



HAL
open science

Synthèse d'un ciment alitique à moindre impact environnemental à partir de vase de barrage et utilisant le sulfate de zinc comme minéralisateur

Souad Bouregaya

► To cite this version:

Souad Bouregaya. Synthèse d'un ciment alitique à moindre impact environnemental à partir de vase de barrage et utilisant le sulfate de zinc comme minéralisateur. Génie civil. INSA de Toulouse; Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf USTO-ORAN, 2018. Français. NNT : 2018ISAT0026 . tel-02002458

HAL Id: tel-02002458

<https://theses.hal.science/tel-02002458>

Submitted on 31 Jan 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

Cotutelle internationale : Université des sciences et de la technologie
Mohamed Boudiaf USTO-ORAN

Présentée et soutenue par
SOUAD BOUREGAYA

Le 28 novembre 2018

**Synthèse d'un ciment alitique à moindre impact
environnemental à partir de vase de barrage et utilisant le
sulfate de zinc comme minéralisateur**

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie civil**

Unité de recherche :

LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

Thèse dirigée par
Pr. Pierre CLASTRES et Pr. Larbi KACIMI

Jury

Mme. Laurence CURTIL , Professeur. Université Lyon 1	Rapporteur
Mme. Elhem GHORBEL , Professeur. Université Cergy-pontoise	Rapporteur
Mr. Nouredine BETTAHAR , Professeur. Université USTO Oran	Examineur
Mme. Nassira BENHARRATS , Professeur. Université USTO Oran	Examineur
Mr. Pierre CLASTRES , Professeur. Université INSA Toulouse	Directeur de thèse
Mr. Larbi KACIMI , Professeur. Université USTO Oran	Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) Toulouse, France et le laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés (LEMFN), du Département de Génie des Matériaux de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran – Mohamed Boudiaf, dans le cadre de l'accord programme CMEP PHC Tassili (15 MDU 948).

Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants Monsieur Pierre Clastres, Professeur au sein du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) Toulouse, France et Monsieur Larbi Kacimi, Professeur et doyen de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran d'avoir accepté de diriger ce travail. Ils m'ont offert l'opportunité de réaliser cette étude, et m'ont ainsi ouvert les portes de la recherche scientifique.

Je souhaite exprimer mes remerciements à Monsieur Alain Sellier, Professeur et Directeur du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, de m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

Je remercie chaleureusement les membres du jury. Madame Benharrats Nassira Professeur et Rectrice de l'Université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF de m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse. J'adresse également mes remerciements aux examinateurs du travail, Monsieur Bettahar Nouredine, Madame Curtil Laurence et Madame Ghorbel Elhem, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie infiniment Monsieur Gilles Escadeillas et Monsieur Cédric Patapy Professeurs au sein du Laboratoire LMDC- Toulouse pour leurs aides et conseils.

Je remercie aussi le professeur Roger Phan - Tan - Luu pour son aide et ses conseils précieux lors de l'exploitation des résultats du plan d'expérience.

Je tiens à remercier également Madame Vanessa Mazars, Madame Maud Schiettekatte, Monsieur Guillaume Lambaré, Monsieur Marc Begue et Monsieur David Guillouset pour

m'avoir formé à certains outils d'analyse chimique, physique et microstructurale et pour leur aide scientifique et technique.

Je remercie également tout le personnel administratif et technique de la cimenterie de Zahana (Algérie) ainsi que la cimenterie de CIBA (Algérie) pour leur accueil et leurs aides, leurs conseils dans mon projet de Doctorat.

Je tiens à remercier spécialement mes collègues doctorants pour leur aide, leurs disponibilités et leurs conseils et soutien moral.

Merci en particulier du tout mon cœur à mes chers parents, mon frère et mes nièces pour m'avoir toujours soutenu et encouragé, pour m'avoir toujours aidé dans mes choix et avoir cru en moi.

Tout particulièrement, j'aimerais remercier mon mari Ali Hafidi qui m'a soutenue, supportée aux moments de doute, et sans qui je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

Je dédie ce modeste travail à eux

Résumé

L'objectif de cette thèse est de produire un ciment alitique à plus faible impact environnemental, donc essentiellement à plus basse température de cuisson ($<1450^{\circ}\text{C}$) et utilisant des résidus naturels ou industriels comme matières premières du cru.

Parmi ces résidus naturels, il a été utilisé une vase d'une réserve hydraulique de la région de Tiaret (Algérie). En effet, il faut souligner le grave problème environnemental et économique des retenues d'eau qui se comblent progressivement de sédiments et ne peuvent donc plus être utilisées qu'en partie de capacité (moins de 50% pour certaines retenues). L'entretien et le dragage périodique de ces ouvrages donne des quantités importantes de sédiments à gérer. L'agriculture et les TP (remblais) sont des débouchés utilisés partiellement. Mais la plupart des sédiments sont stockés. Leur utilisation en cimenterie, comme ajout au ciment après traitement thermique, ou bien directement dans le cru, permettrait un meilleur bilan économique.

L'étude de la vase de barrage utilisée a montré une composition chimique et minéralogique compatible avec celle d'un cru de cimenterie, mis à part un déficit en chaux qui sera compensé par ajout d'hydroxyde de calcium.

Une cuisson de cru à une température plus basse que 1450°C (cuisson d'un cru de ciment portland) nécessite l'utilisation d'un minéralisateur, surtout si la production d'un ciment alitique est recherchée. Un sulfate de zinc a été étudié dans ce but, à des dosages faibles (moins de 1% de Zinc pur en masse, soit moins de 4% de sulfate de zinc).

La composition du cru (rapport chaux/silice et % de minéralisateur) et sa température de cuisson ont fait l'objet d'une importante étude paramétrique. Il en résulte la nécessité de cuire à 1300°C le mélange cru contenant un rapport chaux/silice (C/S) compris entre 3 et 3,2 et un % de minéralisateur compris entre 1 et 2%. L'optimisation du cru a été faite en minimisant le % de chaux libre résiduelle et en maximisant les teneurs en composés anhydres réactifs, soit le C_3S au détriment du C_2S . La composition finalement retenue donne un $\text{C/S} = 3,2$ et un % de minéralisateur de 1%, le cru étant cuit à 1300°C .

L'étude du ciment après cuisson montre une composition chimique et minéralogique similaire à celle d'un ciment portland. Ce ciment est composé majoritairement de C_3S . Il est à

noter l'effet fortement bénéfique de l'ajout du minéralisateur au cru sur la teneur en chaux libre et sur la formation de C_3S au détriment du $\beta-C_2S$ et du $\gamma-C_2S$.

L'hydratation d'une pâte de ce ciment a été suivie par prismétrie, calorimétrie isotherme, diffraction des rayons X, analyse thermique et relevé des résistances mécaniques en compression.

Il apparaît d'ores et déjà que ce ciment peut être assimilé à un CEM II 32,5N. Un ajout de gypse est recommandé afin d'optimiser la prise et les résistances mécaniques.

Abstract

The objective of this thesis is to produce an alitic cement with a lower environmental impact, so essentially at a lower burning temperature ($<1450\text{ }^{\circ}\text{C}$) and using natural or industrial residues as raw materials of the raw mixture.

Among these natural residues, sludge of hydraulic dam from a hydraulic reserve in the Tiaret region (Algeria) was used. Indeed, it is necessary to underline the serious environmental and economic problem of the reservoirs of water, which are filled up progressively with sediments and can thus only be used in part of capacity (less than 50% for some deductions). The maintenance and periodic dredging of these hydraulic dams give large quantities of sediments to manage. Agriculture and landfills are partially used markets. But most sediment is stored. Their use in cement works, as an addition to cement after heat treatment, or directly in the raw material, would allow a better economic balance.

The study of the sludge of hydraulic dam used has shown a chemical and mineralogical composition compatible with the raw mixture of a cement plant, apart from a deficit in lime, which will be compensated by the addition of calcium hydroxide.

Burning at a temperature lower than $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (burning a raw mixture of Portland cement) requires the use of a mineralizer, especially if the production of alitic cement is desired. Zinc sulphate has been studied for this purpose at low dosages (less than 1% pure zinc by mass, ie less than 4% zinc sulphate).

The composition of the raw material (lime/silica ratio and percentage mineralizer) and its burning temperature were the subjects of an important study. This results in the need to burning at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ the raw mixture containing a ratio lime/silica (C / S) of between 3 and 3.2 and a percentage of mineralizer of between 1 and 2%. The optimization of the raw mixture was done by minimizing the percentage of residual free lime and maximizing the contents of anhydrous reagents, ie C_3S at the expense of C_2S . The composition finally retained gives a C / S = 3.2 and a percentage mineralizer of 1%, the raw mixture being burning at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The study of cement after burning shows a chemical and mineralogical composition similar to that of a Portland cement. This cement is mainly composed of C_3S . It should be noted the highly beneficial effect of the addition of the mineralizer to the raw mixture on the free lime content and the formation of C_3S at the detriment of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

The hydration of a paste of this cement was followed by mini-Vicat setting test, isothermal calorimetry, X-ray diffraction, thermal analysis and measurement of the mechanical resistance in compression.

It is already apparent that this cement can be similar to a CEM II 32.5N. Addition of gypsum is recommended to optimize the setting time and resistance.

Table des matières

Liste des figures	11
Liste des tableaux	14
Introduction Générale.....	16
CHAPITRE I : Etude bibliographique	19
I.1 Procédé de fabrication des ciments.....	19
I.1.1 Introduction	19
I.1.2 Le cru.....	19
I.1.3 Procédés de fabrication	20
I.2 Les principaux anhydres et leurs propriétés	23
I.2.1 Introduction	23
I.2.2 Etude du silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S).....	26
a) Variétés et transformations polymorphismes du C_3S	26
b) Etude structurale de l'alite	27
c) Etude morphologique et texturale de l'alite	29
I.2.3 Etude du silicate bicalcique (C_2S) et de la bélite	29
a) Variétés et transformations polymorphismes du C_2S	30
b) Etude structurale de la bélite	31
c) Etude morphologique et texturale de l'alite	32
I.2.4 Etudes des aluminates (C_3A et C_4AF).....	32
I.2.5 Aluminate tricalcique ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A)	32
I.2.6 Aluminoferrites calciques ($\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$)	34
I.3 Les éco ciments	34
I.3.1 Enjeux et perspectives	35
a) En termes de changement climatique (limitation des gaz à effet de serre)	35
b) Utilisation des déchets dans le combustible ou le cru	37
c) Clinkers à basse température par l'utilisation des minéralisateurs	37

I.4	Les minéralisateurs	38
I.4.1	Effets des minéralisateurs.....	39
I.4.2	Les principaux minéralisateurs utilisés	41
a)	Alumine et oxyde ferrique.....	41
b)	Influence de ZnO et ZnS	42
I.4.3	Effets combinés des déchets utilisés comme minéralisateurs ajoutés au mélange cru	42
I.5	Conclusion	45
CHAPITRE II : Méthodes et Matériaux		47
II.1	Caractérisation chimique	47
II.1.1	Fluorescence des Rayons X(FRX)	47
II.1.2	Analyse par ICP	47
II.1.3	Teneur résiduelle en chaux libre	47
II.2	Caractérisation minéralogique qualitative et quantitative	48
II.2.1	Diffraction des rayons X	48
II.2.2	Analyse quantitative	50
II.2.3	Analyse thermique ATG-DTG-DSC.....	51
II.3	Microscopie Electronique à balayage MEB+EDS	52
II.4	Caractérisation physique	53
II.4.1	Analyse granulométrique par technique laser	53
II.4.2	Surface spécifique par la méthode Blaine (Norme NF EN 196-6).....	54
II.4.3	Masse volumique d'une poudre par pesée hydrostatique.....	54
II.5	Caractérisation d'hydratation	55
II.5.1	Caractérisation rhéologique des pâtes : demande en eau	55
II.5.2	Caractérisation du temps de prise : prisométrie	56
II.5.3	Analyse calorimétrique par calorimétrie isotherme	56
II.6	Caractérisation mécanique et durcissement	57

II.7	Méthode de synthèse du cru	58
II.7.1	Préparation du mélange	58
a)	Calcul du mélange	58
b)	Dosage des constituants du cru	59
c)	Mélange et homogénéisation du cru.....	59
	• Méthode sèche.....	60
	• Méthode humide.....	60
II.7.2	Le procédé de cuisson	60
II.7.3	Le procédé de refroidissement	61
a)	Présentation des différents méthodes de refroidissement	61
b)	Les résultats des trois refroidissements	61
c)	Conclusion des différents méthodes de refroidissement	63
II.8	Matériaux utilisés	63
II.8.1	La vase.....	63
a)	Echantillonnage, préparation, homogénéisation	64
b)	Propriétés chimiques, minéralogiques et physiques.....	64
II.8.2	La chaux	67
II.8.3	Sulfate de zinc (ZnSO ₄).....	68
II.9	Stratégies expérimentales utilisées pour l'optimisation de la composition du cru 69	
II.9.1	Méthodologie des plans d'expériences ; utilisation d'un plan Doehlert	70
II.9.2	Méthodologie par optimisations successives	72
	CHAPITRE III : Optimisation du cru	74
III.1	Introduction	74
III.2	Détermination de la température de cuisson optimale	74
III.3	Optimisation du rapport C/S du cru	81
III.4	Optimisation du pourcentage du sulfate de zinc	85
III.5	Localisation du zinc dans les minéraux du ciment synthétisé	88

III.6 Conclusion	91
CHAPITRE IV : Caractéristiques et propriétés hydrauliques du ciment synthétisé	92
IV.1 Caractérisation du ciment anhydre	92
IV.1.1 Analyse chimique	92
IV.1.2 Composition minéralogique	92
IV.1.2.1 Méthode de Bogue.....	92
IV.1.2.1 Analyse qualitative par Diffraction des rayons X.....	93
IV.1.2.1 Analyse quantitative par méthode Rietveld.....	94
IV.3 Observation microscopique	96
IV.4 Caractéristiques physiques	97
IV.5 Masse volumique	97
IV.6 Demande en eau	97
IV.7 Propriétés du ciment hydraté : prise et durcissement	97
IV.7.1 Prisométrie au mini sonde de Vicat : comparaison avec un CEM II 325N. Influence du gypage	97
IV.7.2 Suivi de l'hydratation au jeune âge par calorimétrie isotherme.....	99
IV.7.3 Suivi d'hydratation au jeune âge par « DRX in Situ ».....	101
IV.8 Caractérisations des hydrates formés	102
IV.8.1 Par diffraction des rayons X.....	102
IV.8.2 Par analyse thermique	103
IV.8.3 Suivi des résistances mécanique à 7, 28 et 90 jours.....	104
IV.9 Conclusion	105
Conclusion générale	107
Perspectives	109
Références	110

Liste des figures

Figure I 1. Le principe de fabrication du ciment.....	19
Figure I 2. Schéma général des phases apparaissant lors de la cuisson du cru. (Energie consommée : 3200-4200 KJ/tonne de clinker).....	20
Figure I 3. Préchauffage de la matière première Cyclone vertical	21
Figure I 4. Four rotatif.....	22
Figure I 5. Refroidissement à l'air du clinker	22
Figure I 6. Broyeur à boulets rotatif.....	23
Figure I 7. Vue d'un clinker au MEB	25
Figure I 8. Structure cristalline de $M_3-Ca_3SiO_5$	27
Figure I 9. Cristaux de l'alite sous microscope électronique à balayage.....	29
Figure I 10. Structure cristalline de $\beta-Ca_2SiO_4$	31
Figure I 11. Cristaux de la Bélite sous microscope électronique à balayage	32
Figure I 12. Système $CaO-Al_2O_3$ modifié par la présence de faible teneur en H_2O et O_2	33
Figure I 13. Les réactions qui se produisent dans la combustion du cru du clinker	40
Figure I 14. Rapport BC par rapport à la teneur en matière de munitions résiduelle dans les mélanges bruts de ciment modifiés	43
Figure I 15. Teneur en CaO libre (diagramme de gauche) et formation de C_3S (diagramme de droite) en fonction de la température et de différentes quantités d'additions de phosphogypse	44
Figure II 1. Les étapes du dosage de la chaux libre	48
Figure II 2. Principe de la loi de Bragg	50
Figure II 3. DIFFRAC.SUITE TOPAS (Bruker)	51
Figure II 4. Microscope électronique à balayage (LMDC).....	53
Figure II 5. Granulométrie Laser CILAS 1090 (LMDC).....	54
Figure II 6. Appareillage VICAT de détermination du temps de prise (test mini-prise)	56
Figure II 7. Calorimètre TAM _{AIR}	57
Figure II 8. Détermination de la résistance à la compression (traitement de données obtenues avec calcul de la moyenne).....	58
Figure II 9. Four à moufle (Nabertherm HT04/16)	60
Figure II 10. Les différents creusets en alumine utilisés.....	61

Figure II 11. Diffractogrammes aux rayons X des ciments synthétisés à 1300°C avec C/S=3 et 2% de ZnSO ₄ avec différentes méthodes de refroidissement (Azote liquide, air ambiant et air chaud du four éteint).....	62
Figure II 12. La situation géographique du Barrage hydraulique Bakhadda de la région de Tiaret-Algérie	63
Figure II 13. Diagramme de diffraction des rayons X de la vase de barrage brute.....	65
Figure II 14. Courbe ATG/DTG de la vase brute du barrage hydraulique	66
Figure II 15. Diagramme de diffraction des rayons X de la vase de barrage après cuisson à 1300°C.....	66
Figure II 16. Courbe ATG/DSC de la vase brute du barrage hydraulique.....	67
Figure II 17. La granulométrie laser des deux matières premières utilisées (la vase du barrage et la chaux hydraulique)	68
Figure II 18. Le sulfate de zinc du laboratoire	69
Figure III 1. % de chaux libre en fonction de la température de cuisson du cru. Les crus ont des rapports C/S compris entre 3,0 et 3,2 et sont additionnés de 1 à 2% de sulfate de zinc.	75
Figure III 2. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO ₄ , C/S=3,2 et différents températures de cuisson 1150, 1200, 1250,1300°C.....	76
Figure III 3. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO ₄ , C/S=3,0 et différentes températures de cuisson : 1150, 1200, 1250,1300°C.....	77
Figure III 4. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO ₄ , C/S=2,8 et différentes températures de cuisson : 1200, 1250,1300°C.....	78
Figure III 5. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO ₄ , C/S=2,6 et différentes températures de cuisson : 1200, 1250,1300°C.....	79
Figure III 6. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO ₄ , C/S=2,4 et différentes températures de cuisson : 1200, 1250,1300°C.....	80
Figure III 7. % de chaux libre après cuisson à différentes températures, en fonction du rapport C/S du cru.....	82
Figure III 8. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO ₄ , température de cuisson 1300°C et un rapport C/S=2,4, 2,6, 2,8, 3 et 3,2.....	83
Figure III 9. Diffractogrammes RX du ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO ₄ et différents rapport C/S (CA1-1300-3, CA1-1300-3,1, CA1-1300-3,2).....	84
Figure III 10. Les différentes couleurs des ciments synthétisés à 1300°C avec 0, 2, 3 et 4% de sulfate de zinc.....	85

Figure III 11.% de chaux libre après cuisson de trois crus en fonction du % de minéralisateur	86
Figure III 12. Diffractogrammes des rayons X du ciment synthétisé à 1300°C avec C/S=3,2 et différents pourcentages (0, 1 et 2%) de sulfate de zinc.....	87
Figure III 13. Variation de la teneur en chaux libre avec la température de cuisson en fonction du rapport C/S	88
Figure III 14. Observation MEB- du ciment synthétisé à 1300°C et dopé avec 1% de ZnSO ₄	89
Figure III 15.Analyse EDS pour le point 11	90
Figure IV 1. Diffractogrammes du ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO ₄ , C/S=3,2	94
Figure IV 2.Quantification minéralogique par la méthode de Rietveld du ciment alitique synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO ₄ , C/S=3,2	95
Figure IV 3. Morphologies des cristaux dans le ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO ₄ , observées sous MEB à 500 fois d'agrandissement.....	96
Figure IV 4. Résultats du test de prise au mini cône de Vicat sur les pâtes de ciment synthétisé à 1300°C sans et avec 1% de sulfate de zinc, sans ajout de gypse (a), et avec ajout de 1% de gypse (b). Dans les deux cas, est donné aussi le résultat de prise avec un ciment Portland de type CEMII 32.5N.....	98
Figure IV 5. (a) Evolution du flux de chaleur d'hydratation (mW / g). (b) Chaleur (J / g) du ciment CA1-1300-3.2 synthétisé à 1300 ° C sans ZnSO ₄ (CA0-1300-3.2) avec 1% de ZnSO ₄ (CA1-1300-3.2) pour C/S =3,2 et CEM II 32. 5N.....	100
Figure IV 6.Analyse par DRX in situ de la pâte de ciment synthétisé à 1300°C avec C/S=3,2 et 1% du ZnSO ₄	102
Figure IV 7.Diagrammes RX des pâtes de ciment (CA1-1300-3.2) après 7 et 28 jours de durcissement	103
Figure IV 8.Diagrammes DTG des pâtes de ciment (CA1-1300-3.2) après 7 et 28 jours de durcissement	104
Figure IV 9.La résistance à la compression avec temps de durcissement 7, 28 et 90 jours pour les ciments CA1-1300-3,2 et le CEM 32,5N.....	105

Liste des tableaux

Tableau I 1. Phase cristalline constituant le clinker	24
Tableau I.2. Données cristallographiques des phases du silicate tricalcique	28
Tableau II.1. Dosage (% massique) en matériaux des mélanges crus préparés	59
Tableau II.2. Analyse quantitative des ciments CA2-1300-3 obtenus après trois modes de refroidissement (four éteint, air ambiant, et Azote liquide)	62
Tableau II 3. Composition chimique en pourcentage (wt) de la vase du barrage hydraulique, déterminée par analyse en Fluorescence X (FRX)	64
Tableau II 4. Composition chimique en pourcentages massique (wt) de la chaux éteinte, déterminée par analyse en Fluorescence X (FRX)	67
Tableau II 5. Le plan expérimental (les essais 13 à 17 sont les essais au centre permettant d'évaluer la dispersion des essais)	71
Tableau III.1. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1150, 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de ZnSO ₄ et C/S=3.2	76
Tableau III.2. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1150, 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de ZnSO ₄ et C/S=3,0	77
Tableau III.3. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de ZnSO ₄ et C/S=2,8	78
Tableau III.4. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de ZnSO ₄ et C/S=2,6	79
Tableau III.5. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de ZnSO ₄ et C/S=2,4	80
Tableau III 6. Dosage (% massique) en matériaux des mélanges crus préparés (pour 10g de cru) pour les rapports C/S = 3, 3,1 et 3,2.	81
Tableau III.7. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1300°C et différents rapport C/S de 2,4 jusqu'à 3,2 et 2% de ZnSO ₄	83
Tableau III.8. La composition minéralogique des clinkers synthétisés à 1300°C avec 1% de ZnSO ₄ et différents rapport C/S (CA1-1300-3, CA1-1300-3,1, CA1-1300-3,2)	84

Tableau III.9. Composition minéralogique des clinkers synthétisés à 1300°C avec un rapport C/S=3,2 et différents pourcentages (0, 1 et 2%) de sulfate de zinc	87
Tableau III.10. Teneurs massique des zones mesuré par EDS	90
Tableau III.11. Localisation des ions de zinc dans les phases du clinker dopé avec 1% de ZnSO ₄ (Calcul de type Bogue à partir des mesures obtenues par EDS)	91
Tableau IV.1. Composition chimique (% massiques) du ciment CA1-1300-3,2	92
Tableau IV.2. Compositions minéralogiques de clinker alitique synthétisé, déterminées par la méthode de Bogue. Le taux de chaux libre =0,38% déterminé par méthode chimique est rajouté.	93
Tableau IV.3. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld du ciment alitique a synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO ₄ , C/S=3,2	95

Introduction Générale

Le ciment Portland ordinaire, qui contient de l'alite (C_3S) en tant que phase minéralogique majoritaire, est largement produit et utilisé dans le monde entier (4,6 Mds de tonnes en 2015). Cependant, la production de ciment portland ordinaire génère d'importants impacts environnementaux. Notamment le prélèvement de grandes quantités de ressources naturelles (argiles, calcaires et énergies fossiles) et le relargage de grandes quantités de dioxyde de carbone (0,95 tonne de CO_2 par tonne de ciment Portland). Ceci est dû à la décomposition du calcaire et la nécessité de cuisson du cru à une température élevée, entre 1450 et 1500°C [1]. La production de ciment génère ainsi environ 5% du total des émissions atmosphériques mondiales de gaz à effet de serre [2].

L'industrie du ciment a élaboré de nombreuses stratégies pour limiter ces impacts [3]: utilisation d'alternatives énergétiques [4][5] et autres évolutions technologiques dans le procédé de cuisson [6] [7] permettant un meilleur rendement énergétique, ajout au clinker de diverses additions, naturelles ou recyclées ayant une activité hydraulique et/ou pouzzolanique [8], [9]. L'utilisation de résidus, naturels ou industriels, dans un procédé de fabrication, permet en effet de résoudre en même temps les deux problèmes environnementaux suivants : un moindre impact sur les ressources naturelles et la valorisation matière de déchets.

En Algérie, comme dans d'autres pays, la gestion des réservoirs hydrauliques et la lutte contre l'envasement est un problème environnemental et économique [10][11][12]. D'une part, le curage périodique de ces structures est indispensable pour une utilisation optimisée. D'autre part, l'extraction des sédiments (par dragage ou autre méthode) a un coût non négligeable. Il est donc intéressant de pouvoir valoriser au mieux les sédiments extraits, en lien avec leur composition chimique et minéralogique.

A la demande d'EDF, B. ANGER [13] a mis au point un outil permettant d'orienter le choix de valorisation d'un sédiment de façon optimale en fonction de ses caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques. Nous avons relevé ainsi des valorisations dans les mortiers et bétons [14] [15][16], en cimenterie, en industrie des céramiques [17] et des briques [18], dans les routes, en géotechnique [19] et en technique agronomique.

La plupart des valorisations étudiées concernent la construction routière [20]. Bourabah M.[21] préconise au préalable un traitement granulométrique correcteur et un ajout éventuel de liant afin d'obtenir les caractéristiques géotechniques recherchées.

L'utilisation de vase de barrage comme ajout au clinker a été aussi étudiée, avec ou sans traitement thermique préalable [22][23][24][25][14]. Après traitement thermique un effet pouzzolanique a été mis en évidence. Toutefois, son utilisation comme constituant principal du cru n'a pas été faite à notre connaissance, malgré une composition chimique intéressante.

Un abaissement de la température de cuisson du cru permet en effet de produire un liant partiellement voire totalement bélitique, ce qui peut conduire à une réduction significative des émissions de CO₂ [26] [27]. Mais plus les ciments sont bélitiques, plus la cinétique de réaction est lente et plus les résistances mécaniques à court terme sont faibles [28] sauf à envisager un processus spécifique comprenant notamment une trempe à l'eau [29]. L'objectif principal de cette étude est la production de ciments alitiques à basse température (moins de 1300°C). Pour cela, il est utile, voire indispensable, d'utiliser un minéralisateur [30][31]. Dans le prochain chapitre, nous présenterons les principaux minéralisateurs susceptibles d'être utilisés. Un des objectifs de cette recherche étant la valorisation d'un déchet industriel majoritairement constitué de sulfate de zinc, nous citerons plus spécifiquement les rares études concernant les oxydes et sulfates de zinc.

Le présent travail est une contribution au domaine de la production d'éco ciment à basse température (inférieure ou égale à 1300°C) en utilisant comme constituant principal du cru un déchet naturel (vase de barrage) et avec ajout d'un minéralisateur, le sulfate de zinc en faible dosage (moins de 2%). Le ciment obtenu devra satisfaire les prescriptions usuelles des ciments concernant la composition chimique (moins de 2% de chaux libre) et la cinétique d'hydratation (prisométrie, résistances mécaniques à court et moyen terme) selon la classe de résistance visée.

Plusieurs dizaines de cuissons ont été réalisées dans ce but, en faisant varier la température de 1100 à 1300°C, la composition du cru (rapport Chaux/Silice variant de 2,4 à 3,2) et le % de minéralisateur (de 0 à 2%). A l'issue de cette campagne d'essais, une composition optimale du cru a été déterminée. L'optimisation a porté essentiellement sur la quantité de chaux libre et sur les % des différents composés anhydres déterminés à partir des diagrammes de diffraction X exploités quantitativement par analyse Rietveld.

Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des matières premières utilisées dans le cru et les ciments synthétisés obtenus à basse température ($\leq 1300^\circ\text{C}$) sont étudiées, ainsi que leur réactivité hydraulique mesurée par différentes méthodes (DRX, ATG, calorimétrie isotherme, essais physiques et mécaniques).

Cette étude a été rendue possible grâce au soutien d'un PHC Tassili (15 MDU 948) réalisé entre le Laboratoire des Eco-Matériaux Fonctionnels et Nanostructurés, USTO-MB, Oran, Algérie et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA-UPS, Toulouse, France.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1 Procédé de fabrication des ciments

I.1.1 Introduction

On appelle clinker le résultat d'une cuisson à haute température (1450°C) suivie d'une trempe d'un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Le ciment Portland est le produit de broyage fin d'un clinker Portland et de gypse naturel avec une teneur inférieure à 5%. C'est un liant hydraulique durcissant à l'air et dans l'eau. Le gypse naturel est ajouté au clinker Portland pour régler le temps de prise des ciments : c'est un «régulateur de prise».



Figure I 1. Le principe de fabrication du ciment

Nous présentons ici en détail les différentes étapes des processus de cuisson et de refroidissement d'un clinker Portland.

I.1.2 Le cru

La farine crue présente un certain taux d'humidité. Le chauffage progressif, dans un domaine de température allant de 100°C à environ 250°C, entraîne l'élimination de l'eau absorbée par les minéraux argileux. Les ions hydroxydes (eau liée chimiquement) que contiennent les

minéraux argileux et les hydroxydes de fer et d'aluminium quittent le réseau cristallin. La déshydratation des minéraux argileux se produit dans un large domaine de température allant de 250°C jusqu'à 1000°C et dépend du type de minéral, de la teneur en ajout, des dimensions des grains, de la densité de tassement, de la conductivité thermique, de l'atmosphère gazeuse, etc. Mais la cinétique de déshydratation ne joue aucun rôle dans la cuisson du ciment.

I.1.3 Procédés de fabrication

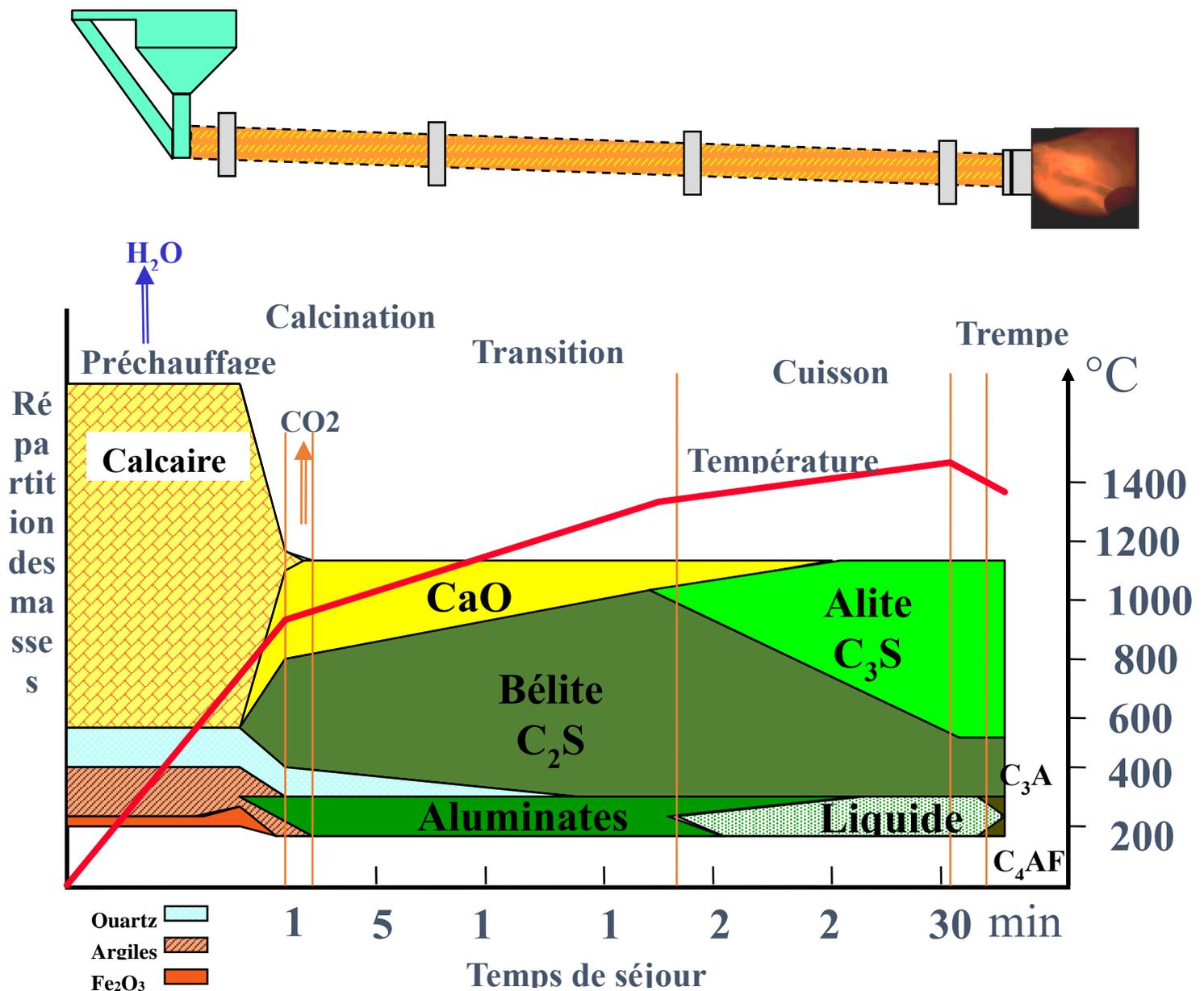


Figure I 2. Schéma général des phases apparaissant lors de la cuisson du cru.

(Energie consommée : 3200-4200 KJ/tonne de clinker) [32]

Après le broyage final, le matériau est prêt à faire face à la chambre de préchauffage. La chambre de préchauffage consiste en une série de cyclones verticaux à partir desquels la matière première passe avant de faire face au four. La chambre de préchauffage utilise les gaz chauds émetteurs du four. Le préchauffage du matériau économise l'énergie et rend l'usine respectueuse de l'environnement.

