilise un tamiseur à jet d'air pour la dispersion et la désagglomération de poudres fines. Composé d'une buse fendue en rotation dans la chambre de tamisage et un aspirateur industriel connecté à la chambre de tamisage. Dès que l'aspirateur est mis en route, il va générer un vide dans la chambre de tamisage. La fente étroite de la buse permet une accélération de l'air entrant qui va traverser le tamis par son dessous. Les particules situées sur le dessus du tamis sont alors dispersées par le jet d'air avant d'être aspirées vers le bas à travers les mailles du tamis par l'aspirateur. Le refus reste sur le tamis et est à nouveau pesé à la fin du procédé de tamisage.

On pèse 10g de l'échantillon que l'on verse sur le tamis spécifique (45 µm et 90 µm). Les classements des grains s'obtiennent par jet d'air au moyen du Tamiseur à courant d'air Hosokawa Alpine 200 LS (figure III.2).



Figure III.2 : Tamiseur à courant d'air HOSOKAWA ALPINE 200 LS.

III.3.1.2 Analyse granulométrique des particules moyennes (200 µm)

Le tamisage est effectué par voie humide (figure III.3). On pèse 10g de l'échantillon que l'on verse sur le tamis de 200µm. On lave la matière avec de l'eau de robinet jusqu'à disparition complète de la poussière.



Figure III.3 : Tamisage par voie humide.

Le tamis est ensuite séché dans une étuve à 105 °C pendant 30 min puis le refus est pesé.

$$\textbf{Refus}\ (\%) = \mathbf{P \times 10} \quad \text{.....III.7}$$

Où

P : masse du refus (g)

La granulométrie est exprimée en fonction du taux de refus pour chaque dimension des tamis.

III.3.2 Mesure de la surface spécifique par la méthode Blaine [53] :

La finesse du ciment est mesurée en observant le temps mis par un volume fixé d'air pour traverser un lit de ciment compact à une porosité spécifique à 0,5

Protocole opératoire

On place la grille au fond de la cellule et on applique sur cette grille au moyen d'une tige à face intérieure pleine un disque neuf de papier filtre. Puis, on verse le liant dans la cellule en utilisant un entonnoir, en donnant quelques secousses à la cellule pour niveler la couche supérieure du liant. Ensuite on place sur celle-ci un autre disque neuf de papier filtre, et on tasse avec précaution au moyen du piston en évitant la remontée de la poudre au dessus du papier filtre jusqu'à ce que le collier vienne buter contre le haut de la cellule et on retire le piston lentement.

On rode la cellule et on place sur son ajustage en appliquant un léger mouvement de rotation pour répartition de la vaseline, on veille au cours de cette opération à ne pas altérer le tassement de la couche.

On aspire lentement au moyen de la poire l'air du tube jusqu'à ce que niveau lu liquide cinquième de seconde quand le niveau du liquide atteint le deuxième trait, et on arrête quand le niveau atteint le troisième trait.

On vérifie le niveau du liquide du manomètre qui doit effleurer au trait inférieur et enfin on note le temps écoulé et on calcule la surface spécifique du Blaine selon la formule suivante :

$$\mathbf{S.S.Blaine} = \mathbf{K}\ \frac{\sqrt{e^3} \times \sqrt{t}}{\rho\,(1-e) \times \sqrt{0.1\eta}} \quad \text{..... III.5}$$

Avec :

K : constante de l'appareil déterminée comme suit :

$$\mathbf{K} = 1{,}414 \times S_0 \times \rho_0 \times \frac{\sqrt{0.1\eta_0}}{\sqrt{t_0}} \quad \text{.....III.6}$$

Où :

SSB: Surface spécifique Blaine (cm^2/g)

e : porosité de la couche tassée(en général 0,5).

ρ : Masse volumique des grains (g/cm^3).

Η : Viscosité de l'air à la température d'essai (en poises)

$\mathbf{S_0}$: Surface spécifique du ciment (cm^2/g).

$\mathbf{t_0}$: Moyenne des trois mesures de temps (s).

$\mathbf{\eta_0}$: viscosité de l'air correspondant à la moyenne des trois températures en (Pa.S).

$\boldsymbol{\rho_0}$: Masse volumique du ciment de référence en (g/cm^3).

III.3.3 Détermination de la consistance normalisée : [54]

La pâte de l'échantillon dont on veut déterminer sa consistance normalisée, a une résistance spécifiée à la pénétration d'une sonde normalisée. L'eau nécessaire à une telle pâte est déterminée par des essais de pénétration sur pâte à quantités d'eau différentes.

Protocole opératoire

On pèse 500 g de ciment et on y ajoute 131ml d'eau. On note la fin de cette opération comme temps zéro. On met le malaxeur en route immédiatement et on le fait tourner à vitesse lente pendant 90s. On arrête la machine pendant 15s pour gratter les parois du malaxeur avec un instrument convenable. Le temps total de fonctionnement du malaxeur doit être de 3 min.

On introduit immédiatement la pâte dans le moule .On enlève l'excès de pâte par un mouvement de va-et-vient effectué avec précaution, avec un outil présentant un bord droit, de manière à laisser la pâte remplir le moule avec une surface supérieure lisse (figure III.4).



Figure III.4 : Moule prismatique rempli pour l'obtention des éprouvettes prismatiques 4 x 4 x 16mm

On règle l'appareil Vicat muni au préalable de la sonde par abaissement de celle-ci jusqu'à la plaque de base et par ajustement du repère au zéro de l'échelle (figure III.5). On relève la sonde en position d'attente. On place le moule et la plaque de base aussitôt après arasement de la pâte dans l'axe de la sonde de l'appareil Vicat. Puis on abaisse la sonde avec précaution jusqu'à ce qu'elle arrive au contact de la pâte. On lâche alors rapidement les parties mobiles et on laisse la sonde pénétrer verticalement au centre de la pâte. La libération de la sonde doit avoir lieu 4min après l'instant zéro.

On effectue la lecture de l'échelle à la fin de la pénétration ou 30s après la libération de la sonde, selon que l'une ou l'autre de ces deux limites de temps se présente la première. Enfin on enregistre la lecture de l'échelle, qui indique la distance entre la face inférieure de la sonde et la plaque de base conjointement avec la teneur en eau de la pâte exprimée en pourcentage de la masse du ciment.

On nettoie la sonde immédiatement après chaque pénétration, puis on répète l'essai avec des pâtes ayant des teneurs en eau différentes jusqu'à ce qu'il s'en trouve une donnant une distance de (6 ± 1 mm) entre la sonde et la plaque de base. On enregistre la

teneur en eau de cette pâte exprimée à 0,5% prés comme teneur en eau pour l'obtention de la consistance normalisée.



Figure III.5 : Appareil Vicat utilisé.

III.3.4 Détermination de la stabilité du ciment [54]

La stabilité du ciment est exprimée par son attitude à développer en expansion son volume lors de sa mise en œuvre. L'expansion provient essentiellement de la présence de la chaux libre (CaO_L) dans le ciment ou la périclase (MgO) cristallisée dans le ciment.

Protocole opératoire

On introduit immédiatement, à l'aide d'un objet adéquat, la pâte de ciment dans le moule de Lechatelier (Figure III.6), préalablement placé sur une plaque de verre plane, légèrement graissée. On enlève l'excès de pâte par un mouvement de vas et viens effectué avec précaution, avec un outil présentant un bord droit de façon à avoir la face supérieure de la pâte lisse. On mesure les écarts entre les deux branches du moule.

On couvre le moule avec une plaque de verre légèrement huilée et, si nécessaire, menu de poids supplémentaire et on place immédiatement l'appareil complet dans un milieu d'eau pendant 24 ± 0,5h à 20 ± 1°C.

On mesure les écarts entre les deux branches du moule avant leur introduction dans la bouilloire.

On place le moule dans une bouilloire à température 100 °C pendant 3h ± 5 minutes. Ensuite, on laisse refroidir le moule jusqu'à la température de 20 ± 1°C. Enfin on mesure après cette durée l'écart (pendant la confection du moule). La variation de l'écartement représente l'expansion à chaud.

L'expansion est définie comme suit :

$$E(mm) = L_2 - L_1 \qquad \text{.....III.8}$$

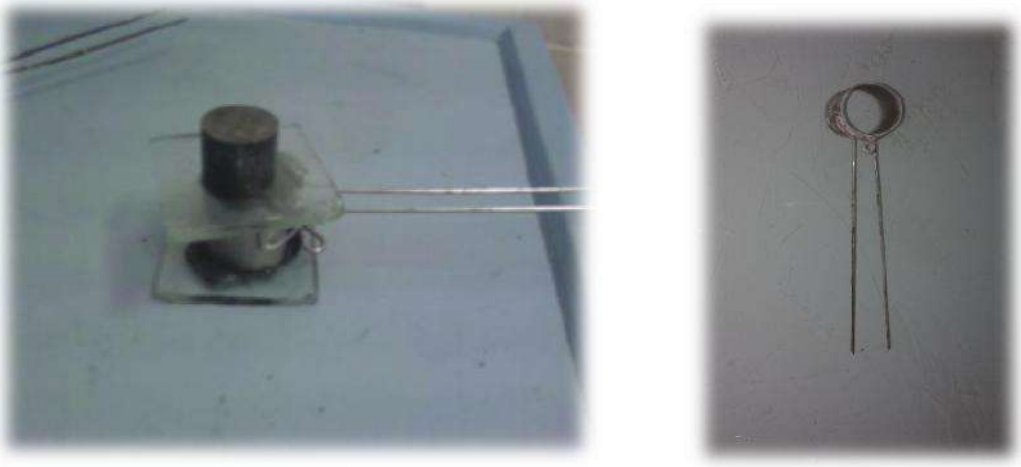


Figure III.6 : Moule de Lechatelier pour l'essai d'expansion

Avec :

L_1 : l'écart avant placer le moule dans l'eau bouillante.

L_2 : l'écart après retirer le moule du l'eau bouillante.

III.3.5 Détermination du temps de prise. : [55]

Le temps de prise est déterminé par l'observation de la pénétration d'une aiguille dans une pâte de ciment de consistance normalisée jusqu'au moment ou elle atteint une valeur spécifiée.

III.3.5.1 Détermination du temps de début de prise :

On règle l'appareil Vicat muni au préalable de l'aiguille jusqu'à la plaque de base et par ajustement du repère au zéro de l'échelle.

On remplit un moule Vicat de pâte de consistance, et on le place ainsi que sa plaque de base dans la salle ou dans l'armoire humide, puis on abaisse l'aiguille avec précaution jusqu'à ce qu'elle arrive au contact de la pâte. Alors on lâche rapidement les parties mobiles et on laisse l'aiguille pénétrer verticalement dans la pâte. On effectue la lecture de l'échelle à la fin de la pénétration ou 30s après la libération de l'aiguille, selon que l'une ou l'autre de ces deux limites de temps se présente la première.

On enregistre la lecture de l'échelle, qui indique la distance entre l'extrémité de l'aiguille et la plaque de base, et on répète l'essai de pénétration sur la même éprouvette à des positions convenablement espacées, à plus de 10 mm du bord du moule.

On enregistre le temps de mesure depuis l'instant zéro, au bout duquel la distance entre l'aiguille et la plaque de base est de (4 ± 1) mm comme temps de début de prise du ciment.

III.3.5.2 Détermination du temps de fin de prise :

On retourne le moule rempli utilisé sur sa plaque de base de façon que les essais de fin de prise soient faits sur la face de l'éprouvette primitivement en contact avec la plaque de base.

On enregistre le temps mesuré depuis l'instant zéro, au bout duquel l'aiguille ne pénètre pour la première fois qu'à 0,5 mm dans l'éprouvette comme temps de fin de prise du ciment.

III.4 Détermination des résistances mécaniques :

La méthode comprend la détermination des résistances à la compression et à la flexion d'éprouvettes de forme prismatique et de dimensions 40 mm X 40 mm X 160 mm.

III.4.1 Confection des éprouvettes. [54]

Une éprouvette est constituée de :

- 450 g d'échantillon dont on veut étudier les propriétés.

- 225 g d'eau.
- 1350 g de sable normalisé.

On confectionne l'éprouvette comme suit :

On verse l'eau dans le récipient et on introduit l'échantillon préparé. On met alors immédiatement le malaxeur en marche à petite vitesse (figure III.7) et après 30s on introduit régulièrement tout le sable (pendant les 30s suivantes).

On met le malaxeur à sa vitesse la plus grande et on continue à mélanger pendant 30s supplémentaires, puis on arrête le malaxeur pendant 1 min 30s, pendant les 15 premières secondes.

Ensuite, on enlève au moyen d'une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérant aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci, et on reprend le malaxage à grande vitesse pendant 60s.



Figure III.7 : Malaxeur à mortier.

Les éprouvettes doivent être moulées immédiatement après la préparation du mortier. Le moule et sa hausse sont fermement fixés à la table à chocs. On introduit en une ou plusieurs fois, avec une cuillère convenable, la première de deux couches de mortier dans chaque compartiment de moule, directement à partir du récipient de malaxage. Ensuite, on serre la première couche de mortier par 60 chocs. On introduit la seconde couche de mortier et on serre à nouveau par 60 chocs, puis on retire avec précaution le moule de la table à chocs et on ôte la hausse.

On immerge les éprouvettes marquées, de manière convenable, soit horizontalement, soit verticalement, dans l'eau à (20°C ± 1°C). Et on sépare les éprouvettes de façon telle que l'eau puisse accéder librement aux six cotés des éprouvettes.

On compte l'âge des éprouvettes à partir au moment du malaxage du ciment et de l'eau, jusqu'au début de l'essai. On effectue les essais de résistance à différents âges dans les limites suivantes :

48h ±30 min

7jours ±2h

28 jours ±8h

III.4.2 Résistance à la flexion. [56]

On place le prisme dans un dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci. On applique la charge verticalement par le rouleau de chargement sur la face latérale opposée du prisme et on l'augmente sans à-coups à raison de 50 N/s ± 10N/s, jusqu'à rupture.

On conserve les demi- prismes humides jusqu'au moment des essais en compression.

On calcule la résistance à la flexion R_f en N/mm^2 au moyen de la formule :

$$R_f = \frac{1.5 \times F_f \times L}{B^3} \qquad \text{……..III.9}$$

Où :

R_f : la résistance à la Flexion, en newtons par millimètre carre.

B : le coté de la section carrée du prisme, (10± 0.5) millimètres.

F_f : la charge appliquée au milieu du prisme à la rupture, en newtons.

L : la distance entre les appuis, (100 ± 0.5) en millimètres.

III.4.3 Résistance à la compression [56] :

On centre chaque demi prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine à ± 0,5 mm prés (figure III.8) et longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte à faux par rapport aux plateaux ou aux plaques auxiliaires d'environ

10 mm. On augmente la charge sans à coups à la vitesse de 2400 N/s ± 200 N/s durant toute la durée d'application de la charge jusqu'à la rupture. On calcule la résistance à la compression R_C en N/mm^2 au moyen de la formule :

$$R_C = {}^{F_C}/_{1600} \qquad \text{.....III.10}$$

Où :

1600 : l'aire des plateaux ou des plaques auxiliaires, en millimètres carrés.

$\mathbf{F_C}$: la charge maximale à la rupture, en newtons.



Figure III.8 : Dispositif pour l'essai des résistances mécaniques.

III.5 Test de lixiviation

La quantité des éléments présents dans le lixiviat est évaluée selon le protocole de l'agence de la protection de l'environnement des USA [57-58]. Le test de lixiviation a été réalisé en sa totalité au niveau du laboratoire d'environnement de la faculté de technologie Saida.

Protocole opératoire

Les mortiers obtenus après une échéance de 28jours ont été finement broyées (granulométrie du ciment). Nous avons ensuite mis en solution 5g des moutures obtenues dans de l'eau distillée en respectant un rapport eau/ solide = 16. La suspension est ensuite mélangée au moyen d'une baguette en verre.

Les paramètres : pH, conductivité et teneur en matières en suspension, sont ensuite mesurés après un séjour de : Zéro jour, un jour, deux jours et quatre jours.

III.5.1 Mesure du pH

Le paramètre pH est très utile dans l'évaluation de la solubilité des composés et dans la mobilité des ions solidifiés [59].

Le pH a été mesuré au moyen du pH-mètre type «HANNA ».

III.5.2 Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique permet de suivre l'évolution des concentrations et de la mobilité des ions en solution.

La conductivité électrique a été mesurée au moyen d'un conductivimètre type «HANNA instrument EC 215» à température ambiante.

Chapitre IV : Caractérisation des agents de mouture utilisés

Chapitre IV : Caractérisation des agents de mouture utilisés

Nous avons testé au cours de notre recherche plusieurs matières comme agents de mouture quelles soient des produits chimiques de source commerciale (la cire et cellulose) ou un résidu industriel (boue Naftal) ainsi que des résidus de divers procédés de traitement d'épuration (boue STEP et boue GIPEC). La caractérisation de ces matières a été effectuée au niveau de l'université de Saida et du laboratoire de contrôle de qualité à la cimenterie de Saida.

VI.1 Caractérisation de la cire microcristalline

La cire microcristalline a été fournie par la cimenterie de Saida. Les caractéristiques de la cire utilisée au niveau de la cimenterie de Saida sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Identification de la cire microcristalline.

Identification	Origine	Granulométrie (µm)	Formule chimique
Cire microcristalline	Panalytical	38	$C_{18}H_{36}N_2O_2$

La cire est sous forme de poudre blanche très fine (figure IV.1).



Figure IV.1 : Aspect de la cire

L'analyse de la cire microcristalline par spectrométrie d'absorption IR (figure IV.2) démontre la présence de :

Une bande d'intensité moyenne vers 3300 cm^{-1} attribuée au groupement amide. Notons que nous sommes en présence d'une amine secondaire vu la présence

d'une seule bande attribuée à la vibration stretching de la liaison N–H. La vibration stretching de la liaison C–N est identifiée aux environs de 1100 cm^{-1}

Les bandes caractéristiques situées à plus de 900, 2850 cm^{-1} et à plus de 2900 cm^{-1} de la cire sont celles attribuées aux vibrations stretching des liaisons C-H des groupements CH_2 et/ou des groupements méthyle CH_3 [60]. Les doublets à 1462 et 1423 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation de CH_2 alors que la vibration rocking est détectée à 714 cm^{-1}. Le groupement carbonyle est identifié par la présence de la bande de vibration ν C=O à 1660 cm^{-1}

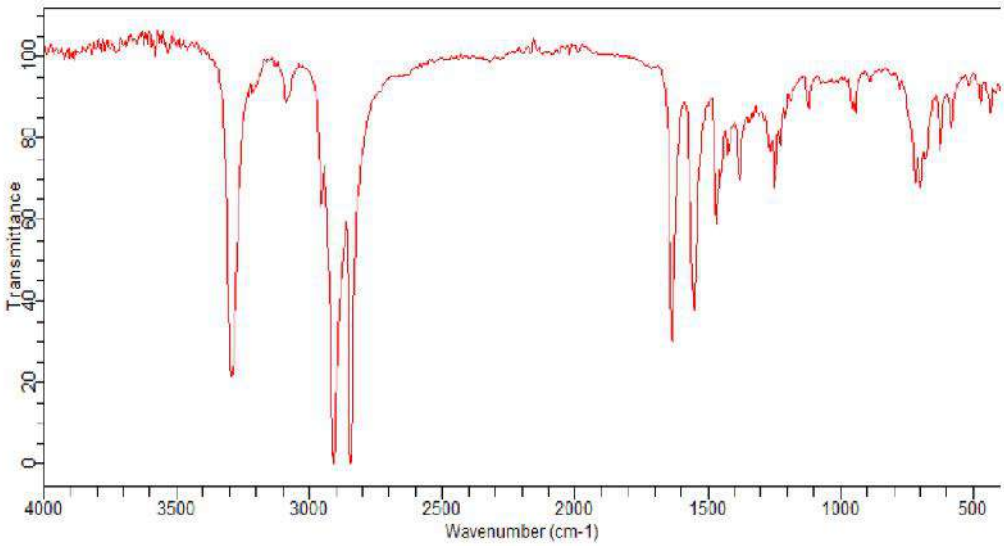


Figure IV.2 : Spectre IR de la cire microcristalline

VI.2 Caractérisation de la cellulose microcristalline utilisée

La cellulose a été fournie par la cimenterie de Saida. Les caractéristiques de la cellulose utilisée au niveau de la cimenterie Saida sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Caractéristiques de la cellulose utilisée dans la cimenterie de Saida.

Identification	Origine	Pureté (%)	PAF (%)	Granulométrie (µm)	Résidu de calcination %	Solubilité dans l'eau %
Cellulose microcristalline	SOCACHIM	97,102	3	≤ 38	0,050	0,16

La cellulose est sous forme de poudre blanche très fine (figure IV.3).



Figure IV.3 : Aspect de la cellulose

L'analyse de la cellulose utilisée par spectrométrie d'absorption IR (figure IV.4) met en évidence la présence de :

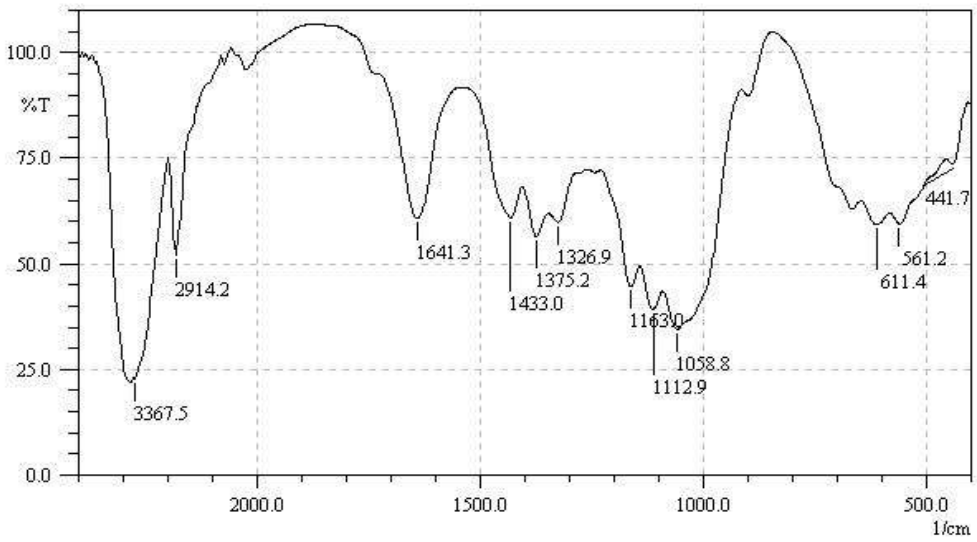


Figure IV.4 : Spectre IR de la cellulose utilisée

Les bandes d'absorption typiques de la cellulose sont la vibration de la liaison C-O autour de 1100 cm^{-1} des ponts éther mais aussi la vibration de la liaison OH des groupements hydroxyle à 3367 cm^{-1} [61]. D'autres vibrations importantes présentes dans le spectre de la cellulose sont celles relatives aux vibrations stretching des groupements CH à 2914 cm^{-1} [67]. La bande située à 1375 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations bending des groupements C-O et C-H des cycles aromatiques des polysaccharides présents dans la cellulose [62]. La bande d'absorption à 1641 cm^{-1} est associée à la vibration bending de la liaison O-H dans l'eau adsorbée [63]. Enfin,

les bandes observées entre 1058 et 1163 cm^{-1} sont dues à la vibration stretching C–O–C du cycle pyranose [64].

IV.3 Caractérisation de la boue urbaine issue de la station d'épuration STEP d'Errebahia

La boue urbaine a été prélevée au niveau de la station d'épuration des eaux usées Errebahia au sein de la STEP le 08/02/2018 à 15h:20. La journée était nuageuse. Nous avons pris une quantité de tout point du lit de séchage qui s'étend sur une grande superficie environ 300 m^2. La boue a été séchée pendant deux semaines à l'air libre après l'avoir bien étalée. Ensuite, elle a été étuvée pendant 24 heures à 105°C. La boue est de couleur gris foncée qui s'effrite lorsque nous appliquons sur elle une certaine pression (figure IV.5).



Figure IV.5 : Aspect de la boue urbaine

Après avoir broyé environ 13 g de boue bien séchée, nous avons déterminé sa composition chimique par spectrophotométrie de fluorescence X. Nous avons obtenu les résultats exposés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : composition chimique de la boue urbaine.

Composition chimique (%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**PAF**
Boue urbaine	8,51	3,51	3,68	6,30	14,67	1,27	0,49	0,91	67,72

Les résultats obtenus démontrent le taux élevé obtenu en perte au feu qui est du probablement à la quantité importante en eau et en carbonates contenues dans la boue ainsi que la matière organique. La chaux, la silice ainsi que l'alumine sont les

oxydes majoritaires dans la composition de la boue urbaine. En quantité plus réduites dans sa composition, nous décelons les oxydes de fer, magnésium, potassium et de sodium.

L'analyse de la boue urbaine par spectrométrie d'absorption IR (figure IV.6) met en évidence la présence de :

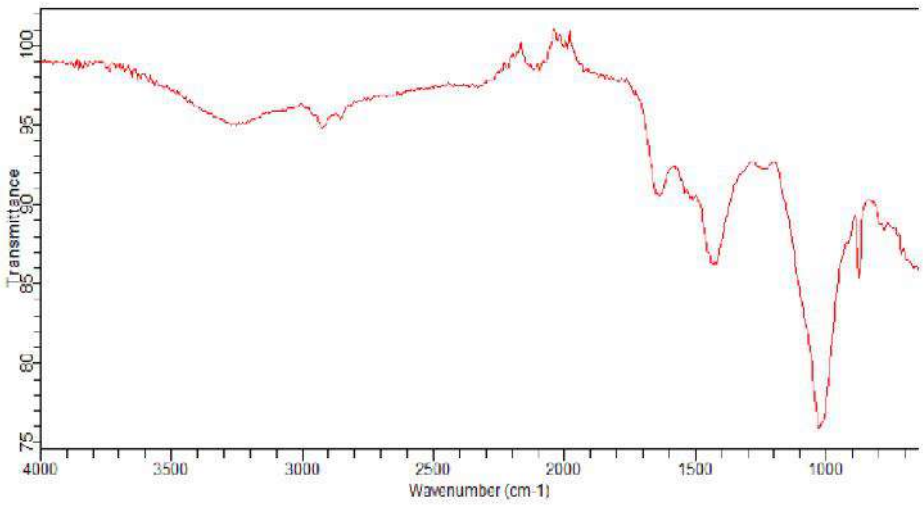


Figure IV.6 : Spectre IR de la boue urbaine utilisée

- Une bande d'absorption faible à 875 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de la liaison C-O du groupement carbonate [60], alors que la bande large moyennement intense à 1450 cm^{-1} caractérise la vibration de la liaison C-O dans le groupement fonctionnel carbonyle /quinone [65].

- Une bande large intense à 1030 cm^{-1} caractérise la vibration de liaison Si-O [66].

- Une bande faible à 3290 cm^{-1} caractérise la vibration stretching de la liaison O-H du groupement hydroxyle [67].

- Deux bandes à 2850 cm^{-1}et 2920 cm^{-1} caractérisent les vibrations stretching des liaisons C-H des groupements aliphatiques méthylène $(CH_2)n$. [68].

- La bande à 2100 cm^{-1} du à la vibration d'élongation de liaison indique la présence du groupement C=O.

- A 1640 cm^{-1}, nous relevons la présence d'une bande d'absorption caractéristique de la vibration stretching de la liaison C=C, ou de la liaison oxygène aromatique

IV.4 Caractérisation de la boue résiduaire de la papeterie de Saida GIPEC

La boue résiduaire de la station de traitement des effluents de la papeterie affiliée à la GIPEC de Saida se présente sous forme de boue sèche de couleur gris (figure IV.7). Cette boue est plutôt fibreuse.



Figure IV.7 : Aspect de la boue de la papeterie GIPEC

La composition chimique de la boue résiduaire de la station de traitement des effluents de la papeterie est exposée dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Composition chimique de la boue résiduaire de la GIPEC.

Composition chimique (%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**PAF**
Boue résiduaire GIPEC	12,80	6,37	1,25	2,10	24,43	1,93	0,26	52,29

Nous remarquons que les boues présentent une teneur élevée en chaux CaO et en silice SiO_2. Nous constatons aussi que la boue contient de l'alumine Al_2O_3 et de l'oxyde ferrique Fe_2O_3. Les alcalis sont présents en faible quantité.

Le taux élevé en perte au feu prouve que plus de la moitié de la composition de la boue est d'origine organique.

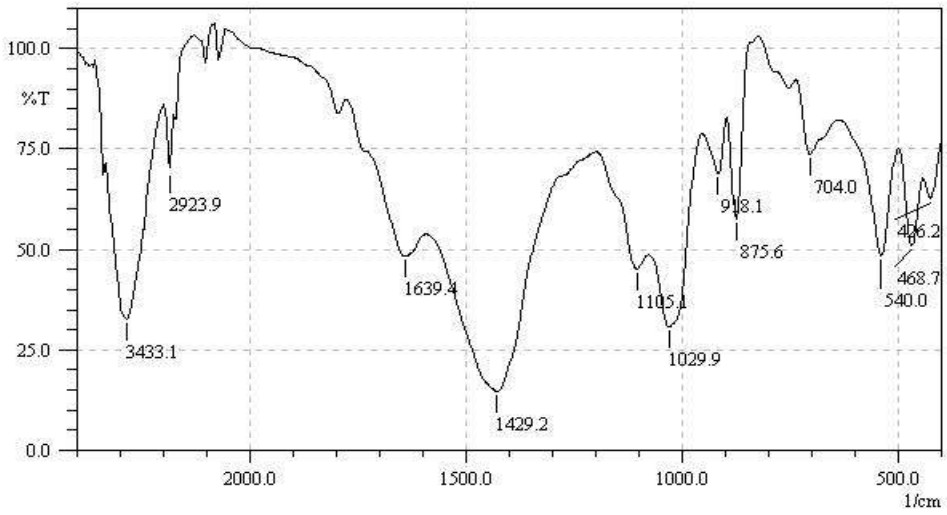


Figure IV.8 : Spectre IR de la boue résiduaire de la GIPEC

Le spectre IR (Figure IV.8) montre une bande large autour de 3400 cm^{-1} qui correspond à la vibration stretching OH des groupements phénoliques.
Une bande est détectée à 2924 cm^{-1} correspondant à la vibration stretching C-H des groupements CH_2. Cette bande peut aussi caractériser la présence des groupements méthylène aliphatiques. La bande enregistrée à 1642 cm^{-1} est d'origine amide I [69]. La vibration bending des groupements Aliphatiques C-H est notée à 1429 cm^{-1}. La bande détectée à 1029 cm^{-1} est affiliée à la vibration stretching de la liaison C-O des polysaccharides [69]. La bande étroite à 875 cm^{-1} est due à la vibration bending hors plan de C-O des carbonates.

IV.5 Caractérisation de la boue Naftal

Le résidu des bacs de stockage du gasoil et de l'essence au niveau de la société nationale de commercialisation et de distribution des produits pétroliers stockage Naftal Antenne de Bourached, se présente sous forme de boue visqueuse de couleur noire (figure IV.9). Cette boue est inodore.