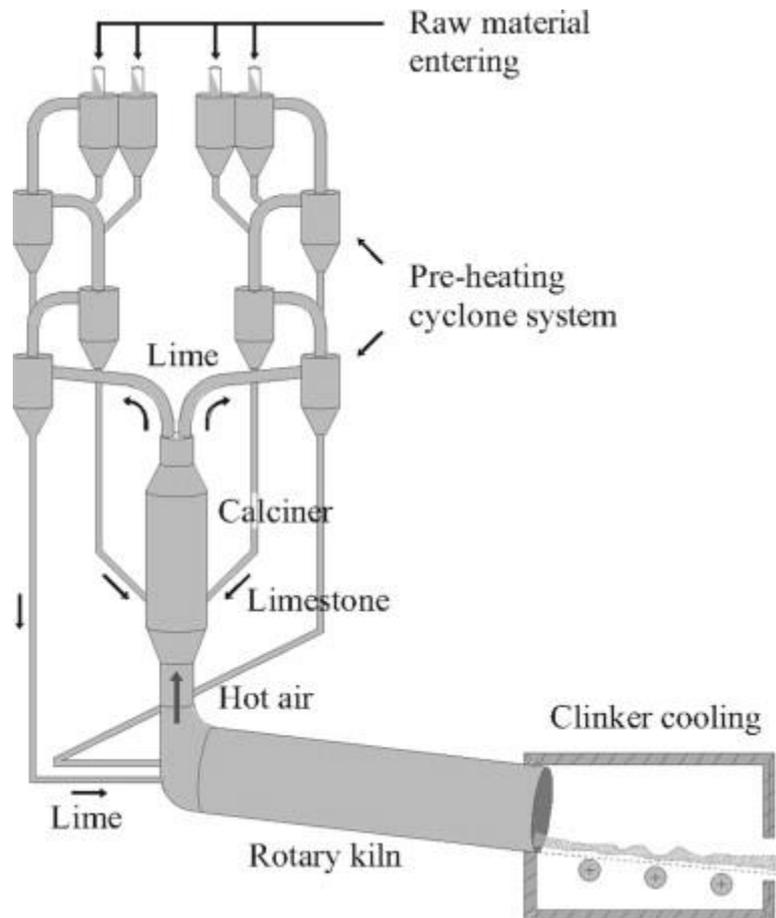


Figure I 3. Préchauffage de la matière première | Cyclone vertical

Le four est un énorme four rotatif appelé aussi le cœur du processus de fabrication du ciment. Ici, la matière première est chauffée jusqu'à 1450 ° C. Cette cuisson commence par une réaction chimique appelée décarbonatation. Selon la réaction $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Le calcaire) libère le dioxyde de carbone. La température élevée du four fait fondre le matériau.

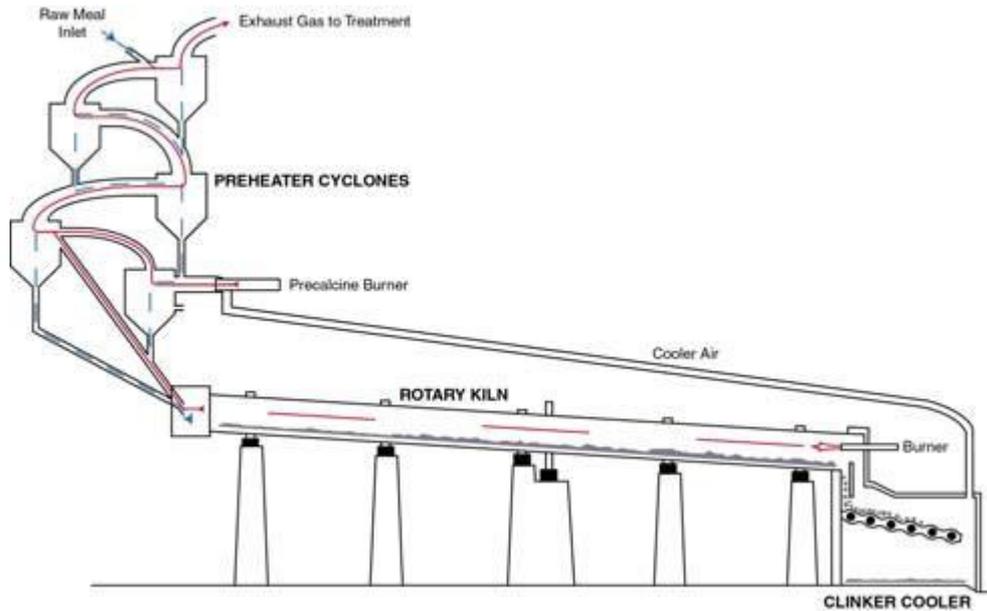


Figure I 4. Four rotatif

Les séries de réactions chimiques entre les composés de calcium et de dioxyde de silicium forment les constituants primaires du ciment, à savoir le silicate de calcium. Le four se réchauffe du côté de la sortie grâce à l'utilisation du gaz naturel et du charbon. Lorsque le matériau atteint la partie inférieure du four, il prend la forme d'un clinker.

Après avoir quitté le four, les clinkers sont refroidis au moyen d'air forcé. Le clinker libère la chaleur absorbée et refroidit pour abaisser la température (trempe rapide). La chaleur libérée par le clinker est réutilisée en le ré-circulant dans le four. Cela aussi économise de l'énergie.

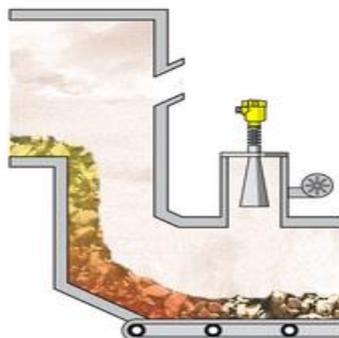


Figure I 5. Refroidissement à l'air du clinker

Le dernier processus est le broyage final. Le broyeur il a une forme horizontale remplie de billes d'acier. Le Clinker est introduit dans ce tambour en rotation après refroidissement. Ici, les billes d'acier tombent et écrasent le clinker en une poudre très fine. Cette poudre fine est considérée comme du ciment. Pendant le broyage le gypse est également ajouté au mélange en un petit pourcentage qui contrôle le réglage du durcissement du ciment.

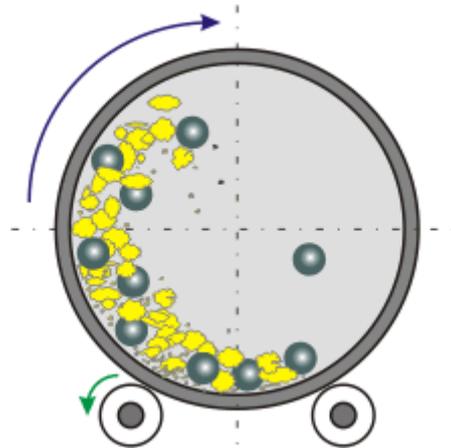


Figure I 6. Broyeur à boulets rotatif

I.2 Les principaux anhydres et leurs propriétés

I.2.1 Introduction

Le clinker portland ordinaire est le résultat d'une cuisson à haute température (**1450-1500°C**) d'un mélange de composition bien définie des matières premières : calcaires **80%** et d'argile **20%**, qui sont des produits de carrière. A la sortie du four le clinker se présente sous forme de granules de dimension centimétrique. La combinaison entre les différents constituants est complète et les éléments mineurs n'interviennent pas. Il est composé des quatre phases cristallines présentées dans le tableau suivant :

Tableau I 1. Phase cristalline constituant le clinker [33]

Nom de la phase cristalline	Proportion dans le clinker	Formulation chimique	Notation des cimentiers
Silicate tricalcique	50-70%	Ca_3SiO_5	C_3S
Silicate bicalcique	5%-25%	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminate tricalcique	2%-12%	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Alumino-ferrite tétracalcique	3%-5%	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{FeO}_{10}$	C_4AF

L'examen d'une section polie d'un nodule de clinker au microscope optique, sous un grossissement compris entre 50 et 100, montre des cristaux de quelques micromètres d'alite et de bélite, enrobés dans une matrice d'aluminate tricalcique C_3A et d'aluminoferrite tétracalcique C_4AF distinguables après une attaque chimique sélective.

La microscopie électronique à balayage du clinker nous donne des renseignements sur la qualité du mélange cru, et sur les procédés de cuisson et de refroidissement. La figure I.7 montre les formes normales de l'alite et de la bélite dans le cas d'une bonne cuisson du clinker : l'alite se présente sous forme pseudo-hexagonale, la bélite sous forme de cristaux arrondis bistriés, dans une phase interstitielle constituée de C_3A et C_4AF .

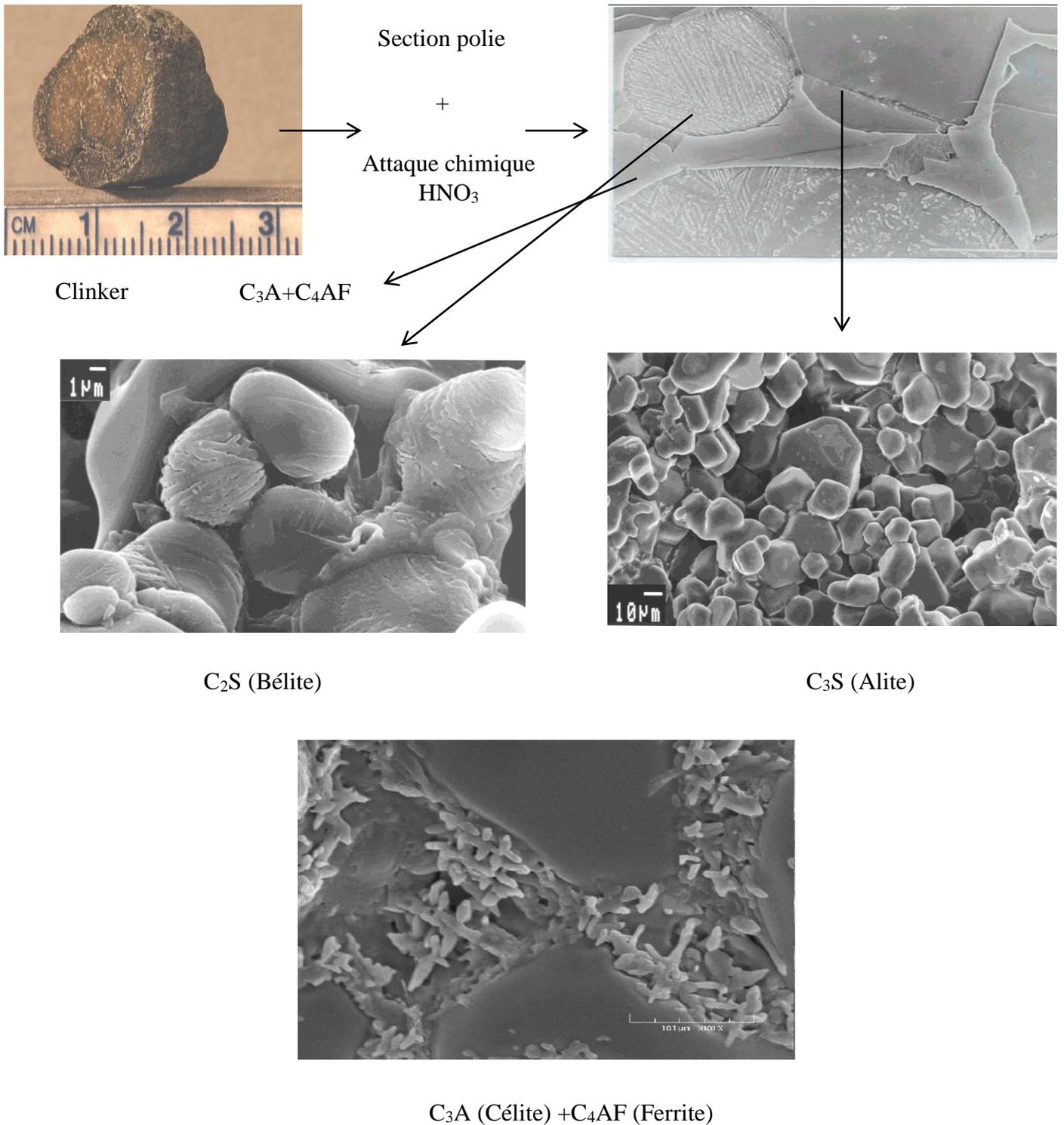


Figure I 7. Vue d'un clinker au MEB [32]

I.2.2 Etude du silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S)

Le silicate tricalcique présente un nombre important de phases dont certaines ne sont pas encore bien déterminées. Les phases connues donnent lieu à des modèles très complexes, déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal. La relation entre les diverses phases n'est pas encore élucidée.

Le silicate tricalcique présente un polymorphisme complexe qui dépend de la température et des diverses impuretés en présence [34].

a) Variétés et transformations polymorphismes du C_3S

Le silicate tricalcique C_3S **pur** présente six phases cristallines entre la température ambiante et le point de fusion [5,6]: trois phases tricliniques nommées T_1 , T_2 , T_3 , deux phases monocliniques M_1 et M_2 , et une phase rhomboédrique R à haute température. Cette phase majoritaire du clinker pour laquelle le polymorphisme est le plus complexe et encore très mal connue.

Le polymorphisme du C_3S en fonction de la température se présente de la forme suivante :



On ne peut stabiliser par trempe aucune des formes à haute température pures [37].

En présence d'impuretés le silicate tricalcique est nommé alite. Lors de sa fabrication, des ions étrangers comme par exemple Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} s'introduisent dans le réseau cristallin. Ces impuretés se placent soit en substitution soit en insertion dans le réseau cristallin du silicate tricalcique.

On distingue une autre phase, baptisée M_3 , entre la phase M_2 et la phase rhomboédrique R . Cette phase n'a jamais été observée dans le silicate tricalcique pur. La séquence des phases est alors : T_1 , T_2 , T_3 , M_1 , M_2 , M_3 et R [38], [39].

Les phases les plus courantes dans le clinker sont M_3 et M_1 . D'une façon générale la trempe, à la sortie du four, stabilise à la température ambiante l'une des phases en fonction

représentées sur la figure I.8 [41]. Dans la phase rhomboédrique, tous les tétraèdres SiO_4^{4-} , situés au centre du polyèdre Ca_{12} , ont une orientation unique. Lorsque la phase rhomboédrique est convertie en phase polymorphique M_{III} , les tétraèdres dans le cube- octaèdre ne changent pas de position. Or, dans la phase monoclinique, les tétraèdres SiO_4^{4-} ont deux orientations.

Tableau I.2. Données cristallographiques des phases du silicate tricalcique

Phase	R	M_3	T_1
Paramètres	Rhomboédrique	Monoclinique	Triclinique
a [Å]	7,057	12,235	11,67
b [Å]	7,057	7,073	14,24
c [Å]	24,974	9,298	13,72
α [°]	90	90	105,5
β [°]	90	116,3	94,3
γ [°]	120	90	90
Température	ambiante	ambiante	ambiante
Z	9	6	18
Symétrie	R3m	C1m1	$\text{P}\bar{1}$

A des températures supérieures à 1050°C , le réseau d'alite est trigonal. Lorsque la température décroît, la symétrie diminue et la modification rhomboédrique n'est pratiquement pas rencontrée dans les clinkers industriels. Les substitutions atomiques modifient le réseau rhomboédrique en un réseau monoclinique de paramètres de mailles : $a=33,08 \text{ \AA}$, $b=7,07 \text{ \AA}$, $c=18,56 \text{ \AA}$ et $\beta=94^\circ 10'$, avec un groupe d'espace de C1m, pour une composition chimique de l'alite $54\text{CaO}.16\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ [42], [43].

c) Etude morphologique et texturale de l'alite

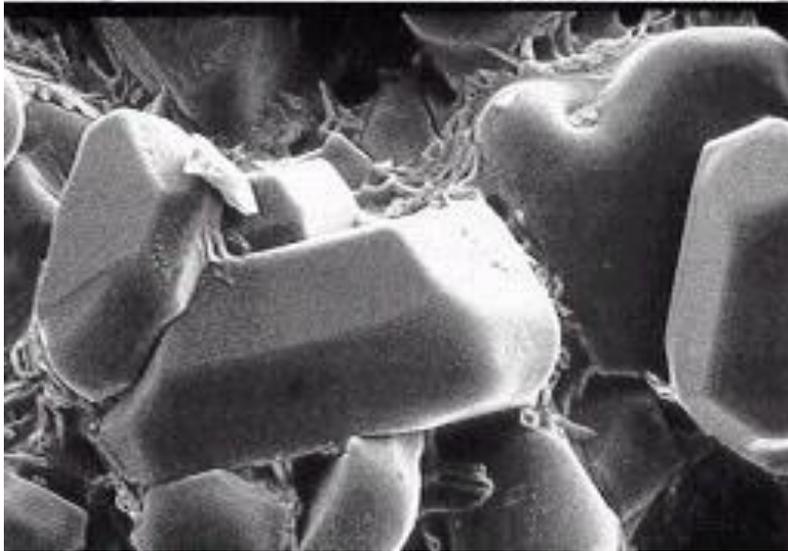


Figure I 9. Cristaux de l'alite sous microscope électronique à balayage [44]

Sous microscope électronique à balayage, l'alite se présente sous l'aspect de cristaux polygonaux de formes hexagonales [45], dont la taille moyenne est de 50 μm .

I.2.3 Etude du silicate bicalcique (C_2S) et de la bélite

Son % massique dans le clinker peut varier de 15% à 30%.

Les bélites dans le clinker sont des solutions solides de silicate bicalcique. Leurs diagrammes de rayons X sont, en général, similaires à ceux de la forme $\beta\text{C}_2\text{S}$, plus rarement à ceux des formes $\alpha'\text{C}_2\text{S}$ [46].

La production de ciment est associée à une forte consommation d'énergie et à des émissions de CO_2 . L'industrie du ciment est donc confrontée à des défis pour les réduire. L'une des voies est la fabrication de clinkers à base de silicate dicalcique (C_2S -belite).

Le ciment riche en bélite est un type de ciment alternatif qui a apporté un intérêt scientifique au cours des 20 dernières années [9], [47]. Le ciment belitique, contrairement au ciment portland ordinaire, contient un pourcentage plus élevé de bélite (les clinkers béliques doivent contenir plus de 50% de C_2S), et un pourcentage inférieur d'alite qui sont les formes impures du silicate dicalcique (C_2S) et du silicate tricalcique (C_3S), respectivement. La

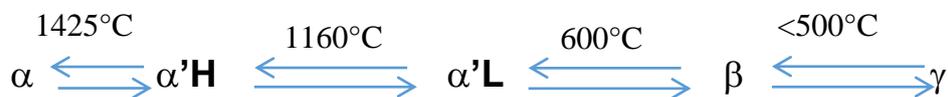
différence de stœchiométrie entre l'alite et la bélite entraîne une diminution des émissions de CO₂ due à la demande plus faible de CaCO₃ pour la production de ce type de ciment.

Le ciment bélite ne contribue pas au développement de la résistance mécanique à court terme car la phase du silicate dicalcique présente une faible réactivité hydraulique. Ses performances mécaniques peuvent s'améliorer à long terme si les conditions de durcissement sont favorables[48]. Les avantages environnementaux et mécaniques susmentionnés des ciments de bélite ont suscité l'intérêt des industriels. Des ciments purement bélite ont été déjà produits et utilisés dans des projets de construction tels que le barrage des Trois Gorges, en Chine [49], [50].

a) Variétés et transformations polymorphes du C₂S

Le polymorphisme de C₂S est différent de celui de C₃S. Le C₂S pur présente cinq formes, polymorphes en fonction de la température et de la pression pendant la formation. Toutes sont métastables sauf la forme γ [46], [51].

Le polymorphisme des phases de la bélite en fonction de la température se présente de la forme suivante :

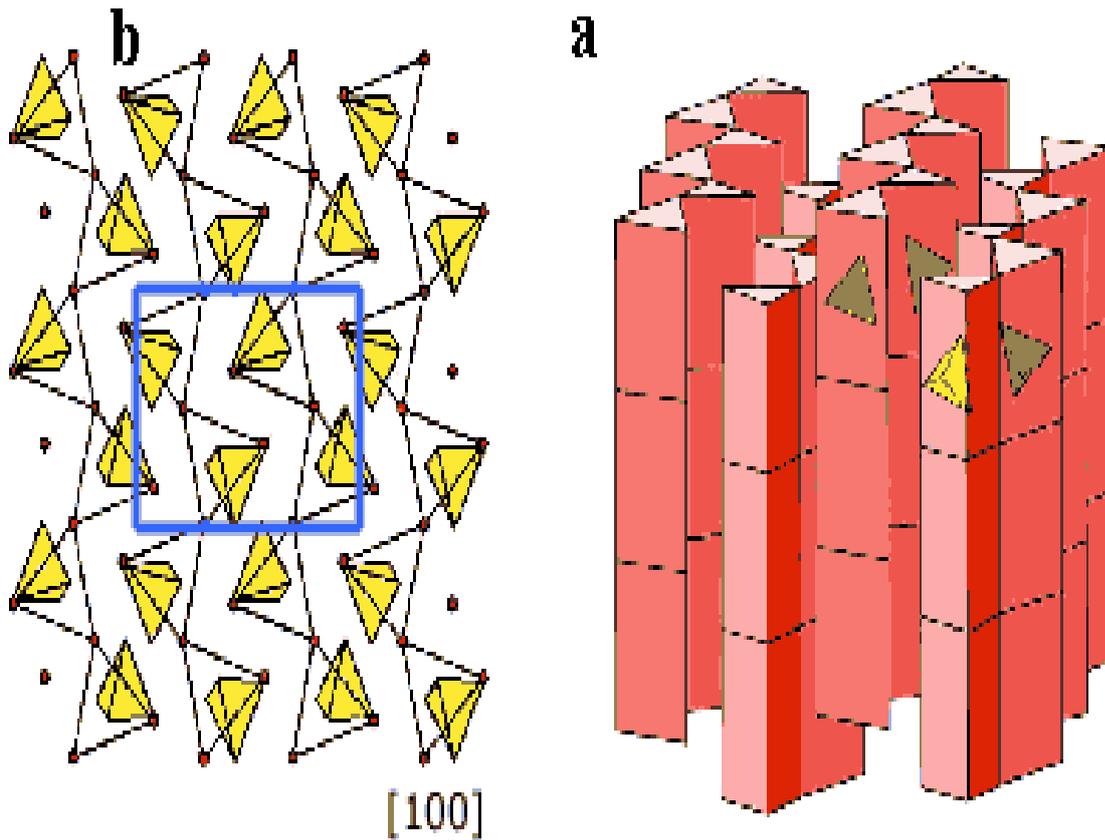


Dans le ciment Portland, la température d'équilibre entre α et α'_{H} est de 1280°C dont la conversion atteint un taux maximum à 1100°C. Avec un taux de refroidissement décroissant, la phase α'_{H} tend à dominer, et finalement la bélite est entièrement composée de cette forme qui se transforme en β -C₂S après avoir traversé la forme α'_{L} [52].

La forme β existe dans le ciment portland, elle est moins réactive avec l'eau pour former des minéraux hydratés. Les deux phases α et α' sont aussi hydrauliques. La vitesse d'hydratation de β -C₂S peut être augmentée si un choc thermique est appliqué sur le clinker à la sortie du four (refroidissement rapide), ou par la formation de petites cristallites en utilisant des techniques de gélification ou de séchage par pulvérisation dans la préparation de mélange cru suivie d'une cuisson à des températures comprises entre 750 et 940 ° C.

b) Etude structurale de la bélite

Les formes polymorphiques de C_2S sont constituées d'empilement sous formes de colonnes formées de prismes trigonaux. Les structures sont illustrées sur une projection bidimensionnelle dans la figure I. 10.



b) Projection suivant [100]

(a) Modèle anion-centré.

Figure I 10. Structure cristalline de β - Ca_2SiO_4 [29]

- Les tétraèdres sont formés d'ions Si^{4+} au centre et d'ions O^{2-} aux extrémités.
- Les sphères représentent les ions Ca^{2+} .
- Les prismes trigonaux sont constitués de tétraèdres SiO_4^{4-} près du centre et de tétraèdres de Ca^{2+} aux extrémités.

c) Etude morphologique et texturale de l'alite

La forme β que l'on rencontre le plus souvent dans le clinker se présente, sous microscope électronique à balayage, sous forme de cristaux d'aspects variables [44], [53], souvent arrondis de 300 μm de diamètre, à surface striée ou lisse (figure I. 11). Les stries proviennent du passage de la forme α à la forme β [29].



Figure I 11. Cristaux de la Bélite sous microscope électronique à balayage

I.2.4 Etudes des aluminates (C_3A et C_4AF)

Les aluminates sont composés d'aluminate tricalcique (C_3A) et d'alumino-ferrites (C_4AF), avec $C_3A = Ca_3Al_2O_6$ et $C_4AF = Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$. Le clinker se présente sous la forme de granules d'un gris foncé [37].

I.2.5 Aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$ ou C_3A)

De nombreux auteurs ont étudié le système $CaO-Al_2O_3$. Le diagramme des phases [54]. Établi en présence de teneurs en oxygène et d'humidité, décrit mieux les réactions qui se produisent lors de la clinkérisation (figure I.12).

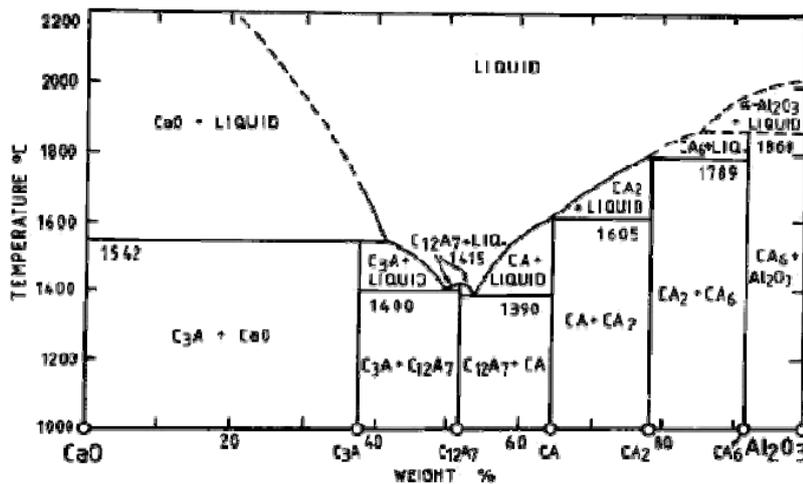


Figure I 12. Système CaO-Al₂O₃ modifié par la présence de faible teneur en H₂O et O₂ [54]

L'aluminate tricalcique (C₃A), qui se forme dans les clinkers Portland dans le système CaO-Al₂O₃, a une structure cubique (a=15,2631 Å, Groupe d'espace Pa3, nombre d'atome par maille de 24) dans laquelle les tétraèdres AlO₄ occupent 6 des 8 sommets de la maille cubique [55]. La maille élémentaire est composée de 64 unités cubiques élémentaires dont 8 sont occupées par des structures Al₆O₁₈, les autres étant occupées par des ions calcium (Ca²⁺) qui sont soit aux sommets, soit au centre des cubes élémentaires.

C₃A peut incorporer des ions Na⁺ par substitution avec Ca²⁺, formant ainsi une solution solide de formule Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆. Cette substitution conserve strictement la maille élémentaire de

C₃A pur pour des teneurs en sodium inférieures à 1% : la structure devient orthorhombique à partir de 3,7% puis monoclinique au-delà de 4,7% [56].

D'autres ions, comme Si⁴⁺ ou Fe³⁺, peuvent substituer les ions d'aluminium. Certains auteurs [57] ont montré que le degré maximum de substitution à l'équilibre est de 2% pour SiO₂ et de 3 à 4% pour Fe₂O₃.

Les clinkers Portland industriels contiennent une ou deux formes de C₃A, cubique ou orthorhombique (la forme monoclinique n'étant jamais observée), selon le type de substitution qui se produit. Ce minéral est une solution solide qui renferme des composés mineurs tels que Na₂O, K₂O, MgO, Fe₂O₃. C₃A pur contient 62,3% de CaO et 37,7% d'Al₂O₃.

Dans le clinker, il contient environ 13% de calcium, ou d'aluminium, substitué pour la forme cubique du C_3A et environ 20% de substitution pour la forme orthorhombique [1].

Les cristaux de C_3A ont des aspects variables selon le mode de refroidissement du clinker.

Ils sont petits et mal formés si le refroidissement est rapide, et grands avec des formes rectangulaires dans le cas contraire.

I.2.6 Aluminoferrites calciques ($Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$)

La phase aluminoferrite de calcium, appelée brownmillerite, des clinkers est considérée selon une composition définie : $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. En fait, la brownmillerite est une série de solutions solides entre C_2A et C_2F définies par : $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, avec $x < 0,7$. La structure cristalline de ce minéral est orthorhombique, dont les paramètres de maille sont : $a=5,5672 \text{ \AA}$, $b=14,521 \text{ \AA}$, $c=5,349 \text{ \AA}$ avec un groupe d'espace $Pcmn$ [58]. Chaque atome de calcium a une coordinence 7, alors que les atomes d'aluminium et de fer sont distribués entre des sites octaédriques (coordinence 6) ou tétraédrique (coordinence 4).

C_4AF des clinkers Portland est une forme impure, dans laquelle on retrouve jusqu'à 10% de substitutions par échange de Fe_2O_3 . Les principales substitutions atomiques sont : Fe^{3+} par Mg^{2+} , Mn^{3+} , Si^{4+} ou Ti^{4+} et Al^{3+} par Mn^{3+} .

I.3 Les éco ciments

La production de ciment est l'un des processus industriels les plus polluants de la planète. L'un des problèmes environnementaux les plus importants de l'industrie du ciment est que 0,73-0,99 tonnes de CO_2 sont émises par tonne de ciment fabriqué, en fonction du ratio clinker / ciment et d'autres facteurs. À partir de ces données, certains chercheurs ont estimé que l'industrie du ciment était responsable de 5 à 7% de toutes les émissions anthropiques mondiales [59][60]. Cela augmente chaque année avec les fortes demandes en matériaux de construction. Mais une évolution du processus vers une meilleure maîtrise des impacts environnementaux est enclenchée : les ciments et les bétons du futur séquestreront de grandes quantités de dioxyde de carbone (CO_2) et utiliseront d'énormes quantités de déchets industriels sous la forme d'additifs [61].

En 2013, environ 4 milliards de tonnes de ciment hydraulique à base de Portland ont été produites dans le monde (environ la moitié en Chine) [62]. Et les émissions de CO₂ de l'industrie du ciment se sont élevées à plus de 5% des émissions anthropiques mondiales [60].

La principale utilisation du ciment est la fabrication du béton, et les émissions de CO₂ associées à tous les autres intrants du béton peuvent généralement être négligées par rapport à celles du ciment. Le béton est l'un des matériaux les plus énergivores en volume; cependant, compte tenu de l'association bien établie entre les émissions CO₂ anthropique mondiales et les changements environnementaux globaux, nous nous attendons à ce qu'il y ait un besoin sociétal continu de réduction des émissions industrielles de CO₂, et l'industrie du ciment n'en sera certainement pas exemptée [63].

Face à ce besoin, l'industrie du ciment Portland a plusieurs options, énumérées ci-dessous par ordre de facilité :

- Utiliser des carburants de remplacement et / ou d'autres matières premières pour réduire les émissions de CO₂ dans la fabrication des ciments Portland.
- Moins de prélèvement de ressources naturelles (matières premières et énergie fossile).
- Remplacer le clinker Portland par des matériaux cimentaires à faible teneur en carbone dans le béton (qu'ils soient ajoutés avec le ciment ou directement dans le mélange de béton).
- Développer des liants à faible teneur en carbone non basés sur les clinkers de Portland (et nécessitant de nouvelles normes).
- Capturer et séquestrer le CO₂ émis par les cimenteries.

I.3.1 Enjeux et perspectives

a) En termes de changement climatique (limitation des gaz à effet de serre)

L'attention mondiale portée aux changements climatiques dus aux émissions de CO₂ a également exercé une pression sur les différents secteurs de l'industrie qui émettent du CO₂ pendant la production. La majeure partie de la libération de CO₂, lors de la production de ciment, est considérée pour la décarbonatation du calcaire dans les éléments crus de ciment (~ 60%). La réduction de la libération de ce processus bien connu ne peut se faire que par la substitution du calcaire et de la craie par d'autres sources de CaO dans le mélange brut de ciment. Puisque ces types de roches sont les seules sources de CaO à grande échelle

disponibles pour la production de ciment, le remplacement semble être difficile. Pour résoudre ce problème, une méthode est de produire des clinkers de ciment ayant des propriétés chimiques et physiques (par exemple à l'aide de minéralisateurs) qui peuvent par exemple être modifiées en fonction de leur hydratation et de leur résistance finale. Une autre façon de traiter le problème de la décarbonatation (indirectement) est de produire du clinker de ciment qui convient à la production de ciments composés (cendres volantes et scories). Ce dernier apporte une contribution positive significative à l'environnement, car moins de clinker de ciment est utilisé par kg (dilution) de ciment produit et les ciments mélangés sont aujourd'hui utilisés dans le monde entier.

L'autre source majeure de dégagement de CO₂ pendant la production de ciment est le CO₂ émis pendant le chauffage et la combustion (~ 30-40%), conséquence à la fois de l'énergie électrique utilisée pour le chauffage et de la libération de gaz lorsque du carbone fossile est utilisé comme combustible. Il est assez courant aujourd'hui de remplacer une partie du carburant conventionnel par des carburants alternatifs (déchets organiques, résidu de pétrole, etc.) afin de réduire les émissions de CO₂. Brûler des déchets organiques ou des déchets dangereux est non seulement bénéfique pour la réduction des émissions, mais résout également un problème important de gestion des déchets. Lorsque l'on utilise des carburants alternatifs, on peut également observer des effets de minéralisation (par exemple des températures de frittage réduites, une modification de la tension superficielle de la masse fondue, etc.) dus à des constituants spécifiques dans les déchets.

Malgré les efforts consacrés à la recherche et au développement en ce qui concerne les problèmes environnementaux liés à la production de ciment (amélioration de l'aptitude à l'abrasion, ciments composés, carburants alternatifs, etc.), le potentiel d'amélioration reste important. Ceci est dû au fait qu'il existe encore des processus chimiques pendant la clinkérisation ainsi que dans l'hydratation qui ne sont pas encore entièrement compris. En outre, face aux paramètres qui affectent les propriétés du ciment final à différents stades du processus de production (entrée d'alimentation brute, paramètres du four, broyage et propriétés des matières du cru), il rend le système encore plus complexe. D'un autre côté, cela donne également l'occasion d'explorer de nouvelles réactions qui conduisent à de meilleures propriétés de cimentation. Il est donc évident que les minéralisateurs utilisés pour la production de ciment dans les buts mentionnés ci-dessus sont une question importante et ont encore de grandes possibilités d'améliorer les réactions du clinker de ciment ainsi que les propriétés du ciment final.

b) Utilisation des déchets dans le combustible ou le cru

Les carburants alternatifs couramment utilisés dans la fabrication du ciment comprennent les pneus, boues, huiles usagées, plastiques, tissus et biomasse, etc. La chaleur peut être récupérée à partir d'huiles usées, de plastiques ou d'autres déchets auparavant simplement incinérés. L'utilisation de carburants de substitution entraîne une réduction des émissions de CO₂ dans le sens d'une réduction de l'utilisation de combustibles fossiles.

La quantité de CO₂ produite par la décarbonatation du calcaire dans l'alimentation des fours à ciment peut être réduite en augmentant l'apport de CaO provenant de matières premières alternatives non carbonatées, si des matériaux riches en CaO appropriés peuvent être trouvés localement. L'utilisation de déchets et de sous-produits riches en CaO en tant que matières premières dans l'industrie du ciment entraîne non seulement une réduction des émissions de CO₂ mais aussi une durée de vie prolongée des décharges ainsi que la préservation des ressources naturelles. Il existe une source, certes limitée en volume mais réelle, de déchets riche en CaO : c'est la poussière récupérée dans les ateliers d'ensachage de chaux éteinte. Des chiffres récents suggèrent que les matières premières alternatives et les cendres de combustible alternatives représentent entre 3% et 4% des matières premières de four en Europe [64].

Le recyclage des déchets qui sont difficiles à utiliser dans d'autres industries contribuera de manière significative à la protection de l'environnement ainsi qu'à la réduction des émissions CO₂. Avec les efforts récents en matière de protection de l'environnement, les taux de recyclage de nombreux types de déchets ont été augmentés.