Figure IV.10 : Spectre IR de la boue résiduaire de Naftal

L'analyse de la boue par spectrométrie d'absorption IR (figure IV.10) met en évidence la présence de :

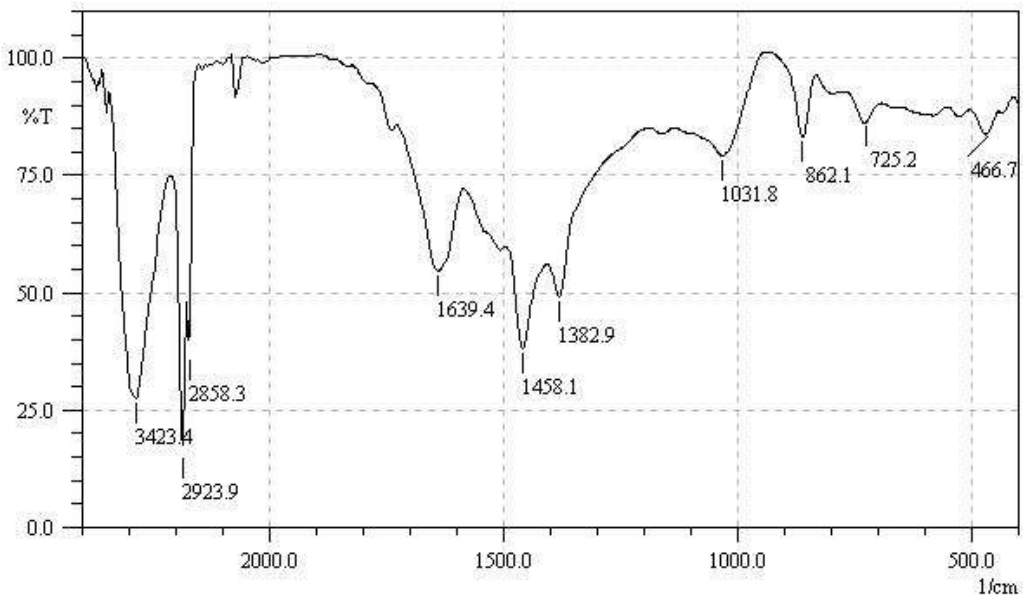


Figure IV.10 : Spectre IR de la boue résiduaire de Naftal

La bande d'absorption de la vibration de déformation asymétrique CH des groupements CH_2/CH_3 située à 1458cm^{-1}, une bande allouée aux vibrations de déformations symétriques CH des groupements CH_3 à 1382cm^{-1}. Les cycles aromatiques sont caractérisés par la bande d'absorption de vibration stretching de la double liaison C=C située à 1639cm^{-1}. Le groupement OH est aussi présent vu l'apparition de la bande de vibration stretching à 3423cm^{-1}. La bande située à 466 cm^{1}

est attribuée à la vibration du groupement Si-O-Si. Cette phase minérale est due à la présence d'une fraction de sol dans cette boue huileuse [70].

IV.6 Conclusion

Les matériaux utilisés comme agent de mouture présentent des fractions organiques. Les boues résiduaires des stations de traitement des eaux comportent des fractions minérales.

La cellulose et la cire sont purement organiques et se présentent sous forme de poudre dont la granulométrie est inférieure à 38µm.

La cire est de nature amine alors que la cellulose est de nature polyol vu la présence des groupements hydroxyle. Nous notons la présence des acides carboxyliques dans les boues urbaines. Ces différentes caractéristiques chimiques mettent en évidence des propriétés intrinsèques des agents de mouture [71, 72].

La boue résiduaire du stockage du gasoil et de l'essence au niveau de Naftal est visqueuse et de nature aliphatique, par contre la boue résiduaire provenant de la GIPEC présente un aspect fibreux mais elle est friable au toucher.

La viscosité de la boue de Naftal peut être un facteur favorable à la broyabilité du ciment CPJ calcaire.

Chapitre V : Caractérisation des ciments CPJ calcaire élaborés

Chapitre V : Caractérisation des ciments CPJ calcaire élaborés

Dans cette partie, nous caractérisons les différents constituants du ciment CPJ calcaire synthétisé, le mode de broyage ainsi que le broyeur utilisé afin d'optimiser les conditions de broyage et enfin, nous étudions l'effet de l'ajout des différents matériaux choisis comme agents de mouture sur la granulométrie et la surface SSB des moutures obtenues.

V.1Confectiondu ciment CPJ élaboré

Afin d'étudier l'influence des matériaux pris comme agents de mouture sur les propriétés du ciment, notre choix s'est porté sur la confection d'un ciment aux ajouts. L'ajout utilisé est le calcaire. Le clinker utilisé est produit par la cimenterie de Saida. Nous avons élaboré un ciment aux ajouts calcaire constitué de :

-82%Clinker
- 5% Gypse
-13%Calcaire.

V.2 Caractérisation du clinker

Le clinker sujet de cette étude a été prélevé au niveau de la section sortie : refroidisseur clinker. Le clinker se présente sous forme de nodules de couleurnoiretrès durs que nous ne pouvons pas fritter avec les mains (figure V.1)

V.2.1 Composition chimique du clinker

La composition chimique du clinker est exposée dans le tableau V.1

Tableau V.1 : Composition chimique du clinker produit par la cimenterie de Saida.

Composition chimique(%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**CaO_L**	**PAF**
Clinker	22,35	6,91	3,14	0,24	65,32	0,51	0,094	1,51	1,44	0,6



Figure V.1 : nodules de clinker prélevés

Nous remarquons que le taux de chaux libre est dans les normes. Cette composition chimique obtenue nous permet de déterminer la composition minéralogique du clinker.

V.2.2 Composition minéralogique du clinker

La détermination de la composition minéralogique du clinker a été effectuée par le calcul de BOGUE à partir de lacomposition chimique du clinker.

La composition minéralogique calculée est donnée dans le tableau V.2

Tableau V.2: Composition minéralogique du clinker produit par la cimenterie de Saida.

Compositionminéralogique(%)	**C_3S**	**C_2S**	**C_3A**	**C_4AF**
Clinker	44,49	30,072	12,987	9,55

Le clinker produit par la cimenterie de Saida présente un taux d'alite de plus de 44% et un taux de celite de plus de 12%. Cette proportion de C_3A nécessite l'ajout de gypse pour réguler la prise du ciment

V.3Caractérisation du gypse

Le gypse élément principal dansla confectiondes ciments vu qu'il joue le rôle de retardateur de prise,a été prélevé au niveau du hall destockage.Ce matériau se présente sous forme de rochede couleurblanc à gris pâle (figure V.2) dont la composition chimique a été déterminée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.3.



Figure V.2:roches de gypse

Tableau V.3 : Composition chimique du gypse.

Composition chimique (%)	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**PAF**
Gypse	2,72	0,48	0,28	43,67	29,43	0,15	0,004	0,098	21,57

Les composants principaux dugypse sont le trioxyde de soufre SO_3 et la chaux CaO, mais aussi nous constatons un taux de perte au feu notable.

V.4 Caractérisation du calcaire

Le calcaire est l'ajout choisi pour confectionner le ciment aux ajouts. Cet ajout est celui qui est utilisé actuellement dans la cimenterie de Saida. Le prélèvement du calcaire s'est effectué au niveau du hall de stockage.Cette roche de couleurblanche est dure mais pas aussi que les nodules de clinker (figure V.3).



Figure V.3 : roches de calcaire.

La composition chimique du calcaire est exposée dans le tableau V.4 :

Tableau V.4 : composition chimique du calcaire.

Composition chimique	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**K_2O**	**PAF**
Pourcentage (%)	2,61	0,98	0,42	0,13	52,71	0,38	0,15	42,14

Presque la moitié de la composition du calcaire est de la chaux avec un taux de perte au feu considérable.

V. 5 Caractérisation du ciment aux ajouts calcaire confectionné

Le ciment CPJ confectionné présente une composition chimique regroupée dans le tableau V.5

Tableau V.5: composition chimique du cimentaux ajouts calcaire confectionné.

Composition	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**	**CaO_L**	**PAF**

chimique (%)										
CPJ calcaire	18,78	5,48	2,78	2,75	61,88	0,83	0,11	1,16	1,44	7,29

Nous remarquons que le taux de chaux libre n'a pas changé lors de l'ajout du calcaire alors que le taux de perte au feu a augmenté d'environ 7%. Ceci peut être expliqué par le taux de perte élevé du calcaire ajouté ainsi que le gypse introduit.

V.6 Méthodologie de broyage

Les composants du ciment aux ajouts à confectionner soit : le clinker, le calcaire ainsi que le gypse sont introduits selon les proportions déjà cités enparagraphe V.1sont introduits dans l'enceinte du broyeur utilisé : un broyeur à disques de laboratoire dont la description est donnée plus tard.

Nous avons opté pour le broyage d'une masse de base de 200g. Donc nous avons pesé :

-164g clinker

-26g calcaire

-10g gypse

Les composants ont été pris tels qu'ils sont sans concassage ou broyage préalable.

Les différents matériaux pris comme agent de mouture ont été introduits selon différentes proportions soient :1%, 2% et 3%de la masse totale du ciment aux ajouts.Ces matériaux ont été ajoutés sans aucun traitement préalable

Nous avons opté pour l'optimisation du temps de broyage en variant le temps de broyage de :1min, 2min et 3min.

V.6.1 Broyeur à disques

Afin d'étudier l'effet des agents de mouture sur la broyabilité du ciment, nous avons utilisé un broyeur à disque au niveau du laboratoire de type SODEMI, muni de trois anneaux à 10 kg par anneau (figure V.4), dont les dimensions sont 20 cm de diamètre,15cm et 5cm respectivement (figure V.4). La capacité du broyeur est de250g. La vitesse de broyage du broyeur est de 1100 tours/min qui n'est pas réglable.



L'enceinte du broyeur



Les disques du broyeur

Figure V.4 : Broyeur à disques type SODEMI

Le broyage par attrition est mis en œuvre dans ce type de broyeur. L'application d'une contrainte croissante à un solide, engendre dans celui-ci des déformations qui aboutissent à sa fragmentation. L'attrition est définie comme une usure de deux particules dures par frottement. Les contraintes infligées au produit à broyer sont schématisés dans la figure V.5.

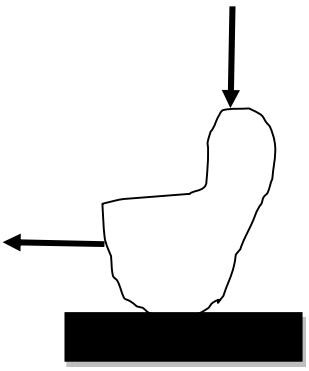


Figure V.5: mode de fragmentation

V.7 Optimisation de la durée de broyage du ciment CPJ calcaire

Nous étudions dans ce qui suit le temps de broyage optimum pour l'obtention d'une granulométrie qui respecte les normes en vigueur. Dans ce contexte, nous avons varié le temps de broyage de 1mn, 2mn et enfin3mn.

L'efficacité de la durée de broyage a été vérifiée en fonction de l'analyse granulométrique du ciment broyé. Trois ouvertures de tamisont été choisi soient : 45 µm,90 µm et enfin200 µm.

Pour chaque durée de broyage, nous avons aussi déterminé la surface spécifique de Blaine des moutures obtenues.

V.7.1 Evolution de la granulométriede la mouture du ciment CPJ calcaire avec la durée de broyage

Les valeurs des finesses obtenues au cours des différents temps de broyage sont regroupées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Analyse granulométrique du ciment aux ajouts calcaire.

Durée de broyage (min)	Refus (%)		
	200 µm	90 µm	45 µm
1	2,014	14,235	16,235
2	1,460	5,774	16,46
3	0	1,932	15,575

A partir du tableau V.6, nous retenons que après 3mn de broyage, le refus du tamis 45µmatteint un taux de 15,57% Cette granulométrie est satisfaisante si nous nous referons à la norme en vigueur soit :le refus du tamis 45 µm doit être dans la fourchette 10-24 %.

Nous remarquons sur la figure V.6 que la dimension des grains diminue lorsque le temps de broyage est plus poussé.

V.7.2 Evolution de la finesse de mouture du ciment CPJ calcaire avec la durée de broyage

Nous proposons d'étudier l'évolution de la surface spécifique de Blaine (la finesse) du ciment confectionné en fonction de la durée de broyage.

Nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau V.7.

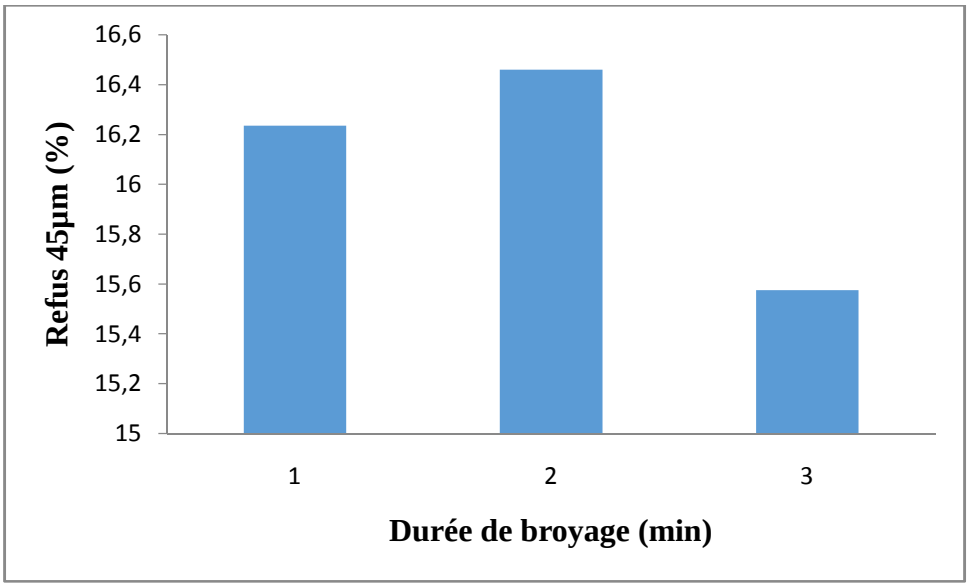


Figure V.6 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire avecla durée de broyage.

Tableau V.7 : Surface spécifique du ciment aux ajouts calcaire.

Temps (min)	**SSB (cm^2/g)**
1	3897
2	4408
3	4746

A partir du tableau V.7, la surface spécifique la plus importante est obtenue après 3mn de broyage. Sa valeur est de 4746cm^2/g.

Cette surface spécifique est réduitelorsque nous diminuons le temps de broyage (figure V.7).

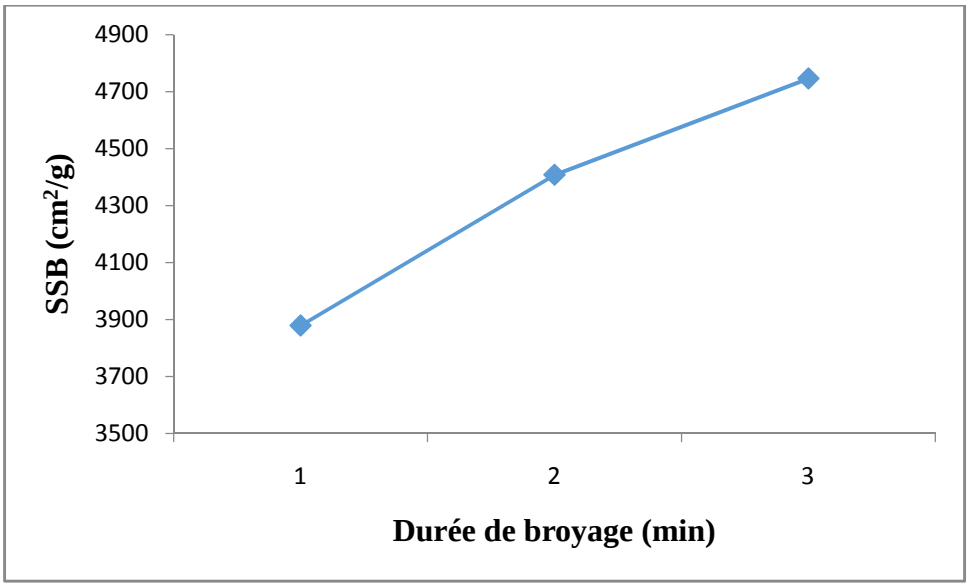


Figure V.7 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec la durée de broyage.

V.7.3 Conclusion

A partir de ces essais, nous convenons que la durée optimale de broyage du ciment CPJ Calcaire est de 3mn vu que les dimensions des grains sont à 82,48% inférieures à 45 µm. Cette granulométrie nous a permis d'obtenir une surface spécifique qui a atteint une valeur considérable de 4746 cm^2/g.

Aussi, nous avons observé que l'enceinte du broyeur étaitpropre. Nous avons noté aucun colmatage ou aucuneagglomération de la mouture sur les disques et la paroi du broyeur. Le choix des conditions optimales de broyage est basée surtout sur la granulométrie de la mouture soit le refus du tamis 45 µm

V.8 Etude de l'influence des matériaux utilisés comme agent de mouture

Nous avons effectué des essais afin de déterminer l'effet des différents matériaux utilisés comme agent de mouture sur l'efficacité de broyage du ciment CPJ calcaire pour trois durées de broyage : 1, 2 et3 min.

Nous devons déterminer la teneur optimale d'agent de mouture à ajouter au CPJ calcaire. Pour ce faire, nous avons opté pour trois valeurs exprimées en pourcentage de lamasse du ciment CPJ calcaire à broyer.

Nous rappelons que les différentes quantités testées sont 1, 2et3%.

V.8.1 Matériaux testés comme agent de mouture : produits chimiques commercialisés

Les produits chimiques utilisés sont des molécules de composés organiques. Notre choix s'est porté sur La cire microcristalline. Ce produit contient les amines. Ce groupement est spécifique de l'agent de mouture typique tétraéthanolamine qui a prouvé son efficacité[73].