L'augmentation des taux de recyclage était significative, en particulier dans les boues d'épuration, les déchets de plastique et les cendres de charbon au Japon. Cette augmentation de la demande de recyclage a même entraîné des situations de concurrence dans l'acquisition de certains déchets et sous-produits [65].

c) Clinkers à basse température par l'utilisation des minéralisateurs

Dans une étude récente sur l'ajout de minéralisateur comme technique pour la fabrication de ciment écologique, il est noté que bien que de nombreux éléments mineurs aient un potentiel comme minéralisateur ou fondant [66], il est peu probable que d'autres minéralisateurs autres que F et SO₃ aient été utilisés. Le fluor est disponible à bon marché dans certaines matières premières naturelles et également dans les déchets industriels, tandis que le soufre est disponible à moindre coût dans les cokes de pétrole à haute teneur en SO₃. Cependant, Helmy

a rapporté que l'utilisation de scories granulées comme matière première alternative du clinker a montré un effet significatif en tant que minéralisateur [67]. Ceci suggère que non seulement les éléments mineurs mais aussi les types de matières premières (degré de cristallisation) influencent le procédé de production du clinker.

I.4 Les minéralisateurs

Les minéralisateurs sont des éléments inorganiques qui boostent le processus de réaction en état solide, en état liquide et dans l'interface solide-liquide [68]. Ils possèdent un impact majeur sur la détermination de l'espace de cuisson, la composition et le taux de formation des constituants du clinker.

Il existe une abondante littérature sur ce domaine de recherche. Malgré cela, il n'est pas facile de tirer des conclusions systématiques en ce qui concerne l'effet d'éléments spécifiques en raison de la diversité des matériaux utilisés et des différentes techniques appliquées comme reconnu précédemment [69]. La force motrice globale de l'utilisation d'agents minéralisateurs est d'améliorer et de contrôler la réactivité des phases de clinkérisation afin d'augmenter l'efficacité du processus de combustion. Par rapport à un clinker de ciment Portland normal, cela conduit souvent à des combinaisons de réactions adéquates des principaux oxydes de clinkérisation à des températures plus basses, ce qui est évidemment bénéfique pour l'environnement.

Les minéralisateurs sont utilisés dans le but de faciliter la clinkérisation du mélange cru, diminuer la température de formation de la phase fondue, baisser la température de clinkérisation, préserver l'énergie de production, diminuer la température de l'eutectique fusible des minéraux du clinker [70] et améliorer la réactivité de formation de ses composés.

Les minéralisateurs doivent satisfaire les conditions suivantes [71] :

- ✓ Etre facilement ajouté au mélange cru.
- ✓ Préserver le four et le processus de cuisson.
- ✓ Augmenter la production et abaisser la consommation du combustible.
- ✓ Ne pas affecter la qualité du ciment.
- ✓ Accélérer la vitesse de réaction chaux - silice.
- ✓ Diminuer le temps et la température de clinkérisation.
- ✓ Etre non toxiques.
- ✓ Etre de coût le plus bas.

Plusieurs travaux ont été effectués dans différents laboratoires sur les minéralisateurs [66],

[72]–[79]. Les améliorations qui allégeront finalement le fardeau environnemental seront prioritaires.

I.4.1 Effets des minéralisateurs

Les minéralisateurs peuvent être actifs à plusieurs étapes du processus. Une image utile du processus de combustion est donnée à la figure I. 13. Le cru est composé principalement de calcaire moulu, d'argile et de quartz. Certains matériaux tels que l'oxyde de fer et la bauxite peuvent être présents. La figure I .13 montre les principaux minéraux présents en fonction de l'augmentation de la température, notamment :

- La calcination (décarbonatation) du calcaire à 700-900 °C : $\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$,
- La transformation du quartz,
- La formation des aluminates de calcium (C_{12}A_7), du silicate dicalcique (bélite = C_2S) et de la phase de ferrite [C_2 (A, F)] à partir de 700 °C,
- à 1250 °C la phase fondue commence à se développer et se produit la formation du silicate tricalcique (Alite = C_3S) par la combinaison de réaction : $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO} \Rightarrow \text{C}_3\text{S}$.

Après les températures de cuisson maximales, la masse fondue est rapidement refroidie. Le régime de refroidissement est important pour maintenir les changements de phase de clinker indésirables (décomposition C_3S , polymorphisme de C_3S et C_2S) aussi bas que possible.

Les minéralisateurs affecteraient la décarbonatation, stabiliseraient les polymorphes de la bélite hydraulique (formes α et β), la formation de l'alite et les propriétés de la masse fondue.

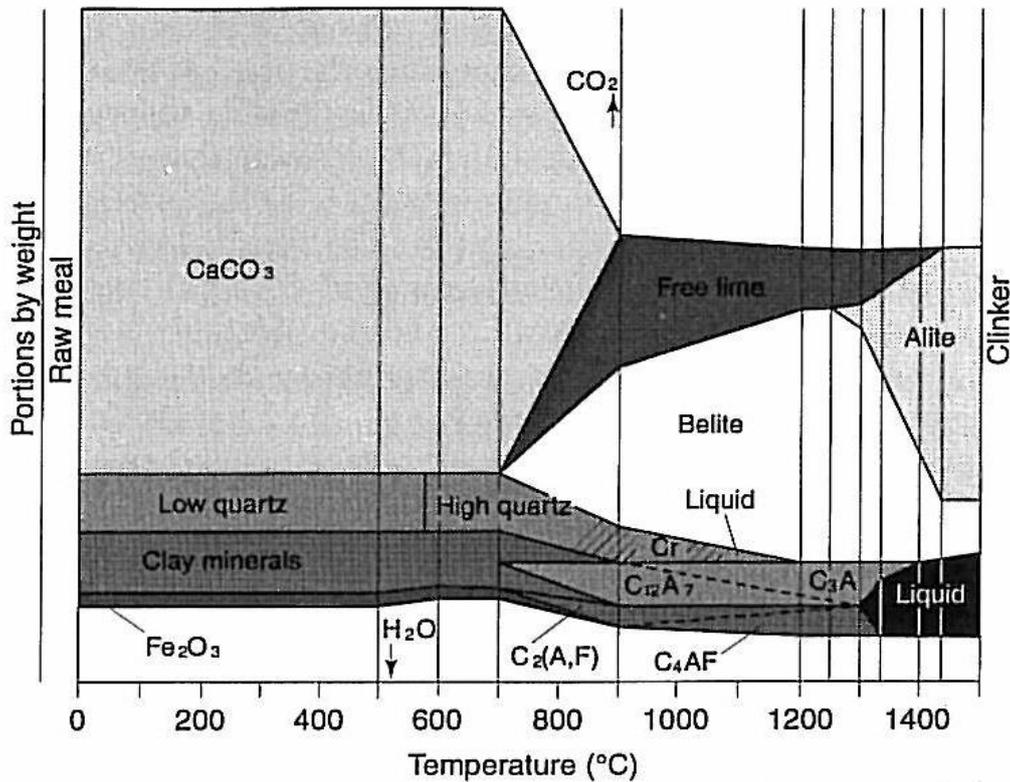


Figure I 13. Les réactions qui se produisent dans la combustion du cru du clinker [80]

Compte tenu du procédé principal donné à la figure I 13, les effets de l'ajout d'un minéralisateur au mélange brut de ciment peuvent être les suivants :

- Diminution de la température de combustion due à des modifications de la réactivité et de l'aptitude à la combustion,
- Accélération des réactions de clinkérisation (activité plus élevée sur les minéraux du clinker) à des températures de combustion plus basses, par ex. les fluorosilicates,
- Altération de la tension superficielle (par exemple SO₄) et de la viscosité de la masse fondue,
- Formation de phases intermédiaires ainsi que de phases plus stables à l'approche des températures de cuisson,
- Contrôle du polymorphisme des minéraux de clinker,
- Amélioration des propriétés du ciment produit (par exemple, l'activité hydraulique et le développement de la résistance).

I.4.2 Les principaux minéralisateurs utilisés

Le principal minéralisateur utilisé industriellement est la fluorine CaF_2 avec un dosage optimal de 0,25% [81], [82]. D'autres sels de fluor, comme NaF et KF , peuvent être utilisés avec des effets variables selon la température de cuisson [83]. Pour compenser l'allongement de la durée de prise, il est utile d'ajouter des sulfates au cru [84].

Il faut noter cependant que l'utilisation de sulfate en tant que minéralisateur peut inhiber la formation d'alite [30], [85], sauf en présence de fluor [83]. Selon Kumar et Kataria, qui ont étudié l'effet des sulfates sur la formation de l'alite [86], l'efficacité du sulfate de calcium s'améliore au fur et à mesure que la température et la quantité additionnée augmentent. Mais l'effet de l'addition de différentes quantités de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur la composition minéralogique du clinker n'est important qu'à partir de 1300°C . T. Staněk et P. Sulovský [87] ont utilisé un ajout au cru de 5% environ de SO_3 pour la production de ciment bélitique.

Des déchets ou sous-produits utilisés dans le cru tels que le laitier peuvent contenir aussi des éléments minéralisateurs [67].

Beaucoup d'autres produits peuvent être utilisés comme minéralisateurs, notamment les oxydes de métaux tels que le titane, le manganèse, l'argent, le fer, le zinc, le chrome, le nickel, le cuivre [66], [88]–[92].

Les oxydes se trouvent en abondance dans la nature, soit sous forme d'impuretés dans certaines matières, soit comme constituants de base pour d'autres. La plupart des oxydes sont considérés comme fondants car, bien qu'ils possèdent des températures de fusion élevées, leur existence dans le mélange leur permet de former des composés intermédiaires de températures de fusion plus basses.

a) Alumine et oxyde ferrique

Les deux oxydes agissent comme fondants en minimisant la consommation du combustible. Ils améliorent le rendement du four et augmentent la quantité de la phase liquide, ce qui facilite les réactions de formation de l'alite et diminue le pourcentage de CaO libre dans le clinker [93]. Ainsi, l'addition de ces oxydes permet d'améliorer la broyabilité du clinker.

Avec l'accroissement du taux de Fe_2O_3 et la réduction de la teneur en Al_2O_3 , la consommation du combustible diminue et la résistance mécanique du ciment augmente. Dans le cas d'un mélange cru riche en SiO_2 et pauvre en Al_2O_3 et Fe_2O_3 , il est plus économique d'ajouter les deux oxydes afin d'abaisser la température de cuisson. Par contre, dans le cas d'un mélange pauvre en SiO_2 et riche en Al_2O_3 , il n'est pas opportun d'ajouter Fe_2O_3 comme fondant [71].

b) Influence de ZnO et ZnS

Knöfel [94] a montré, dans des études anciennes qui n'ont pas été reproduites depuis, que la cuisson est favorablement influencée par les additions de ZnS et ZnO. Le zinc ne s'évapore pas, alors que le soufre est oxydé et s'évapore fortement. Le zinc est inclus dans les 4 phases du clinker en quantités différentes, mais il reste une partie du ZnO ajouté qui n'est pas inclus dans les phases du clinker. La taille des cristaux d'alite croît en fonction de l'importance de l'addition de ZnO. Les résistances croissent jusqu'à des teneurs en ZnO d'environ 2%. La prise est très retardée par des teneurs en ZnO supérieures à 2%. Si l'on parvient, au cours de la cuisson technique, à maintenir des quantités importantes de soufre comme sulfate dans le clinker, par exemple par utilisation de ZnS comme minéralisateur, on peut fabriquer des ciments faisant prise selon la norme, sans addition de gypse à partir de ces clinkers. Knöfel n'y est pas toujours arrivé en laboratoire (en utilisant des substances chimiquement pures).

I.4.3 Effets combinés des déchets utilisés comme minéralisateurs ajoutés au mélange cru

Certains ajouts au mélange brut n'ont que des effets minéralisateurs mineurs, mais sont toutefois importants en tant qu'option de gestion des déchets. En outre, l'effet minéralisant peut être amplifié lorsqu'il est combiné avec d'autres composés. Plusieurs études ont récemment été réalisées sur ce sujet.

Kolovos [95] étudié l'addition de déchets de munitions (WAM) contenant de fortes teneurs en Cu, Pb, Sn et Zn. Les échantillons de mélange brut de ciment ont été préparés de manière à ce que tous les éléments soient présents à l'exception de l'échantillon de référence non dopé.

Sur la figure I.14, on peut voir que la combustibilité augmente avec l'augmentation de l'addition de WAM. En outre, l'échantillon M3 a montré la plus forte augmentation de l'aptitude à la combustion. Cet échantillon contenait également beaucoup plus de Cu et de Zn que M1 et M2 et confirme à nouveau l'effet positif de Cu en particulier. Le terme capacité

d'aptitude au broyage (BC) est utilisé sur la figure I.14 et il est appelé le f_{CaO} déterminé à des températures dans la région de 1100-1450°C. Les analyses de DTA lors du chauffage des échantillons de mélange brut n'ont indiqué aucune influence sur le mécanisme de décarbonatation (700-900°C) par l'ajout de WAM. Cependant, la température de fusion a été diminuée dans les échantillons avec WAM indiquant ainsi que les réactions dans la masse fondue ont été affectées et que les constituants de WAM ont été dissous dans la masse fondue. La formation de la masse fondue s'est déplacée vers des températures plus basses avec l'addition de (WAM).

Cette étude est un bon exemple de la manière dont les résultats des études systématiques sur les minéralisateurs (basés sur l'ajout de composés purs, par exemple les sels, les oxydes, etc.) sont également applicables lorsque les déchets sont utilisés comme matière première secondaire.

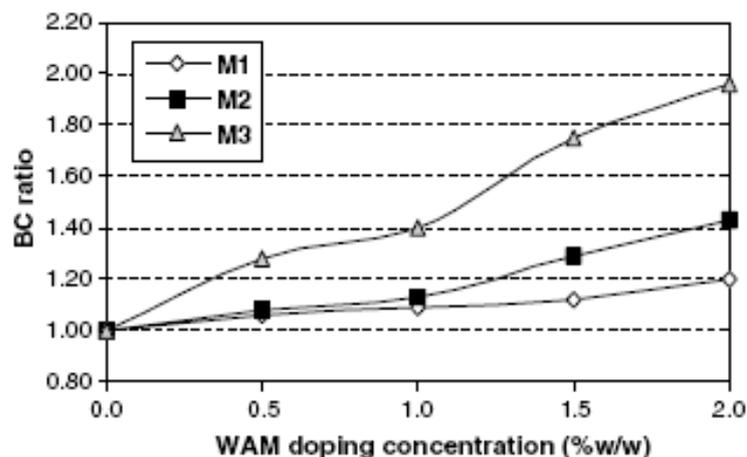


Figure I 14. Rapport BC par rapport à la teneur en matière de munitions résiduelle dans les mélanges bruts de ciment modifiés [95]

Kacimi et al [83] ont utilisé le sous-produit phosphogypse (PG) de l'industrie des engrais comme minéralisateur. Il contient principalement du gypse avec des quantités plus faibles (~ 3%) de fluorosilicate de sodium (Na_2SiF_6), d'alcalis (1-2%) et de P_2O_5 (~ 1%). En général, la composition est en effet favorable à la minéralisation du clinker. La quantité de PG ajoutée au

mélange brut était de 0-10%. Des résultats importants sont montrés sur la figure I.15 et la réduction de % CaO peut facilement être observée lorsque l'addition de PG augmente. Dans la même figure, la formation de C₃S à des températures plus basses est assez significative. Les auteurs ont trouvé des solutions solides de SO₃-C₃S et une substitution de Ca dans la phase alite par Mg, Na et F. Le premier mécanisme peut stabiliser le C₃S de la décomposition tandis que le second augmente la réactivité hydraulique. L'incorporation de SO₃ dans C₂S est plus élevée que dans l'alite. C'est probablement la raison pour laquelle le β-C₂S est conservé à température ambiante bien que du fluorure soit présent. Ce dernier peut améliorer la transformation de β-C₂S en γ-C₂S pendant le refroidissement à 500 °C. La quantité totale de phases amorphes s'est avérée décroître et une porosité accrue a été déterminée, ce qui à son tour a augmenté la broyabilité.

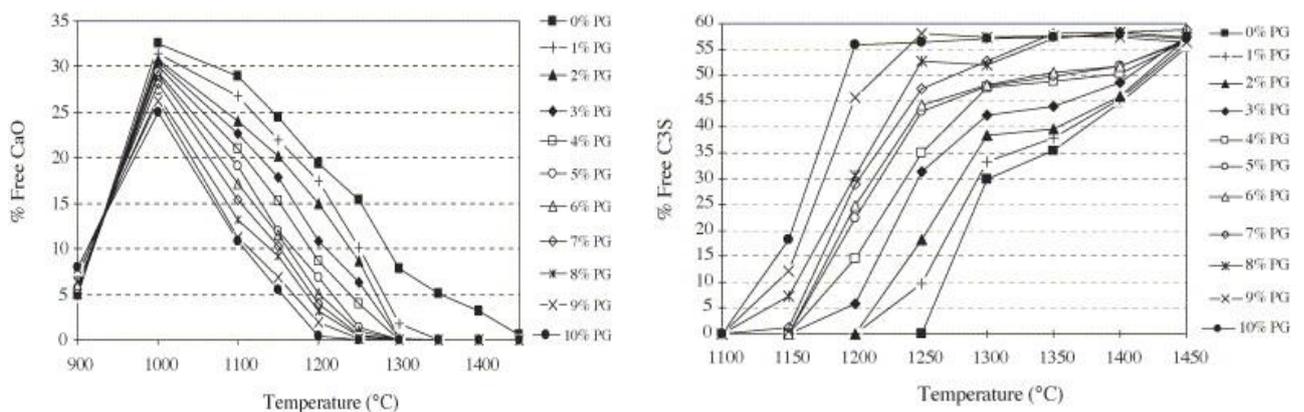


Figure I 15. Teneur en CaO libre (diagramme de gauche) et formation de C₃S (diagramme de droite) en fonction de la température et de différentes quantités d'additions de phosphogypse [83]

Chaque année, les activités industrielles produisent de grandes quantités de déchets. La plupart des déchets contiennent des métaux lourds qui pourraient être dangereux pour la santé humaine et causer des problèmes environnementaux [96]. L'intérêt croissant pour le développement durable fait du traitement des métaux lourds une priorité.

Zn peut être trouvé dans une variété de sources. Les combustibles secondaires comme les pneus, le caoutchouc et les laitiers métallurgiques contiennent une grande partie de Zn [97]. ZnO est facilement incorporé dans le clinker [94]. Dans la clinkérisation du ciment, Zn

améliore la formation de clinker en diminuant la température de clinkérisation et favorise la combinaison de la chaux libre entre 1000 et 1100°C. La distribution du zinc en phases de clinker est très contradictoire. Knöfel [94] par exemple, a montré que le zinc est à moitié inclus dans les silicates et la moitié restante en phase de ferrite. En revanche, Hornain [98] a montré que Zn était préférentiellement présent dans la ferrite suivie de l'alite, de la phase d'aluminate et de la bélite. Ce résultat est en accord avec les études de Bolio Arcéo et al [99] et Barbarulo et al [100] De plus, ces derniers ont montré qu'une nouvelle phase, identifiée comme $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$, était présente lorsque des quantités élevées de Zn (> 1% en poids) étaient incorporées dans les clinkers. Les recherches faites sur les phases pures de C_3S [101], [102] montrent l'effet minéralisateur du zinc (diminution de la température de fusion, réactivité améliorée avec la chaux et augmentation du taux de C_3S formé) et l'effet perturbateur de l'ion Zn^{2+} , en remplacement préférentiel de l'ion Ca^{2+} . Il est aussi noté une modification de la structure du C_3S , en privilégiant les formes monocliniques et rhomboédriques. L'effet de Zn pendant l'hydratation a également été étudiée. Elle a retardé l'hydratation du ciment et réduit la résistance à la compression précoce pour une teneur en Zn supérieure à 1 % en poids dans le clinker [103].

Malgré l'intérêt démontré par le zinc et l'action complémentaire plutôt bénéfique des sulfates, très peu d'études ont concerné les sulfates et sulfures de zinc, mis à part les travaux anciens de Knöfel [94] mentionnés plus haut sur l'ajout d'oxyde et de sulfure de zinc au cru de cimenterie. Il a en effet pu constater une augmentation des résistances mécaniques (jusqu'à 20%) par utilisation de 2% environ de ZnS (1,3% de Zn).

I.5 Conclusion

Depuis une cinquantaine d'années, les cimentiers ont développé plusieurs stratégies industrielles et scientifiques afin de limiter l'empreinte environnementale de la production cimentière.

Les minéralisateurs peuvent être une des solutions pour diminuer la température de cuisson du cru de cimenterie. La littérature disponible sur les minéralisateurs a été passée en revue, en particulier l'effet des minéralisateurs sur la combinaison de la chaux libre provenant de la décomposition du calcaire dans le four à ciment.

Chapitre I Etude bibliographique

Le zinc et les fluorures sont de bons minéralisateurs classiques et le zinc peut déjà être ajouté au four grâce à l'utilisation de pneus usés comme combustible de remplacement.

Vu l'importance du sulfate et du zinc et leurs intérêts comme minéralisateurs, notre étude à utiliser le sulfate de zinc comme minéralisateur avec aussi l'objectif de valoriser dans l'avenir un déchet industriel (issu de l'usine **ALZINC** de Ghazaouet Tlemcen-Algérie).

CHAPITRE II : Méthodes et Matériaux

II.1 Caractérisation chimique

II.1.1 Fluorescence des Rayons X (FRX)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

L'échantillon est irradié par un faisceau de rayon X produit par le tube cathodique, chaque élément constituant l'échantillon émet ses propres radiations de fluorescence. Le faisceau de radiation est ensuite dirigé par le collimateur (deux positions, l'une fine et l'autre large) vers le cristal analyseur qui va diffracter chaque radiation de longueur d'onde donnée dans un angle correspondant de façon à satisfaire la loi de BRAGG.

Dans notre analyse, les compositions chimiques des matériaux premières ont été déterminées par fluorescence X, à l'aide d'un spectrophotomètre **PW 1404 X** de marque Philips à la Cimenterie (CIBA) du groupe Lafarge-Algérie. Avant de procéder à l'analyse, l'échantillon doit être broyé à 80µm puis pressé dans un petit disque pour former une pastille de 20g et 25cm de diamètre. L'analyse a été effectuée au Laboratoire de l'Unité de Ciment Blanc de Sig (CIBA) du groupe Lafarge, Algérie.

II.1.2 Analyse par ICP

La composition chimique est obtenue après mise en solution par la méthode de la perle fondue 0,2 g de ciment +1,2 g fondant (mélange Meta borate (tétraborate de lithium)), pendant 30 min à 1100°C puis ré dissolution dans 250ml HNO₃.

II.1.3 Teneur résiduelle en chaux libre (figure II.1)

La teneur résiduelle en chaux libre du mélange cuit a été obtenue par la méthode traditionnelle (glycérine-alcool) utilisée en routine dans les laboratoires cimentiers.

La chaux libre est la chaux non combinée aux constituants minéralogiques du clinker. 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 d'acide chlorhydrique. Cette méthode, appelée «Glycérine-alcool », est basée sur l'interaction de la chaux non combinée dans le clinker avec le glycérol alcool pour donner du glycérat de calcium qui est titré par une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N). Le protocole opératoire est le suivant :

On pèse 1g de clinker et on le met dans un erlenmeyer préalablement séché dans une étuve. On ajoute 50 ml de la solution d'éthylène glycol, on ajuste l'erlenmeyer dans le condensateur avant de le mettre dans un bain marie pendant 30min. Ensuite on fait une filtration sous vide. La solution filtrée est titré avec HCl (0.1N) et à chaque variation de couleur dont le virage jaune pailleté indique la fin de l'analyse. Le volume (V_{HCl}) utilisé pour le titrage multiplié par le facteur 0,16 est le pourcentage de CaO libre [104].

$$\% \text{ CaO}_{\text{libre}} = 0,16 \times V_{\text{HCl}}$$



Figure II 1. Les étapes du dosage de la chaux libre

II.2 Caractérisation minéralogique qualitative et quantitative

II.2.1 Diffraction des rayons X

Plusieurs analyses par diffraction des rayons X, sur poudre, ont été faites afin de permettre l'identification et la quantification des différentes phases présentes dans les matériaux.

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil **Bruker D8 Advance** avec un rayonnement **Cu K α (1,54 Å)** du Laboratoire LMDC-UPS-INSA de Toulouse pour l'identification des matériaux brut, les clinkers synthétisés et les pates de ciments.

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est une technique analytique rapide principalement utilisée pour l'identification de phase d'un matériau cristallin et peut fournir des informations sur les dimensions des cellules unitaires. Le matériau analysé est broyé finement et homogénéisé. La diffraction des rayons X est maintenant une technique courante pour l'étude des structures cristallines et de l'espacement atomique.

La diffraction des rayons X est basée sur l'interférence constructive des rayons X de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10$ nm) et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X se concentrent et sont dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont la loi de Bragg ($n \lambda = 2 d \sin \theta$). Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin. Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin. Le principe de diffraction des rayons X est montré par la figure II. 2 [105].

La loi de BRAGG :

$$n \lambda = 2d \sin \theta.$$

Où

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

d : distance interarticulaire

θ : angle de diffraction.

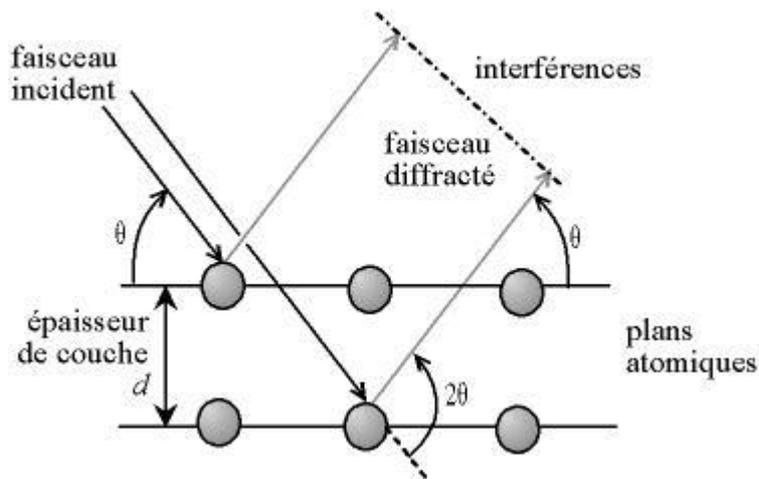


Figure II 2. Principe de la loi de Bragg [105]

Dans notre analyse, les Diffractogrammes ont été obtenus à partir des matériaux broyés en poudre fine (40 μm), Les diagrammes de rayons X ont été acquis dans l'intervalle (4 -70 $^\circ$) en 2θ avec un pas de 0,02 $^\circ$ et une vitesse de 2.5 s par pas.

II.2.2 Analyse quantitative

L'analyse minéralogique quantitative a été réalisée par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel TOPAS (figure II.3).

La méthode de Rietveld permet de faire de la quantification. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

Les raffinements de la structure cristalline sont effectués avec la méthode mathématique des moindres carrés jusqu'à obtention du meilleur ajustement possible entre le diffractogramme de rayons X mesuré et le diffractogramme calculé.

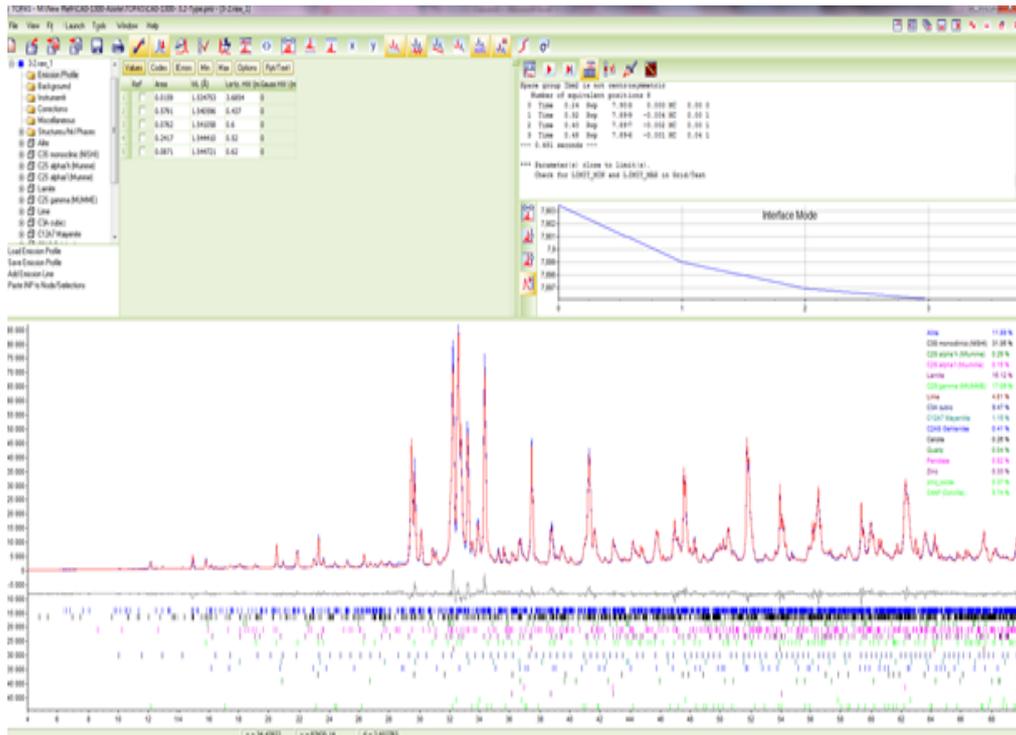


Figure II 3. DIFFRAC.SUITE TOPAS (Bruker)

II.2.3 Analyse thermique ATG-DTG-DSC

Les techniques d'analyse thermique nous donnent des informations sur la stabilité thermique des matériaux et les changements d'enthalpies et/ou de masse pendant la décomposition thermique ou pendant les changements de phase. Ceci nous informe sur la présence des phases minéralogiques et leurs quantités dans un mélange.

DTG = Dérivée de la courbe ATG, indique les endroits de maximum de perte (pic) qui peuvent être synonyme de réactions ou de décompositions particulières.

La thermogravimétrie est une mesure basée sur la variation de la masse d'un échantillon suivant une montée en température programmée. La vitesse de cette montée est généralement fixée à $10^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine taré.

Cette technique expérimentale permet d'analyser et de quantifier différents composés au sein d'un échantillon. En effet, lors du chauffage, on constate différentes pertes de masses en fonction de la température. Ces pertes sont attribuées à l'évaporation de composés volatils et

ou à la rupture de liaisons chimiques. La température d'évaporation sera fonction de la force de liaison.

Lors d'une analyse thermogravimétrique, les variations détectées sont de l'ordre du millième de gramme. Il est donc nécessaire que l'appareillage ne soit pas soumis aux vibrations environnantes (les mesures seraient faussées à cause du bruit de fond). De plus, l'échantillon est passé sous gaz neutre tel l'azote ou l'argon dans notre cas. Ce flux de gaz a pour but d'empêcher les réactions entre le composé et le gaz ambiant.

Dans notre étude, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un thermo analyseur **NETZCH STA 449F3** sous atmosphère Argon sur des échantillons de $1 \pm 0,1g$ broyés à $80\mu m$ avec une vitesse de chauffage de $10^\circ C/min$ jusqu'à $1000^\circ C$.

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères et des verres métalliques ;
- les températures de fusion et de cristallisation.

II.3 Microscopie Electronique à balayage MEB+EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utile pour l'étude détaillée de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons à haute énergie balaie la surface d'un échantillon, généralement recouvert d'un mince film d'or ou de platine pour améliorer le contraste et le rapport signal sur bruit rapport. Au fur et à mesure que le faisceau balaie la surface de l'échantillon, les interactions entre l'échantillon et le faisceau d'électrons résultent en différents types de signaux d'électrons émis sur ou à proximité de la surface de l'échantillon.

Dans notre étude la localisation du Zinc dans les minéraux du clinker a été étudiée sur des sections polies avec un microscope électronique à balayage **MEB JEOL/6380** fonctionnant en mode électron rétrodiffusé ($15keV$) et équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (**EDS**) (figure II.4).



Figure II 4. Microscope électronique à balayage (LMDC)

II.4 Caractérisation physique

II.4.1 Analyse granulométrique par technique laser

L'analyseur granulométrique CILAS est conçu pour mesurer la taille de particules, allant de $0.04 \mu\text{m}$ à $2500 \mu\text{m}$ en fonction du modèle, sans changement de l'optique, ni étalonnage de l'appareil.

Le principe de mesure est basé sur la diffraction d'une source de lumière par échantillon. Les résultats sont traités par un ordinateur de type PC ou compatible. Le mode opératoire opté est basé sur la théorie de Fraunhofer où les paramètres optiques du matériau ne sont pas pris en compte [106]. Les essais ont été effectués à l'aide du granulomètre Laser « Cilas 1090 » en voie sèche (figure II.5).



Figure II 5. Granulomètre Laser CILAS 1090 (LMDC)

II.4.2 Surface spécifique par la méthode Blaine (Norme NF EN 196-6)

Dans l'industrie cimentière, les méthodes utilisées pour vérifier la finesse après le broyage doivent être rapides et efficace. L'utilité du broyage est évaluée avec une technique simple permettant de mesurer une valeur de la surface spécifique de la poudre. Il s'agit de la surface spécifique mesurée par la méthode de Blaine, appelée finesse Blaine [107].

La méthode est basée sur la détermination de la perméabilité d'un lit de ciment compacté dans une cellule de mesure, ce lit ayant une porosité constante. Le liquide utilisé dans la mesure Blaine est le dibutyle phtalate et l'étalon est un ciment Portland certifié par le « National Institute of Standards and Technology ». Le coefficient de perméabilité à l'air étant déterminé à l'aide d'une poudre étalon, il est alors possible de calculer celle de l'échantillon. Cette méthode est essentiellement comparative et convient aux poudres de granularité comprise entre 1 et 100 μm .

II.4.3 Masse volumique d'une poudre par pesée hydrostatique

Nous avons utilisé la procédure de mesure de la masse volumique réelle d'une poudre ou d'un échantillon de matériaux finement broyé, non soluble et non réactif avec le liquide (distillat de pétrole de dénomination commerciale : **Garosolve D70**) d'immersion (procédure LMDC).

La méthode utilisée s'applique aux poudres de granulométrie inférieure à 80 μ m de manière à éliminer la porosité inter granulaire.

La masse volumique réelle de la poudre de ciment est obtenue à partir de la pesée hydrostatique dans un liquide de masse volumique connue. Le ciment dont on cherche à mesurer la masse volumique ne doit pas réagir en présence de ce liquide, ni surnager sur ce liquide.

La masse volumique absolue de la poudre est donnée par la relation suivante :

$$\rho_s = \frac{M_2 - M_1}{M_2 - M_1 - M_3 + M_4} * \rho$$

Avec ρ masse volumique du **Garosolve D70** :

$$\rho = (M_2 - M_1 - M_3 + M_4) / V$$

La masse volumique absolue sera exprimé en g/cm³

M1 : (g) Masse de l'eren-meyer vide dans l'air

M2 : (g) Masse de l'eren-meyer et de la poudre dans l'air

M3 : (g) Masse de l'eren-meyer et de la poudre dans le liquide

M4 : (g) Masse de l'eren-meyer vide dans l'air

Mc. air : (g) Masse du cylindre dans l'air

Mc. liquide : (g) Masse du cylindre dans le liquide

V : (cm³) Volume du cylindre

II.5 Caractérisation d'hydratation

II.5.1 Caractérisation rhéologique des pâtes : demande en eau

La demande en eau a été déterminée pour connaître la quantité d'eau qu'il faut rajouter au ciment pour avoir la consistance idéale dans la pâte de ciment. Elle se détermine avec la sonde de Vicat (norme EN 196-1).