Le deuxième composé étudié est la cellulose microcristalline qui comporte les groupementshydroxyle. Ce groupement est très actif dans la dispersion des milieux granulairesorganiques. L'utilisation de produits organiques tels que les glycols dans lebroyage du clinker, diminue les forces d'adhésion entre les particules, ce qui contribue àaugmenter la fluidité de la poudre dans le broyeur[74]. Les deux produits sont disponibles au niveau du laboratoire de contrôle qualité de la cimenterie de Saida.

V.8.1.1 Influence de la cire sur le broyage du ciment CPJ calcaire :

Nous avons examiné l'effet de la quantité ajoutée de la cire sur la broyabilité du ciment CPJ calcaire pour une durée de broyage de : 1,2 et 3 min. Une fois broyée, nous avons remarqué que l'enceinte du broyeur après arrêt de celui-ci estpropre. La mouture a été retirée facilement.

Afin de suivre le phénomène de broyage en présence de la cire, nous avons étudié l'évolution de la granulométrie de la mouture obtenue ainsi que sa surface spécifique.

V.8.1.1.1Evolution de la granulométriede la mouture avec le taux de cire ajouté

Les résultats obtenus après ajout de la cire à différentes quantités lors du broyage du ciment CPJ calcaire en fonction des durées de broyagesont donnés dans le tableau V.8.

Dans ce tableau, nous remarquons qu'un taux de 1% de cire ajouté dans le mélange CPJ calcaire, diminue le taux de grains de dimension 45µm à 16,041% pour une durée de broyage de 3 min comparé à ceux obtenus aux différentes autres durées. Pratiquement, tous les grains de la mouture obtenue dans ces conditions sont de dimension inférieure à 200µm. Alors que les grains de dimension supérieure ou égale à 90µmobtenus aux différentes autres durées et taux d'ajout sont élevées par rapport au point choisi soit un temps de broyage de 3min et un taux de broyage de 1%.

Tableau V.8 : Analyse granulométrique du CPJ calcaireaprès ajout de la cire en fonction de la durée de broyage.

Durée de broyage (min)	Taux de cire (%)	Refus		
		200 µm	90 µm	45 µm
1	0	2,014	14,235	16,235
	1	1,568	18,662	14,4
	2	2,005	18,605	16,85
	3	9,540	18,89	13,955
2	0	1,460	5,774	16,46
	1	0,150	4,546	19,334
	2	0,152	12,888	14,95
	3	0,667	12,478	16,935
3	0	0,00	1,932	15,575
	1	0,055	2,074	16,041
	2	0,05	2,799	18,466
	3	0,045	7,603	19,624

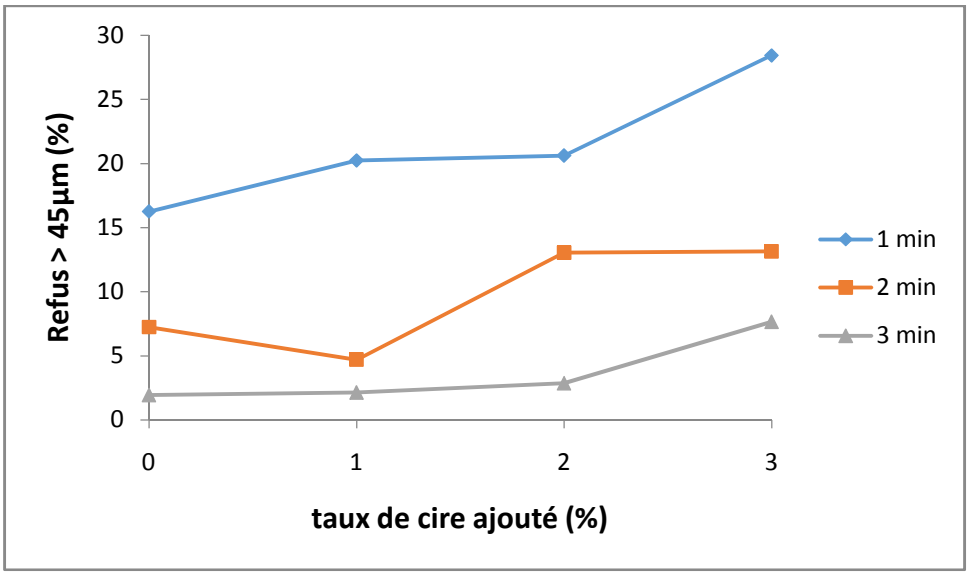


Figure V.8 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire avec le taux de cire ajouté à différentes durées de broyage

La figure V.8 démontre qu'au fur et à mesure que nous augmentons la quantité de cire dans le mélange à broyer, plus le taux de grains de dimension supérieureou égale à 45 µm est élevé quelque soit la durée de broyage. Nous notons que le taux de refus à 45µm est

réduitlorsque le temps de broyage est prolongé. Il faut savoir que pour une minute de broyage avec un taux de cire de 1%, 20,23 % des grains obtenus ont une dimension supérieure ou égale à 90µm alors qu'à 3min pour le même taux ajouté moins de 3% des grains ont une dimension supérieure ou égale à 90µm (tableau V.8).

V.8.1.1.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la cire avec la durée de broyage

Nous proposons d'étudier l'évolution de la surface spécifique de la mouture CPJ calcaireaprès ajout de la cire à différentes quantités en fonction du temps de broyage. Le tableau V.9 résume les résultats obtenus.

Tableau V.9 : Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la cire en fonction de la durée de broyage.

Durée de broyage (min)	Taux de cire (%)	SSB (cm^2/g)
1	0	3897
	1	3507
	2	3120
	3	2447
2	0	4408
	1	3878
	2	3498
	3	3220
3	0	4746
	1	4001
	2	3242
	3	3289

A partir du tableau V.9, nous relevons une surface spécifique de 4001cm^2/glorsque nous utilisons 1% de cire dans le mélange à broyer pour une durée de broyage de3min.

Sur la figure V.9, nous remarquons que la surface spécifique du ciment CPJ Calcairediminue lorsque nous ajoutons la cire. En accordant un temps plus important, cette surface évolue positivement. Donc, un taux réduitde cire avec une durée debroyage prolongée donne un résultat meilleur.

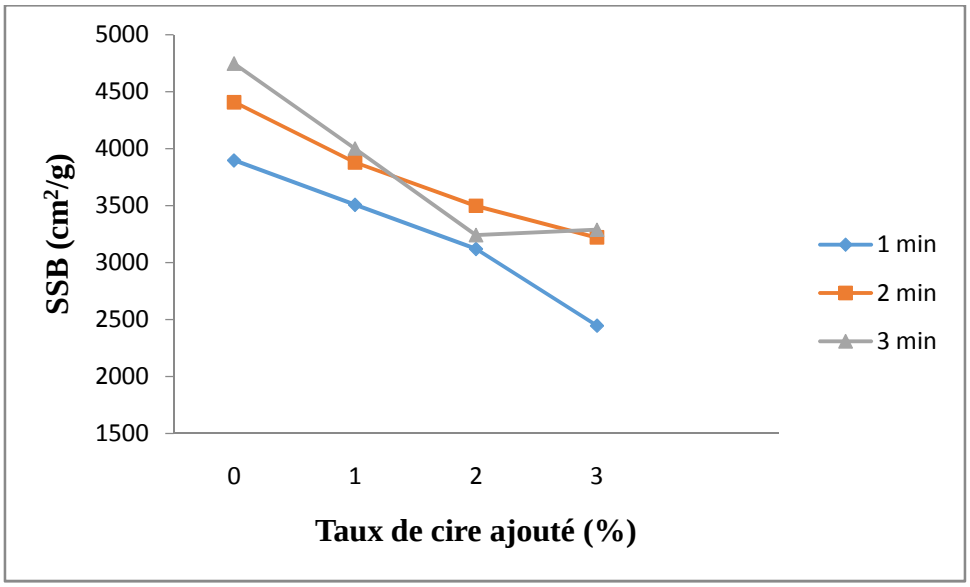


Figure V.9 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de cire ajouté à différentes durées de broyage

Nous supposons que la poudre obtenue a provoqué un colmatage au niveau du broyage qui a freiné le travail des anneaux du broyeur.

Ainsi un taux élevé de cire peut provoquer l'effet inverse de celui désiré. Nous devons par ailleurs essayer de diminuer le taux d'agent de mouture dans le broyeur.

V.**8.1.2Influence de la cellulose sur le broyage du ciment CPJ calcaire :**

Nous étudions dans cette partie l'effet de l'ajout de la cellulose sur la broyabilité du ciment CPJ Calcaire.Différents taux d'ajout ont été examinés à différents temps de broyage. Nous avons constaté que l'introduction de la cellulose dans le ciment CPJ calcaire à broyer engendre après arrêt du broyeur une enceinte où la mouture est collée seulement sur les parois.

Ce constat nous laisse prédire que la matière ne se disperse pas mais s'agglomère. L'étude que nous allons mener va apporter réponse à nos hypothèses.

V.8.1.2.1Evolution de la granulométriede la mouture avec le taux de cellulose ajouté

Les résultats de l'analyse granulométrique obtenus après avoir ajouté différents taux de cellulose à différentes durées de broyage sontregroupés dans le tableau V.10.

Tableau V.10 : Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la cellulose en fonction de la durée de broyage

Durée de broyage (min)	Taux de cellulose (%)	Refus (%)		
		200 µm	90 µm	45 µm
1	0	2,014	14,235	16,235
	1	1,058	12,005	17,457
	2	0,98	15,32	15,12
	3	0,393	18,525	15,291
2	0	1,460	5,774	16,46
	1	0,193	7,953	17,202
	2	0,104	8,156	16,34
	3	0,098	10,402	16,05
3	0	0,00	1,932	15,575
	1	0,263	3,213	14,8
	2	0,165	5,371	17,587
	3	0,116	4,744	15,74

Nous remarquons (Tableau V.10) que le taux de grains de dimension inférieure ou égale à 45µm augmente lorsque nous augmentons la quantité de cellulose mais pour un temps de broyage de trois minutes et une quantité de cellulose ajoutée de 1%,nous obtenons un bon résultat.

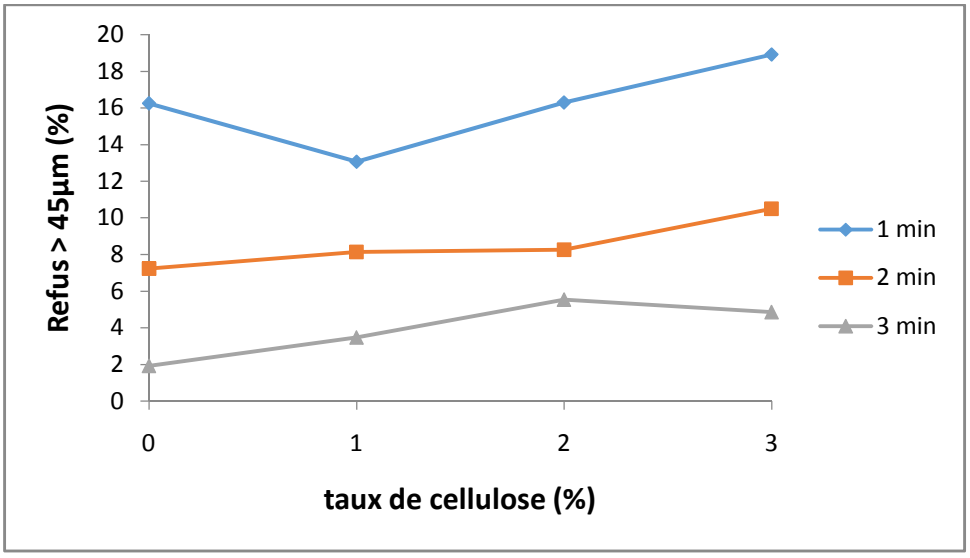


Figure V.10 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de cellulose ajouté à différentes durées de broyage

La figure V.10démontre que les conditions de broyage adoptées ne permettent pas d'avoir une mouture aussi fine que celle du ciment CPJ témoin.

V.8.1.2.2Evolution de la finesse de mouture après ajout de la cellulose avec la durée de broyage

L'évolution de la surface spécifique du ciment CPJ calcaire a été étudiée en fonction du taux de cellulose ajouté au cours des différents temps de broyage.

Les résultats des mesures de la surface de Blaine figurent dans le tableau V.11

Tableau V.11 : Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la cellulose en fonction de la durée de broyage.

Durée de broyage (min)	Taux de cellulose (%)	SSB (cm^2/g)
1	**0**	3897
	1	4162
	2	3935
	3	3994
2	**0**	4408
	1	4162
	2	4264
	3	3891
3	**0**	4746
	1	4519
	2	4428
	3	4514

La finesse de mouture prend la valeur la plus élevée de 4519 cm^2/g pour un taux de cellulose ajouté de 1% avec une durée de broyage prolongée à 3min (tableau V.11). A peu près la même surface spécifique est atteinte lorsque nous ajoutons 3% de cellulose pour la même durée de broyage. Mais nous opterons pour le taux le plus petit pour assurer le coté économique.

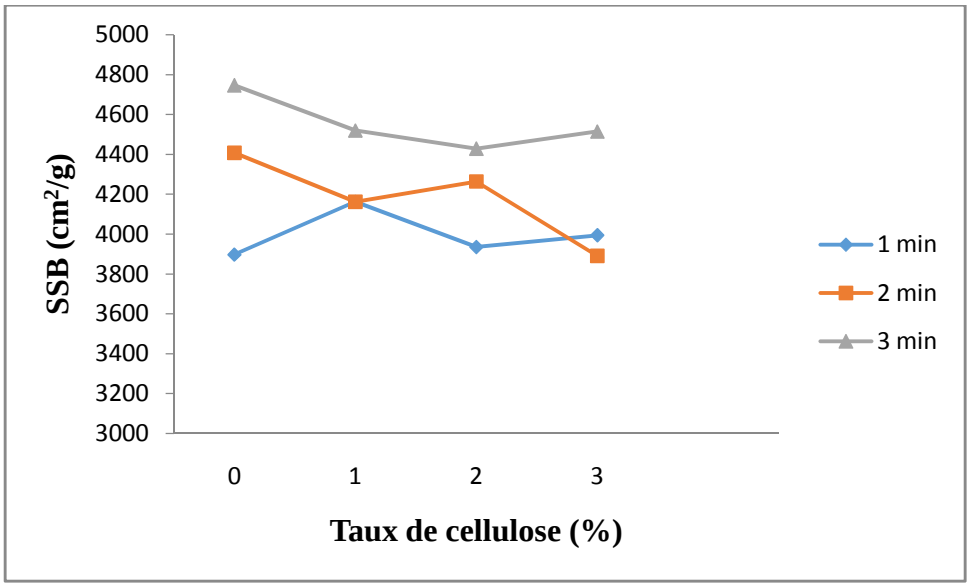


Figure V.11 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec le taux de cellulose ajouté à différentes durées de broyage

Nous remarquons que la surface spécifique du ciment CPJ calcaire diminue progressivement lorsque nous diminuons le temps de broyage.

V.8.1.3 Conclusion

La cire une fois ajoutée pousse les grains de mouture à s'agglomérer.En effet, l'introductionde la cire lors du broyage augmente la dimension des grainsque nous pouvons faiblement diminuer en poussant la durée de broyage comparée aux dimensions obtenues lorsdu broyage du CPJ calcaire sans agent de mouture.

Dans le cas des broyages réalisés en présence de la cellulose, un phénomène de colmatage a été observé. L'adhérence des grains de la mouture sur les parois de l'enceinte du broyeur était prépondérante. Les résultats obtenus démontrent que la dimension des grains augmente lorsque nous ajoutons la cellulose, bien qu'une fois le temps de broyage est plus poussé, cette dimension diminue. Ce qui améliore la finesse de la mouture.

Nous proposons de réduire encore plus les taux de cire et de cellulose ajouté afin d'éviter la réaggloméartion des grains et aussi une préparation de suspensions de cire et de cellulose peut donner meilleurs résultats car la dispersibilité des grains seraplus poussée.

V.8.2Matériaux testés comme agent de mouture : Les boues résiduaires

Les boues résiduaires utilisées sont des résidus dont la fraction organique est prépondérante dans leur composition. Notre choix s'est porté sur deux boues issues de station de traitement des eaux : l'une industrielle provenant de la station de traitement des effluents d'une papeterie et ladeuxièmeest urbaine provenant de la station de traitement deseaux usées. Nous avons aussi choisi de tester la boue résiduaire du stockage des différents résidus du stockagegasoil et essence au niveau de l'entreprise Naftal.