II.5.2 Caractérisation du temps de prise : prisométrie

Le temps de prise (début et fin) se mesure sur une pâte pure de ciment de consistance normale (24 à 30% d'eau pour un ciment classique), à l'aide de l'appareil de Vicat (figure II.6). Dans notre travail, la mesure du temps de prise est faite sur pâte de ciment en utilisant l'appareil de Vicat (norme EN 196.3) avec des mini-moules et des quantités réduites (20 g) de ciment dans les conditions normatives (température 20 ± 1 °C et humidité relative de 90%).

Le temps de début de prise est le temps écoulé entre le début du malaxage et le temps auquel la distance entre l'aiguille et la plaque de base est de 2 ± 1 mm. Par contre le temps de fin de prise est le temps mesuré depuis le temps zéro jusqu'au moment auquel l'aiguille ne pénètre plus. Dans notre travail les temps de prise ont été mesurés sur pâtes de ciment ($E/C = 0,45$) en utilisant une aiguille Vicat et un mini-moule de 30 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur.



Figure II 6. Appareillage VICAT de détermination du temps de prise (test mini-prise)

II.5.3 Analyse calorimétrique par calorimétrie isotherme

La mesure de calorimétrie isotherme est une méthode utilisée pour déterminer les cinétiques de réaction des pâtes de ciments pour une température fixée. Elle permet également de déterminer la chaleur dégagée au cours de la réaction d'hydratation, exprimée en $J.g^{-1}$ de liant. Les chaleurs dégagées sont présentées sous forme de chaleur cumulée. Du fait que les

pâtes de ciments sont mélangées à l'extérieur de l'appareil, le premier pic de dissolution ne peut être mesuré ($t \leq 45$ min). Seule l'évolution du flux de chaleur des réactions d'hydratation ultérieures peut être mesurée.

La réactivité des ciments a été déterminée par des mesures de calorimétrie isotherme (**TAM AIR**) effectuées à 20 °C sur un dispositif de la société TAM Instrument (figure II.7). Tout d'abord, 5 g de pâte sont introduits dans une ampoule en verre scellée par la suite à l'aide d'une capsule métallique adaptée à cet effet. L'ensemble est alors placé dans le calorimètre. Les flux de chaleur de l'ensemble des échantillons ont été mesurés pendant 4 à 7 jours.



Figure II 7. Calorimètre TAM AIR

II.6 Caractérisation mécanique et durcissement

La résistance mécanique des ciments durcis a été mesurée en compression simple sur des éprouvettes cubiques ($2*2*2$ cm³) de pâte pure. Les éprouvettes (trois par échéance) étaient réalisées avec un rapport E/C = 0,45, conservées à l'air, démoulées à un âge de deux jours et ensuite conservées sous eau à 20°C puis sorties et conservées sous air ambiant à la veille des échéances de rupture : 7, 28 et 90 jours. Les essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une presse hydraulique de capacité 50kN et les essais ont été menés avec un chargement à vitesse constante de 0,1 kN/s (figure II.8).



Figure II 8. Détermination de la résistance à la compression (traitement de données obtenues avec calcul de la moyenne)

II.7 Méthode de synthèse du cru

II.7.1 Préparation du mélange

a) Calcul du mélange

Ce mélange est composé, d'une part, de chaux éteinte comme source de chaux, et d'autre part d'un déchet industriel (vase de barrage hydraulique) comme source de silice. Les compositions chimiques de ces matières premières sont données dans les tableaux II.3 et II.4.

La méthode de calcul utilisée est basée principalement sur les taux de silice et de chaux, du fait que ces deux oxydes sont les principaux formateurs d'alite (silicate tricalcique : C_3S). La procédure de calcul est comme suit, pour 100 g de cru :

Soit MC et MS les pourcentages massiques de la matière source de chaux et de la matière source de silice respectivement. S1, S2 sont les pourcentages de la silice dans les deux matières successivement. C1, C2 sont les pourcentages de la chaux dans ces deux matières. Pour un rapport CaO/SiO_2 égal à X, nous avons :

$$\% \text{ CaO dans le cru} = MC.C1 + MS.C2 ;$$

$$\% \text{ SiO}_2 \text{ dans le cru} = MC.S1 + MS.S2$$

$$\% \text{ CaO} / \% \text{ SiO}_2 = X$$

$$\text{Donc : } (MC.C1 + MS.C2) / (MC.S1 + MS.S2) = X$$

$$MC = (X S2 - C2) * 100 / (C1 - X S1 + X S2 - C2)$$

$$MC+MS=100$$

$$MC=100-MS$$

$$MS=100-MC$$

$$MS = (C1-X S1) * 100 / (C1-X S1+X S2- C2)$$

b) Dosage des constituants du cru

Ces mélanges sont préparés avec différents pourcentages de ZnSO₄ et sont homogénéisés dans un mélangeur pendant 30 minutes. Les pourcentages des matières premières dans chaque mélange cru sont donnés dans le tableau II .1 pour les principaux rapports C/S utilisés.

Tableau II 1.Dosage (% massique) en matériaux des mélanges crus préparés

Matériaux	Compositions massiques des mélanges crus en matières premières				
	C/S=2,4	C/S=2,6	C/S=2,8	C/S=3	C/S=3,2
Vase du barrage	4,96 g	4,70 g	4,47 g	4,26 g	4,06 g
La Chaux	5,03 g	5,29 g	5,52 g	5,74g	5,93g

c) Mélange et homogénéisation du cru

Deux méthodes de mélange et d'homogénéisation des crus ont été utilisées dans ce travail pour obtenir des clinkers alitiques et de meilleures réactivités hydrauliques : la méthode sèche et la méthode humide dans l'eau déminéralisée.

- **Méthode sèche**

Cette méthode est très connue dans la synthèse des oxydes et minéraux céramiques, les matières premières sont finement broyées à 80 μ m avec un pourcentage de minéralisateur (sulfate de zinc : ZnSO₄), selon le calcul du cru et introduites dans les proportions correctes dans un broyeur. Les matières premières sont réduites en une poudre fine dans le broyeur. La poudre sèche est appelée mélange cru.

- **Méthode humide**

La méthode humide a été utilisée pour assurer une meilleure homogénéisation des matières premières. Pour 10g de poudre on rajoute 50ml d'eau distillée et on agite pendant 1h. Après filtration on introduit le mélange humide dans l'étuve pendant 2h à 100°C.

La méthode sèche a donné des résultats aussi bons que la méthode humide, en terme notamment d'anhydres formés. Comme le sulfate de zinc est soluble dans l'eau, il y a un risque de déperdition dans l'opération de mélange/homogénéisation en voie humide. Nous avons donc conservé cette méthode (sèche) pour l'ensemble des essais.

II.7.2 Le procédé de cuisson

Chaque mélange cru est placé dans un creuset en alumine (figure II.10), puis introduit dans un four à moufle (**Nabertherm HT04/16**) pour une cuisson avec une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à la température voulue, maintenue constante pendant quatre heures (figure II.9). Ensuite est opéré un refroidissement rapide suivi d'un broyage et d'un tamisage à 40 μ m.



Figure II 9. Four à moufle (Nabertherm HT04/16)



Figure II 10. Les différents creusets en alumine utilisés

II.7.3 Le procédé de refroidissement

Les procédures de refroidissement après cuisson jouent un rôle important sur la forme et la réactivité des constituants du clinker [108].

Dans l'industrie du ciment le refroidissement du clinker Portland s'effectue en deux étapes : quand la température de cuisson atteint 1450°C, le clinker est refroidi dans le four rotatif jusqu'à 1200 à 1300°C ; La deuxième étape se produit dans le refroidisseur à une très basse température afin de figer les différentes phases du produit obtenu et neutraliser leur décomposition, ainsi empêcher entre autres la cristallisation du MgO en périclase.

a) Présentation des différents méthodes de refroidissement

Trois méthodes de refroidissement ont été utilisées à la sortie du four : à l'azote liquide, à l'air ambiant et à l'air chaud du four éteint.

b) Les résultats des trois refroidissements

La figure II. 11 donne les diagrammes DRX obtenus sur un même clinker (1300°C- C/S=3%- ZnSO₄= 2) refroidi de trois façons différentes : dans l'azote liquide, à l'air libre (ambiant) et à l'air du four chaud éteint.

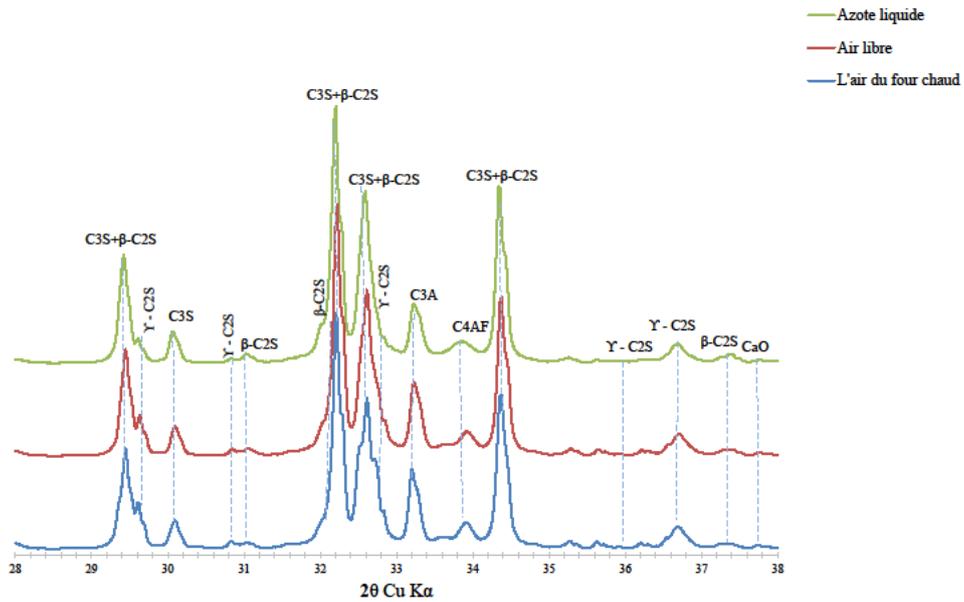


Figure II 11. Diffractogrammes aux rayons X des ciments synthétisés à 1300°C avec C/S=3 et 2% de ZnSO₄ avec différentes méthodes de refroidissement (Azote liquide, air ambiant et air chaud du four éteint)

Tableau II 2. Analyse quantitative des ciments CA2-1300-3 obtenus après trois modes de refroidissement (four éteint, air ambiant, et Azote liquide)

References	% C ₃ S T	% C ₃ S M	% β-C ₂ S	% γ C ₂ S	% C ₃ A	% C ₄ AF	R _{wp}
CA2-1300-3 Four éteint	2,32	51,55	15,18	9,49	8,74	7,38	11,26
CA2-1300-3 Air ambiant	6,91	45,04	15,9	8,7	8,04	6,64	10,35
CA2-1300-3 Azote liquide	7,51	46,26	19,2	4,38	7,09	7,63	10,22

R_{wp} =R-weighted profile : résidu de profil pondéré

c) Conclusion des différents méthodes de refroidissement

La quantité totale de C_3S est globalement identique dans les trois cas, avec cependant davantage de C_3S monoclinique dans le cas d'un refroidissement lent, selon l'analyse quantitative (tableau II.2). La principale différence est dans le type de C_2S formé. Seul un refroidissement très rapide à l'azote liquide permet de limiter la production de γC_2S , réputé non réactif [28]. C'est donc ce dernier mode de refroidissement que nous adopterons pour la suite de l'étude.

II.8 Matériaux utilisés

II.8.1 La vase

La matière première utilisée comme source de silice dans la synthèse de ce clinker alitique est un déchet naturel, la vase du barrage hydraulique de **Bakhadda** (figure II.12) dans la région de Tiaret (Algérie).



Figure II 12. La situation géographique du Barrage hydraulique Bakhadda de la région de Tiaret-Algérie

Le barrage de Bakhadda, le plus important ouvrage hydraulique de la wilaya de Tiaret, à une capacité de remplissage de 45 millions de mètres cube d'eau.

a) Echantillonnage, préparation, homogénéisation

La vase a été prélevée en trois points différents sur les parois du réservoir, en zone humide. Le processus de préparation de la vase [109] comprend ensuite:

Séchage : la vase est tout d'abord séchée à l'étuve à 100°C ;

Concassage : la vase étuvée est ensuite concassée à l'aide d'un marteau pour faciliter son broyage ;

Broyage : la vase concassée est broyée à l'aide d'un broyeur électrique ;

Tamissage : la vase broyée est tamisée à 80µm pour avoir une finesse adéquate lors des réactions chimiques éventuelles, c'est-à-dire augmenter la surface de contact entre les particules pour une meilleure combinaison possible.

b) Propriétés chimiques, minéralogiques et physiques

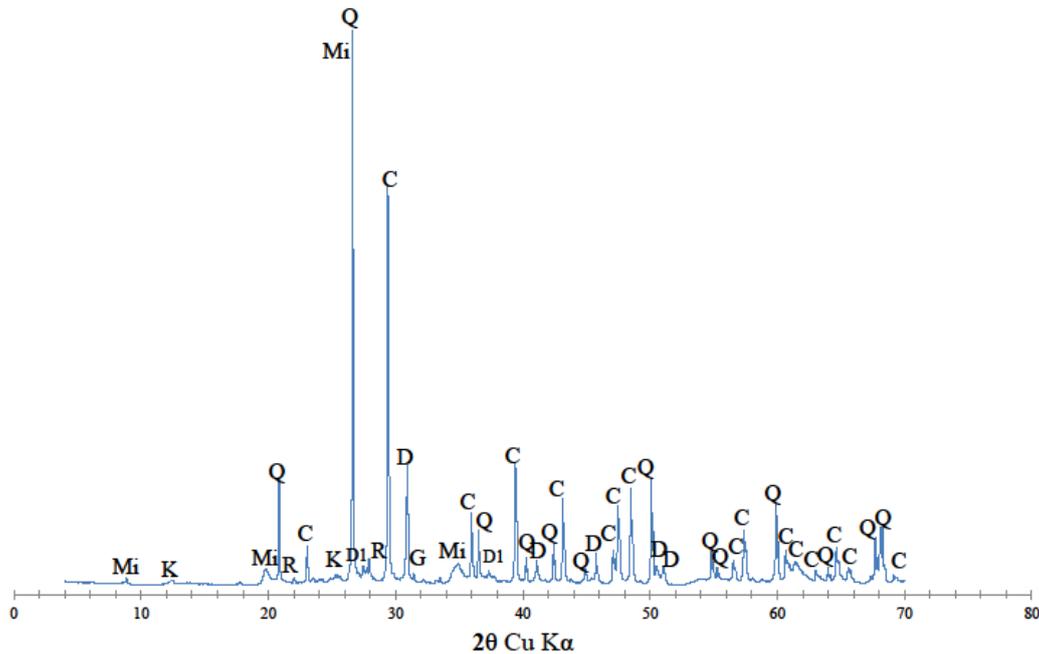
La vase a une composition chimique compatible avec une utilisation dans un cru de cimenterie hormis le taux de chaux insuffisant (tableau II.3). Un complément de chaux sera donc nécessaire afin de satisfaire le rapport C/S recherché. La chaux utilisée dans cette étude est une chaux éteinte de laboratoire contenant très peu d'impuretés (tableau II.4). Notons aussi pour la vase un taux d'alcalin équivalent ($\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$) [110] inférieur à 1,5%.

Les composés minéralogiques de la vase ont été identifiés par diffraction des rayons X (**DRX**) (figure II .13). Nous notons la présence majoritaire de quartz (silice), calcite et dolomite. En quantité plus faibles, nous avons relevé la présence de mica, gehlinite et kaolinite.

Tableau II 3. Composition chimique en pourcentage (wt) de la vase du barrage hydraulique, déterminée par analyse en Fluorescence X (FRX).

Matière Première	Composition chimique en pourcentages massiques (wt)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P.A.F
Vase de Barrage de Tiaret (Bakhadda)	39,32	9,16	3,90	20,69	2,58	0,21	1,87	0,21	21,56

P.A.F : Perte au feu.



C : Calcite (CaCO_3) **K : Kaolinite** ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) **D : Dolomite** ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
D1 : Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) **R : Rankinite** ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) **Q : Quartz** (SiO_2) **Mi : Mica**
 ($\text{AC}_{2-3}\text{T}_4\text{O}_{10}\text{X}_2$) **G: Ghelenite** ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

Figure II 13. Diagramme de diffraction des rayons X de la vase de barrage brute

L'analyse ATG/DTG de la vase entre 20 et 1000°C (figure II 14) fait apparaître un pic vers 500-550 °C qui confirme la présence de kaolinite.

Nous avons pu aller plus loin dans la cuisson, jusqu'à 1200°C, avec une ATG/DSC (figure II.16). Nous constatons un effet exothermique entre 900 et 1200°C. Cet effet, signalé par d'autres auteurs, correspondrait à la transformation du métakaolin en mullite, avec libération de silice, sans doute à l'état semi liquide à ces températures, et par suite ayant des potentialités de réaction avec la chaux restante.

Pour essayer de confirmer ce fait, nous avons effectué une cuisson à 1300°C de la vase seule. Nous avons obtenu un cuit se présentant sous la forme d'un verre. L'analyse DRX (figure II 15) confirme la présence d'une importante phase amorphe avec un résidu de cristaux de

quartz et un peu calcite. Vu la situation de la « bosse amorphe », il est vraisemblable que l'échantillon de vase cuite contienne en partie de la silice et de la mullite.

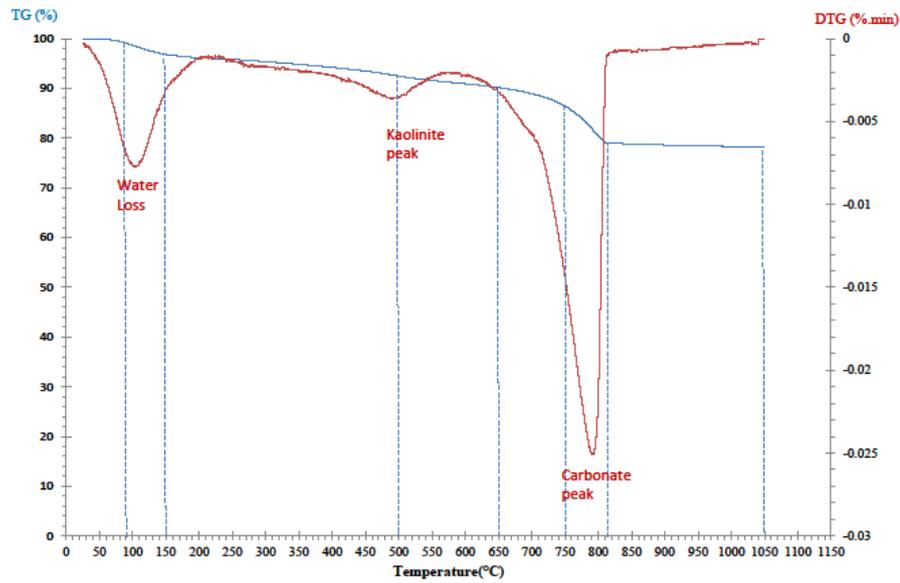


Figure II 14. Courbe ATG/DTG de la vase brute du barrage hydraulique

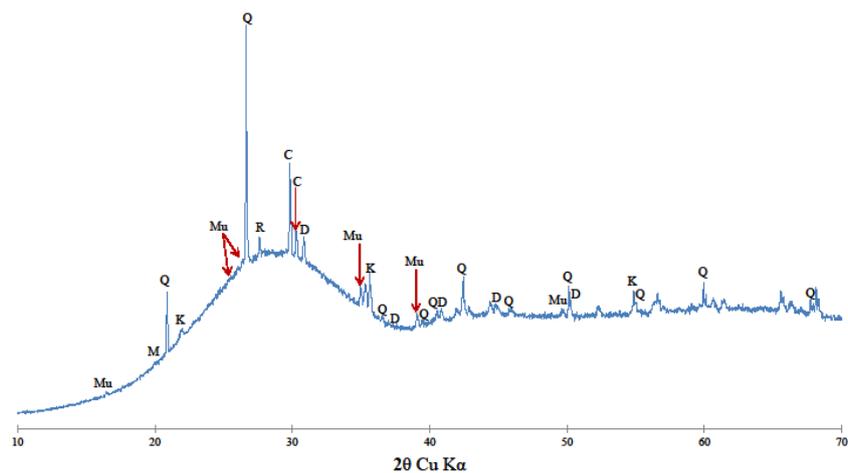


Figure II 15. Diagramme de diffraction des rayons X de la vase de barrage après cuisson à 1300°C

C : Calcite (CaCO_3) **K : Kaolinite** ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), **Mu : Mullite** ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), **D : Dolomite** ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), **R : Rankinite** ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$)

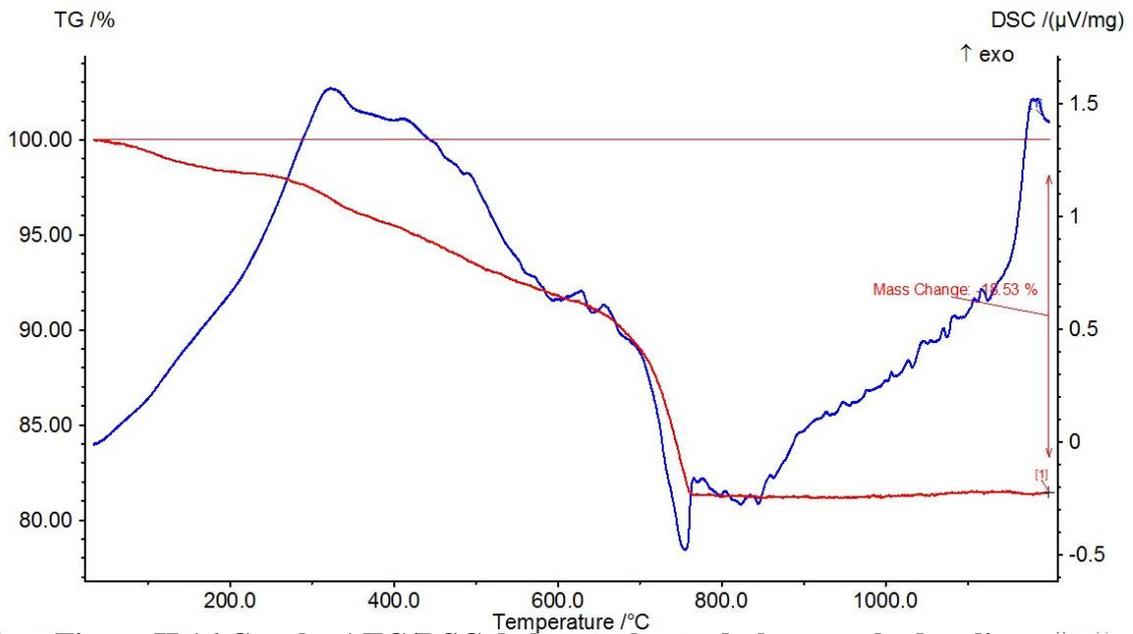


Figure II 16. Courbe ATG/DSC de la vase brute du barrage hydraulique

II.8.2 La chaux

Nous avons utilisé comme matière première source en chaux une chaux éteinte commerciale de laboratoire de composition chimique donnée par le tableau II.4.

Tableau II 4. Composition chimique en pourcentages massique (wt) de la chaux éteinte, déterminée par analyse en Fluorescence X (FRX)

Matière Première	Composition chimique en pourcentages massiques (wt)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P.A.F
Chaux éteinte(C)	0,73	0,29	0,14	74,40	0,36	0,04	0,03	0,01	23,30

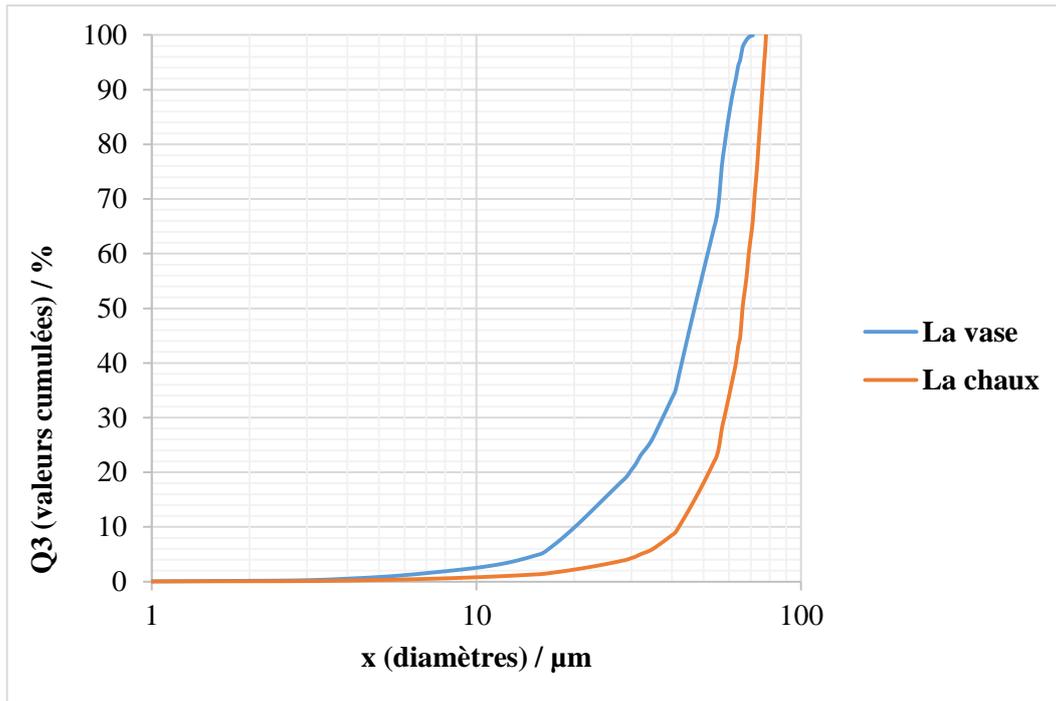


Figure II 17. La granulométrie laser des deux matières premières utilisées (la vase du barrage et la chaux hydraulique)

La distribution granulométrique des deux matières premières broyées, déterminée par granulométrie laser, est donnée à la figure II.17 et montre des grains allant de 80 μm à moins de 1 μm .

II.8.3 Sulfate de zinc (ZnSO_4)

Le sulfate de zinc utilisé comme minéralisateur est un sulfate hydraté $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de laboratoire pur à plus de 95% (figure II.18). Les % donnés par la suite seront des pourcentages en ajout de sulfate hydrate de zinc. Un ajout de 1% massique de ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) correspond à 0,56 % de ZnSO_4 et 0,23% de Zn.



Figure II 18. Le sulfate de zinc du laboratoire

II.9 Stratégies expérimentales utilisées pour l'optimisation de la composition du cru

L'étude bibliographique montre clairement que la température de cuisson du cru de cimenterie est un paramètre important pour l'obtention dans le cuit de silicates réactifs avec l'eau. Les premiers ciments portland produits en Europe vers le milieu du 19^e siècle étaient obtenus par cuisson d'un mélange de chaux et d'argile dans un four droit du type « four à chaux ». La température de cuisson ne dépassait guère les 1200°C et le mélange cuit était majoritairement constitué de bélite (phase principale de C₂S). En augmentant la température, à partir de 1250°C, on obtient progressivement la phase alite, constituée essentiellement de C₃S. Les ciments portland sont d'ailleurs classiquement cuit à 1450°C, température pour laquelle le % de C₃S est optimum et le mélange partiellement fondu, ce qui donne aux anhydres une structure en partie vitreuse permettant une réaction plus rapide avec l'eau. L'objectif de l'étude étant d'obtenir un ciment alitique à la température de cuisson la plus basse possible, nous fixons a priori le domaine d'étude en température entre 1100 et 1300°C.

Un deuxième paramètre important est la quantité de chaux réactive disponible dans le cru, ou plutôt le rapport C/S du cru. En effet il faut que dans le cru se trouvent les quantités nécessaires et suffisantes de silice et de chaux réactives afin d'obtenir après cuisson les anhydres réactifs tels C₂S pour les ciments béliques et C₃S pour les ciments alitiques. En général, on obtient un mélange des deux et le % de C₃S augmente avec la température de cuisson, comme cela a été dit, et augmente aussi avec le rapport C/S. Le rapport

stoechiométrique en masse est en effet de 2,4 pour le C_2S seul et de 2,8 pour le C_3S seul. Ceci étant, ce rapport peut varier en fonction de la réactivité réelle de la chaux et de la silice. Il faut aussi éviter après cuisson un reste de chaux libre trop important dans le clinker. Nous envisageons pour le rapport C/S une fourchette comprise entre 2,4 et 3,2, à charge de trouver le rapport optimal, c'est-à-dire celui qui donnera le maximum de C_3S tout en maintenant le % de chaux libre à un niveau faible (2% maximum).

L'étude bibliographique montre aussi qu'une température de cuisson du cru inférieure ou égale à $1300^{\circ}C$ reste insuffisante pour l'obtention d'un ciment majoritairement alitique. Il est donc nécessaire d'améliorer le procédé de cuisson et dans ce but l'utilisation d'un minéralisateur apparaît comme une solution prometteuse. Le sulfate de zinc a été peu ou pas étudié jusqu'à présent, mais semble avoir des potentialités. Des études ont montré par ailleurs que la matrice cimentaire était capable de fixer jusqu'à 1% environ de zinc. Ceci correspond à 4% de sulfate de zinc hepta hydraté. Souhaitant couvrir au-delà de ce domaine, afin de voir l'effet éventuel d'un surdosage, nous proposons d'étudier l'influence de ce minéralisateur dans le domaine 0 – 8% pondéral.

II.9.1 Méthodologie des plans d'expériences ; utilisation d'un plan Doehlert

Une étude classique paramétrique sur ces trois facteurs dans les trois domaines retenus pourrait donner $5 \times 5 \times 5 = 125$ cuissons et analyses associées. Pour diminuer fortement le travail expérimental ainsi que pour essayer de modéliser l'évolution de nombreuses réponses en fonction des trois facteurs cités plus haut, nous avons envisagé dans un premier temps de suivre une stratégie expérimentale, plan composite à trois facteurs, utilisant une matrice symétrique de Doehlert. Cette matrice a le double avantage de couvrir uniformément tout le domaine d'étude et de permettre une modélisation du second degré dans ce domaine, au contraire des plans factoriels simples qui ne fonctionnent qu'avec des polynômes du 1^o degré. Nous supposons en effet en première analyse que le comportement des réponses étudiées (quantité d'anhydres formés, résistances mécaniques à j jours, ...) en fonction des trois facteurs de l'étude n'est pas linéaire et par suite ne peut être décrit par une simple fonction du 1^o degré. La stratégie expérimentale que nous avons suivie a de plus le grand avantage de pouvoir étudier et modéliser les éventuelles interactions entre facteurs, par exemple savoir si l'action du minéralisateur dépend, en plus du % de sulfate de zinc, effet sans doute principal, de la température de cuisson ou du rapport C/S.

La matrice expérimentale est la suivante :

Essai n°	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	+1	0	0
2	+0,5	+0,866	0
3	-0,5	+0,866	0
4	-1	0	0
5	-0,5	-0,866	0
6	+0,5	-0,866	0
7	-0,5	-0,289	-0,816
8	0	+0,577	-0,816
9	+0,5	-0,289	-0,816
10	-0,5	+0,289	+0,816
11	0	-0,577	+0,816
12	+0,5	+0,289	+0,816
13	0	0	0

Tableau II 5. Le plan expérimental (les essais 13 à 17 sont les essais au centre permettant d'évaluer la dispersion des essais) :

<i>Essai n°</i>	<i>Température de cuisson (°C)</i>	<i>Rapport massique C/S</i>	<i>Taux de ZnSO4 ajouté (%)</i>
<i>1</i>	1300	2,8	4
<i>2</i>	1250	3,15	4
<i>3</i>	1150	3,15	4
<i>4</i>	1100	2,8	4
<i>5</i>	1150	2,45	4
<i>6</i>	1250	2,45	4
<i>7</i>	1150	2,68	0,74

8	1200	3,03	0,74
9	1250	2,68	0,74
10	1150	2,92	7,26
11	1200	2,57	7,26
12	1250	2,92	7,26
13	1200	2,8	4
14	1200	2,8	4
15	1200	2,8	4
16	1200	2,8	4
17	1200	2,8	4

Les réponses sont étudiées et exploitées avec le logiciel Nemrod (et l'aide bienveillante et très appréciable de Roger Phan-Tan-Luu). Les résultats sont donnés sous forme de tableau (voir annexe 1) et l'exploitation faite à l'aide de Nemrod est donnée en annexe 2.

Nous remarquons que la dispersion importante des résultats (notamment en matière de résistances mécaniques) ne permet pas une exploitation satisfaisante. Les modèles trouvés ne sont pas validés par le logiciel. Deux raisons (au moins !) à cela :

- Les éprouvettes cubiques de mortier étaient difficiles à démouler proprement, ce qui a sans doute accentué la dispersion des résultats.
- Les phénomènes que l'on cherche à analyser ne sont sans doute pas faciles à modéliser. La modélisation suppose une certaine « linéarité » dans le déroulement des phénomènes décrits (formation des anhydres, ...). Or il doit exister des brusques changements de composition du cuit (en nature et/ou en quantité d'anhydre) par exemple suite à une petite variation de température.

Nous avons dû au bout d'une année d'expérimentation changer de stratégie et revenir à une démarche plus classique...

II.9.2 Méthodologie par optimisations successives

Les essais préalables (ayant servi à mettre au point les méthodes et ceux du plan d'expérimentation précédent) ainsi d'ailleurs que des essais ultérieurs nous ont permis de

fixer sans ambiguïté une température de cuisson. Les critères de sélection utilisés sont le % de chaux libre, qui doit être minimum, en tous cas inférieur à 2%, et le % de C_3S formé, déterminé par analyse quantitative des diagrammes de diffraction des rayons X, et qui doit bien sûr être maximisé. D'autres paramètres ont été aussi pris en compte, comme la quantité de β - C_2S formé et surtout la quantité de γ - C_2S formé, anhydre considéré comme non réactif avec l'eau et dont la formation est bien sûr indésirable.

Les essais suivants ont concerné l'optimisation du rapport C/S du cru. La température de cuisson déterminée à l'étape précédente a été conservée pendant cette optimisation. Des essais à une température inférieure ont d'ailleurs permis de confirmer cette optimisation. Les mêmes critères ont été utilisés, à savoir la quantité de chaux libre et les quantités d'hydrates formés. Enfin, pour les températures et rapport C/S précédemment obtenus, nous avons étudié l'influence de l'ajout du minéralisateur et optimisé le % de sulfate de zinc avec les mêmes critères d'optimisation.

Les essais de prise et durcissement, notamment les résistances mécaniques en compression à 7, 28 et 90 Jours ont été effectués sur une pâte pure du ciment obtenu par cuisson à la température optimale (et inférieure ou égale à 1300°C) d'un cru de composition ainsi optimisée.

CHAPITRE III : Optimisation du cru

III.1 Introduction

Comme indiqué précédemment, notre cru est constitué d'un mélange dosé, et homogénéisé, de vase (source principale de SiO_2), de chaux éteinte (source principale de CaO) et de sulfate de calcium en tant que minéralisateur. La composition du cru est caractérisée d'une part par le rapport C/S de la chaux et de la silice présents, et d'autre part par la quantité (faible) de minéralisateur introduit. Ce cru subit une cuisson selon un procédé défini précédemment. Le principal paramètre de ce procédé est la température du palier de cuisson.

L'optimisation du cru est donc l'optimisation des trois paramètres cités, à savoir la température de cuisson, le rapport C/S et le % de sulfate de calcium.

L'objectif étant la préparation d'un ciment alitique à une température de cuisson comprise entre 1100 et 1300°C, nous utiliserons comme principaux critères d'optimisation, le % de chaux libre résiduelle (qui doit être le plus faible possible et en tous cas inférieur à 2%) et le % de C_3S obtenu dans le cuit (ciment ou clinker). Les critères secondaires seront les quantités des autres anhydres formés, notamment le $\beta\text{-C}_2\text{S}$ et le $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Pour ce dernier anhydre, réputé non réactif, il s'agira de veiller à ce que sa présence dans le cuit soit la plus discrète possible.

Les quantités d'anhydres sont déterminées par exploitation quantitative des diffractogrammes de rayons X des différents cuits obtenus.

III.2 Détermination de la température de cuisson optimale

Les résultats obtenus indiquent nettement que le % de chaux libre est fonction inverse de la température de cuisson. Mais les autres facteurs, comme on le verra plus loin, influencent aussi ce % de chaux libre. Aussi pour éviter les interprétations erronées, nous avons portés sur la figure III.1 tous les résultats obtenus pour les crus de rapport C/S compris entre 3,0 et 3,2 et de % de ZnSO_4 compris entre 1 à 2%. Les % admissibles dans un liant ne devant pas dépasser les 2%, nous constatons qu'une température minimum de 1300°C est nécessaire.

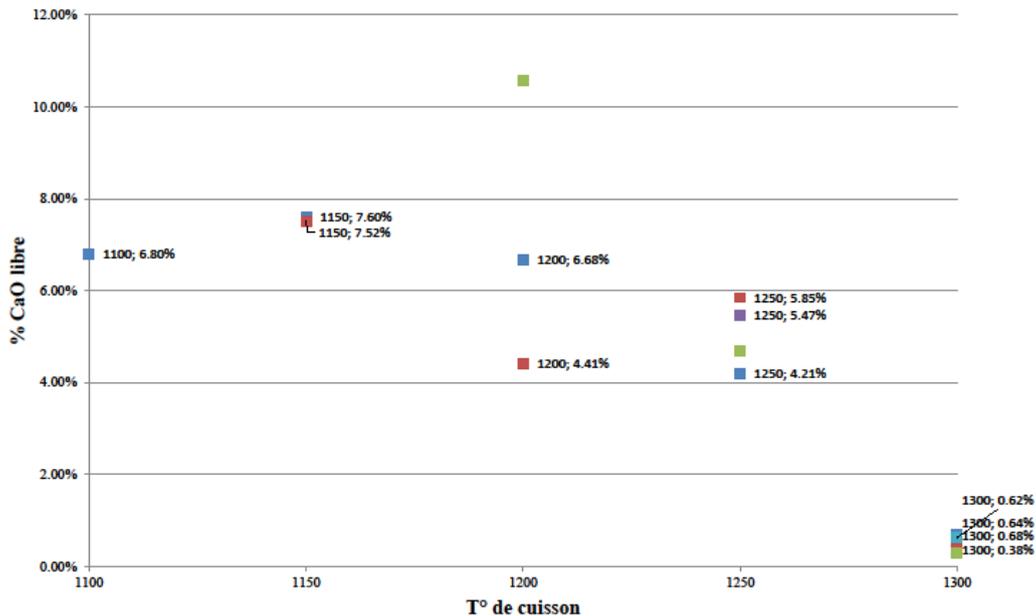


Figure III 1. % de chaux libre en fonction de la température de cuisson du cru. Les crus ont des rapports C/S compris entre 3,0 et 3,2 et sont additionnés de 1 à 2% de sulfate de zinc.

Nous devons préciser qu'il est possible d'obtenir des % de chaux libre inférieurs à 2% pour des températures de cuisson faibles (1200 ou 1250°C), mais dans ce cas, le rapport C/S doit être faible, et les % de minéralisateur supérieurs à 1,5%. De plus, les ciments obtenus sont strictement bélitiques.

Les analyses de DRX qualitatives et quantitatives confirment bien que pour les faibles valeurs de températures et de C/S, il n'y a pas ou très peu d'alite formée. La figure III.2 et le tableau III.1 donnent les anhydres obtenus sur des crus de C/S = 3,2 et de 2% de sulfate de zinc après cuisson aux températures de 1150, 1200, 1250 et 1300°C.

On constate bien l'importance d'une cuisson à 1300°C pour l'obtention d'une quantité optimale de C₃S. Le C₃S se forme en général au dépend du β-C₂S, voire parfois du γ-C₂S. Cette constatation vaut aussi pour les autres valeurs du rapport C/S testées : 3,0- 2,8- 2,6 et 2,4 (figures III 2, III 3, III 4, III 5 et III 6 et tableaux III 1, III 2, III 3, III 4 et III 5).

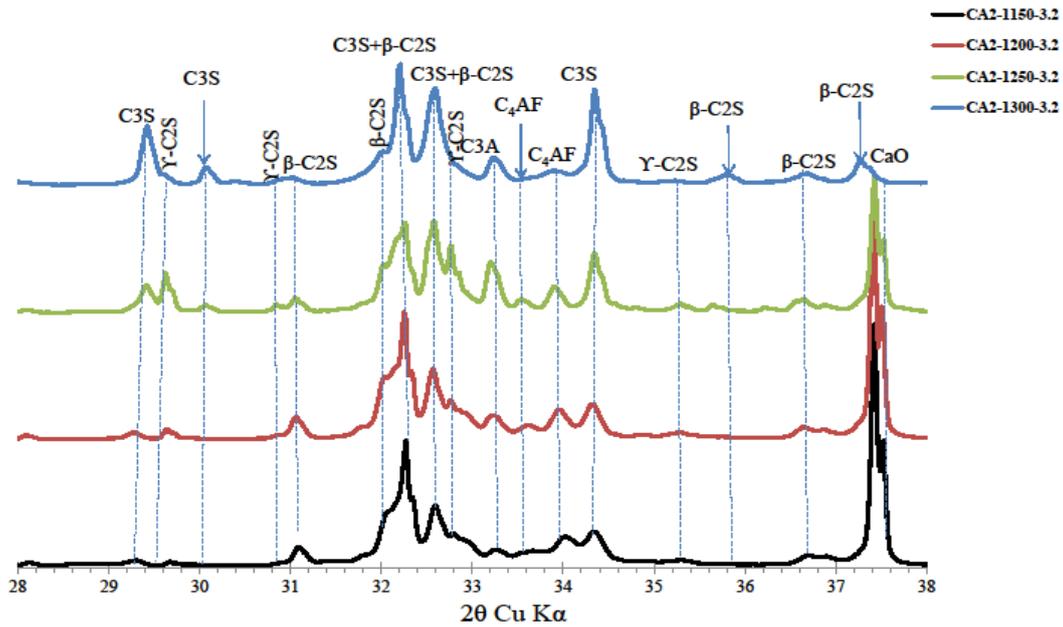


Figure III 2. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de $ZnSO_4$, C/S=3,2 et différents températures de cuisson 1150, 1200, 1250,1300°C

Tableau III 1. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1150, 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de $ZnSO_4$ et C/S=3.2

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux						R_{wp}
	% C ₃ S T	% C ₃ S M	% β-C ₂ S	% γ-C ₂ S	% C ₃ A	% C ₄ AF	
CA2-1150-3,2	3,35	1,09	51,87	2	3,6	12,19	10,3
CA2-1200-3,2	0,29	0,89	56,07	4,32	4,78	9,7	7,96
CA2-1250-3,2	0,51	16,67	35,57	16,44	8,94	7,38	6,78
CA2-1300-3,2	5,5	40,47	18,53	7,09	11,32	7,93	11,43

R_{wp} = R-weighted profile : résidu de profil pondéré

M : Réseau Monoclinique, T : Réseau Triclinique

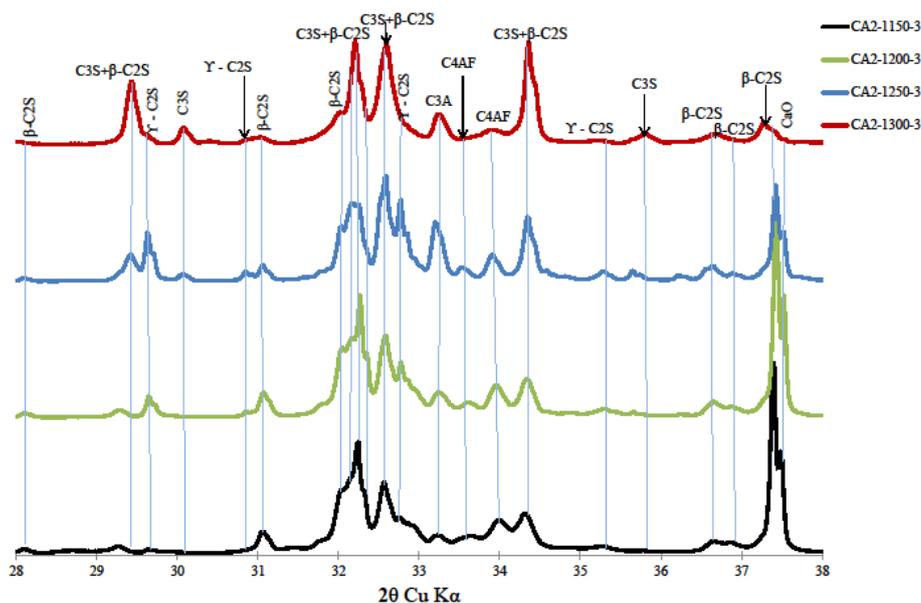


Figure III 3. *Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de ZnSO₄, C/S=3,0 et différentes températures de cuisson : 1150, 1200, 1250,1300°C*

Tableau III 2. *Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1150, 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de ZnSO₄ et C/S=3,0*

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux						R_{wp}
	% C ₃ S T	% C ₃ S M	% β-C ₂ S	% γ-C ₂ S	% C ₃ A	% C ₄ AF	
CA2-1150-3	3,39	0,45	56,22	1,37	3,78	12,48	10,25
CA2-1200-3	0,74	0,47	56,4	8,08	4,08	9,62	7,76
CA2-1250-3	0,62	21,99	33,98	15,79	9,56	7,36	6,86
CA2-1300-3	5,73	40,8	30,73	3,21	5,18	5,53	9,85

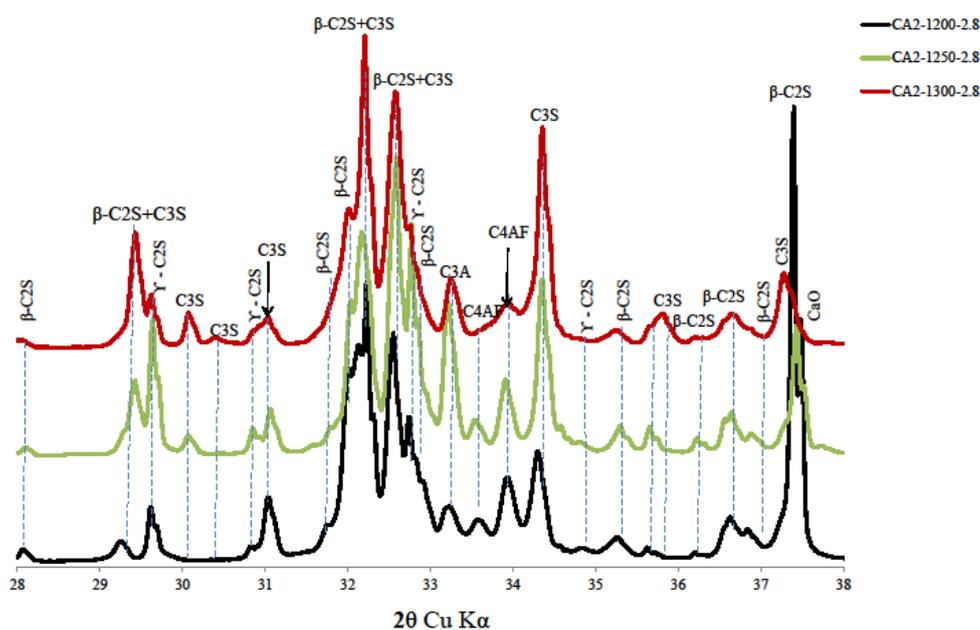


Figure III 4. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de $ZnSO_4$, $C/S=2,8$ et différentes températures de cuisson : 1200, 1250, 1300°C

Tableau III 3. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de $ZnSO_4$ et $C/S=2,8$

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux						R_{vp}
	% C_3S T	% C_3S M	% β - C_2S	% γ - C_2S	% C_3A	% C_4AF	
CA2-1200-2,8	0,53	0,31	60,27	8,04	3,43	10,19	7,44
CA2-1250-2,8	0,64	16,49	39,41	20,37	9,07	7,5	6,79
CA2-1300-2,8	1,45	29,06	41,81	7,27	4,28	5,79	12,58

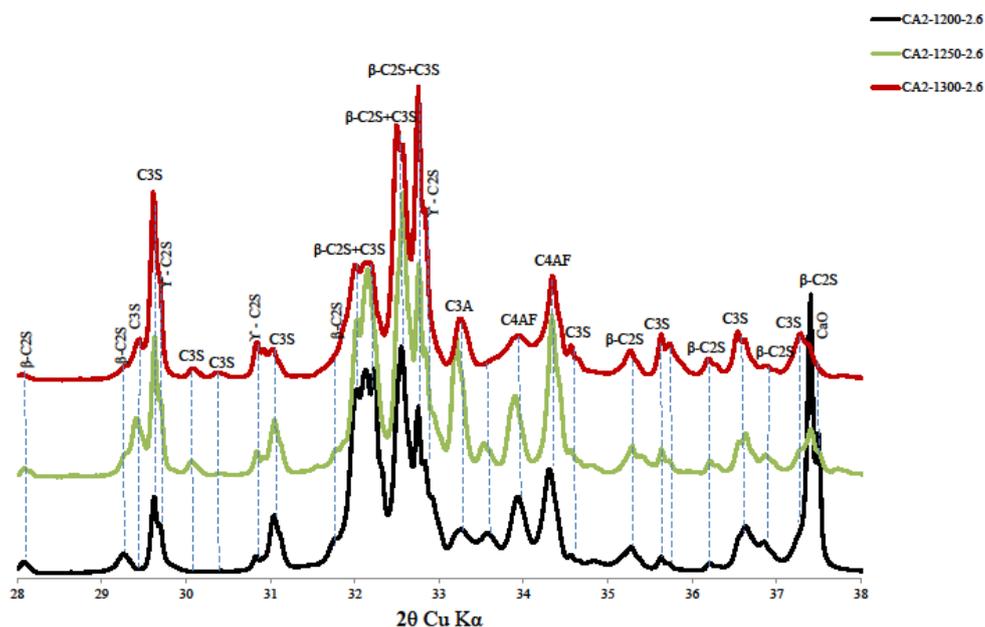


Figure III 5. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de $ZnSO_4$, $C/S=2,6$ et différentes températures de cuisson : 1200, 1250, 1300°C

Tableau III 4. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de $ZnSO_4$ et $C/S=2,6$

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux						R_{wp}
	% C_3S T	% C_3S M	% β - C_2S	% γ - C_2S	% C_3A	% C_4AF	
CA2-1200-2,6	0,44	0,12	61,13	11,49	2,28	10,33	7,47
CA2-1250-2,6	0,73	13,9	43	20,83	8,63	7,88	8,05
CA2-1300-2,6	0,6	9,71	35,97	33,85	4,49	9,04	9,07

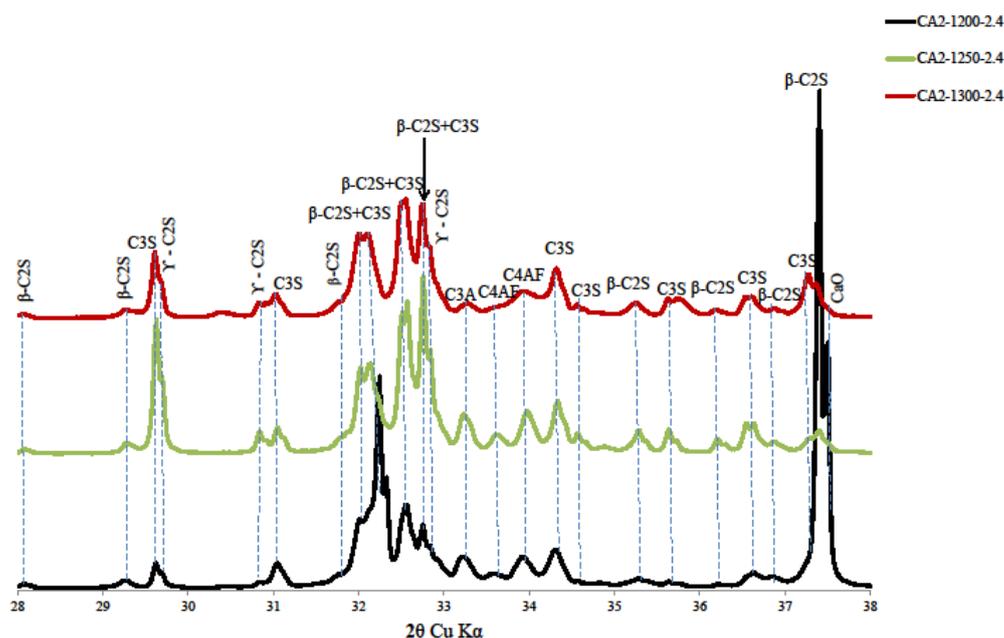


Figure III 6. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de $ZnSO_4$, $C/S=2,4$ et différentes températures de cuisson : 1200, 1250, 1300°C

Tableau III 5. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à 1200, 1250 et 1300 °C avec 2% de $ZnSO_4$ et $C/S=2,4$

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux						R_{wp}
	% C_3S T	% C_3S M	% β - C_2S	% γ - C_2S	% C_3A	% C_4AF	
CA2-1200-2,4	0,65	0,38	46,02	8,24	4,77	7,88	7,65
CA2-1250-2,4	0,34	0,29	44,67	36,15	4,56	9,49	7,38
CA2-1300-2,4	1,51	1,27	51,95	23,29	1,99	9,55	11,16

Une température de cuisson de 1300°C apparait ainsi nécessaire pour optimiser la combinaison de la chaux et éviter la formation de γ - C_2S . Quel que soit la valeur du rapport C/S , c'est cette température de 1300°C qui permet de minimiser le % de chaux libre, de γ - C_2S

et maximiser le % de C_3S . C'est cette température de cuisson que nous adopterons pour la suite de la thèse, sauf étude spécifique.

III.3 Optimisation du rapport C/S du cru

Le rapport C/S correspondant à la stœchiométrie de la réaction de formation du C_3S est 2,8. Mais il n'est jamais certain que toute la chaux, voire la silice, soit réactive et disponible. Le rapport C/S a donc été optimisé en retenant toujours comme critères la plus faible teneur en chaux libre et la formation de C_3S , au détriment du β - C_2S et surtout du γ - C_2S .

Tableau III 6. Dosage (% massique) en matériaux des mélanges crus préparés (pour 10g de cru) pour les rapports C/S = 3, 3,1 et 3,2.

Matériaux	Compositions massiques des mélanges crus en matières premières		
	C/S=3	C/S=3,1	C/S=3,2
vase de barrage	4,26 g	4,17 g	4,06 g
Chaux	5,74 g	5,83 g	5,93 g
% ZnSO₄	1%	1%	1%

La variation de teneur en chaux libre en fonction de C/S est donnée sur la figure III.7 pour les températures de cuisson de 1300, 1250 et 1150°C et un % de ZnSO₄ compris entre 1 et 2%.

Nous remarquons que cette teneur en chaux libre augmente avec le rapport C/S pour toutes les températures, mais reste toujours très inférieure à la limite fixée de 2% pour les cuissons à 1300°C.

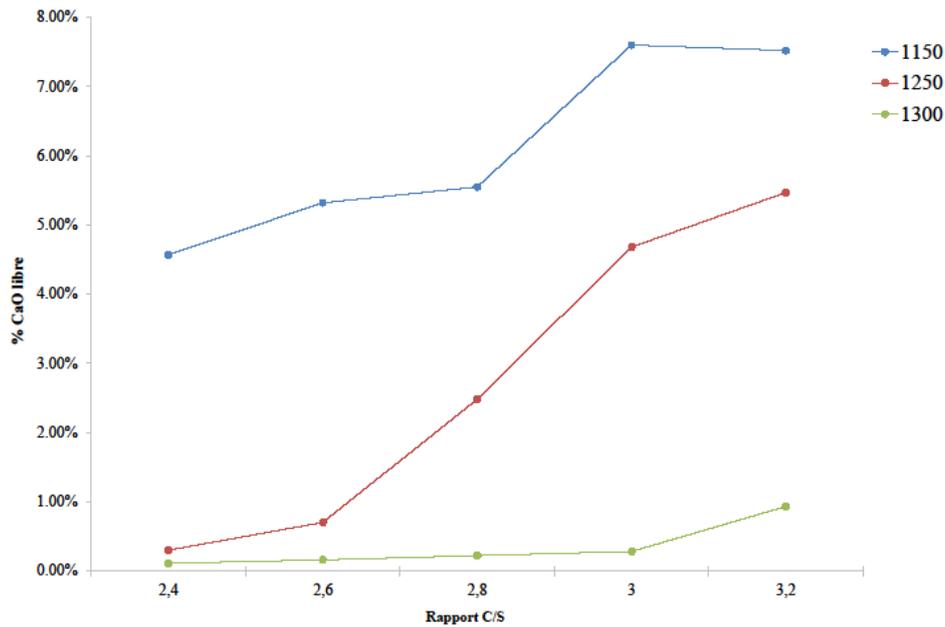


Figure III 7. % de chaux libre après cuisson à différentes températures, en fonction du rapport C/S du cru

La figure III.8 donne le diffractogramme de rayon X et le tableau III.7 regroupe les pourcentages des minéraux, déterminés par la méthode de Rietveld, pour une cuisson à 1300°C de crus contenant un % de minéralisateur de 2% et avec des rapports C/S variables de 2,4 à 3,2.

Lorsque le rapport C/S augmente, nous constatons jusqu'à C/S=3,0 une augmentation notable du % de C₃S, parallèlement à une baisse du % de β-C₂S et surtout du γ-C₂S.

Pour choisir la valeur définitive du rapport C/S, nous avons fait des cuissons complémentaires avec un dosage en minéralisateur de 1% (figure III.9 et tableau III.8). Il apparaît que le rapport C/S = 3,2 donne le maximum de C₃S et surtout le minimum de γ-C₂S. Nous considérerons ce rapport comme optimal. Ceci étant, on peut noter que dans le domaine C/S compris entre 3 et 3,2 et % minéralisateur compris entre 1 et 2%, les résultats sont assez proches, ce qui au niveau d'un procédé industriel est plutôt un avantage.

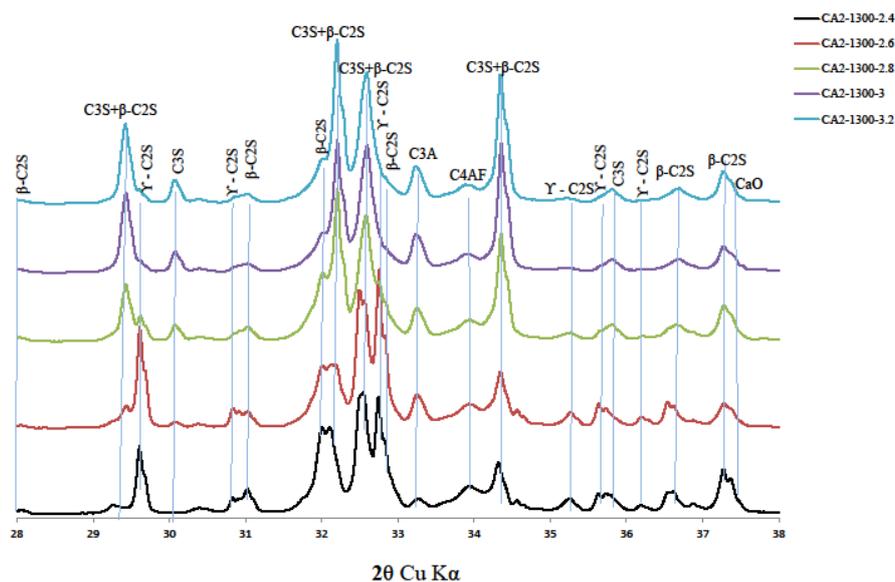


Figure III 8. Diffractogrammes des ciments synthétisés avec 2% de $ZnSO_4$, température de cuisson $1300^\circ C$ et un rapport C/S=2,4, 2,6, 2,8, 3 et 3,2

Tableau III 7. Analyse quantitative des ciments obtenus après cuisson à $1300^\circ C$ et différents rapport C/S de 2,4 jusqu'à 3,2 et 2% de $ZnSO_4$

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux						R_{wp}
	% C_3S T	% C_3S M	% $\beta-C_2S$	% $\gamma-C_2S$	% C_3A	% C_4AF	
CA2-1300-2,4	1,51	1,27	51,95	23,29	1,99	9,55	11,16
CA2-1300-2,6	0,6	9,71	35,97	33,85	4,49	9,04	9,07
CA2-1300-2,8	1,45	29,06	41,81	7,27	4,28	5,79	12,58
CA2-1300-3	5,73	40,8	30,73	3,21	5,18	5,53	9,85
CA2-1300-3,2	5,5	40,47	18,53	7,09	11,32	7,93	11,43

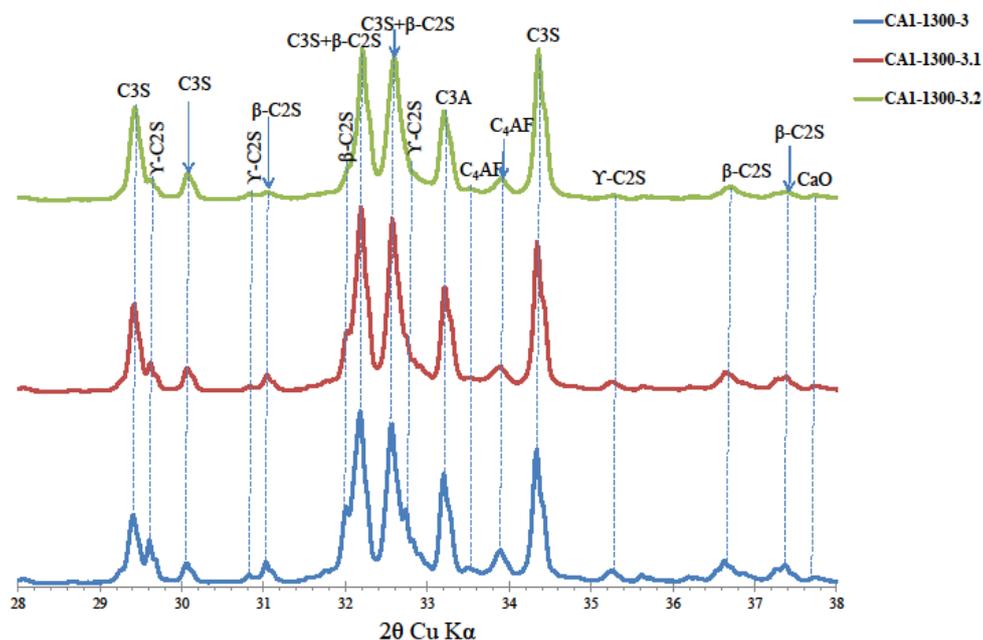


Figure III 9. Diffractogrammes RX du ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de $ZnSO_4$ et différents rapport C/S (CA1-1300-3, CA1-1300-3,1, CA1-1300-3,2)

Tableau III 8. La composition minéralogique des clinkers synthétisés à 1300°C avec 1% de $ZnSO_4$ et différents rapport C/S (CA1-1300-3, CA1-1300-3,1, CA1-1300-3,2)

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux					R_{wp}
	% C ₃ S	% β-C ₂ S	% γ-C ₂ S	% C ₃ A	% C ₄ AF	
CA1-1300-3	34,45	19,6	20,11	12,49	8,16	8,55
CA1-1300-3,1	39,74	21,45	13,74	11,78	5,37	9,36
CA1-1300-3,2	52,43	17,38	2,99	12,17	5,72	9,83

III.4 Optimisation du pourcentage du sulfate de zinc

Le minéralisateur utilisé ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a été introduit dans le cru à des dosages allant jusqu'à des valeurs de 7,26% (voir annexe 3), ce qui correspond à 1,7% de zinc. Cependant dans les essais ultérieurs, nous avons limité le % de sulfate de zinc à 4% (0,92% de zinc) voire à seulement 2% dans les derniers essais d'optimisation, dans la mesure où les résultats montraient des effets suffisants avec des % faibles.

Nous avons constaté au cours des essais successifs qu'une augmentation du taux de sulfate de zinc se traduit à 1300°C par une augmentation de la porosité, ce qui facilite le broyage. Enfin la coloration passe du gris clair au gris noir lorsque le taux de minéralisateur passe de 0 à 4% (figure III.10), ce qui a été déjà constaté par Knöfel [94] avec le sulfure de zinc.



Figure III 10. *Les différentes couleurs des ciments synthétisés à 1300°C avec 0, 2, 3 et 4% de sulfate de zinc (de droite à gauche)*

Le principal effet du sulfate de zinc concerne surtout son action vis-à-vis de la formation des anhydres à haute température, accompagnée d'une forte diminution du taux de chaux libre (figure III.11). Cette diminution se produit pour toutes les températures de cuisson, jusqu'à atteindre de très faibles valeurs pour les cuissons à 1300°C et un ajout de minéralisateur de 2%. Cette figure III.11 met aussi en évidence l'influence prépondérante de l'ajout de minéralisateur, quelle que soit la température de cuisson.

C'est ce résultat qui nous a incités à limiter l'étude à 2% de sulfate de zinc.

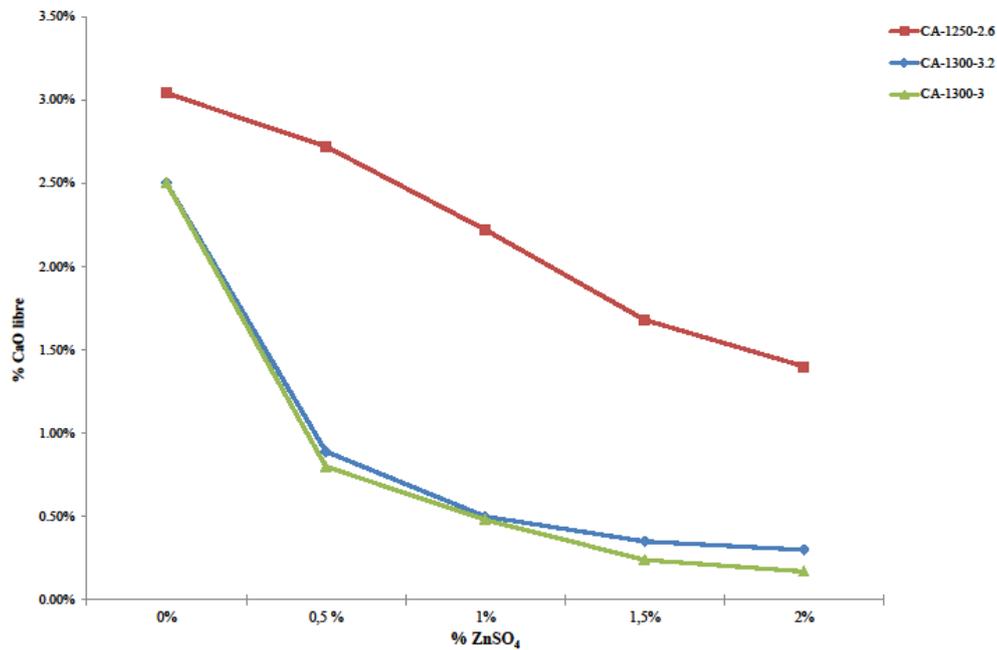


Figure III 11. % de chaux libre après cuisson de trois crus en fonction du % de minéralisateur

L'effet du minéralisateur sur la formation des hydrates est aussi visible sur les diagrammes de diffraction des rayons X (figure III.12) et leur exploitation quantitative (tableau III.9). Nous constatons que l'ajout de sulfate de zinc entraîne une augmentation du taux de C_3S et surtout une forte diminution du taux de $\gamma-C_2S$. Les autres phases minérales ne sont pas sensiblement modifiées. Lorsqu'on montre la variation du taux de chaux libre en fonction du rapport C/S, avec ou sans minéralisateur, la démonstration de l'effet du sulfate de zinc est encore plus évidente (figure III.13).

L'accroissement du taux de sulfate de zinc de 1 à 2% n'améliore pas sensiblement le phénomène, et par conséquent 1% de minéralisateur (soit un taux massique en Zn de 0,23%), sera pris comme pourcentage optimum dans cette étude.

Ceci étant, les résultats obtenus (tableaux III.7) montrent que le mélange CA2-1300-3 peut être aussi une composition intéressante.

Une étude sur un pilote industriel permettrait de savoir s'il est plus intéressant de retirer de la chaux (-6% massique dans le cru) et ajouter du sulfate de zinc (+1%).