Les deux premières boues sont sèches et friables alors que la troisième est visqueuse voir huileuse.A partir de la caractérisation des boues résiduaires des stations de traitement des eaux, nous avons conclu que la boue urbaine comporte des acides carboxyliques.L'utilisation de produits organiques tels que les glycols dans lebroyage du clinker, diminue les forces d'adhésion entre les particules, ce qui contribue àaugmenter la fluidité de la poudre dans le broyeur[75].

Aussi nous avons pu démontrer que la boue résiduaire de la station de traitement des effluents de la papeterie est semblable à celle de la cellulose qui comporte les groupementshydroxyle. Ce groupement est très actif dans la dispersion des milieux granulairesorganiques. Les groupements alcool (R-OH) détectées dans la boue Naftal peuvent réduire la polarité de la surface du ciment[76].

V.8.2.1 Influence de la boue urbaine sur le broyage du ciment CPJ calcaire :

Nous avons examiné l'effet de l'ajout de la boue urbaine sur la broyabilité du ciment CPJ calcaire à différentes durées de broyage : 1,2 et 3 min en déterminant la granulométrie obtenue. Les quantités ajoutés représentent 1, 2 à 3% de la masse du ciment à broyer.

Nous constatons lors du broyage, le dégagement d'une odeur nauséabonde. Contrairement aux matières étudiées jusqu'à présent.Le broyage a dégagé une chaleur palpable sur le broyeur. Nous avons rencontré aussi un problèmemajeur ; le colmatage de la matière sur les parois du broyeur ainsi que sur les disques (Figure V.12).



Figure V.12 :colmatagede la matière sur les disques du broyeur.

V.8.2.1.1Evolution de la granulométriede la mouture avec le taux de boue urbaine ajoutée

Les résultats obtenus lors du broyage du ciment CPJ calcaire en présence de la boue urbaine à différentes quantités pendant des durées variant dans l'intervalle 1 à 3min sont listés dans le tableau V.12

Tableau V.12 : Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la boue urbaine en fonction de la durée de broyage

Durée de broyage (min)	Taux de boue urbaine (%)	Refus (%)		
		200 µm	90 µm	45 µm
1	0	2,014	14,235	16,235
	1	0,605	18,775	17,361
	2	0,250	15,365	18,425
	3	0,704	18,781	12,865
2	0	1,460	5,774	16,46
	1	0,065	4,965	22,351
	2	0,05	14,868	19,826
	3	0,06	9,859	21,006
3	0	0	1,932	15,575
	1	0,104	8,316	20,796
	2	0,05	6,035	22,898
	3	0	5,655	24,888

Nous remarquons que l'ajout d'un taux réduit à 1% de boue réduit le refus du tamis d'ouverture 45 µm à 22,351% pour une durée réduite à 2min. Aussi le taux de grains de dimension supérieure à 45µm est réduit à 5%, c'est le plus bas taux comparé aux autres résultats.

A partir de la figure V.13, nous constatons que l'ajout de la boue urbaine affaiblit la broyabilité du ciment CPJ calcaire. Au fur et à mesure que nous augmentons sa quantité dans le mélange à broyer, le taux de grains de dimension inférieure à 45µm est plus élevé après une minute de broyage. Par contre, en augmentant le temps de broyage, la broyabilité est meilleure. Mais ceci reste insatisfaisant si nous le comparons au ciment témoin.

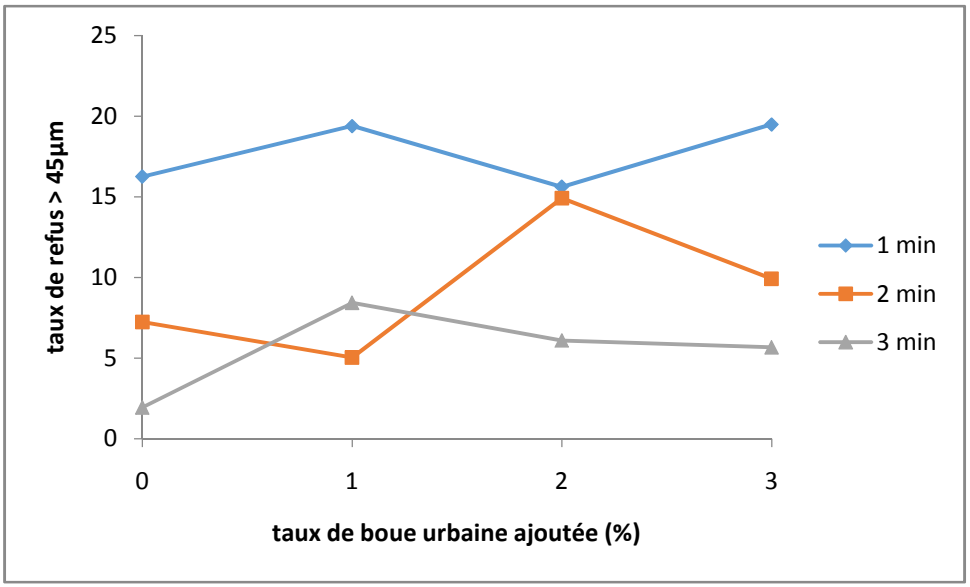


Figure V.13 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de boue urbaine ajouté à différentes durées de broyage

V.8.2.1.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la boue urbaine avec la durée de broyage

Nous proposons d'étudier l'évolution de la surface spécifique de la mouture CPJ calcaire après ajout de la boue urbaine à différentes quantités en fonction du temps de broyage. Le tableau V.13 résume les résultats obtenus.

Tableau V.13 : Surface spécifique du CPJ calcaire après ajout de la boue urbaine en fonction de la durée de broyage

Durée de broyage (min)	Taux de boue urbaine (%)	SSB (cm^2/g)
1	0	3897
	1	4430
	2	3952
	3	4218
2	0	4408
	1	4530
	2	4481
	3	4495
3	0	4746
	1	3877
	2	3604
	3	3445

A partir du tableau V.13, la surface spécifique la plus importante est obtenue après 2min de broyage en ajoutant le taux de boue le plus bas soit 1%. La valeur obtenue est de 4530cm^2/g.

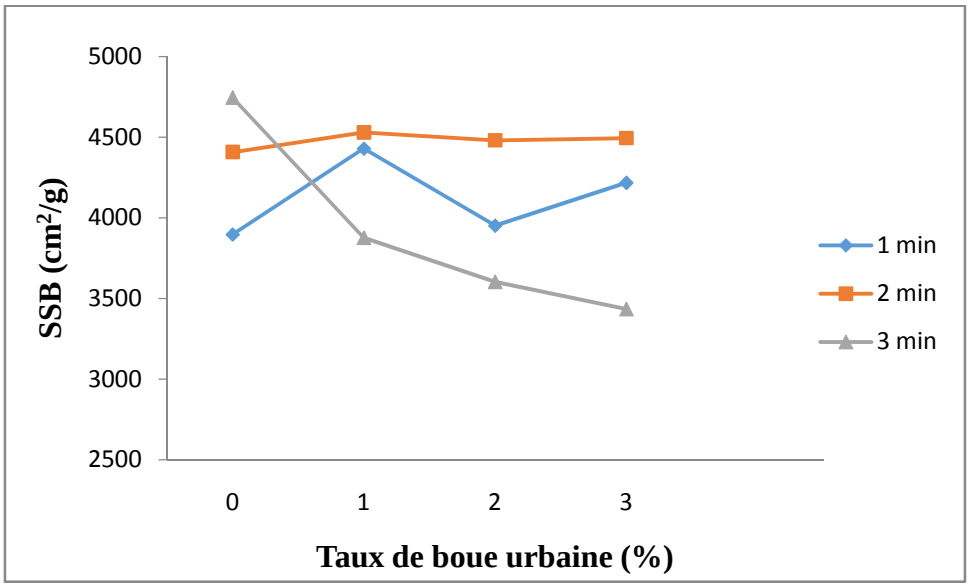


Figure V.14 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec le taux de boue urbaine ajouté à différentes durées de broyage

Nous remarquons que la surface spécifique du ciment CPJ calcaire est plus élevée lorsque nous optons pour une durée de broyage de 2 min quelque soit le taux de boue ajoutée. Alors que si nous poussons le temps de broyage au delà de 2 min, la finesse de mouture diminue.

Ceci est du à la chaleur dégagée lors du broyage qui est plus palpable lorsque nous prolongeons la durée de broyage.

V.**8.2.2 Influence de la boue Naftal sur le broyage du ciment CPJ calcaire :**

Nous avons examiné l'effet de la quantité ajoutée de la boue Naftalsur la broyabilité du ciment CPJ calcaire pour des durées de broyage allant de1min jusqu'à 3 min en effectuant une analyse granulométrique. La finesse obtenue a été aussi étudiée en mesurant lasurface spécifique de Blaine.

Lors du broyage, nous avons constaté qu'il reste de la matière colmatée sur le broyeur(figure V.15)



Figure V.15 : Colmatage de la mouture sur les disques du broyeur en présence de la boue Naftal.

V.8.2.2.1Evolution de la granulométriede la mouture avec le taux de boue Naftal ajouté

Les résultats de l'analyse granulométrique obtenus après avoir ajouté différents taux de boue Naftal à différentes durées de broyage sontregroupés dans le tableau V.14.

Tableau V.14 : Analyse granulométrique du CPJ calcaire après ajout de la boue Naftal en fonction de la durée de broyage.

Durée de broyage (min)	Taux de boue Naftal (%)	Refus (%)		
		200 µm	90 µm	45 µm
1	0	2,014	14,235	16,235
	1	0,573	16,329	15,648
	2	0,637	25,422	10,51
	3	0,290	28,432	10,909
2	0	1,460	5,774	16,46
	1	0,124	3,928	19,515
	2	1,168	12,118	13,754
	3	1,057	16,759	12,399
3	0	0,00	1,932	15,575
	1	0,06	2,383	15,84
	2	0,22	7,241	17,8
	3	0,180	15,21	16,229

En se basant sur ces résultats, nous constatons qu'après une durée de broyage poussée de 3min, un taux d'ajout de 1% de la boue Naftal provoque la diminution de la dimension des grains dont plus de 81% ont une dimensioninférieure à 45 µm.

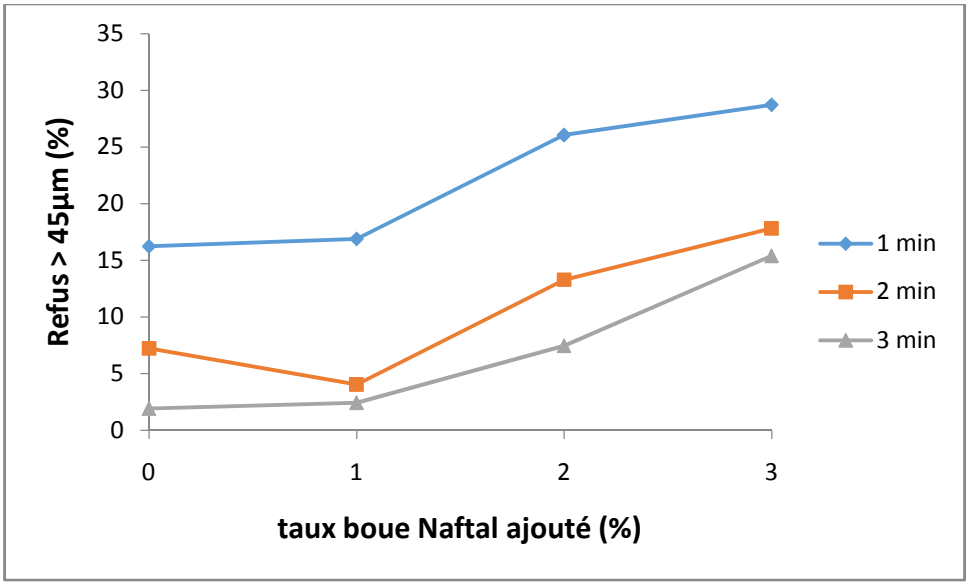


Figure V.16 : Evolution de la granulométrie de mouture du CPJ calcaire en fonction du taux de boue Naftal ajouté à différentes durées de broyage

Nous constatons que la boue Naftal (figure V.16) a un effet néfaste sur la broyabilité du ciment quelque soit la durée et la quantité de boue ajoutée. Bien que pour un taux d'ajout de 1%,

letaux de grains de dimension inférieure à 45µmaugmente lorsque nous prolongeons le temps de broyage.

V.8.2.2.2 Evolution de la finesse de mouture après ajout de la boue Naftal avec la durée de broyage

Nous proposons d'étudier le développement de la surface spécifique du ciment CPJ calcaire après ajout de la boue Naftal.

Le Tableau V.15regroupe les résultats obtenus.

Tableau V.15 : Spécifique du CPJ calcaire après ajout de la boue Naftal en fonction de la durée de broyage

Durée de broyage (min)	Taux de boue Naftal (%)	SSB (cm^2/g)
1	**0**	3897
	1	3222
	2	3577
	3	3251
2	**0**	4408
	1	4323
	2	4112
	3	4460
3	**0**	4746
	1	4891
	2	4445
	3	4582

Nous enregistrons une surface spécifique de 4891 cm^2/g du ciment CPJ calcaire lors de l'ajout de 1% boue Naftal après 3min de broyage.

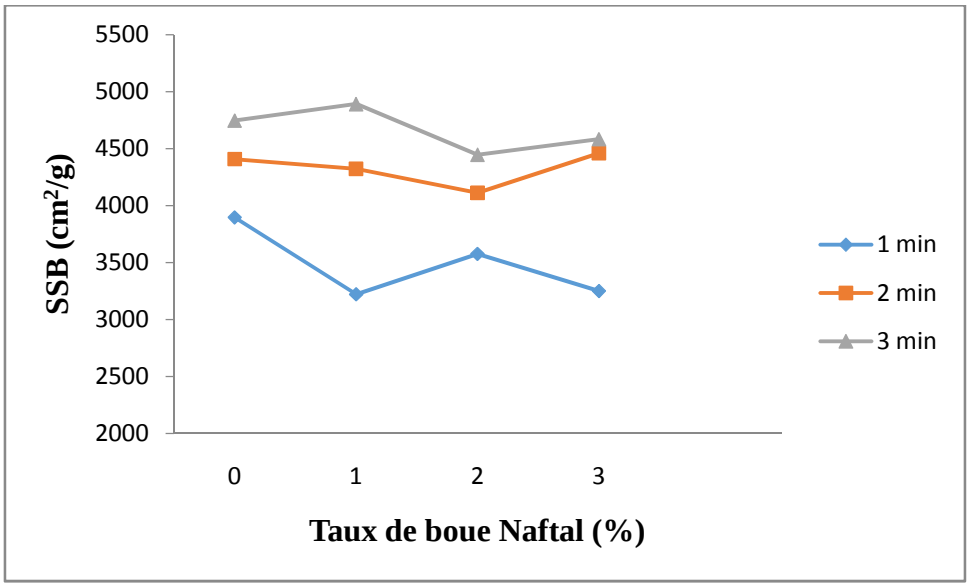


Figure V.17 : Evolution de la finesse de mouture du CPJ calcaire avec le taux de boue Naftal ajouté à différentes durées de broyage

Nous remarquons que la surface spécifique du ciment moulu est plus élevée lorsque nous ajoutons la boue Naftal en accordant un temps plus important que 1 min.

V.8.2.3 Conclusion

La boue urbaine ajoutée avec un taux de 1% a baissé le temps de broyage à 2 min même si le taux de grains de dimension inférieure à 45µm est plus faible que celui du ciment CPJ calcaire moulu sans l'ajout de la boue urbaine. Ceci est du à la présence des groupements hydroxyles et surtout un certain taux d'humidité. Effectivement, l'eau est un solvant polaire qui est l'agent de mouture le plus économique bien que son action est très faible. Il faut savoir qu'en présence de molécules d'eau, l'énergie superficielle importante du clinker sec est réduite par hydroxylation.[77]

La boue Naftal a provoqué le colmatage très remarqué de la mouture sur les parois du broyeur dont le nettoyage nous a été difficile.

Les solvants non polaires tels que les fuels ont une tension superficielle très faible. Les fuels contiennent des groupements fonctionnels faiblement polaires qui interagissent faiblement avec les composantspolaires. Ils ne sont pas miscibles avec l'eau polaire mais se propagent facilement sur les sites superficiels polaires du clinker [78]. Une si faible interaction fait que le

fuel n'est pas un bon dispersant entre les particules du ciment qui contraire à toute attente s'agglomèrent.