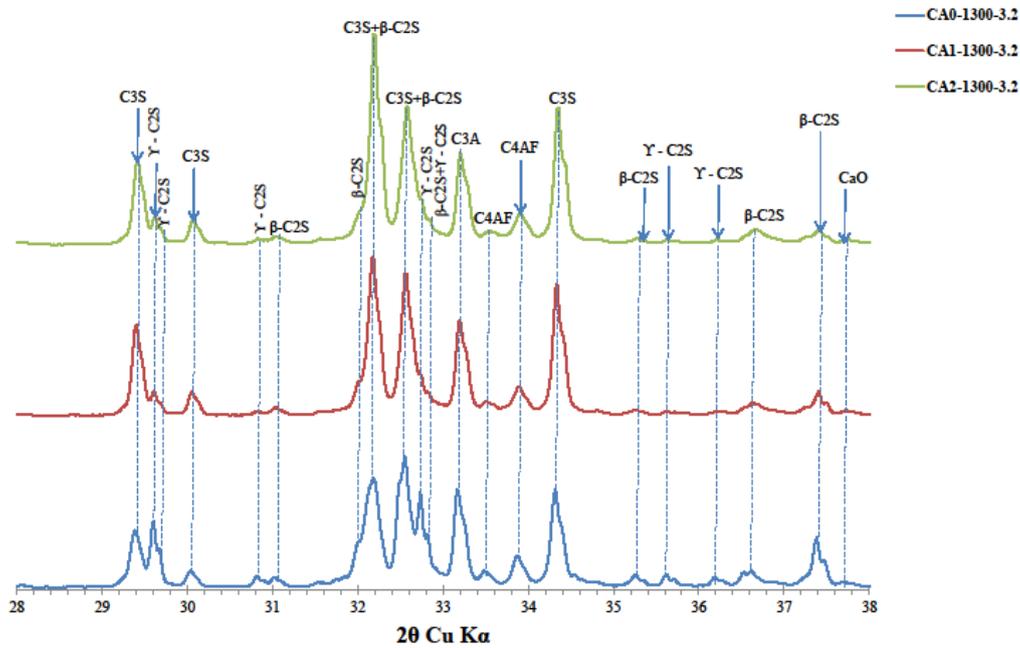


Figure III 12. Diffractogrammes des rayons X du ciment synthétisé à 1300°C avec C/S=3,2 et différents pourcentages (0, 1 et 2%) de sulfate de zinc

Tableau III 9. Composition minéralogique des clinkers synthétisés à 1300°C avec un rapport C/S=3,2 et différents pourcentages (0, 1 et 2%) de sulfate de zinc

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux					R_{wp}
	% C ₃ S	% β-C ₂ S	% γ-C ₂ S	% C ₃ A	% C ₄ AF	
CA0-1300-3,2	33,32	20,06	20,53	12,4	6,73	8,16
CA1-1300-3,2	52,43	17,38	2,99	12,17	5,72	9,83
CA2-1300-3,2	45,97	18,53	7,09	11,32	7,93	11,43

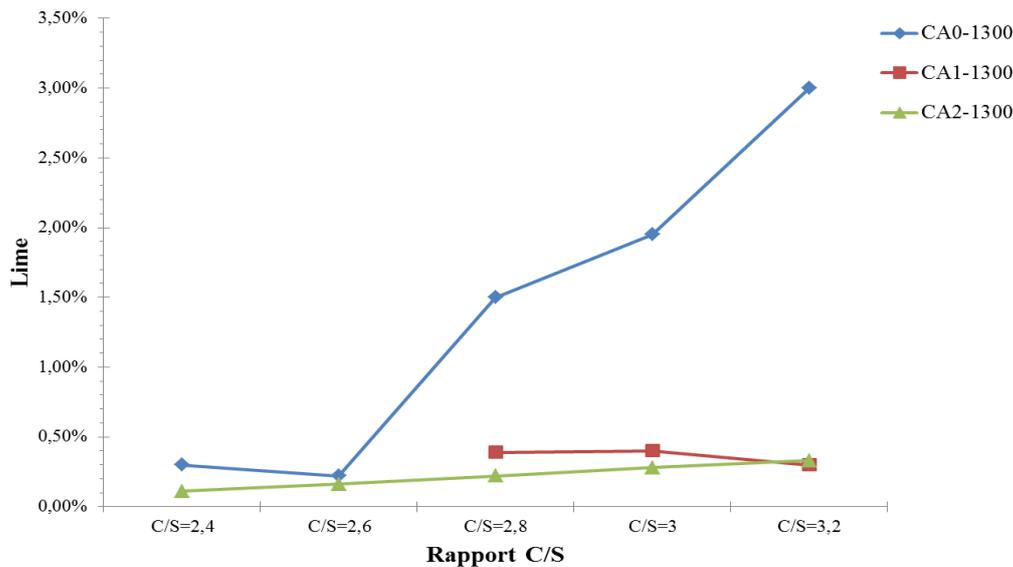


Figure III 13. *Variation de la teneur en chaux libre avec la température de cuisson en fonction du rapport C/S*

III.5 Localisation du zinc dans les minéraux du ciment synthétisé

Les analyses par DRX n'ont pas permis de détecter dans le ciment un minéral spécifique contenant du zinc, tel que la phase $C_6Z_3A_2$. Il est probable que pour les relativement faibles dosages pratiqués dans cette étude (% de Zinc allant jusqu'à 0,5%), les ions de Zinc soient insérés dans les phases des anhydres. Les observations sous Microscope Electronique à Balayage (MEB) et sonde EDS, réalisées sur une section polie du clinker dopé avec 1% de $ZnSO_4$ (figure III.14), ont révélé la présence préférentielle des ions de zinc dans les phases de C_3S et C_4AF et non dans les phases de bélite. Le tableau III.11 donne les résultats de la composition moyenne en anhydres du ciment en un point donné à partir de l'analyse en oxydes par EDS et d'un calcul par la méthode de BOGUE modifiée [111]. Les points 7 et 9 sans zinc correspondent à une zone où la bélite (point 7) ou le C_3A (point 9) sont majoritaires, tandis que les points 1, 5, 10, 11 correspondant à des zones où le C_3S (point 5) ou le C_4AF (points 1, 10 et 11) sont majoritaires, contiennent environ 1% de Zn alors qu'il a été introduit dans le cru à 0,23% seulement.

Les formules de Bogue « modifiées » s'écrivent :

$$C_3S = 4.07 C^* - 7,60 S^* - 1.43 F - 6,72 A$$

$$C_2S = 8.60 S^* + 1,08 F + 5.07 A - 3,07 C^*$$

$$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$$

$$C_4AF = 3,04 F$$

$$\text{Avec } C^* = \text{CaO (totale)} - \text{CaO (libre)} - 1,27 \text{ CO}_2 - 0,7 \text{ SO}_3$$

$$S^* = \text{SiO}_2 \text{ (totale)} - \text{SiO}_2 \text{ (non combinée)}$$

N.B. : SiO₂ (non combinée) ≈ insolubles et CO₂ ≈ perte au feu

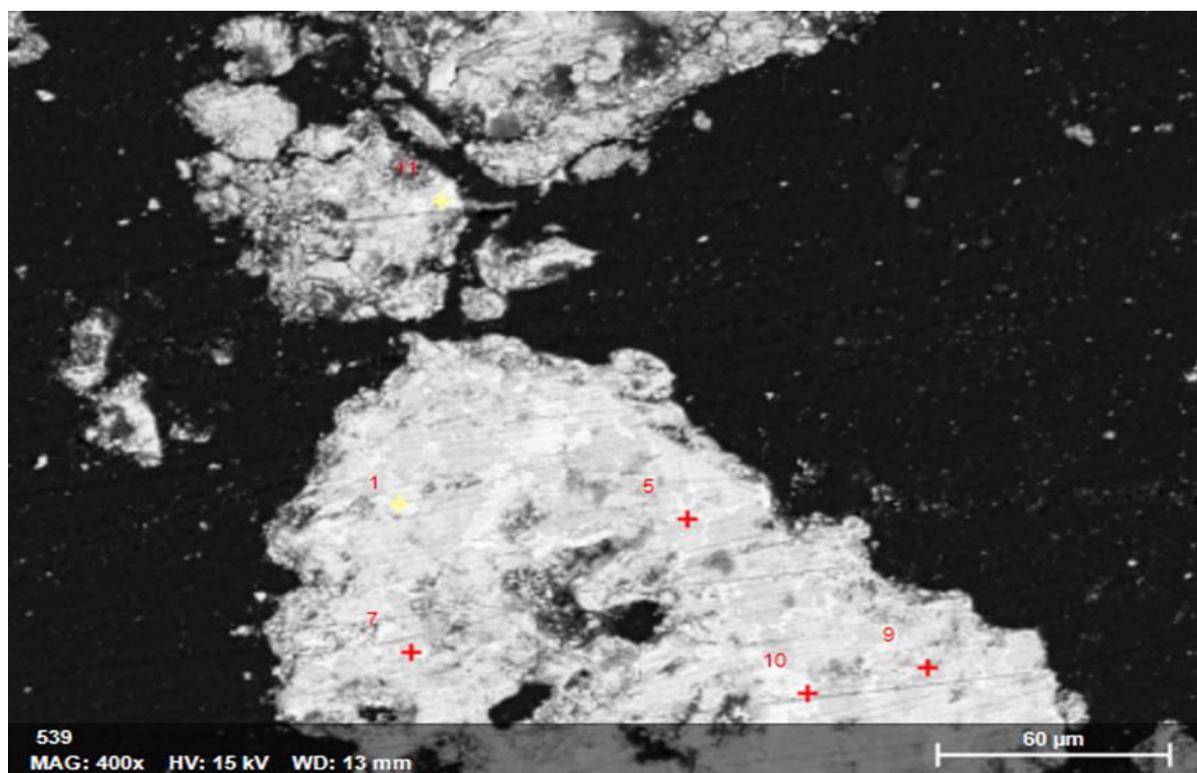


Figure III 14. *Observation MEB- du ciment synthétisé à 1300°C et dopé avec 1% de ZnSO₄.*

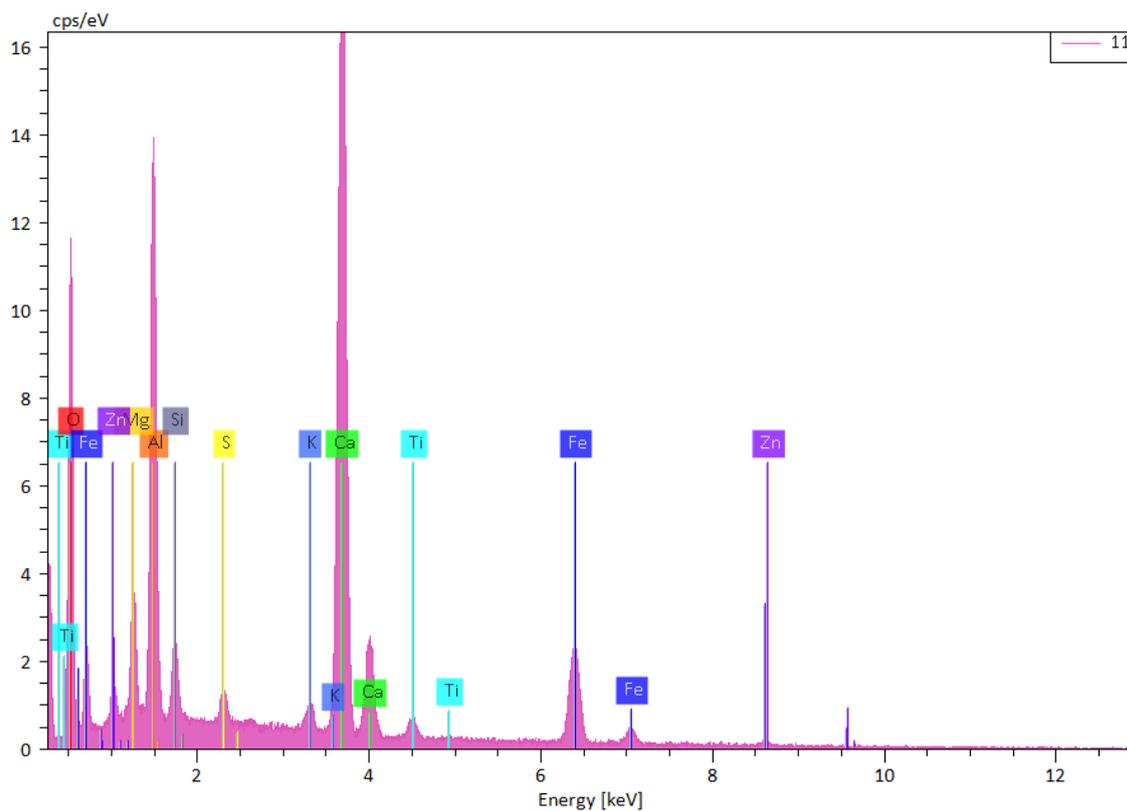


Figure III 15. Analyse EDS pour le point 11

Tableau III 10. Teneurs massique aux zones mesurées par EDS

Zone de mesure	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%SO ₃	%ZnO
1	52,38	5,76	16,75	19,26	1,88	0,16	1,29
5	68,77	23,07	4,18	1,4	1,23	/	1,77
10	48,49	2,12	21,72	21,94	2,31	/	1,45
11	46,79	2,89	18,35	21	4,25	1,73	1,51
7	64,89	25,95	4,11	4,04	/	0,65	/
9	60,85	2,63	32,30	3,09	/	0,59	/

Tableau III 11. Localisation des ions de zinc dans les phases du clinker dopé avec 1% de ZnSO₄ (Calcul de type Bogue à partir des mesures obtenues par EDS)

Zone de mesure	Compositions minéralogiques du clinker dans les zones testées par MEB et EDS				% Zn
	% C ₃ S	% C ₂ S	% C ₃ A	% C ₄ AF	
1	28,08	4,62	11,84	58,55	1,03
5	75,79	10,28	2,36	4,25	1,08
7	32,26	50,07	4,06	12,28	/
9	4,97	3,82	80,37	9,39	/
10	2,68	4,10	20,48	66,70	1,16
11	13,90	2,15	13,13	63,84	1,21

III.6 Conclusion

Il est possible d'obtenir en laboratoire un ciment majoritairement alitique par cuisson à 1300°C d'un cru constitué de vase de barrage et d'un complément de chaux de rapport C/S = 3,2, et avec ajout de 1% de sulfate de zinc hexa hydraté (0,23% de Zn) comme minéralisateur.

Cette étude permet de montrer l'intérêt du sulfate de zinc comme minéralisateur. L'effet est réel sur la production de C₃S, la diminution du γ C₂S, l'activité de la chaux (faible taux de chaux libre).

CHAPITRE IV : Caractéristiques et propriétés hydrauliques du ciment synthétisé

IV.1 Caractérisation du ciment anhydre

IV.1.1 Analyse chimique

L'analyse chimique par fluorescence X du ciment CA1 1300 3,2 est donnée dans le tableau IV.1 : On retrouve bien un rapport C/S voisin de 3,2. Le taux de ZnO est trouvé égal à 0,31%, ce qui correspond à 0,24% massique en Zinc. Comme il a été introduit 0,23% de Zinc dans le cru sous forme de sulfate de zinc hydraté, on peut en déduire que contrairement à certains auteurs [94] le zinc ne s'évapore pas partiellement pendant la cuisson à 1300°C. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il pouvait se retrouver dans les phases alite et ferrite.

Tableau IV 1. Composition chimique (% massiques) du ciment CA1-1300-3,2

Oxydes	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃	TiO ₃	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SrO	ZnO	SO ₃
% Mas	20,6	65,9	6,67	2,8	0,69	0,14	2,04	0,05	0,33	0,11	0,007	0,03	0,31	0,60

IV.1.2 Composition minéralogique

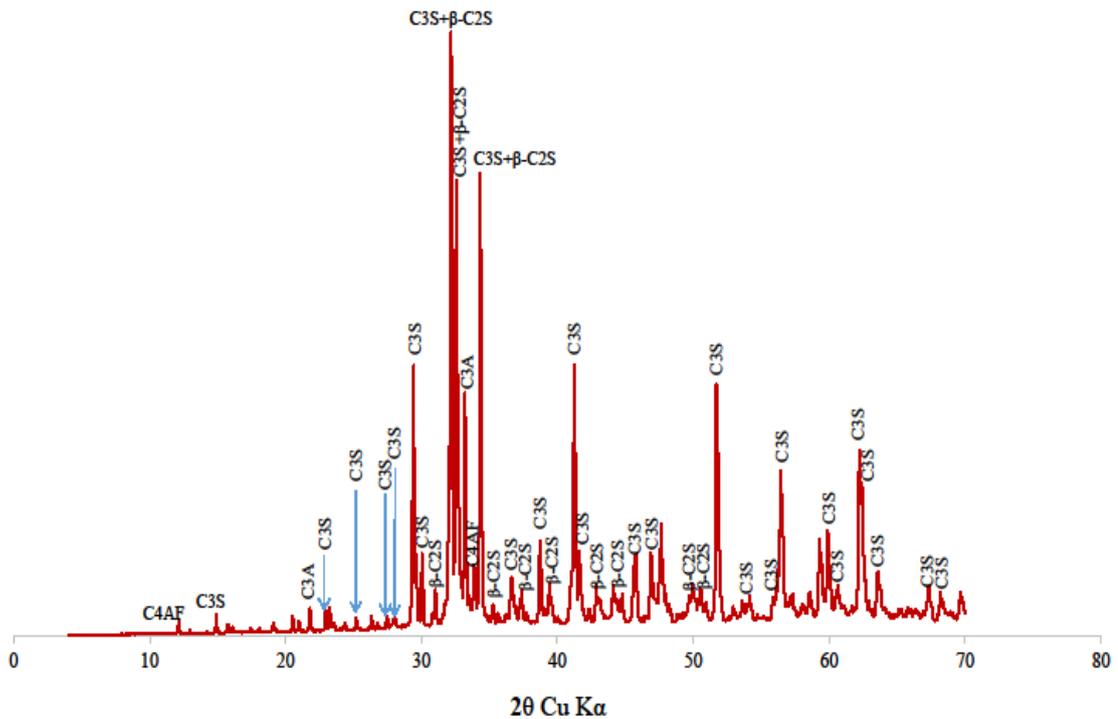
IV.1.2.1 Méthode de Bogue

Nous avons déterminé la composition minéralogique des clinkers alitiques synthétisés par calcul en utilisant la méthode de Bogue modifié [112] et l'analyse chimique par Fluorescence X. La méthode de Bogue est basée sur l'hypothèse que lors du refroidissement, le clinker fondu en équilibre avec les phases solides cristallise et enlève à celles-ci CaO sans aucune inclusion ou substitution d'ions étrangers dans les réseaux cristallins et ne prend pas en compte les oxydes secondaires apportés par les matières premières. Cette méthode estimative permet de calculer les pourcentages massiques des principaux minéraux du clinker, en l'occurrence, C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF (tableau IV.2).

Tableau IV 2. Compositions minéralogiques de clinker alitique synthétisé, déterminées par la méthode de Bogue. Le taux de chaux libre =0,38%, déterminé par méthode chimique, est pris en compte dans les calculs (voir § page 89 III.5).

Minéraux du clinker CA1-1300-3.2	%C3S	%C2S	%C3A	%C4AF
Pourcentages massiques des minéraux	62.83	11.69	12.95	8.51

IV.1.2.1 Analyse qualitative par Diffraction des rayons X



Nous obtenons les diagrammes caractéristiques d'un ciment portland (figure IV.1).

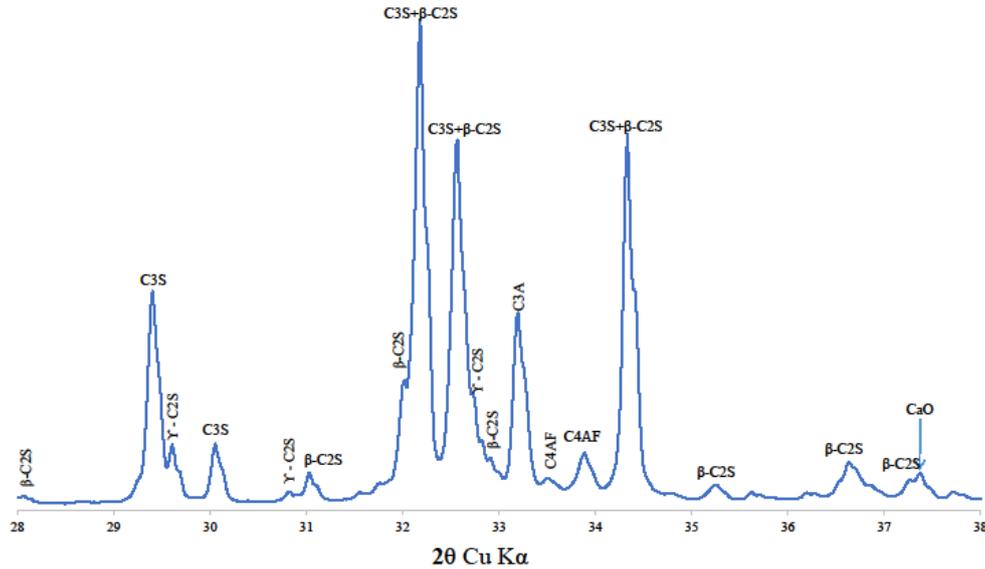


Figure IV 1. Diffractogrammes de ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de $ZnSO_4$, $C/S=3,2$

Il est constaté une augmentation notable des taux de C_3S et $\beta-C_2S$ dans le ciment avec l'ajout de 1% de $ZnSO_4$, accompagnée Le minéralisateur agit en effet prioritairement sur la formation du C_3S et non sur celle du C_2S .

IV.1.2.1 Analyse quantitative par méthode Rietveld

A partir de diffractogramme des rayons X et en utilisant la méthode de Rietveld (logiciel « TOPAS »), nous pouvons évaluer les quantités des principaux anhydres formés (figure IV.2) et (tableau IV.3).

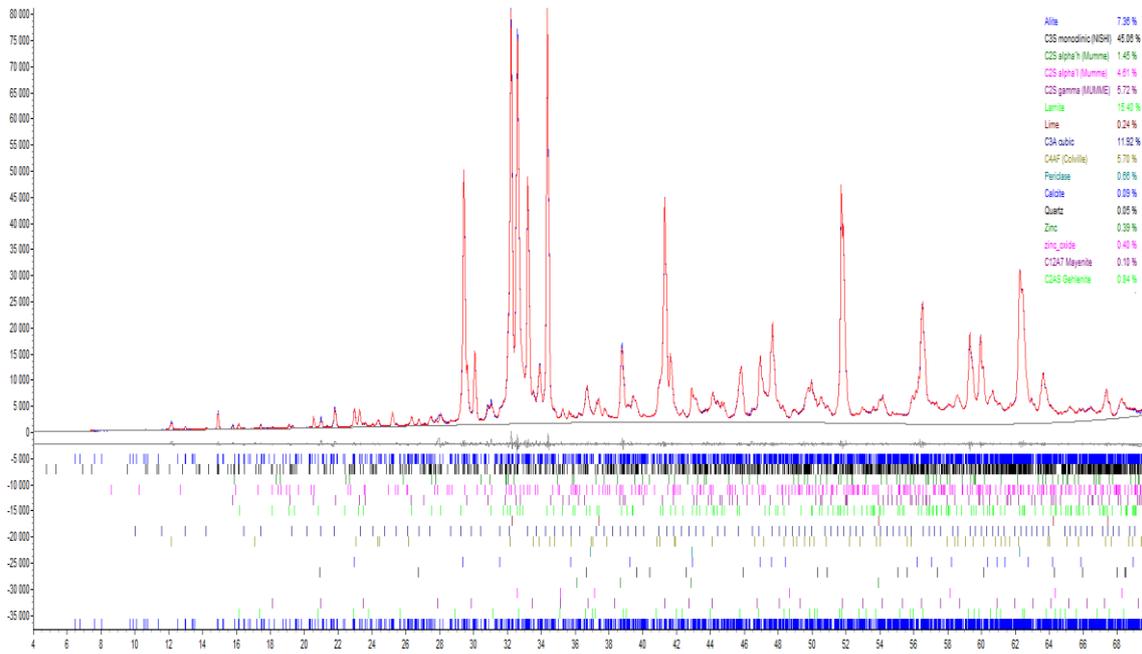


Figure IV 2.Quantification minéralogique par la méthode de Rietveld du ciment alitique synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO₄, C/S=3,2

Tableau IV 3. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld du ciment alitique synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO₄, C/S=3,2

Echantillon du Clinker	Pourcentage massique (Wt%) des minéraux									R_{wp}
	% C ₃ S	% β-C ₂ S	% γ-C ₂ S	% C ₃ A	% CaO	% calcite	% Quartz	% MgO	% C ₄ AF	
CA1-1300-3,2	52,43	17,38	2,99	12,17	0,18	0,1	0,05	1,2	5,72	9,83

Nous constatons une composition voisine du résultat trouvé par la méthode Bogue (tableau IV.3) et proche de celle d'au ciment alitique commercial avec peu de chaux libre. Le % de C₃S est toutefois légèrement plus faible. Avec les deux méthodes, nous trouvons la même et plutôt forte quantité de C₃A. Ceci suggère sans doute la nécessité de gypser un peu le ciment. Ceci sera aussi constaté lors de l'étude de prise. D'autre part, nous n'avons pas constaté la formation d'ettringite, ce qui lié sans doute à la faible quantité de sulfate.

IV.3 Observation microscopique

Les clinkers alitiques synthétisés à 1300°C avec 1% de ZnSO₄ ont été observés au Microscope Electronique à Balayage du LMDC. Après plusieurs observations et agrandissements d'échelle des grains de ces clinkers, nous avons retenu les microphotographies de la figure IV.3.

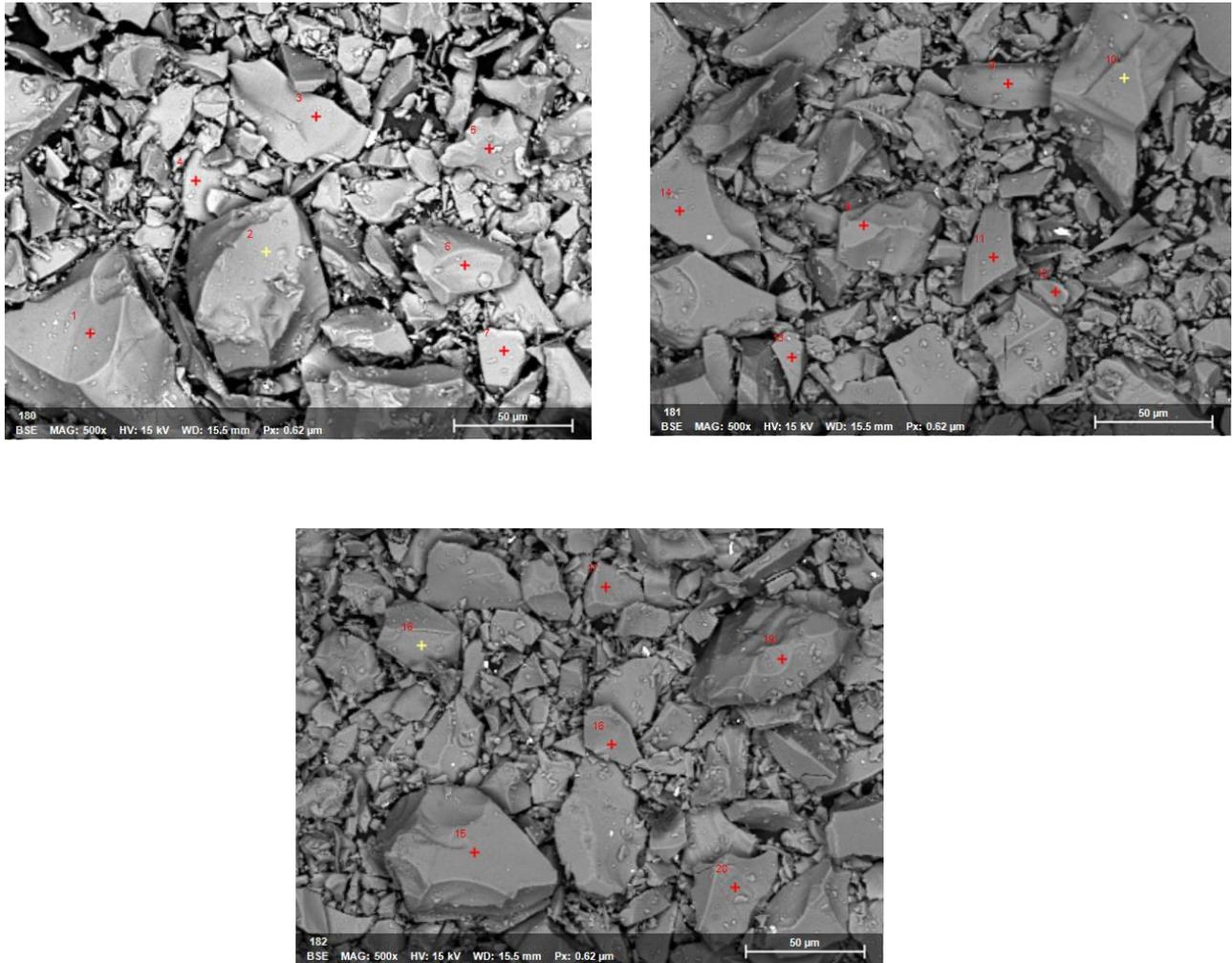


Figure IV 3. Morphologies des cristaux dans le ciment synthétisé à 1300°C avec 1% de ZnSO₄, observées sous MEB à 500 fois d'agrandissement

D'après les analyses MEB faite sur poudre de ciment synthétisé à 1300°C, on constate la présence de silicate tricalcique C₃S pseudo-hexagonal qui représente environ 63 % du matériau. Le faciès de ces cristaux est généralement hexagonal et les dimensions peuvent atteindre 50 µ.

IV.4 Caractéristiques physiques

Les clinkers ont été broyés et tamisés à 40 μm avant de procéder à l'hydratation et au durcissement de leurs pâtes. Une analyse par la méthode de Blaine est nécessaire afin de connaître la finesse de la poudre du ciment. Cela permet d'estimer la réactivité hydraulique du ciment et d'interpréter l'évolution de sa résistance mécanique avec l'âge de durcissement. Cette analyse a permis également d'étudier l'effet du minéralisateur (ZnSO_4) sur la broyabilité du clinker alitique.

Les ciments sont broyés avec un broyeur à disque à une vitesse de 1400 tours /min pendant 40 second. La détermination de la surface spécifique Blaine a donné un résultat de 3500 cm^2/g . Les propriétés de cinétique d'hydratation (temps de prise, chaleur d'hydratation, résistances mécaniques) permettront de valider différentes possibilités d'utilisation en construction.

IV.5 Masse volumique

La masse volumique du ciment CA1-1300-3.2 a été déterminée par « PESEE HYDROSTATIQUE » (chapitre II).

La masse volumique = 3.10 g/cm^3

IV.6 Demande en eau

La demande en eau déterminée avec la sonde de Vicat est importante : 0,45 au lieu de 0,30 environ pour un ciment standard ce qui peut être pénalisant pour les utilisations en béton de structure, sauf à ajouter un fluidifiant dans le malaxeur à béton.

IV.7 Propriétés du ciment hydraté : prise et durcissement

IV.7.1 Prismétrie à la mini sonde de Vicat : comparaison avec un CEM II 325N. Influence du gypsage

Sur la figure IV.4 il est constaté que l'ajout de 1% de sulfate de zinc au cru a tendance à accélérer la prise du ciment, effet qui peut être compensé par l'ajout au ciment de 1% de gypse. Dans ce dernier cas, les temps de début (1h30) et de fin de prise (5h30) sont corrects pour une utilisation en construction, proche des résultats obtenus sur CEM II 32,5N, ciment qui est plus fortement gypsé (2,44% de SO_3 , soit 5,2% de gypse). Dans la suite de la caractérisation de l'hydratation, le ciment CA1-1300-3,2 a été hydraté sans gypse ajouté.

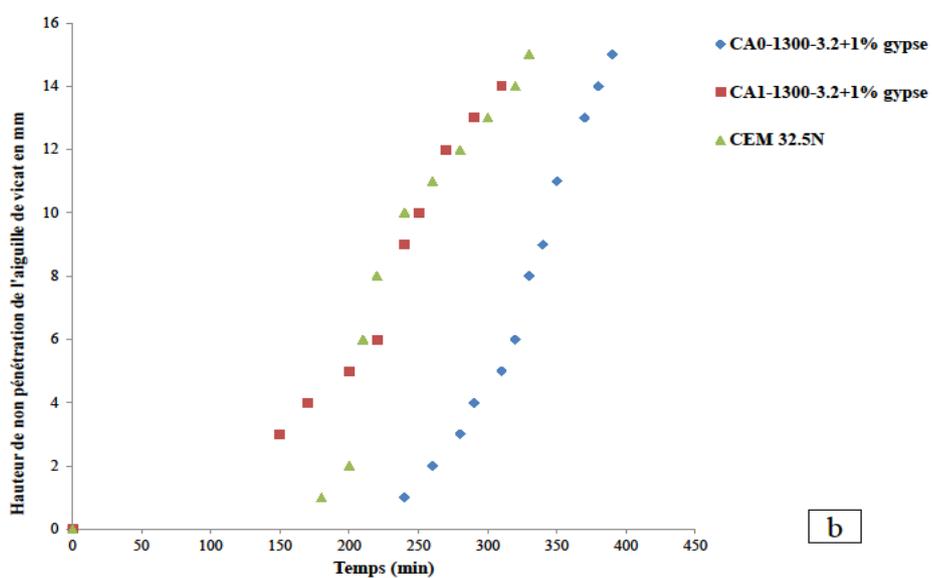
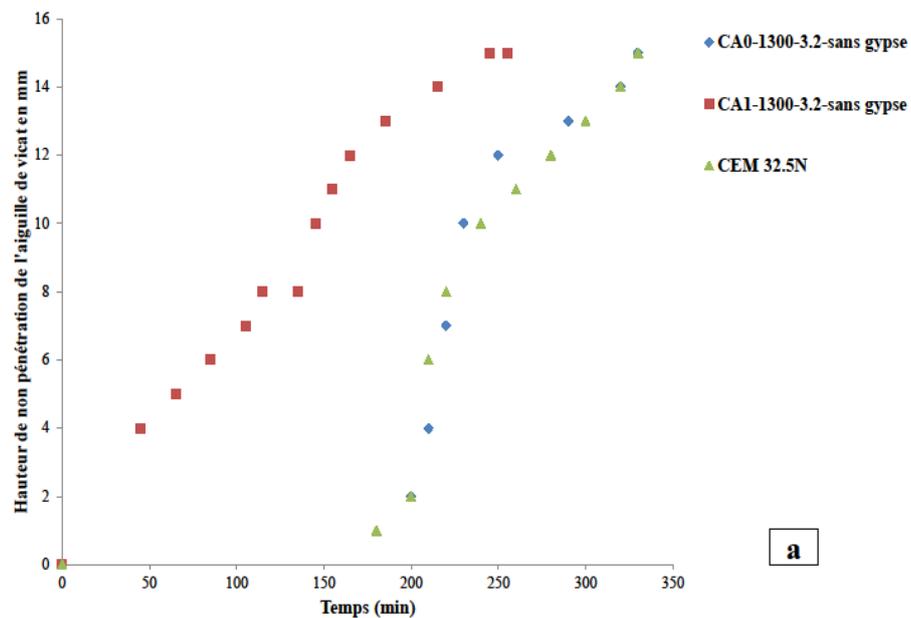
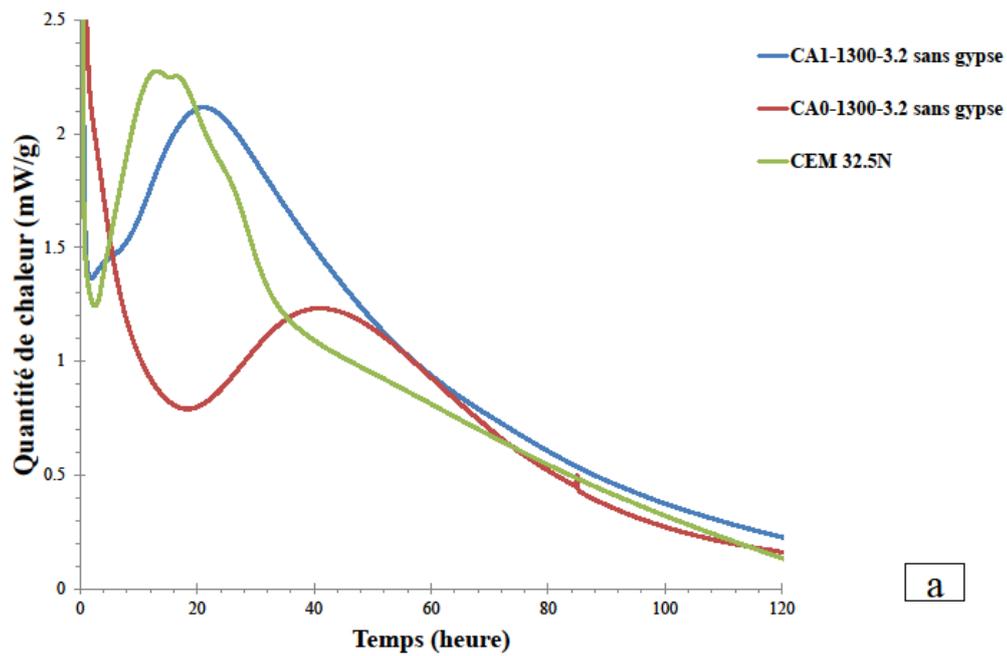