Cela dit, nous pouvons voir que les déchets ont donné de meilleurs résultats que les produits chimiques. Ce qui ouvre la perspective à pousser encore plus l'étude pour avoir encore de meilleurs résultats.

Chapitre VI : Propriétés physiques et mécaniques des ciments CPJ calcaire élaborés

Chapitre VI : Propriétés physiques et mécaniques des ciments CPJ calcaire élaborés

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet des matériaux utilisés comme agents de mouture sur les propriétés physiques et mécaniques de la pâte de ciment CPJ calcaire élaboré. Pour cela, nous avons en premier lieu choisi les meilleurs résultats obtenus après introduction des matériaux utilisés comme agents de mouture dans le mélange à broyer ciment CPJ calcaire.

Nous énumérons dans le tableau suivant les moutures choisies obtenues après ajout des matériaux utilisés comme agents de mouture

Tableau VI.1: Conditions optimales du broyage du CPJ calcaire après ajout des matériaux utilisés comme agents de mouture.

Agent de mouture	**Taux ajouté dans le ciment CPJ calcaire (%)**	**Durée de broyage (min)**	**SSB (cm^2/g)**	**Refus 200µm (%)**	**Refus 90 µm (%)**	**Refus 45 µm (%)**
Boue urbaine	**1**	**2**	4530	0,065	4,965	22,351
Boue Naftal	**1**	**3**	4891	0,06	2,443	18,283
Cellulose	**1**	**3**	4519	0,263	3,213	14,8
Cire	**1**	**3**	4001	0,55	2,074	16,041

Nous rappelons que le ciment CPJ calcaire obtenu sans ajout d'agent de mouture est pris comme témoin dans toute l'étude effectuée.

Aussi, vu que la boue de papeterie présente un taux de cellulose élevé, nous avons testé l'influence de la boue de papeterie ajoutée comme agent de mouture sur les propriétés physiques et mécaniques du ciment CPJ calcaire. Pour ce faire, nous avons pris les mêmes proportions ainsi que la même durée de broyage optimales obtenues avec la cellulose.

Les caractéristiques de la mouture obtenue sont résumées dans le tableau suivant

Tableau VI.2: Caractéristiques de la mouture obtenue après ajout de la boue de papeterie utilisée comme agent de mouture

Agent de mouture	**Taux ajouté dans CPJ calcaire (%)**	**Durée de broyage (min)**	**SSB (cm^2/g)**	**Refus 200 µm (%)**	**Refus 90 µm (%)**	**Refus 45 µm (%)**
Boue Papeterie	**1**	**3**	4422	0,55	4,601	18,484

Ainsi au lieu d'utiliser un produit chimique pur, nous préconisons d'utiliser un résidu industriel.

En premier lieu, nous commençons dans ce qui suit par la détermination des propriétés physiques des pates obtenues. Ensuite, nous discuterons le comportement mécanique des mortiers obtenus.

VI.2 Étude du comportement physique du ciment CPJ calcaire en fonction des matériaux utilisés comme agent de mouture

Nos investigations ont porté dans un premier temps sur les propriétés physiques des mortiers contenant les matériaux utilisés comme agent de mouture : La consistance de la pâte qui caractérise sa plus ou moins grande fluidité ; l'expansion et le temps de durcissement.

VI.2.1 Evolution de la consistance de la pâte des moutures ciments CPJ calcaire confectionnés

Les résultats obtenus lors de la détermination de la consistance normalisée sont regroupés dans le tableau VI.3

Nous constatons d'après ce tableau que l'addition de la cire et les différentes boues comme agent de mouture, diminue la quantité d'eau indispensable pour obtenir une pate consistante comparée au ciment CPJ calcaire sans ajout d'agent de mouture. Par contre, la demande en eau de gâchage du CPJ calcaire en présence de la cellulose est très proche de celle du ciment témoin.

Tableau VI.3 : Consistance de la pâte des moutures ciments CPJ calcaire confectionnés

Matériaux utilisés comme agent de mouture	Consommation d'eau (ml)	Consistance (%)
Aucun	131	26,2
Cellulose	134	26,8
Cire	123	24,6
Boue urbaine	120	24,0
Boue Naftal	125	25,0
Boue Papeterie GIPEC	128	25,6

VI.2.2 Evolution de l'expansion de la pâte des moutures ciments CPJ calcaire confectionnés

Le tableau VI.4 présente l'expansion de la pâte des différentes moutures de ciment CPJ calcaire.

Tableau VI.4 : Expansion de la pâte des moutures de ciments CPJ calcaire confectionnés.

Echantillon	Témoin	Cellulose	Cire	Boue urbaine	Boue Naftal	Boue papeterie
Expansion (mm)	1	1,2	1,5	0,6	0,1	0,8

Les résultats montrent (tableau VI.4) que tous les ciments produits ont un bon comportement vis-à-vis de l'eau par rapport au témoin vu que le gonflement à froid n'a pas excédé 10 mm. Les différentes moutures refermant les différentes boues présentent des expansions plus faibles que celle du témoin.

VI.2.3 Evolution du temps de prise des ciments CPJ calcaire confectionnés.

Nous avons étudié le temps nécessaire pour la prise de la pâte de ciment en déterminant le début et fin de prise. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI.5.

Tableau VI.5 : Temps de prise initial et final des ciments CPJ calcaire confectionnés

Echantillon	Temps de prise (min)	
	Début de prise	Fin de prise
Témoin	192	265
Cellulose	223	301
Cire	188	265
Boue urbaine	182	558
Boue Naftal	114	177
Boue Papeterie	221	287

Les résultats enregistrés (tableau VI.5) démontrent que la cire ajoutée au ciment CPJ calcaire n'influe pas sur le durcissement de la pâte surtout en fin de prise si nous les comparons au temps de fin de prise du témoin.

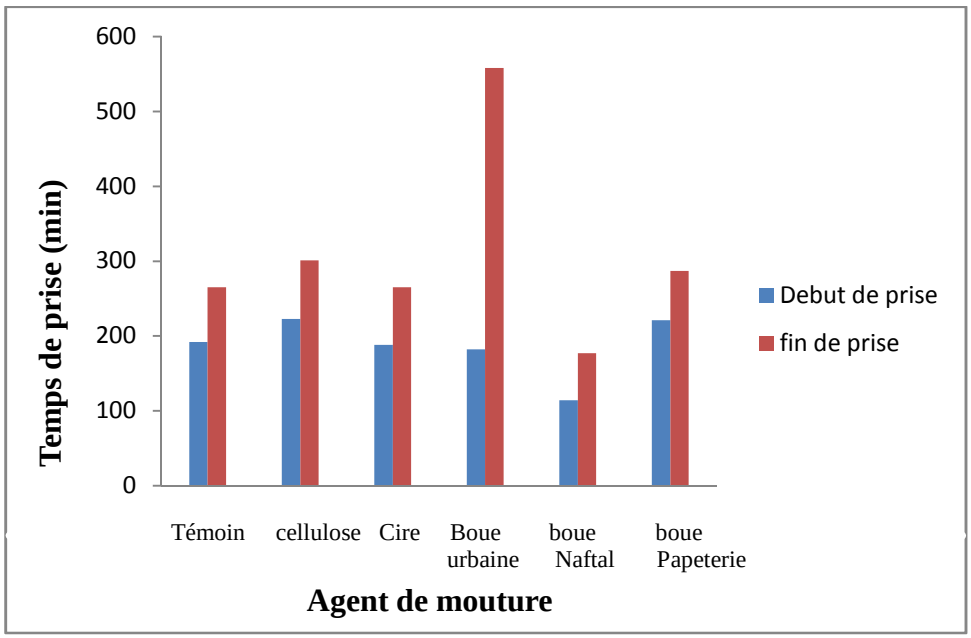


Figure VI.1 : Evolution du temps de prise en fonction de l'agent de mouture

Nous pouvons constater (figure VI.1) que le ciment CPJ calcaire obtenu après ajout de la cellulose donne des temps de prise légèrement supérieurs. Ce ciment

présente aussi le temps de prise initial le plus long. Mais la prise finale se fait plus lentement dans le cas de l'utilisation de la boue urbaine comme agent de mouture. Par contre, la boue Naftal dans la pâte ciment donne des temps de prise plus courts.

VI.2.4 Conclusion

L'utilisation comme agent de mouture la boue Naftal provoque une prise rapide du ciment CPJ calcaire alors que la boue urbaine ralentit considérablement la prise.

VI.3 Étude du comportement mécanique du ciment CPJ calcaire en fonction des matériaux utilisés comme agent de mouture

Nous nous sommes principalement focalisés dans cette partie sur l'influence des matériaux utilisés comme agent de mouture sur la résistance à la compression et à la flexion des mortiers.

La résistance en compression est une donnée importante pour la conception d'un matériau cimentaire. Les résultats sur la résistance à la compression sont également employés pour qualifier et quantifier l'efficacité des additions minérales remplacées du ciment dans un système cimentaire.

Dans cette partie, les essais mécaniques ont pour but d'examiner le développement de la résistance en flexion et en compression des mortiers contenant les agents de mouture utilisés à court terme et à long terme.

VI.3.1 Evolution des résistances mécaniques des ciments confectionnés.

Nous avons étudié l'influence de l'incorporation des matériaux utilisés comme agent de mouture sur les résistances mécaniques des mortiers aux différentes échéances : 2,7 et 28 jours.

L'évolution des résistances mécaniques de ces éprouvettes aux différents âges est résumée dans le tableau VI.6.

Tableau VI.6 : Résistance mécanique des ciments CPJ confectionnés.

Liant + agent de mouture	Résistances mécaniques (MPa)					
	Résistance à la flexion			Résistance à la compression		
	2j	7j	28j	2j	7j	28j
CPJ calcaire	4,65	7,56	8,10	25,10	44,3	57,40
CPJ calcaire+ Cellulose	4,56	6,56	7,10	22,26	39,39	42,58
CPJ calcaire+ Cire	4,23	6,56	7.27	21,05	35,71	45,81
CPJ calcaire+ Boue urbaine	2,82	4,52	5,58	10,43	21,92	30,38
CPJ calcaire+ Boue Naftal	4,06	6,30	7,07	18,28	35,25	37,47
CPJ calcaire+ Boue Papeterie	4,43	6,38	7,04	21,81	40,09	52,21

D'après le tableau VI.6, La résistance mécanique augmente en fonction du temps pour tous les mortiers. Il est observé qu'à 28 jours la résistance à la compression du ciment CPJ Calcaire en présence de la boue Papeterie se rapproche de celle du ciment témoin. Sa résistance à long terme dépasse celle obtenue par le ciment en présence de la cellulose. Nous remarquons qu'aux échéances les plus courtes, le ciment CPJ calcaire en présence de la cellulose ainsi que celui en présence de la boue papeterie présentent des résistances à la compression rapprochées.

Il est connu que les matériaux cimentaires sont plus résistants en compression qu'en traction. Au jeune âge, nous enregistrons des résistances à la flexion des ciments CPJ calcaire avec ajout des matériaux utilisés comme agent de mouture plus au moins rapprochés à celles du ciment témoin sauf dans le cas du ciment en présence de la boue urbaine qui ne dépasse pas une valeur de 2,82 MPa

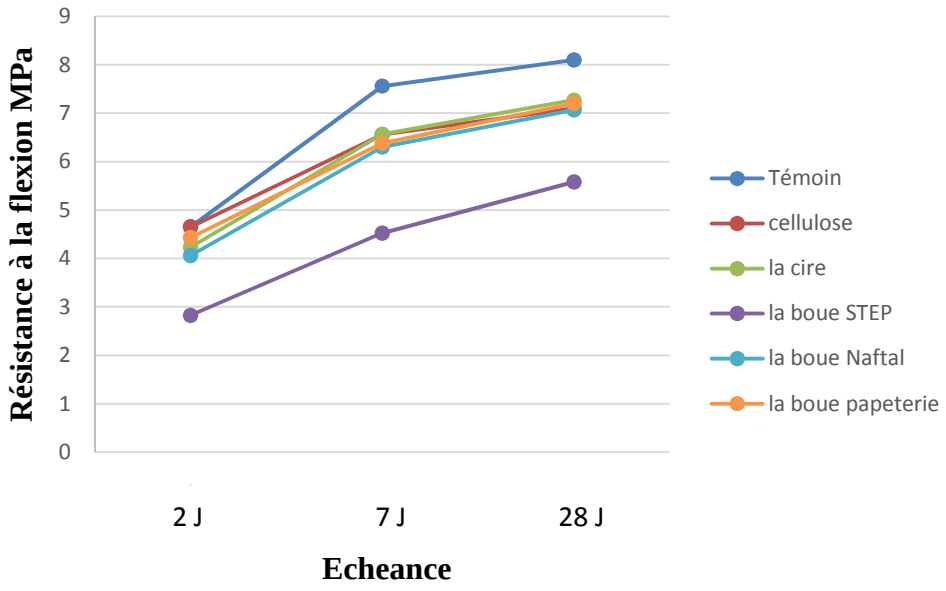


Figure VI.2 : Evolution de la résistance à la flexion au cours des différentes échéances.

Nous trouvons que les courbes d'évolution des résistances en flexion suivent sensiblement le même comportement que les résistances en compression (figure VI.2 Et figure VI.3).

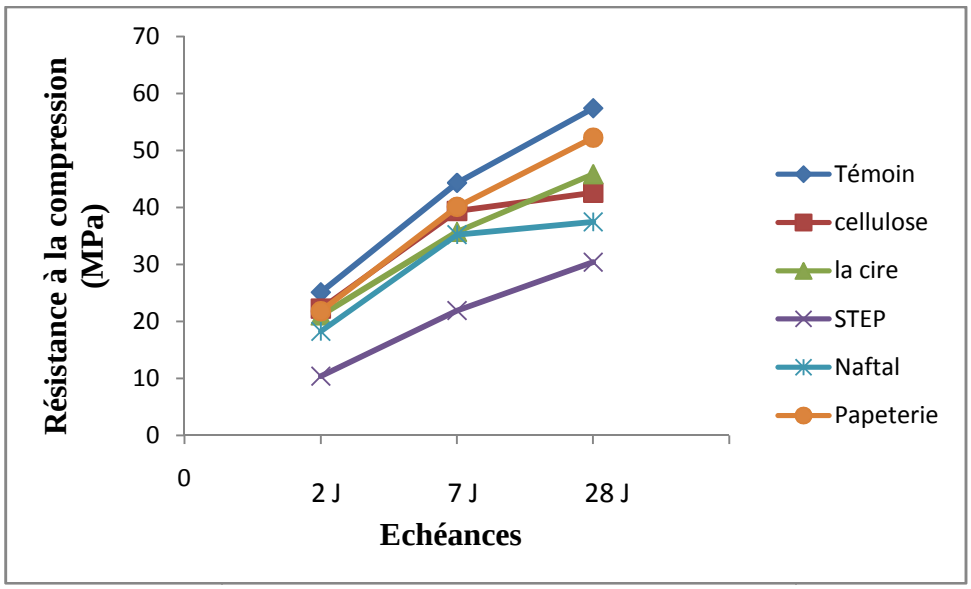


Figure VI.3 : Evolution de la résistance à la compression au cours des différentes échéances.

Nous remarquons à partir des figures VI.3 que le ciment CPJ calcaire en présence de la boue papeterie développe une résistance mécanique à la compression

plus importante que celle atteinte par le ciment CPJ calcaire en présence des autres matériaux utilisés comme agent de mouture. La résistance des mortiers en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture a tendance à s'approcher des valeurs du ciment témoin à l'âge de 7 jours excepté le mortier avec la boue urbaine. Notons que la résistance mécanique des éprouvettes ciments CPJ calcaire en présence de la cellulose évolue de la même manière que celle de l'éprouvette CPJ calcaire en présence de la boue papeterie. Par contre une fois que l'âge de l'éprouvette atteint 28jours, la résistance à la compression mesurée du CPJ calcaire en présence de la cellulose est plus faible que celle du ciment CPJ calcaire en présence de la boue papeterie. A la flexion, les éprouvettes se comportent de la même façon quelque soit le matériau utilisé comme agent de mouture excepté le cas de l'éprouvette CPJ calcaire en présence de la boue urbaine. Cette boue cause une chute marquée de la résistance mécanique du CPJ calcaire.

VI.3.2 Conclusion

Les résistances mécaniques des liants en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture sont faibles par rapport au ciment témoin. Ceci peut s'expliquer par une hydratation plus lente à cause de la dispersion des particules en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture.

En effet, les études ont confirmées des chutes de résistance est due à une augmentation de la porosité [79].

En plus, la baisse de résistance à jeune âge est la conséquence de l'absence de réaction des agents de mouture comme c'est le cas pour les matériaux pouzzolaniques qui ont une réaction assez lente vers le moyen et long terme.

Par contre, la résistance du mortier avec la boue urbaine est très réduite par rapport à celle du mortier de référence. La quantité de boue urbaine peut être en excès par rapport à la quantité nécessaire pour remplir les porosités interstitielles des granulats. Cet excédant-là disperse les grains de ciment et rend la matrice cimentaire moins résistante [80].

Le liant contenant la boue urbaine possède une résistance faible de 30,38 MPa. Cela peut être du à la faible formation des hydrates CSH. Il en résulte des pores encore plus ouverts donc une porosité accentuée de la pâte de ciment [81].

Le ciment englobant la boue Naftal peut être répertorié ciment CPJ classe 32,5R. Alors que, le ciment en présence de la cire et celui en présence de la cellulose sont classés ciment CPJ 42,5R.Le ciment avec agent de mouture boue Papeterie est de classe 52,5R.

VI.4 Caractérisation des CPJ calcaire en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture par spectrométrie d'absorption IR

L'utilisation de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est nécessaire pour compléter le suivi d'hydratation bien que auparavant seule la diffraction des rayons X était utilisée [82].

Pour cela, nous exposons dans ce qui suit l'étude des spectres IR des différents CPJ calcaire élaborés.

Les éprouvettes obtenues après 28jours d'échéance ont été séchés dans une étuve à105°C pendant 24h. Ensuite nous avons broyé quelques grammes pour l'analyse.

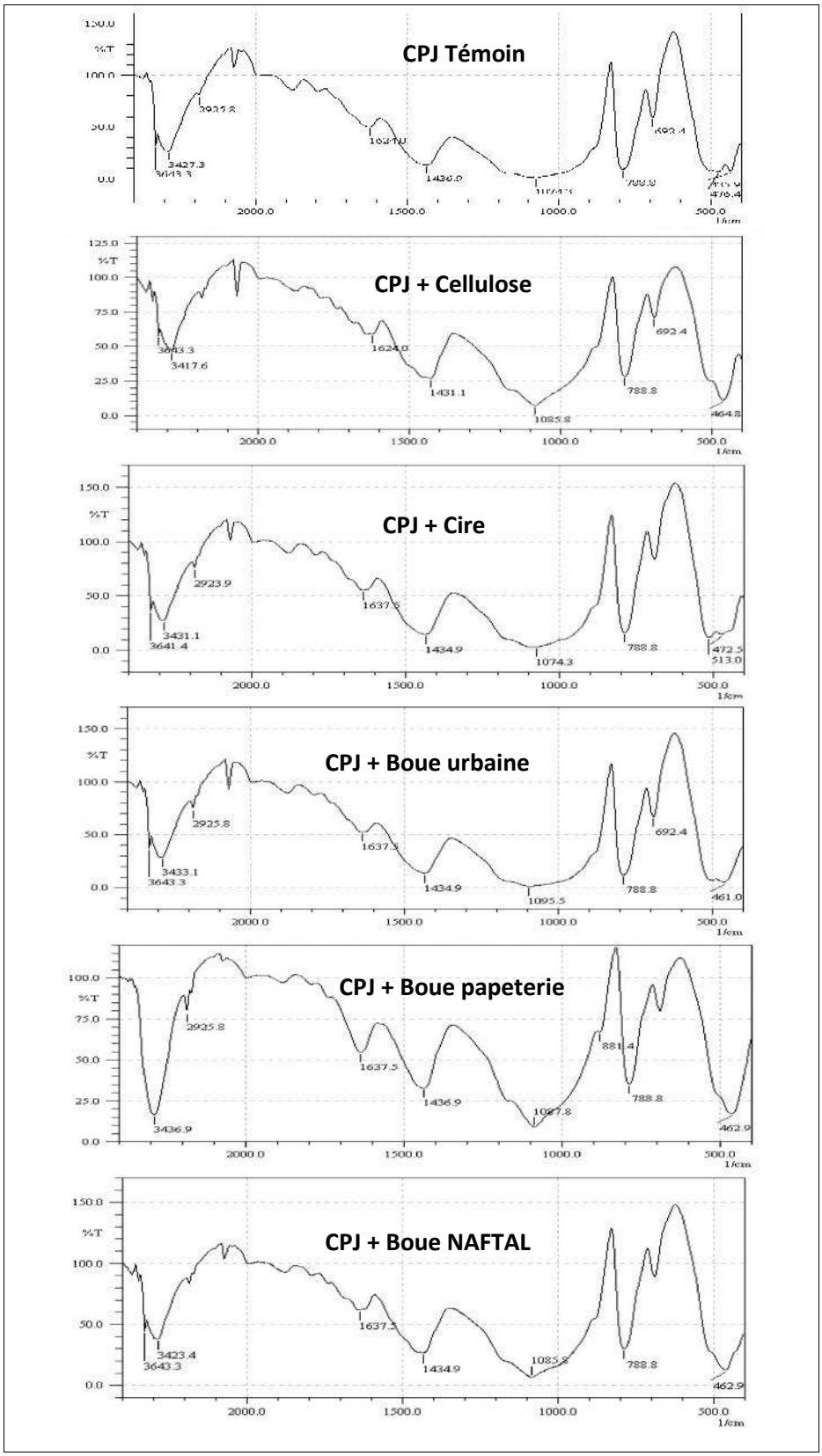
Les spectres IR des ciments hydratés sont représentés sur la figure VI.4. Cette analyse confirme la formation du CSH dans les ciments, par la présence de la bande d'absorption ν_3 (Si–O) déplacée vers 1070--1090 cm^{-1}. Ceci est lié au changement d'environnement de la liaison chimique Si-O (C_3S en CSH). Cette bande d'absorption large et intense tend à masquer l'absorption de toutes les autres liaisons interatomiques des constituants des ciments CPJ [83].

Les bandes près de 522 et 466 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformation de Si-O.

Les harmoniques vers 2930 cm^{-1}, 2853 cm^{-1} sont significatives de la présence du clinker [84]

Nous remarquons aussi l'augmentation de l'intensité de la bande de l'eau vers 3420 cm^{-1} liée à la présence de produits hydratés. Nous pouvons constater aussi la présence de la bande à 1636 – 1640 cm^{-1} correspondant à des modes de vibrations de déformation de la liaison O-H ; bande caractéristique de l'eau.

Nous notons aussi la présence d'une bande vers 3640 cm^{-1} - 3637 cm^{-1} caractéristique des liaisons OH de la portlandite [85].



FigureVI.4 : Spectres IR des différentes éprouvettes ciments CPJ après 28j de durcissement

Les bandes d' absorption ν3(CO_3), ν2(CO_3) et ν1(CO_3) à 1420-1480 cm^{-1}, 840-860 cm^{-1} et 712 cm^{-1} , respectivement, confirment la désagrégation partielle des échantillons attribuées à la carbonatation naturelle du liant CPJ [83] particulièrement dans le cas du CPJ calcaire en présence de la boue papeterie..

Les harmoniques vers 2930 cm^{-1}, 2853 cm^{-1} sont attribuées à la présence du clinker [84]

VI.5 Test de lixiviation

La lixiviation d'un matériau à matrice cimentaire correspond à la dissolution progressive de ses principaux constituants. Ce processus s'initie dès que la matrice d'un béton ou d'un mortier est exposée à un environnement aqueux de composition chimique différente de celle de la solution interstitielle d'un matériau sain. Puisque le pH de la solution interstitielle est proche de 13,5, la plupart des environnements aqueux naturels sont potentiellement agressifs vis-à-vis de ce matériau et un échange ionique avec l'extérieur peut se produire au sein de la porosité capillaire [86]. Les phénomènes de lixiviation ont été observés par exemple sur les barrages.

Afin d'étudier le comportement des ciments CPJ calcaire en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture, nous avons mis en solution la mouture des éprouvettes obtenues après une échéance de 28 jours dans des bacs en plastique couverts (figure VI.5).



Figure VI.5 : Mouture des éprouvettes obtenues après une échéance de 28 jours mises en solution

Nous avons pu remarquer que la couleur de la solution n'a pas changé au fil des jours. Aussi, aucune odeur n'a été détectée.

VI.5.1 Suivi du pH des éprouvettes mises en suspension :

L'évolution du pH des mortiers mis en suspension dans l'eau distillée, est exposée dans le tableau VI.7.

Le pH enregistré des différents lixiviats est basique. La valeur la plus élevée du pH est atteinte par la suspension du mortier comportant la boue de papeterie. Ceci est surement du au taux de chaux contenu dans ce CPJ. Nous ne notons aucun changement brusque de la valeur du pH.

Tableau VI.7: Suivi du pH des mortiers CPJ mis en suspension pendant 4 jours.

Liant + agent de mouture	**pH**			
	0 heures	**24 heures**	**48 heures**	**96 heures**
CPJ calcaire	11,51	12,25	12,331	12,41
CPJ calcaire+ Cellulose	11,45	12,256	12,39	12,395
CPJ calcaire+ Cire	11,49	12,26	12,31	12,37
CPJ calcaire+ Boue urbaine	11,50	11,68	11,7	12,3
CPJ calcaire+ Boue Naftal	11,48	11,61	11,30	12,38
CPJ calcaire+ Boue Papeterie	12,48	12,50	11,9	12,39

VI.5.2 Suivi de la conductivité des éprouvettes mises en suspension :

Le tableau VI.8 regroupe les résultats enregistrés de la conductivité des mortiers mis en suspension dans l'eau distillée.

Tableau VI.8 : Suivi de la conductivité des mortiers mis en suspension pendant 4 jours.

Liant + agent de mouture	Conductivité (ms/m)			
	0 heures	**24 heures**	**48 heures**	**96 heures**
CPJ calcaire	9,9	10	10,1	10,3
CPJ calcaire+ Cellulose	10,3	10,7	11	10,8
CPJ calcaire+ Cire	10,3	10,5	10,7	10,2
CPJ calcaire+ Boue urbaine	9,6	10,8	10	9,8
CPJ calcaire+ Boue Naftal	9,8	11,26	10,2	10,2
CPJ calcaire+ Boue Papeterie	8,9	8,9	9,1	9,2

La solubilisation des phases formées au cours de l'hydratation engendre des espèces ioniques qui confèrent une certaine conductivité aux lixiviats obtenus. La conductivité mesurée est dans les environs de 10 ms/m quelque soit les matériaux utilisés comme agent de mouture, une fois la mouture des éprouvettes est mise en solution. Par contre, la suspension du mortier CPJ calcaire renfermant la boue de papeterie, présente une conductivité plus au moins faible par rapport au ciment témoin, ce qui correspond peut être à la précipitation des hydrates et en particulier l'ettringite en présence de la boue de papeterie. Ceci indique aussi que les boues papeterie sont bien stabilisées dans cette formulation [87].

La conductivité des suspensions reste plus au moins constante au fil du temps. Ce palier correspond au passage en solution des ions.

VI.5.3 Conclusion

La boue papeterie contenue dans le CPJ calcaire est bien stabilisée.

Conclusion générale

Conclusiongénérale

Au coursde ce travail, nous avons visé comme objectif l'étude de nouveaux agents de mouture issusd'un déchet local pour l'amélioration du rendement de l'industrie cimenterie. Comme nous avons pu constater, l'atelier broyage consomme la grande partie de l'énergie vouée à cette industrie.Pour ce faire, nous avons testé au cours de notre recherche plusieurs matières comme agent de mouture quelles soient des produits chimiques de source commerciale (la cire et cellulose) ou un résidu industriel (boue Naftal) ainsi que des résidus de divers procédés de traitement d'épuration (boue Urbaine et boue GIPEC). Nous avons optimisé le taux d'ajout et le temps de broyage

Les matériaux utilisés comme agent de mouture présentent des fractions organiques. Les boues résiduaires des stations de traitement des eaux comportent des fractions minérales.

La cire est de nature amine alors que la cellulose est de nature polyol vu la présence des groupements hydroxyle. Nous notons la présence des acides carboxyliques dans les boues urbaines. Ces différentes caractéristiques chimiques mettent en évidence des propriétés intrinsèques des agents de mouture.La boue résiduaire du stockage du gasoil et de l'essence au niveau de Naftal est visqueuse et de nature aliphatique, par contre la boue résiduaire provenant de la GIPEC présente un aspect fibreux mais elle est friable au toucher.

La durée optimale de broyage du ciment CPJ Calcaire est de 3mn vu que les dimensions des grains sont à 82,48% inférieures à 45 µm. Cette granulométrie nous a permis d'obtenir une surface spécifique qui a atteint une valeur considérable de 4746 cm^2/g.

La cire une fois ajoutée pousse les grains de mouture à se réagglomérer. En effet, l'introduction de la cire lors du broyage augmente la dimension des grains que nous pouvons faiblement diminuer en poussant la durée de broyage comparée aux dimensions obtenues lors du broyage du CPJ calcaire sans agent de mouture.

Dans le cas des broyages réalisés en présence de la cellulose, un phénomène de colmatage a été observé, bien qu'une fois le temps de broyage est plus poussé, cette dimension diminue. Ce qui améliore la finesse de la mouture. Aussi la boue Naftal a provoqué le colmatage très remarqué de la mouture sur les parois du broyeur dont le nettoyage nous a été difficile.

Nous pouvons avancer que l'eau est un solvant polaire qui est l'agent de mouture le plus économique bien que son action est très faible. Il faut savoir qu'en présence de molécules d'eau,

l'énergie superficielle importante du clinker sec est réduite par hydroxylation. Nous pouvons donc prévoir la solvatation des matériaux utilisés dans notre travail afin qu'ils soient plus efficaces. Les agents de mouture utilisés dans l'industrie cimentière sont sous forme de solution de concentration très réduite de l'ordre de ppm. Un taux plus élevé génère le phénomène inverse.

Les solvants non polaires tels que les fuels ont une tension superficielle très faible. Une si faible interaction fait que le fuel n'est pas un bon dispersant entre les particules du ciment qui contraire à toute attente s'agglomèrent.

Cela dit, nous pouvons voir que les déchets ont donné de meilleurs résultats que les produits chimiques. Ce qui ouvre la perspective à pousser encore plus l'étude pour avoir encore de meilleurs résultats. Nous préconisons l'introduction des matériaux utilisés broyés en particules fines. Cela pourra encore plus améliorer le rendement du broyage. Il faut savoir que le mélange clinker calcaire et gypse a été utilisé tel qu'il est sous forme de roches.

L'utilisation comme agent de mouture la boue Naftal provoque une prise rapide du ciment CPJ calcaire alors que la boue urbaine ralentit considérablement la prise.

Les résistances mécaniques des liants en présence des matériaux utilisés comme agent de mouture sont faibles par rapport au ciment témoin. En effet, les études ont confirmé des chutes de résistance qui peut êtredue à une augmentation de la porosité .En plus, la baisse de résistance à jeune âge est la conséquence de l'absence de réaction des agents de mouture comme c'est le cas pour les matériaux pouzzolaniques qui ont une réaction assez lente vers le moyen et long terme.

Le liant contenant la boue urbaine possède une résistance faible de 30,38 MPa. Cela peut être du à la faible formation des hydrates CSH. Il en résulte des pores encore plus ouverts donc une porosité accentuée de la pâte de ciment.

Le ciment englobant la boue Naftal peut être répertorié ciment CPJ classe 32,5R. Alors que, le ciment en présence de la cire et celui en présence de la cellulose sont classés ciment CPJ 42,5R. Le ciment avec agent de mouture boue Papeterie est de classe 52,5R. Il faut aussi dire que la boue papeterie contenue dans le CPJ calcaire est bien stabilisée. Ceci offre une perspective de solidification stabilisation des déchets dans des matrices cimentaires en présence d'une quantité réduite de boue de papeterie. Nous avançons aussi que la fraction minérale dans les matériaux utilisés a joué un rôle dans la fragmentation des roches, une autre perspective à étudier.