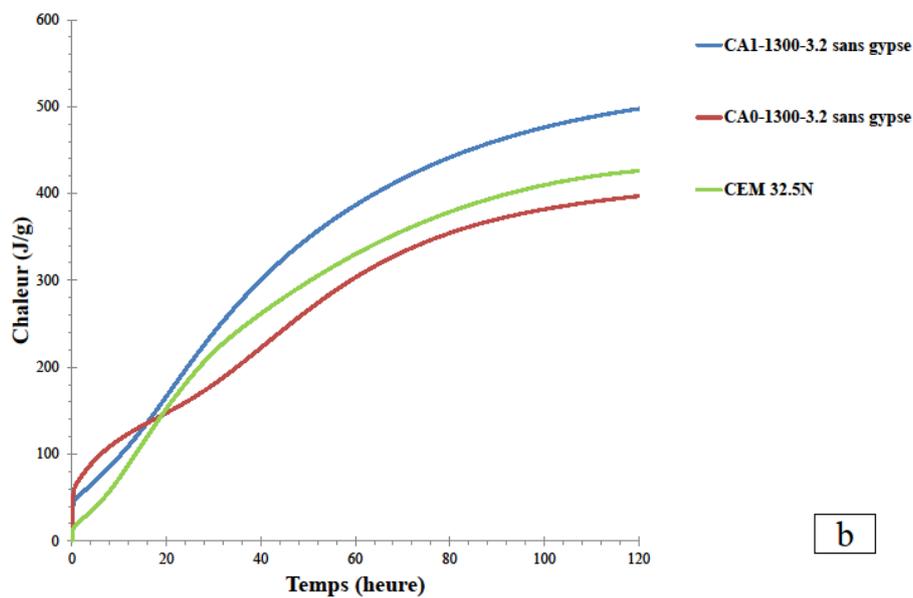
Figure IV 4. Résultats du test de prise au mini cône de Vicat sur les pâtes de ciment synthésisé à 1300°C sans et avec 1% de sulfate de zinc, sans ajout de gypse (a), et avec ajout de 1% de gypse (b). Dans les deux cas, est donné aussi le résultat de prise avec un ciment Portland de type CEMII 32.5N

IV.7.2 Suivi de l'hydratation au jeune âge par calorimétrie isotherme

La réactivité hydraulique des ciments aux jeunes âges a été caractérisée aussi par des mesures de calorimétrie isotherme effectuées à **20 °C**. **5 g.** de pâte et **1.55 g.** d'eau préalablement stockés à **20 °C** ont été mélangés manuellement pendant quelques secondes directement à l'extérieur du calorimètre dans des cellules de mesure qui ont ensuite été placées à l'intérieur du calorimètre. L'appareillage donne le flux de chaleur (a) en mW/g. à partir de ce résultat on peut calculer la chaleur totale dégagée en J/g (b).



a



b

Figure IV 5. (a) Evolution du flux de chaleur d'hydratation (mW / g). (b) Chaleur (J / g) du ciment CA1-1300-3.2 synthétisé à 1300 ° C sans ZnSO₄ (CA0-1300-3.2) avec 1% de ZnSO₄ (CA1-1300-3.2) pour C/S =3,2 et CEM II 32. 5N

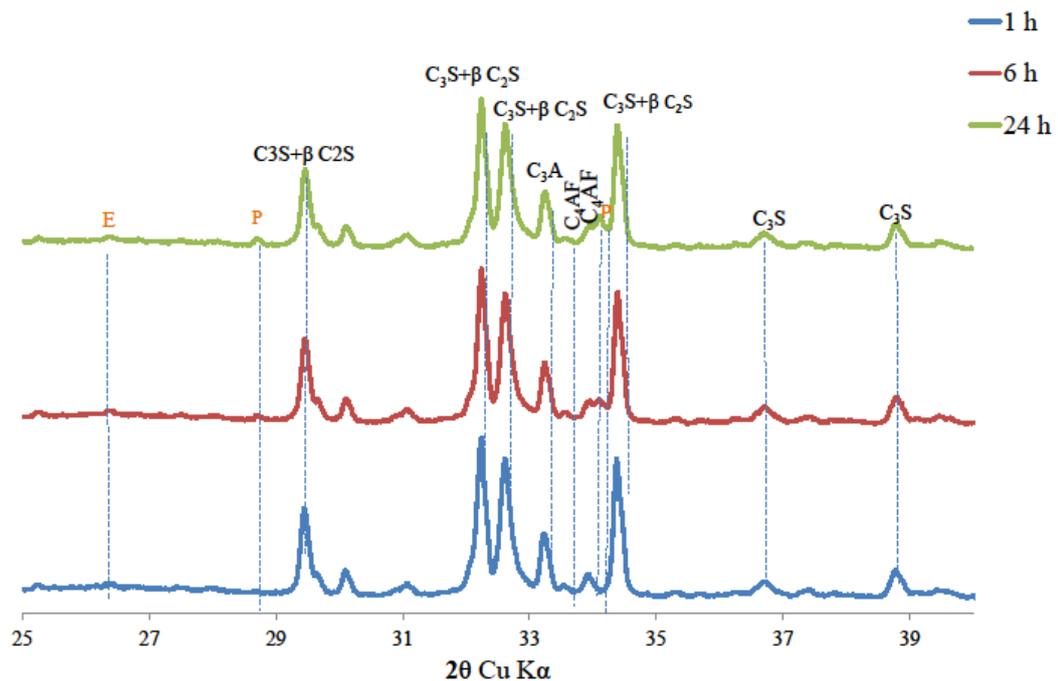
La figure IV.5 (a) montre l'impact de l'addition de sulfate de zinc sur le taux d'évolution de la chaleur pendant les premiers jours d'hydratation. Une courbe de référence correspondant à l'hydratation d'un ciment portland commercial est également présentée. Le taux de dégagement de chaleur de ce ciment est caractérisé par des pics de réaction se produisant après une période d'induction contrôlée par les niveaux de saturation de la solution poreuse. Silicates puis les phases d'aluminate réagissent pour former des produits d'hydratation. Le pic de l'aluminate est retardé après celui du silicate par l'addition de sulfate pour éviter une fausse prise. Après une période d'accélération contrôlée par des produits de nucléation / croissance, le taux d'évolution de la chaleur diminue en conséquence de la diffusion à travers la couche d'hydrate. Les systèmes alite se caractérisent par un pic principal large sans distinction claire entre les réactions des phases silicatées et aluminées. Comme aucun sulfate de calcium n'est ajouté dans ces systèmes, Les phases d'aluminates réagissent probablement très tôt. La chaleur produite par cette réaction est partiellement enregistrée pendant les premières heures avant la période d'induction.

La formation rapide de produits à base d'aluminate peut être responsable d'un plus faible degré d'hydratation des phases de clinker par rapport au ciment portland avec sulfates. L'ajout de 1%. Le pourcentage de sulfate de zinc accélère la formation du pic d'hydratation principal à un âge précoce, avec une période d'induction plus courte et un taux de chaleur plus élevé. On peut cependant noter que de la chaleur supplémentaire est libérée très tôt avant la période d'induction du système sans ajout de sulfate de zinc. Cela peut correspondre à la plus grande réaction des phases d'aluminate.

La chaleur cumulée représentée sur la figure IV.5 (b) montre que le clinker d'alite dopé avec 1% de sulfate de zinc présente une réactivité plus élevée entre 1 jour et 3 jours. Cela est dû aux réactions exothermiques de précipitation se produisant dans une plus grande mesure pour le système avec le zinc après la période d'induction.

IV.7.3 Suivi d'hydratation au jeune âge par « DRX in Situ »

Le suivi de l'hydratation par DRX in situ après 24h d'hydratation (figure IV.6), nous montre l'apparition des pics de portlandite ainsi qu'une légère diminution des pics des anhydres. Nous notons aussi la quasi absence d'ettringite.



E : Ettringite

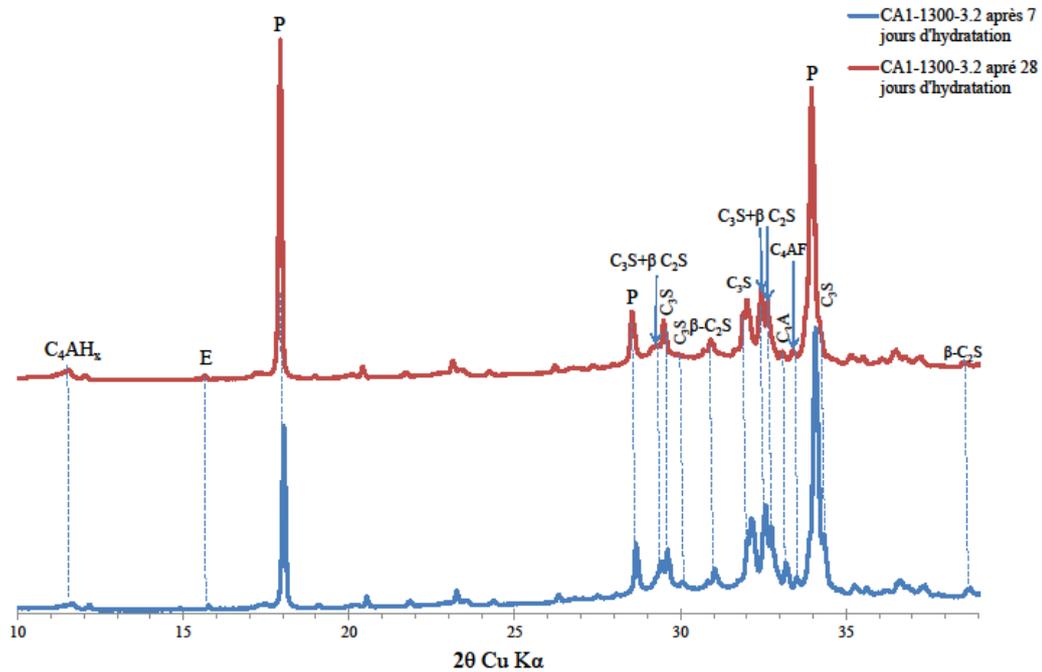
P : Portlandite

Figure IV 6. Analyse par DRX in situ de la pâte de ciment synthétisé à 1300°C avec C/S=3,2 et 1% du ZnSO₄

IV.8 Caractérisations des hydrates formés

IV.8.1 Par diffraction des rayons X

Le suivi de l'hydratation à 7 et 28 jours de la pâte de ciment a été fait par diffraction des rayons X (figure IV.7) et permet de constater entre 7 et 28 jours une augmentation du pic de portlandite et une diminution des pics d'anhydres dans la pâte de ciment synthétisé.



C4AHx : $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Figure IV 7. Diagrammes RX des pâtes de ciment (CA1-1300-3.2) après 7 et 28 jours de durcissement

IV.8.2 Par analyse thermique

La formation de produits hydratés dans les pâtes de ciment CA1-1300-3,2 a été aussi suivie par analyse thermogravimétrique (ATG), après l'arrêt du processus d'hydratation en utilisant la technique du séchage à l'étuve à 40°C. Les pâtes ont été préparées avec un rapport eau / ciment de 0,45. La figure 8 montre les courbes DTG à 7 et 28 jours de ciment CA1-1300-3,2. Nous constatons les mêmes pics que pour un ciment portland ordinaire :

- Jusqu'à environ 200 °C : la perte de masse concerne le C-S-H
- de 450 à 550 °C : le départ d'eau correspond à la décomposition de la portlandite.

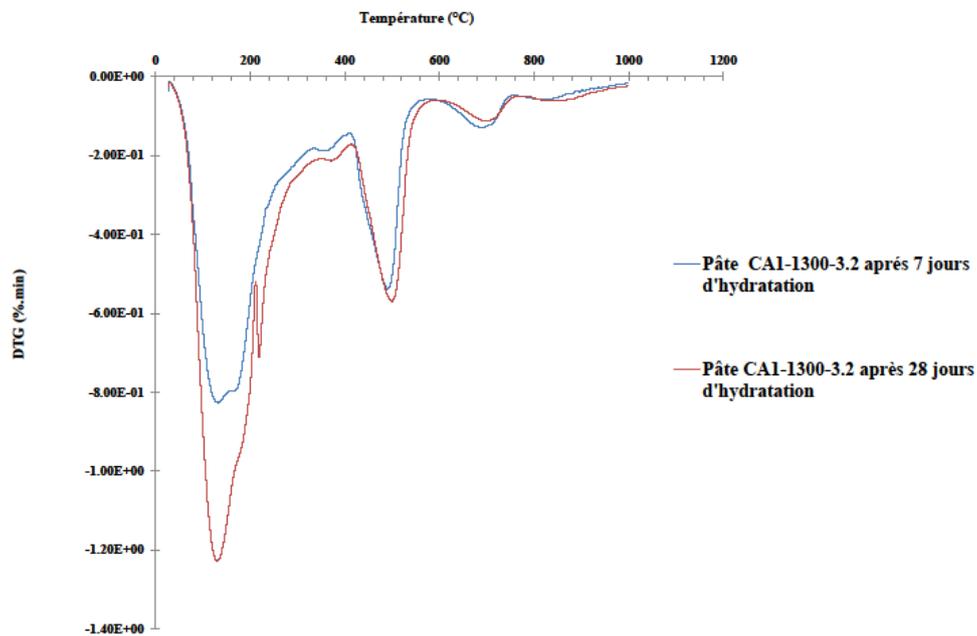


Figure IV 8. Diagrammes DTG des pâtes de ciment (CA1-1300-3.2) après 7 et 28 jours de durcissement

IV.8.3 Suivi des résistances mécanique à 7, 28 et 90 jours

La figure IV.9 donne les valeurs de résistance à la compression enregistrées à 7 et 28 jours de durcissement de la pâte du ciment sans $ZnSO_4$ et dopé avec 1% de $ZnSO_4$. Les valeurs obtenues sur un ciment commercial de type CEMII 32,5 N sont données à titre de comparaison. Les résistances mesurées sont respectivement à 7 jours de 20,92 MPa, 36,48 MPa, 32,5 MPa et à 28 jours de 40,28 MPa, 42,98 MPa, 40,4 MPa et à 90 jours 39,0 MPa, 46,3 MPa pour les trois ciments CA0, CA1 et CEMII 32,5. La figure donne aussi les écarts types sur les résistances obtenus. La dispersion des résultats apparaît assez modérée et ne remet pas en cause les conclusions.

Ces résultats laissent présager une bonne réactivité hydraulique du ciment synthétisé à partir de vase de barrage et avec ajout au cru de 1% de $ZnSO_4$ en tant que minéralisateur. Ce résultat est en bon accord avec les résultats précédents concernant le dégagement de chaleur entre 2 et 5 jours (figure IV.5). Il est alors possible d'envisager une classe de résistance de CEM II 32,5 pour ce ciment.

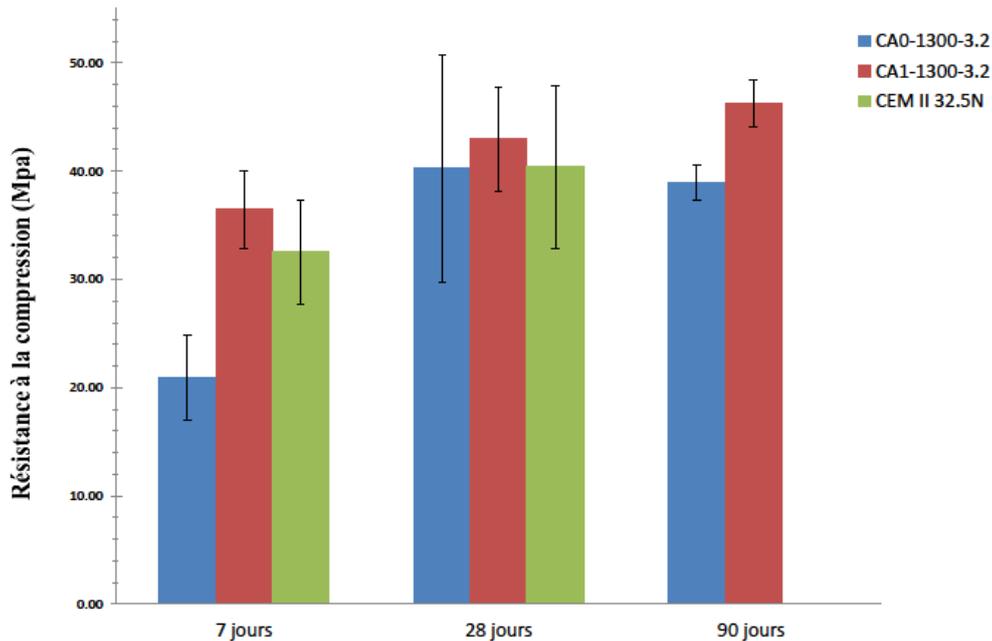


Figure IV 9. *La résistance à la compression avec temps de durcissement 7, 28 et 90 jours pour les ciments CA1-1300-3,2 et le CEM 32,5N*

IV.9 Conclusion

Il est possible d'utiliser de la vase de barrage en cimenterie, non pas comme addition au clinker mais en remplacement partiel du cru silico calcaire. Vu la composition chimique de la vase, il est indispensable d'utiliser un complément calcaire. Dans cette étude, un ajout de chaux pure a été fait. Il sera utile de vérifier l'influence d'un ajout de calcaire au cru plutôt que de chaux.

Cette étude permet de montrer l'intérêt du sulfate de zinc comme minéralisateur. L'effet est réel sur la production de C_3S , la diminution du γC_2S , l'activité de la chaux (faible taux de chaux libre). Il a été noté une accélération de la prise (qui peut être compensé par l'ajout de 1% de gypse). Le MEB couplé à l'EDS semble montrer une intégration préférentielle du zinc dans les structures des anhydres C_3S et C_4AF plutôt que C_2S et C_3A .

Chapitre IV Caractéristiques et propriétés hydraulique du ciment synthétisé

La demande en eau est relativement élevée (0,45), ce qui pourrait conduire pour des bétons de structure à l'ajout de fluidifiants dans le malaxeur. Les temps de prise sont ceux d'un ciment ordinaire (avec ajout modéré de gypse).

Les résistances mécaniques obtenues sur pâte à 7 et 28 jours permettent de viser pour ce ciment une classe de résistance de CEMII 32,5N.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de produire un ciment alitique à plus faible impact environnemental donc essentiellement à plus basse température de cuisson et utilisant des résidus naturels ou industriels.

Parmi ces résidus naturels, il a été utilisé une vase d'une réserve hydraulique de la région de Tiaret. L'étude de cette vase de barrage a montré une composition chimique et minéralogique compatible avec celle d'un cru de cimenterie, sauf un déficit en chaux qui a été comblé par ajout d'hydroxyde de calcium.

Une cuisson de cru à une température plus basse que 1450°C (cuisson d'un cru de ciment portland) nécessite l'utilisation d'un minéralisateur, surtout si la production d'un ciment alitique est recherchée. Un sulfate de zinc a été étudié dans ce but, à des dosages faibles (moins de 1% de Zinc pur en masse).

Dans le but d'un éventuel développement industriel, il sera utile d'étudier le remplacement de la chaux éteinte de labo par de la poussière de chaux issue d'un atelier d'ensachage de chaux éteinte industrielle ou encore par du calcaire comme source de CaO et l'utilisation comme minéralisateur d'un déchet industriel contenant du sulfate de zinc et issu de la production de l'usine Alzinc à Tlemcen (Algérie).

La composition du cru (rapport chaux/silice et % de minéralisateur) et sa température de cuisson ont fait l'objet d'une importante étude paramétrique. Il en résulte la nécessité de cuire à 1300°C le mélange cru contenant un rapport chaux/silice (C/S) compris entre 3 et 3,2 et un % de minéralisateur compris entre 1 et 2%. L'optimisation du cru a été faite en minimisant le % de chaux libre résiduelle (mesure chimique) et en maximisant les teneurs en composés anhydres réactifs, soit le C₃S au détriment du β-C₂S et du γ-C₂S. Les calculs des teneurs résultent d'une étude quantitative (méthode Rietveld) des diagrammes de diffraction des rayons X des cuits obtenus. La composition finalement retenue donne un C/S = 3,2 et un % de minéralisateur de 1%, le cru étant cuit à 1300°C. Ceci étant, les résultats obtenus montrent un domaine de composition de cru plus large (C/S compris entre 3 et 3,2 ; % de ZnSO₄,7 H₂O compris entre 1 et 2%) et donc plus favorable à une application industrielle.

Une étude microscopique à l'aide d'un MEB couplé à l'EDS confirme la non évaporation du zinc (attestée par l'analyse chimique du ciment) et montre une intégration préférentielle du zinc dans les structures des anhydres C_3S et C_4AF plutôt que C_2S .

L'étude du ciment après cuisson montre une composition chimique et minéralogique similaire à celle d'un ciment portland. Ce ciment est composé majoritairement de C_3S . Il est à noter l'effet fortement bénéfique de l'ajout du minéralisateur au cru sur la teneur en chaux libre et sur la formation de C_3S au détriment du β - C_2S et du γ - C_2S . Ce dernier anhydre est en effet reconnu comme non réactif.

Le ciment a été broyé à une surface spécifique Blaine de 3500g/cm^3 finesse classique d'un ciment courant.

La demande en eau est assez élevée ($E/C = 0,45$ au lieu de $0,30$ pour un ciment portland). Dans les ouvrages en béton et béton armé, ceci devrait conduire à une utilisation de fluidifiants.

L'hydratation d'une pâte de ciment a été suivie au moyen de plusieurs techniques. La prismétrie a été faite sur mini moules VICAT et a montré l'intérêt d'un léger gypsage (1% semble suffisant pour un début de prise voisin de celui d'un ciment portland).

Les essais de suivi de l'hydratation par calorimétrie isotherme, analyse thermique et diffraction des rayons X mettent en évidence la formation des hydrates du ciment : C-S-H et Portlandite essentiellement, avec peu ou pas d'ettringite. La cinétique d'hydratation, contrôlée par calorimétrie isotherme, est plus rapide que celle d'un ciment CEM II 32,5 N du commerce.

Les résistances mécaniques ont été suivies par des essais de compression simple sur des éprouvettes cubiques de pâte pure de dimension $2\text{x}2\text{x}2\text{cm}$. La dispersion des résultats est en général satisfaisante. Les résultats obtenus font ressortir des performances mécaniques à 7 et 28 jours supérieures à celle du CEM II 32,5.

Ces résultats peuvent être sans doute être améliorés en augmentant la finesse de broyage du ciment.

Perspectives

Cet axe de recherche va connaître prochainement un programme pratique en collaboration avec d'autres Laboratoires de recherches. Les points suivants seront développés :

1. Utilisation du déchet de l'industrie de zinc de Ghazawet comme minéralisateur dans l'élaboration du ciment alitique à basse température et de la poussière de chaux éteinte comme source d'oxyde de calcium.
2. Etude de la fixation des ions de zinc et de soufre dans la structure des minéraux anhydres et dans la structure des hydrates de la pâte du ciment par le test de lixiviation accélérée afin de visualiser l'impact environnemental de la matrice cimentaire.
3. Addition d'un superplastifiant pour améliorer la fluidité et l'ouvrabilité des mortiers et bétons afin de minimiser la quantité d'eau de gâchage (diminuer E/C), ce qui réduira la porosité et conduira à l'augmentation de la résistance mécanique des mortiers et bétons.
4. Utilisation de l'ACV pour essayer de quantifier l'impact environnemental.

Références

- [1] H. F. W. Taylor, “Cement chemistry. 2nd ed.,” Acad. Press, vol. 20, no. 4, p. 335, 1997.
- [2] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, and E. Gartner, “Cement and carbon emissions,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 47, no. 6, pp. 1055–1065, 2014.
- [3] E. Gartner and H. Hirao, “A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete,” *Cement and Concrete Research*, vol. 78, pp. 126–142, 2015.
- [4] P. S. M. Achternbosch, K.R. Bräutigam, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, “Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete,” *Int. Solid Wastes Public Clean. Assoc.*, vol. 23, no. 4, pp. 328–337, 2005.
- [5] Y. & A. Schreiber, “Beneficial Reuse of Materials in the Cement Manufacturing Process,” *Portl. Cem. Assoc. Skokie, Illinois, USA*, p. 11, 2007.
- [6] A. K. Chatterjee, “Chemistry and engineering of the clinkerization process - Incremental advances and lack of breakthroughs,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 624–641, 2011.
- [7] M. Schneider, “Process technology for efficient and sustainable cement production,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 14–23, 2015.
- [8] J. S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E. M. Gartner, “Sustainable development and climate change initiatives,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 115–127, 2008.
- [9] W. Mazouzi, L. Kacimi, M. Cyr, and P. Clastres, “Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 53, pp. 170–177, 2014.
- [10] M. A. Fatiha Kazi Aoual-Benslafa, B. Mekerta, and A. Semcha, “L’envasement du barrage de Bouhanifia : dragage et valorisation des sédiments,” in *Conférence Méditerranéenne Côtière et Maritime edition 3, Ferrara, Italia (2015)*, 2015, pp. 159–

164. <http://www.paralia.fr/cmcm/e03-32-kazi.pdf>
- [11] A. Sadok and L. N. Services, "Valorisation des sédiments d'envasement du barrage de Ouizert (Algérie) dans la réalisation d'une barrière passive d'un centre de stockage de déchets Scanned by CamScanner," *Mines carrieres. Les Tech.* 41(spéciale)71- Juin 2013, no. April.
- [12] D. Bensafia, "Erosion et Sédimentation des barrages: perspectives et mise en œuvre de nouvelles formes d'ingénierie," Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider - Biskra., 2016. http://thesis.univ-biskra.dz/2490/1/Th%C3%A8se_2016.pdf
- [13] B. Anger, "Caractérisation des sédiments fins de retenues hydroélectriques en vue d'une orientation vers des filières de valorisation matière," Thèse Doctorat. Génie-civil, Univ. Caen Basse-Normandie, p. 309 p, 2014. <http://www.theses.fr/2014CAEN2034>
- [14] B. Anger, I. Moulin, E. Perin, F. They, and D. Levacher, "Utilisation de sédiments fins de barrage dans la fabrication de mortiers," *XIIIèmes JNGCGC, Dunkerque*, pp. 953–960, 2014.
- [15] L. Laoufi, Y. Senhadji, and A. Benazzouk, "Valorization of mud from Fergoug dam in manufacturing mortars," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 5, pp. 26–38, 2016.
- [16] N. Junakova, J. Junak, and M. Balintova, "Reservoir sediment as a secondary raw material in concrete production," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 5, pp. 1161–1169, 2015.
- [17] H. Goure-Doubi, G. Lecomte-Nana, F. They, C. Peyratout, B. Anger, and D. Levacher, "Characterization and valorization of dam sediment as ceramic materials," *Int. J. Eng. Innov. Technol.*, vol. 4, no. 8, pp. 84–91, 2015.
- [18] B. Remini, "Valorisation de la vase des barrages quelques exemples algeriens," *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 05, Juin 2006, pp.75-89.
- [19] Z. Labiod-Alloui, H. Trouzine, M. S. Ghembaza, T. Nouioua, and Y. Sebaibi, "Experimental investigation of mixtures of bentonite and dredged sediments from Chorfa dam in Algeria," *Turkish J. Earth Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 330–338, 2014.
- [20] R. O. Boudlal, Omar, Nassima Ferri Mohammed Khattaoui Saadia Idres, "Valorisation des sediments du barrage taksebt (Algerie) dans les corps de chaussees," *journée nationale de Géotechnique et de Géologie de l'ingénieure-Nancy* pp 1-8, 2016

<https://jngg2016.sciencesconf.org/80582/document>

- [21] M. A. Bourabah, S. Taibi, and N. Abou-Bekr, “Valorisation des sédiments de dragage de barrages algériens: Cas du barrage de cheurfas,” *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, vol. 15, no. 2, pp. 179–196, 2011.
- [22] M. A. Chikouche, E. Ghorbel, and M. Bibi, “The possibility of using dredging sludge in manufacturing cements: Optimization of heat treatment cycle and ratio replacement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 106, pp. 330–341, 2016.
- [23] O. Rodríguez, L. Kacimi, A. López-Delgado, M. Frías, and A. Guerrero, “Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, pp. 275–279, 2013.
- [24] M. Benasla, M. Hadjel, L. Benamara, and K. Ouhba, “Caractérisation de sédiments du barrage de l’Oued Fodda et leur valorisation comme un ajout artificiel dans le ciment,” *Matériaux Tech.*, vol. 104, no. 3, p. 304, 2016.
- [25] A. Semcha, “Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug,” Thèse de Doctorat ’Université de Reims Champagne-Ardenne p175 2006 .<http://ebureau.univ-reims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl doc/GED00000521.pdf>
- [26] A. Guerrero, S. Goñi, A. Macias, and M. P. Luxan, “Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash–belite cements synthesized at different temperatures,” *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 6, pp. 2680–2687, 1999.
- [27] A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo, and A. Moragues, “Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 11, pp. 3209–3213, 2004.
- [28] P. C. Hewlett, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*. 2003.
- [29] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari, and Z. Derriche, “Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 559–565, 2009.

- [30] I. García-Díaz, J. G. Palomo, and F. Puertas, “Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 10, pp. 1063–1070, 2011.
- [31] G. K. Moir et al., “Improvements in the Early Strength Properties of Portland Cement [and Discussion],” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 310, pp. 127–138, 1983.
- [32] G. Escadeillas, “Les ciments portland: Hydratation, Structuration des matériaux cimentaires.” *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions UPS – INSA Toulouse*, 2008.
- [33] A. Nonat, “L’hydratation des ciments,” *La durabilité des bétons*, pp. 25–50, 2008.
- [34] S. Ma, R. Snellings, X. Li, X. Shen, and K. L. Scrivener, “Alite-ye’elimité cement: Synthesis and mineralogical analysis,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 45, no. 1, pp. 15–20, 2013.
- [35] M. Bigaré et al., “Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, no. 11, pp. 609–619, 1967.
- [36] A. Guinier and M. Regourd, “Structure of Portland Cement Minerals,” in *5th International Congress on the Chemistry of Cement. Part 1*, 1968, pp. 1–43.
- [37] Marie-Noëlle de Noirfontaine, “Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique,” *Thèse de doctorat de l’école polytechnique*. 337, 2000.
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/36/100/36100949.pdf
- [38] M. Ichikawa and M. Kanaya, “Effects of minor components and heating rates on the fine textures of alite in portland cement clinker,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 7, pp. 1123–1129, 1997.
- [39] I. Maki and S. Chromý, “Microscopic study on the polymorphism of Ca_3SiO_5 ,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 407–414, 1978.
- [40] L. Števíla and J. Petrovič, “Hydration of polymorphic modification C3S,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 183–190, 1981.
- [41] E. Dowty, *Atoms for windows and Macintosh, Shape software, Kingsport*, Vol. 4, 1,

- pp. 1998., Kingsport. 1998.
- [42] I. Odler and S. Abdul-Maula, "Polymorphism and Hydration of Tricalcium Silicate Doped With ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–04, 1983.
- [43] F. Dunstetter, M. N. De Noirfontaine, and M. Courtial, "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 1. Structural data: Review and unified analysis," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 39–53, 2006.
- [44] I. A. Altun, "Influence of heating rate on the burning of cement clinker," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 4, pp. 599–602, 1999.
- [45] M. Ichikawa and M. Kanaya, "Effects of Minor Components and Heating Rates on the Fine Textures of Alite in Portland Cement Clinker," *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, no. 7, pp. 1123–1129, 1997.
- [46] M. Regourd, M. Bigare, J. Forest, and A. Guinier, "Synthesis and Crystallographic Investigation of Some Belites," in *5th International Congress on the Chemistry of Cement. Part 1*, 1968, pp. 44–48.
- [47] C. D. Popescu, M. Muntean, and J. H. Sharp, "Industrial trial production of low energy belite cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 25, no. 7, pp. 689–693, 2003.
- [48] R. I. Iacobescu, D. Koumpouri, Y. Pontikes, R. Saban, and G. N. Angelopoulos, "Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 287–294, 2011.
- [49] globalcement, "Lafarge Project Aether® - Une nouvelle voie pour l'atténuation du CO₂ par le ciment," <http://www.globalcement.com/magazine/articles/782-lafarge-project-aetherr-a-new-avenue-for-cement-co2-mitigation>, 2013.
- [50] L. Jinyu et al., "Development and research of high belite cement dam concrete with low heat and high crack resistance," in *International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, 2007, pp. 251–265.
- [51] D. K. Smith, A. Majumdar, and F. Ordway, "The crystal structure of γ -dicalcium silicate," *Acta Crystallogr.*, vol. 18, no. 4, pp. 787–795, 1965.
- [52] M. I., "Processing conditions of portland cement clinker as viewed from the fine textures of the constituent minerals," *Cem. Technol. The Am. Ceram. Soc.*, pp. 3–17,

- 1994.
- [53] K. Masaki and I. Maki, "Effect of prolonged heating at elevated temperatures on the phase composition and textures of portland cement clinker," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 6, pp. 931–934, 2002.
- [54] J. H. WELCH and W. GUTT, "Tricalcium Silicate and Its Stability Within the System CaO-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, no. 1, pp. 11–15, 1959.
- [55] Rankin and F. E. Wright, "The Ternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂," *Am. J. Sci.*, vol. Vol. 39, no. No 1, 1915.
- [56] A. N. and L. M. Y. Takeuchi, "No Title," *Zeit. Krist.*, vol. 152, p. 259, 1980.
- [57] F. C. Lee, H. M. Banda, and F. P. Glasser, "Substitution of Na, Fe and Si in tricalcium aluminate and the polymorphism of solid solutions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 237–246, 1982.
- [58] T. Thwaite and R. Newkirk, "Pseudoternary System Calcium Oxide-Monocalcium Aluminate (CaO · Al₂O₃)-Dicalcium Ferrite (2CaO · Fe₂O₃)," *Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 61. No.4, p. 2900, 1958.
- [59] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to 'low-CO₂' cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004.
- [60] WBCSD and IEA, "Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050," p. 36, 2009. <https://cement.mineralproducts.org/documents/wbcسدiea%20cement%20roadmap%2009.pdf>
- [61] Assemblée Nationale, "la Mission d'Information sur l'effet de serre Rapport n°3021," 2006. <http://www.assemblee-nationale.fr/12/rap-info/i3021-tii.asp>
- [62] "Mineral Commodity Summaries," U.S. Geol. Surv., p. 39, 2014.
- [63] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, and E. Gartner, "Cement and carbon emissions," *Mater. Struct.*, vol. 47, no. 6, pp. 1055–1065, 2014.
- [64] CEMBUREAU, "The role of cement in the 2050 low-carbon economy," p. 64, 2013. [.https://cembureau.eu/media/1500/cembureau_2050roadmap_lowcarboneyconomy_2013-09-01.pdf](https://cembureau.eu/media/1500/cembureau_2050roadmap_lowcarboneyconomy_2013-09-01.pdf)

- [65] Ministry of the Environment, “Solid Waste Management and Recycling Technology of Japan,” Minist. Secr. Waste Manag. Recycl. Dep. Policy Plan. Div. Off. Sound Mater. Soc. <https://www.env.go.jp/en/recycle/smcs/attach/swmrt.pdf>
- [66] G. K. Moir and F. P. Glasser, “Mineralisers, Modifiers and Activators in the Clinkering Process,” in 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, 1992, pp. 125–152.
- [67] I. Helmy, “Utilization Of Some Waste Products As A Mineralizers In The Formation Of Portland Cement Clinker,” *Ind. Ceram. TECHNIA SRL*, vol. 23, pp. 41–45, 2003.
- [68] J. S. W.A. Klemm, “Mineralizers and Fluxes in the Clinkering Process,” *Cem. Res. Prog.*, pp. 259–291, 1976.
- [69] G. K. K. Kolovos, S. Tsivilis, “The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system: Part II: Cations,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 463–469, 2002.
- [70] F.M, Lea, *The chemistry of cement and concrete*, Edward Arnold Ltd, Glasgow. 1970.
- [71] P. K. Mehta, “Modified Portland Cements for Saving Energy,” in *Energy and Resources Conservation in Concrete Technology*. San Francisco, 1979, pp. 1–10.
- [72] A. Emanuelson, S. Hansen, and E. Viggh, “A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units: Part I: Composition and hydration of the clinkers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 10, pp. 1613–1621, 2003.
- [73] A. Emanuelson, A. R. Landa-Cánovas, and S. Hansen, “A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 10, pp. 1623–1630, 2003.
- [74] G. Kakali et al., “Use of secondary mineralizing raw materials in cement production. A case study of a wolframite-stibnite ore,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 27, no. 2, pp. 155–161, 2005.
- [75] K. Kolovos, S. Tsivilis, and G. Kakali, “The effect of foreign ions on the reactivity of the Part II : Cations,” vol. 32, pp. 463–469, 2002.