Enfin, il faut préciser que notre étude a été effectuée au moyen d'un broyeur à disques dont le mode de fragmentation n'est pas le même que celui d'un broyeur à boulets utilisé dans l'industrie cimentière. Ce qui laisse une comparaison entre la mouture obtenue et celle générée par l'industrie erronée.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Elodie ROMILLIAT. « Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker», Thèse de Docteur Génie des Procédés, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, France, 2006.

[2] Saïd SMATI, article paru sur le quotidien national Liberté, le 18-10-2017.

[3] Algérie Communiqué de presse Alger, le 12 Décembre 2017 Lafarge Holcim.

[4] SHCHUKIN, E.D. «Physical-chemical mechanics in the studies of Peter A. Rehbinder and his school», Colloids and Surfaces A, 149, 1999.

[5]Secrétariat d'état chargé de l'eau et de l'environnement, Ministère de l'énergie, des mines, de l'eau et de l'environnement, Maroc. Textes législatives et règlementaires, 167, 2011.

[6] Ahmed,GMIRA, « Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment », Thèse de Doctorat en physico-chimique des matériaux, Université d'Orléans, France, 2003.

[7] http://www.holcim.ch/fr/produits-et- services/ciments/production-de- ciments.html consulté le 21 Mars 2018.

[8] Affef, BENGUEDOUAR, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydrates (C.S.H) hybrides », Mémoire Magister en chimie, Université de Constantine I, 2013.

[9] Khalid CHERKAOUI, « Caractérisation de la microstructure et comportement à court et long terme d'un Béton de Poudre Réactive Extrudable », Thèse de doctorat, Université d'Evry-Val d'Essonne, France 2010.

[10] Cyril GUERANDEL, « Matériaux cimentaires et adjuvants organiques : état de l'art de la lixiviation », Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine – Metz, France 2009.

[11] R. DUPAIN, R.LANCHON, S.J.C. ARROMAN « Granulats, sols, ciments et béton". Edition Casteilla, Paris, France 2000.

[12] Journal officiel de la république Algérienne, N° 40. 2 juillet 2003.

[13] BOURASS Ismahan et CHAABAN Fatima, « stabilisation/solidification des boues dans les poussières de ciment »Mémoire d'ingénieur en génie de l'environnement université Dr Moulay Tahar Saida, 2010.

[14] BUCCHI, R., «Features on the role of minor compounds in cement clinker», part II, world cement Technology. vol.12, n 06, 1981.

[15] BELMENAOUAR, S. « Recherche Bibliographique Sur La Valorisation de métakaolin dans Les Matériaux de construction », mémoire de Magister en Génie Civil, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, 2015.

[16] Cyril GUERANDEL, « Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation », Thèse de Doctorat en Chimie analytique, Université Paul Verlaine – Metz, France, 2009.

[17] H.F.W. TAYLOR, "Cement chemistry". Thomas Telford publishing, 1998.

[18] L. PLISKIN, «La fabrication du ciment, Société des Ciments Français, pp.97-103, 1993.

[19] MUMME W.G. « Crystal structure of tricalcium silicate from a portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis», Neues Jahrbuchfuer Mineralogie: Monatshefte. (4)1995.

[20] IL'INETS A.M., MALINOVSKII Yu. and NEVSKII N.N. « Crystal structure of the rhombohedral modification of tricalcium silicate», Sov. Phys. Dokl. 30 (3)1985.

[21] MEROUANE, A. « Synthèse et caractérisation d'un ciment belitique riche en $\acute{\alpha}_L$-C_2S et de haute réactivité hydraulique», Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2009.

[22] RANKIN G.A, WRIGHT F.E. « The ternary system CaO-Al_2O_3-SiO_2», American Journal of Sciences 39 (4) 1915.

[23] BEKE, B. «Résultats de recherches concernant le broyage fin, Epitoanyag, V26, N4 1974.

[24] ROSIN, P, RAMMLER, E. « The Laws Governing the Fineness of Powdered Coal», Journal of the Institute of Fuel, V7, N 31 1933.

[25] GRIFFITH A. A. « The Phenomena of rupture and flow in solids», Phil. Trans. Roy. Soc. London, V 221A, 1922.

[26] ALTUNA., ÖLMEZ N. «Comparative investigations of microstructure and grindability of cement clinker », Ore dressing, 2001.

[27] UNLANDG., MELTKE K., POPOV O., SILBERMANN F., « Assessment of the grindability of cement clinker», part 2, Cement International, V1, 2003.

[28] TOKYAY, M. « Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement, Cement and Concrete Research », V29, N4, 1999.

[29] OPOCZKY, L. «Grinding technical questions of producing composite cement» International Journal of Mineral Processing, V44-45, 1996.

[30] Blazy, P. Yvon, J. and Jdid, E. A. « Fragmentation : Généralité, Théorie », Techniques de l'ingénieur, A5050, 1992.

[31] HENRY, E.J. «Grinding aids - Raw and finish mills, Short course on mill grinding, Portland Cement Association», Paper n. 4, 1977.

[32] VEVUAT, M. « Adjuvants et traitements, techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton», Paris, 1ère édition, Association des auteurs auto-édités, 1984.

[33] RICHTER L., BORNSCHEIR G., SCHEIBE W., Silikattechnik, 12, 1974.

[34] HAN K. S., MOON J. Y., Chem. Abstr. , 82, 1975.

[35] MODEWEG-HANSEN, C., Chem. Abstr. , 76, 1972.

[36] MAKOVY S., FOUKAL P.O., Chem. Abstr. , 84, 1976.

[37] OPOCZKY, L. « Fine Grinding and agglomeration of silicates» Powder technology V17, 1977.

[38] BEKE, B. OPOCZKY, L., Freiberg. Forschungsh. A, 480,1970.

[39] ALAIN, L. «Développement de nouveaux adjuvants destinés à la fabrication du ciment (agent de mouture) et à l'amélioration des propriétés rhéologiques du béton» Mémoire de maitrise es sciences appliquées, Université de Sherbrooke, CANADA, 1997.

[40] GRATSCHJAN, A.N. et DOVYBOROVA, L.N. «Étude de l'adsorption des alcools gras par le ciment», Silikatechnik, vol. 12, 1971.

[41] SCHEIBE, W., DALLMANN, W. et ROSEMBAUM, A. «Selection of grinding additives, Silikatechnik », vol. 1, p. 1 1- 17, 1970.

[42] DOMBROWE, H. et SCHEER, L. « Utilisation d'additifs de broyage en cimenterie, Silikattechnik», vol. 24 (4), 1973.

[43] SOHOM, S., SRIDHAR, R. et MANDAL, G. « The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and portland cement clinker», Powder technology, vol. 67, p. 277-286, 1991.

[44] DOMBROWE, H. « Influence des adjuvants de broyage et des conditions de stockage sur l'évolution de la résistance du ciment», Silikattechnik, vol. 38, 14, 1987.

[45] LOCHER, F. « Process technology and cement properties», Zement-kalk-gips, n. 8, 1978.

[46] ROSSETII, V., CURCIO, F. et CUSSINO, L. « Production performances and utilisation of a special superplasticized cement», Proceedings of the 9th international coups on the chemistry of cement, New-Dehli, vol. 3, 1992.

[47] NA 17058.

[48] NF-2-1-010-1984.

[49] NA 5044\72005.

[50]: Dean J. A., «Analytical chemistry handbook». New York: McGraw-Hill, 1995.

[51]: M. Hesse. H. Meier. B. Zeeh. «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Masson. Paris, 1997.

[52] BOGUE, R. H. « La chimie du ciment Portland», édition Eyrolles, 1952.

[53] NA 231.

[54] NA 230\2010.

[55] NA 230\2000.

[56] NA 234\2000.

[57] Sharma, H.D. and Lewis, S.P. « waste containment system, waste stabilization, and landfills: design and evaluation», Jonh wiley and sons, Inc, 1994.

[58] IRSA-CNR, Quad. Ist. Ric. Acque 64_3._1-5, 1986.

[59] CODINA, M. « Les bétons bas pH-Formulation, caractérisation et étude à long terme», thèse de doctorat, université de Toulouse, France 2007.

[60] Popescu, C. M, Singurel, G., Popescu, M. C., Vasile, C., Argyropoulos, D. S., and Willfor, S. « Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the difference between hardwood and softwood»,*Carbohydrate Polymers* 77(4), 2009.

[61] Jihua Li, Yihong, W. Xiaoyi, W. Fei, W. Donghui, H. Qinghuang, W. Lingxue, K.« Homogeneous isolation of nanocelluloses by controlling the shearing force and pressure in microenvironment», Carbohydrate Polymers, Vol. 113, 2014.

[62] Katharina, B.« Compost quality determination using infrared spectroscopy and multivariate data analysis», Dissertation Dipl.-Ing universität für bodenkultur wien,2009.

[63] Nacos, M.K. Katapodis, P. Pappas, C. Daferera, D. Tarantilis, P.A. Christakopoulos, P. Polissiou, M. Kenafxylan, A.« source of biologically active acidic oligosaccharides», Carbohydrate Polymers, Vol. 66, Issue 1, 2006.

[64]. Mandal, A. Chakrabarty D.« isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization», Carbohydrate Polymers, Vol. 86, Issue 3, 2011.

[65]. Alemdar,A, Mohini, S.«Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues», Wheat straw and soy hulls, Bioresource Technology Vol. 99, Issue 6, 2008.

[66] A. Ourania, A.A. Ioannidou, G.G. Zabaniotou, M.D. Stavropoulos, I.Azharul, and A.A. Triantafyllos, "Preparation of activated carbons from agriculturalresidues for pesticide adsorption," Chemosphere, vol. 80, pp. 1328–1336, 2010.

[67] Bouchelta,C. Medjram,M.S. Bertrand,O. and Bellat,J.-P. « Preparation and characterizatieon of activated carbon from date stones by physical activation with steam », J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 82, pp. 70–77, 2008.

[68] Duggan,O. andAllen,S.J. «Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated, lignite based carbons», Water Sci. Technol., vol. 35, pp. 21–27, 1997.

[69] Hesse, M.Meier, H. Zeeh, B. «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie». Georg Thieme Verlag, 3135761053, Stuttgart; 1995.

[70] Cheng S, Li A, Yoshikawa K. «PHigh Quality Oil Recovery from Oil Sludge Employing a Pyrolysis Processwith Oil Sludge Ash Catalyst J Waste Resources 4», 176, 2015.

[71] Rosazlin A. CheFauziah I. RasidahKadir, W. and Rosenani, Ab.«Characterization and Feasibility Assessment of Recycled PaperMill Sludges for Land Application in Relation tothe Environment», Int. J. Environ. Res. Public Health 12, 2015.

[72]Scheibe, W. Dombrowe, H. and Hoffmann, B. « Quelques problèmes de l'utilisation d'adjuvants debroyage dans l'industrie cimentière », Cement and ConcreteResearch,.4 (2) 1974.

[73]. Rixon, R. Mailvaganam N. «Chemical admixtures for concrete. London: E and FN Spon», 1999.

[74] El-Shall, H., « Physico-chemical aspects of grinding: a review of use of additives », Powder Technology, 38, 1984.

[75] Makovy S.,Foukal P .O., «Chem. Abstr », 84, 946101,.1976.

[76] Choi, H., Lee, W., Kim, S. « Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill », Advanced Powder Technology, 20, 2009.

[77] Blake, T. D., «The physics of moving wetting lines », Journal of Colloid and Interface Science 299, 1, 2006.

[78]. Martin, W. Ratan K. Mishra. «Building Trust SiKa, Cement additives, Comprehensive understanding of grinding aids **»**, Reprint of paper published in ZKG, Switzerland, 2014.

[79] Adams, L.D., Race, R.M. «Effect of limestone additions upon dying shrinkage of Portland cement mortar Carbonate additions to cement», Klieger P. and Hooton D. Editors, STP 1064, ASTM, 1990.

[80] Hau, N.«Valorisation du verre dans le béton. Etude expérimentale du comportement de pâte de ciment et du mortier : rhéologie, mécanique et durabilité », thèse de doctorat, Université Aix-Marseille, France, 2013.

[81] Arthur B, «Influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaires à base d'une fine recyclée », thèse de doctorat, université de Cergy-Pontoise France, 2017.

[82] Marie M, «Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux », Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon France, 2009.

[83] Imad, E., Marta., Francisca, P. «Effect of curing temperature on cement hydration », Ceramics – Silikáty 53 (2) 65-75, 2009.

[84] Benosman, A. S., Taibi, H. Belbachir, M. «Valorisation de la spectrométrie infrarouge (IRTF) pour l'analyse qualitative de composes des ciments argiles et des mélanges ciment/ argile, communication sciences et technologie n°3 », 2004.

[85] Benosman, A. S. Taibi, H. Belbachir, M. «Phys. Chem. News 26 109-117 application of infrared fourier transform (IRTF) spectrometry for characterizing anhydrous cement and the hydration of polymer-mortar composites», 2005.

[86] S. KAMALI. «Modélisation de la lixiviation de matériaux cimentaires, application à de différents ciments dans différents environnements », Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, France, 2003.

[87] Maozhe, C. «Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2012.

Résumé :

Les opérations de fragmentation et de broyage en industrie cimentière restent les plus consommatrices d'énergie. L'utilisation d'agents de mouture reste primordiale. Seulement ces agents sont couteux vu que ce sont des formules chimiques organiques. L'orientation vers l'utilisation de déchets locaux pour synthétiser ces agents s'avère nécessaire. L'analyse des boues urbaines démontrent la présence d'acides carboxyliques, alors que les boues de papeterie englobent des groupements polyols. La boue résiduaire de Naftal est majoritairement aliphatique mais possède aussi des groupements hydroxyle et une phase minérale. L'ajout de 1% de déchet sans traitement pour une durée de broyage allant de 2 à 3min donne des résultats prometteurs. La boue de papeterie présente les meilleurs résultats. Une résistance à la compression de 52,21MPa a été obtenue. La boue urbaine présente les résistances les plus faibles avec des temps de prise dépassant cinq heures. La boue papeterie est stabilisée dans la matrice cimentière. La boue Naftal génère une prise rapide donnant une résistance faible mais plus élevée que celle de la boue urbaine.

Mots clés : calcaire, agent de mouture, ciment, broyage, boues, cire, cellulose.

Summary:

Fragmentation and grinding operations in the cement industry continue to consume the most energy. The use of grinding agents remains paramount. Only these agents are expensive since they are organic chemical formulas. The orientation towards the use of local waste to synthesize these agents is necessary. Urban sludge analysis demonstrates the presence of carboxylic acids, while paper mill sludge includes polyol groups. The Naftal sludge is predominantly aliphatic but also has hydroxyl groups and a mineral phase. The addition of 1% of waste without treatment for a grinding time ranging from 2 to 3min gives promising results. The Sludge of paper contains the best results. A compressive resistance of 52.21 MPa was obtained. Urban sludge has the weakest resistances with setting times exceeding five hours. The sludge of paper is stabilized in the cement matrix. Naftal sludge generates a rapid setting giving a low resistance but higher than that resistance of urban sludge.

Key words: limestone, grinding agent, cement, grinding, sludge, wax, cellulose.

ملخص :

إن عملية التجزئة والطحن في صناعة الاسمنت تبقى هي الأكثر استهلاكا الطاقة لهذا إن استخدام عوامل الطحن أمر بالغ الأهمية. ولكن هذه العوامل باهضة الثمن لأنها ذات طبيعة عضوية. أصبح من الضروري التوجه نحو إستخدام النفايات المحلية لتصنيع هذه العوامل. تبين أن حماة النفايات الحضرية تحتوي على أحماض كربوكسيلية. في حين حماة طاحونه الورق تحتوي على مجموعة البوليولات. أما الحماة النفطية في الغالب تكون ألأليفاتية, ولكن لديها أيضاً مجموعات كربوكسيلية وطبقة معدنية. أضافة 1% من النفايات الغير معالجة لمدة طحن تتراوح من 2 الى 3 دقائق تعطي هاذه الاخيرة نتائج واعدة. ألحماة الورق لديها أفضل نتيجة. تم الحصول من خلالها على مقاومة ضغط 52,21ميغاباسكل. حماة النفايات الحضرية لديها أضعف مقاومة مع تحديد أوقات تزيد عن خمس ساعات. حماة الورق مثبتة في مصفوفة الأسمنت. حماة نفطال تولد تماسك سريع وتعطي مقاومة منخفضة ولكن أعلى من حماه النفايات الحضرية.

الكلمات المفتاحية: الحجر الجيري ، عامل الطحن ، الاسمنت ، الطحن ، الحمأة ، الشمع ، السليلوز.