- [76] K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, and G. Kakali, "The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system: Part I. Anions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 3, pp. 425–429, 2001.
- [77] I. Odler and S. Abdul-Maula, "The effect of burning conditions on the structure of portland clinker and the reactivity of the resultant cement.," in *8th International Congress on the Chemistry of Cement. Vol. 2*, 1986, pp. 265–269.
- [78] B. M. S. Surana and S. N. Joshi, "Use of mineralizers and fluxes for improved clinkerization and conservation of energy," *ZKG*, vol. 43, no. 1, pp. 43–47, 1990.
- [79] M. T. Blanco-Varela and T. Vázquez, "Ahorro de energía en la clinkerización empleando CaF₂ y CaSO₄ como mineralizadores. Estudio de la fluorellestadita," *Mater. Constr.*, vol. 181, no. April, pp. 55–64, 1981.
- [80] P. . Hewlett, *LEA's chemistry of cement and concrete* Butterworth-Heinemann, Oxford, MA; USA, 4 ed. 1998.
- [81] B. N. Mohapatra and J. D. P. G. Goswami, "Effect of fluorine-bearing limestone of clinker quality," in *International Congress on the Chemistry of Cement New Delhi, India, 1992*, 1992, pp. 365–371.
- [82] I. A. Altun, "Effect of CaF₂ and MgO on sintering of cement clinker," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 11, pp. 1847–1850, 1999.
- [83] L. Kacimi, A. Simon-Masseron, A. Ghomari, and Z. Derriche, "Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 129–137, 2006.
- [84] H. E. Borgholm, D. Herfort, and S. Rasmussen, "A new blended cement based on mineralised clinker," *World Cem. Res. Dev.*, vol. 8, no. Aug., pp. 27–33, 1995.
- [85] K. Raina and L. . Janakiraman, "Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy," *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 8, pp. 1093–1099, 1998.
- [86] S. S. Kumar and S. S. Kataria, "Optimization of burning characteristics of raw meal for fuel economy by special mineralizer," *WORLD Cem. Technol.*, no. July/aug, pp. 279–285, 1981.

- [87] T. Staněk and P. Sulovský, “Active low-energy belite cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 68, pp. 203–210, 2015.
- [88] N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, and D. Damidot, “Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 11, pp. 1177–1184, 2011.
- [89] D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, and R. Härdtl, “High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker - Part I. Influence on burning process and formation of phases,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 1999, pp. 1949–1957, 1999.
- [90] G. K. K. Kolovos, S. Tsivilis, “The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system Part II: Cations,” *Cem. Concr. Res.*, vol. Volume 32, pp. 463–469.
- [91] M. A. Trezza and A. N. Scian, “Waste with chrome in the Portland cement clinker production,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 188–196, 2007.
- [92] X. W. Ma, H. X. Chen, and P. M. Wang, “Effect of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 12, pp. 1681–1687, 2010.
- [93] J. O. Odigure, “mineral composition and microstructure of clinker from raw mix containing metallic particles,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 8, pp. 1171–1178, 1996.
- [94] D. Knöfel, “Modifying some properties of Portland cement clinker and cement by means of ZnO and ZnS,” *ZGK Int*, pp. 157–161, 1978.
- [95] K. G. Kolovos, “Waste ammunition as secondary mineralizing raw material in Portland cement production,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 28, no. 2, pp. 133–143, 2006.
- [96] S. Bozkurt, L. Moreno, and I. Neretnieks, “Long-term processes in waste deposits,” *Sci. Total Environ.*, vol. 250, no. 1–3, pp. 101–121, 2000.
- [97] M. Achternbosch, K. R. Brautigam, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, and P. Stemmermann, “Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete,” *Waste Manag. Res.*, vol. 23, pp. 328–337, 2005.
- [98] H. Hornain, “Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker,” *Rev. Mater. Constr*, vol. 671–672, pp. 203–218, 1971.

- [99] H. Bolio-Arceo and F. Glasser, "Zinc oxide in Portland cement. Part II: hydration, strength gain and hydrate mineralogy," *Adv. Cem. Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 173–179, 2000.
- [100] R. Barbarulo, F. Sorrentino, and C. Sing, "Impact of ZnO on clinker composition and reactivity – Coupling with MgO," in *12th International Congress on the Chemistry of Cement.*, 2007, pp. 1–11.
- [101] D. Stephan, H. Maleki, D. Knöfel, B. Eber, and R. Härdtl, "Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C3S," *Cem. Concr. Res.*, 1999.
- [102] Y. Lv, X. Li, B. Ma, and G. De Schutter, "Managing Zn wastes in C3S: comparison of two incorporation methods," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 48, no. 8, pp. 2659–2669, 2015.
- [103] D. Stephan, R. Mallmann, D. Knöfel, and R. Härdtl, "High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker Part II. Influence on the hydration properties," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 12, pp. 1959–1967, 1999.
- [104] Mazouzi. Wafaa, "Synthese d'un nouveau ciment beletique fortement reactif a partir de melanges de dechets industriels et etude de ses proprietes hydrauliques," Thèse de Doctorat de l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2016. http://www.univ-usto.dz/theses_en_ligne/doc_num.php?explnum_id=1628
- [105] M. Virginie, "Diffraction de rayons X," Inst. UTINAM. http://plateformechimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=diffractometre_des_rayons_x_drx
- [106] M. Cyr, "Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires thèse en cotutelle l'institut national des sciences appliquées de Toulouse et l'université de Sherbrooke 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00489599/document>
- [107] Norme NF EN 196-6 : "méthodes d'essais des ciments : détermination de la finesse Blaine "
- [108] P. Fierens, Y. Kabuema, and J. Tirlocq, "Influence du milieu de trempe sur la cinétique d'hydratation du silicate tricalcique," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 191–198, 1982.
- [109] A. M. N.Bouhamou, "Valorisation des déchets naturels dans l'élaboration des

nouveaux bétons et matériaux de construction,” in 20ème congrès français de mécanique, 2011.

[110] B. G. Philippe TOUZE, “Méthode d’essai LCPC n°48 IFFSTAR,” 1997.

[111] J. Baron, J. C. Weiss, et J.P. Olivier: "Les bétons, bases et données pour leur formulation" Ed. Eyrolles. 1997.

n°	REFERENCE	date cuisson	FACTEURS			REPONSES							
			Température de cuisson (°C)	rapport C/S: chaux/silice	% ZnSO4 (minéralisateur)	masse de cuit obtenue (g)	Teneur en CaO libre (%)	Temps de début de prise(min)	Duree de prise (min)	Résistance à 28j (MPa)	écart-type 28j (Mpa)	Résistance à 90j (MPa)	écart-type 90j (Mpa)
1	CA4-1300-2,80	30/03/2016	1300	2.8	4	134	0.16	65	95	3.82	1.90	8.27	1.20
2	CA4-1250-3,15	11/04/2016	1250	3.15	4	130.6	2.49	310	230	3.17	0.48	10.67	1.35
3	CA4-1150-3,15	13/04/2016	1150	3.15	4	151.3	5.92	300	300	2.30	0.37	9.47	0.97
4	CA4-1100-2,80	20/04/2016	1100	2.8	4	158.2	6.8	65	145	1.59	0.26	7.56	1.36
5	CA4-1150-2,45	02/05/2016	1150	2.45	4	152	6	90	510	2.96	0.84	9.67	0.89
6	CA4-1250-2,45	10/05/2016	1250	2.45	4	125	0.21	30	330	3.58	0.56	3.00	0.39
7	CA0,74-1150-2,68	11/05/2016	1150	2.68	0.74	156	6.4	30	270	1.70	0.70	6.72	1.13
8	CA0,74-1200-3,03	18/05/2016	1200	3.03	0.74	142	7.5	45	315	1.40	0.32	4.56	0.51
9	CA0,74-1250-2,68	25/05/2016	1250	2.68	0.74	139	2.2	300	240	3.24	0.82	8.01	1.57
10	CA7,26-1150-2,92	30/05/2016	1150	2.92	7.26	149	5.6	330	∞	3.63	2.02	11.37	1.66
11	CA7,26-1200-2,57	01/06/2016	1200	2.57	7.26	143	0.6	180	300	1.64	0.60	2.54	0.49
12	CA7,26-1250-2,92	06/06/2016	1250	2.42	7.26	146	0.85	270	300	8.03	1.13	9.76	1.06
13	CA4-1200-2,80	18/04/2016	1200	2.8	4	152	3.1	100	320	4.44	0.16	7.52	1.20
14	CA4-1200-2,80	08/06/2016	1200	2.8	4	152	2.8	150	270	3.25	0.40	5.01	0.35
15	CA4-1200-2,80	22/06/2016	1200	2.8	4	153	2.8	150	330	2.38	0.74	5.05	0.79
16	CA4-1200-2,80	04/04/2016	1200	2.8	4	152.8	2.5	120	480	1.32	0.28	4.69	1.12
17	CA4-1200-2,80	09/05/2016	1200	2.8	4	154	2.8	130	260	4.03	2.33	6.07	2.04

Roger PHAN TAN LUU
(r.phantanluu@gmail.com)

Titre de l'étude

Optimisation d'un ciment (Bouregaya-Clastres)

Modèle

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{1-1} * (X_1 * X_1) + b_{2-2} * (X_2 * X_2) + b_{3-3} * (X_3 * X_3) + b_{1-2} * (X_1 * X_2) + b_{1-3} * (X_1 * X_3) + b_{2-3} * (X_2 * X_3)$$

Caractéristiques du problème

Objectif de l'étude	Etude dans un domaine expérimental: Surface de Réponses
Nombre de variables	3
Nombre d'expériences	17
Nombre de coefficients	10
Nombre de réponses	4

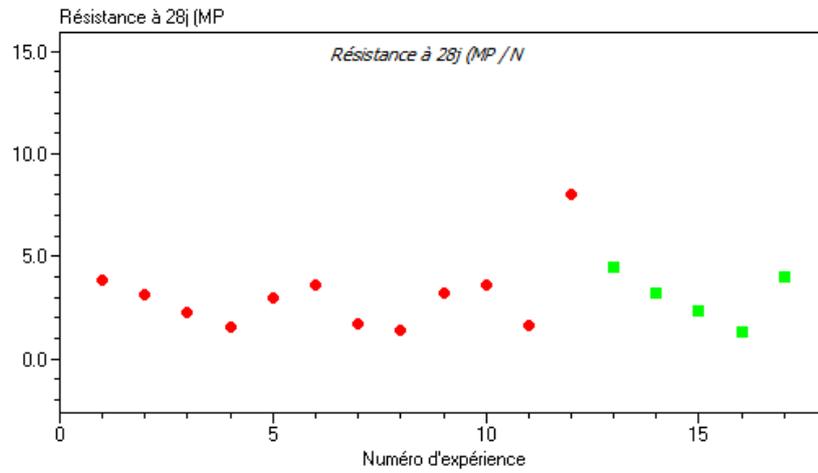
Domaine Expérimental

	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation
U1	U1	Unité	1200.0000	100.0000
U2	U2	Unité	2.8000	0.4215
U3	U3	Unité	4.0000	3.9925

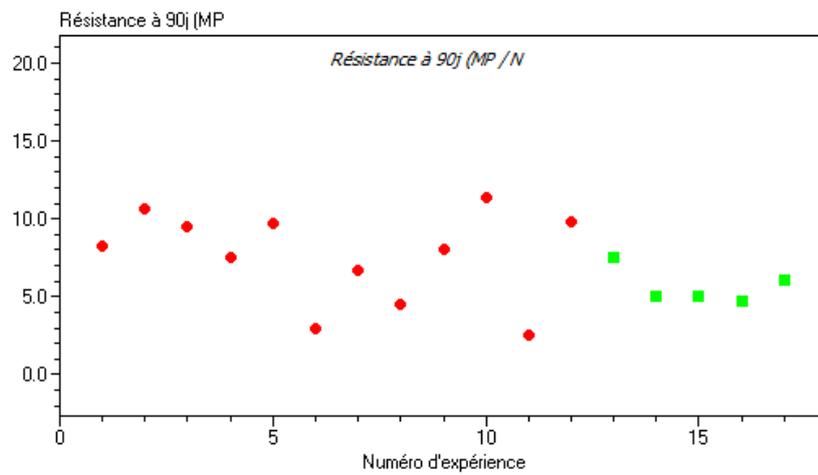
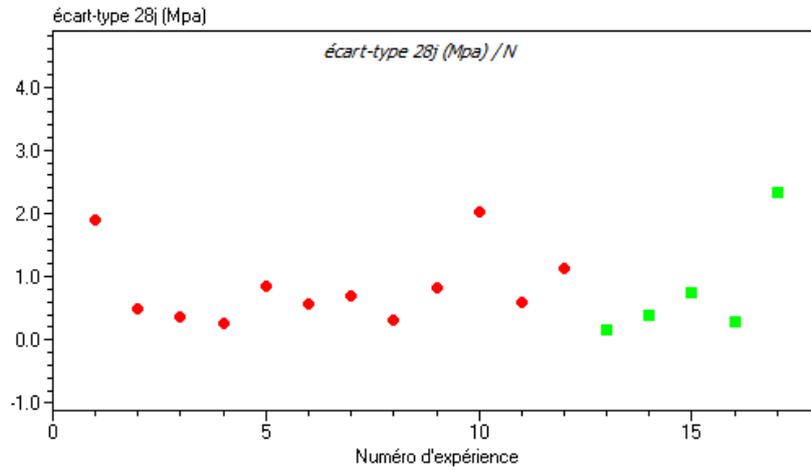
Réponse(s) expérimentale(s)

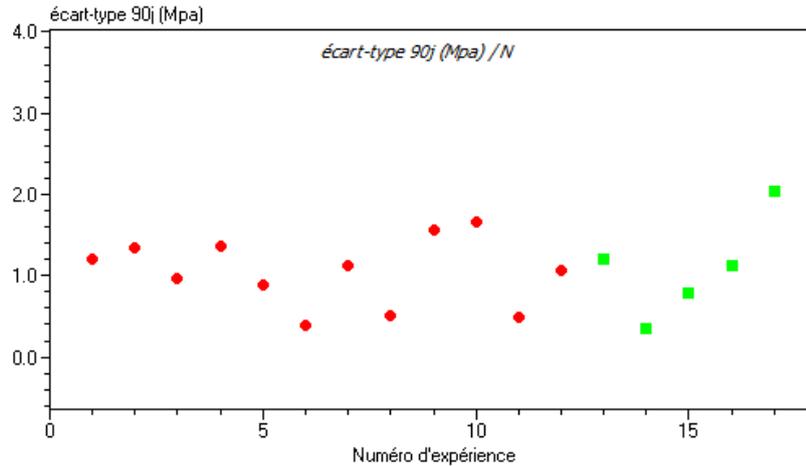
	Réponse
Y1	masse de cuît obtenu
Y2	Teneur en CaO libre
Y3	
Y4	Temps de début de prise
Y5	Résistance à 28j
Y6	Écart-type 28j (MPa)
Y7	Résistance à 90j
Y8	Écart-type 90j (MPa)

STATISTIQUE DES REPONSES



écart-type 28j (Mpa) / N





Les points verts représentent les points répétés

L'expérience n°17 a été désactivée, les résultats obtenus à cette expérience sont très différents des expériences n° 13, 14, 15, 16 qui font parties des répétitions, pour les réponses Y5, Y6, Y7, Y8

Nombre d'expériences désactivées : 1

Numéro des expériences désactivées

17

ANALYSE DE LA REponse Y5

Analyse de la variance : réponse Y5 : Résistance à 28j (MP

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	29.0864	9	3.2318	1.6693	27.4
Résidus	11.6163	6	1.9360		
Validité	6.3664	3	2.1221	1.2127	43.9
Erreur	5.2499	3	1.7500		
Total	40.7026	15			

Le test n'est pas significatif, cela signifie, que compte tenu des résultats obtenus pour la réponse Y5, le modèle n'apporte peu de chose par rapport à $Y5 = b_0$

Aucune estimation des coefficients est significative

Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y5 : Résistance à 28j (MP)

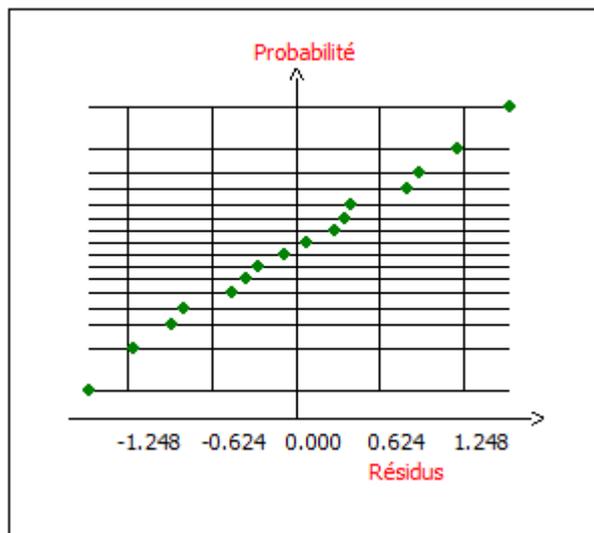
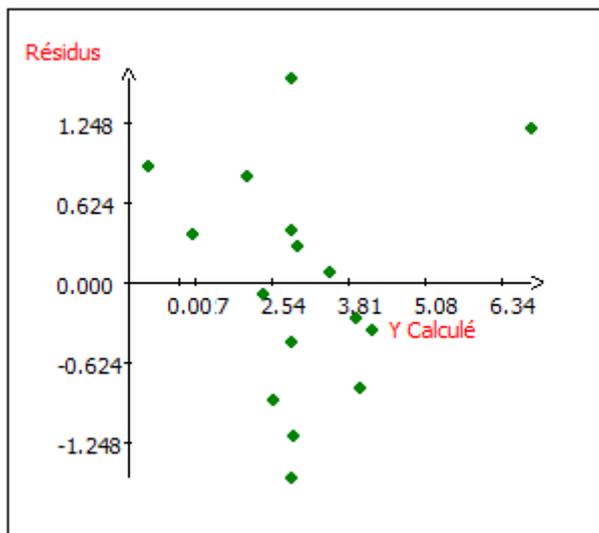
Ecart Type de la réponse	1.391
R2	0.715
R2A	0.287
Nbre ddl	6

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	2.847		0.696	4.09	0.641 **
b1	1.486	1.00	0.696	2.14	7.7
b2	0.228	1.00	0.726	0.31	76.4
b3	1.418	1.00	0.696	2.04	8.8
b1-1	-0.143	1.13	1.205	-0.12	91.0
b2-2	0.276	1.12	1.311	0.21	84.0
b3-3	0.572	1.11	1.136	0.50	63.3
b1-2	0.151	1.12	1.676	0.09	93.1
b1-3	1.699	1.12	1.801	0.94	38.2
b2-3	4.020	1.11	1.868	2.15	7.5

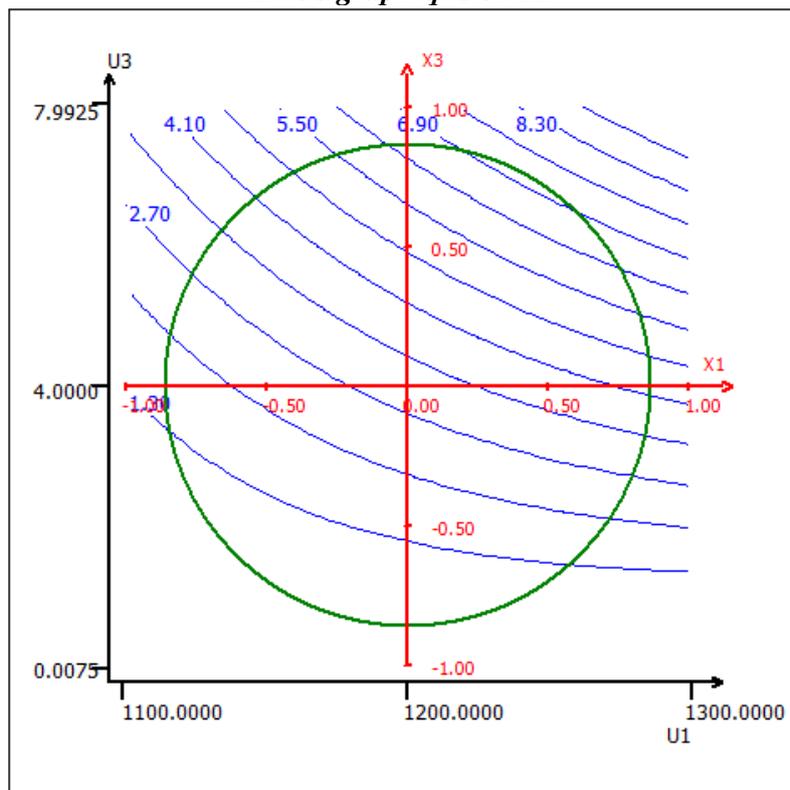
Tableau des résidus : réponse Y5 : Résistance à 28j (MP)

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	3.820	4.191	-0.371	-0.267	0.750	-0.534	-0.499	0.085
2	3.170	3.997	-0.827	-0.595	0.750	-1.189	-1.242	0.424
3	2.300	2.386	-0.086	-0.062	0.750	-0.124	-0.113	0.005
4	1.590	1.219	0.371	0.267	0.750	0.534	0.499	0.085
5	2.960	2.132	0.828	0.595	0.750	1.189	1.242	0.424
6	3.580	3.494	0.086	0.062	0.750	0.124	0.113	0.005
7	1.700	2.899	-1.199	-0.862	0.750	-1.723	-2.213	0.891
8	1.400	0.486	0.914	0.657	0.750	1.313	1.420	0.518
9	3.240	2.955	0.285	0.205	0.750	0.410	0.379	0.050
10	3.630	3.915	-0.285	-0.205	0.750	-0.410	-0.379	0.050
11	1.640	2.554	-0.914	-0.657	0.750	-1.313	-1.420	0.518
12	8.030	6.831	1.199	0.862	0.750	1.723	2.213	0.891
13	4.440	2.847	1.593	1.145	0.250	1.322	1.433	0.058
14	3.250	2.847	0.403	0.289	0.250	0.334	0.308	0.004
15	2.380	2.847	-0.467	-0.336	0.250	-0.388	-0.359	0.005
16	1.320	2.847	-1.527	-1.098	0.250	-1.268	-1.352	0.054
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
17	4.030	2.847	1.183	0.760	0.250	6	1.556	47.6

Etude des résidus de la réponse : Y5 : Résistance à 28j (MP)

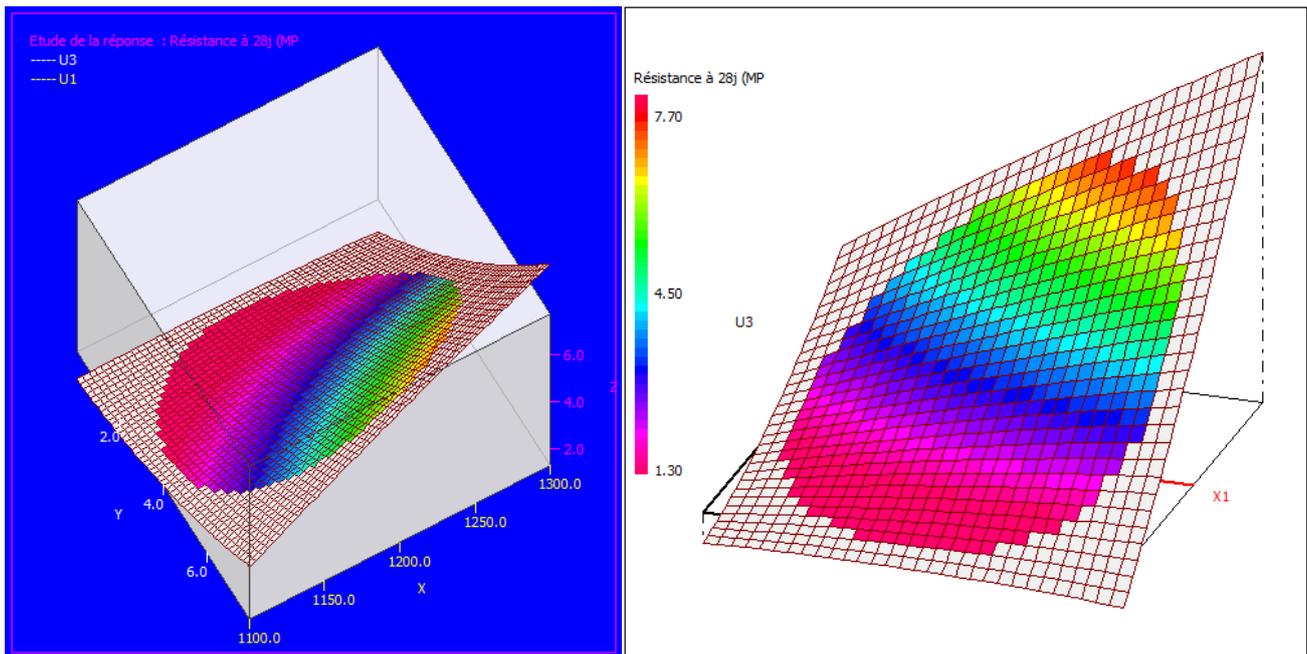


Etude graphique en 2D



Variation de la réponse - Résistance à 28j (MP dans le plan : U_1 , U_3
 FACTEURS FIXES : - $U_2 = 3.0107$ Unité

Etude graphique en 3D



Variation de la réponse - Résistance à 28j
 (MP dans le plan : U1, U3)
 FACTEURS FIXES : - U2 = 3.0107 Unité

ANALYSE DE LA REPONSE Y6

Analyse de la variance : réponse Y6 : écart-type 28j (Mpa)

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	2.9672	9	0.3297	1.3104	38.3
Résidus	1.5096	6	0.2516		
Validité	1.3221	3	0.4407	7.0509	7.1
Erreur	0.1875	3	0.0625		
Total	4.4768	15			

Le test n'est pas significatif, cela signifie, que compte tenu des résultats obtenus pour la réponse Y6, le modèle n'apporte peu de chose par rapport à $Y6 = b_0$

Aucune estimation des coefficients est significative

Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y6 : écart-type 28j (Mpa)

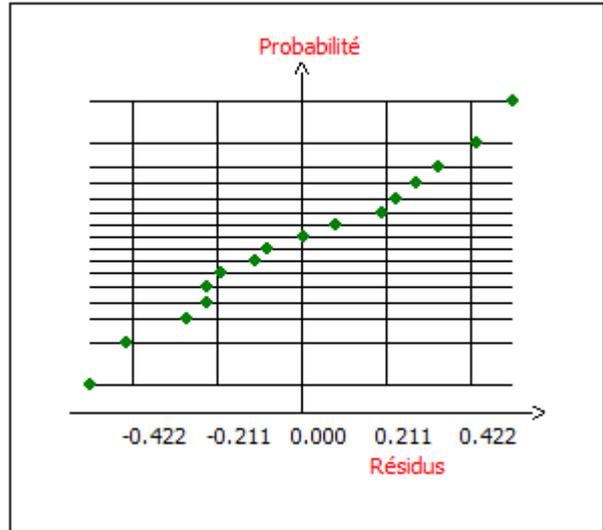
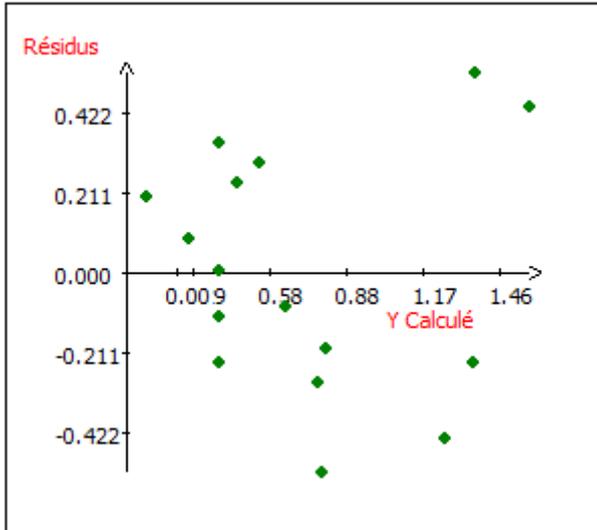
Ecart Type de la réponse	0.502
R2	0.663
R2A	0.157
Nbre ddl	6

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	0.395		0.251	1.57	16.6
b1	0.292	1.00	0.251	1.17	28.8
b2	-0.044	1.00	0.262	-0.17	87.3
b3	0.390	1.00	0.251	1.56	17.1
b1-1	0.685	1.13	0.434	1.58	16.6
b2-2	-0.005	1.12	0.472	-0.01	99.1
b3-3	0.627	1.11	0.410	1.53	17.6
b1-2	0.235	1.12	0.604	0.39	71.1
b1-3	-0.700	1.12	0.649	-1.08	32.2
b2-3	0.789	1.11	0.673	1.17	28.6

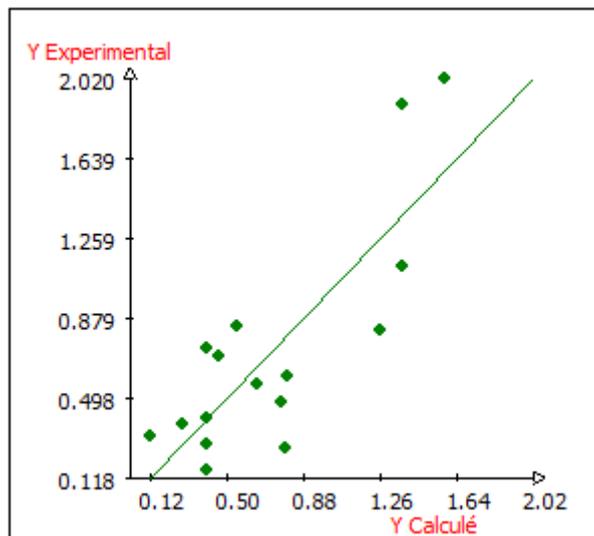
Tableau des résidus : réponse Y6 : écart-type 28j (Mpa)

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	1.900	1.372	0.528	1.052	0.750	2.103	3.746	1.327
2	0.480	0.770	-0.290	-0.578	0.750	-1.156	-1.197	0.401
3	0.370	0.283	0.087	0.174	0.750	0.349	0.322	0.037
4	0.260	0.787	-0.527	-1.052	0.750	-2.103	-3.746	1.327
5	0.840	0.550	0.290	0.578	0.750	1.156	1.197	0.401
6	0.560	0.647	-0.087	-0.174	0.750	-0.349	-0.322	0.037
7	0.700	0.463	0.237	0.473	0.750	0.947	0.937	0.269
8	0.320	0.118	0.202	0.404	0.750	0.807	0.781	0.196
9	0.820	1.260	-0.440	-0.877	0.750	-1.754	-2.295	0.923
10	2.020	1.580	0.440	0.877	0.750	1.754	2.295	0.923
11	0.600	0.803	-0.203	-0.404	0.750	-0.807	-0.781	0.196
12	1.130	1.368	-0.238	-0.473	0.750	-0.947	-0.937	0.269
13	0.160	0.395	-0.235	-0.469	0.250	-0.541	-0.506	0.010
14	0.400	0.395	0.005	0.010	0.250	0.012	0.011	0.000
15	0.740	0.395	0.345	0.688	0.250	0.794	0.766	0.021
16	0.280	0.395	-0.115	-0.229	0.250	-0.265	-0.243	0.002
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
				t.exp.		Nbre ddl	Ecart-Type	Signif. %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
17	2.330	0.395	1.935	3.450	0.250	6	0.561	1.36 *

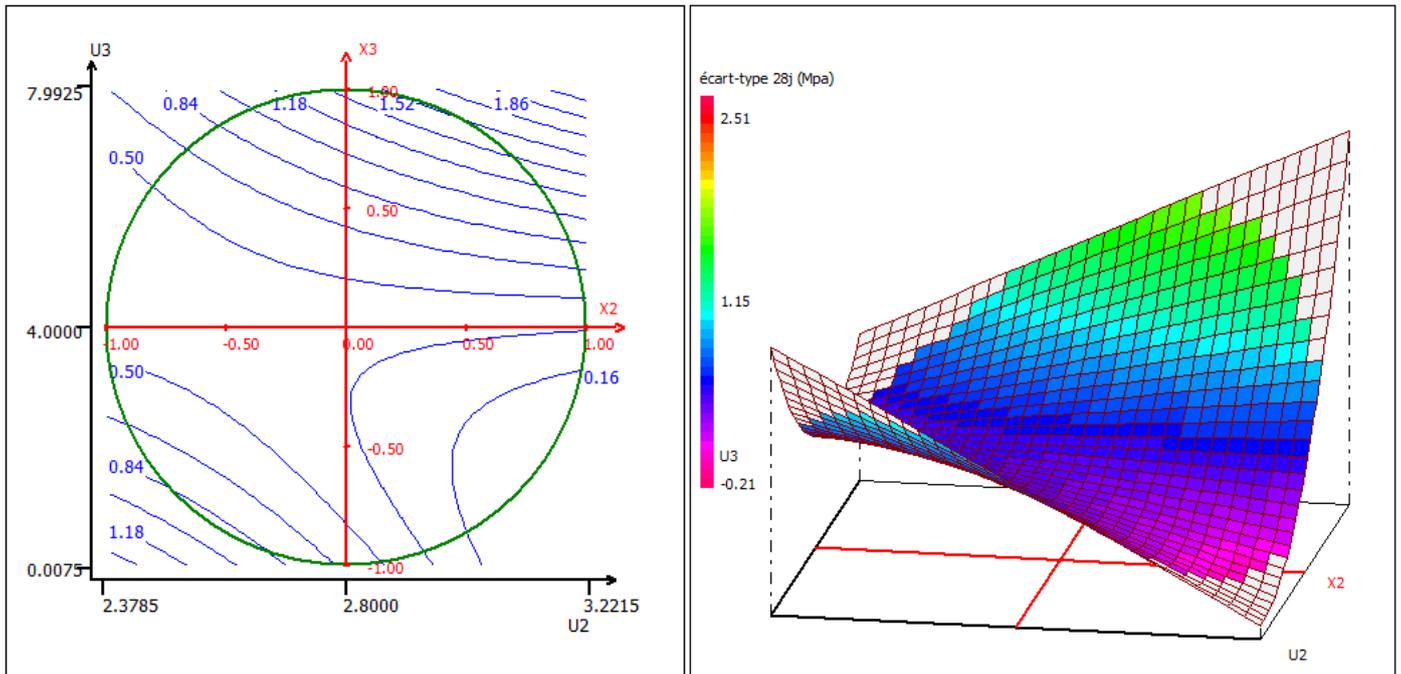
Etude des résidus de la réponse : Y6 : écart-type 28j (Mpa)



Etude des résidus de la réponse : Y6 : écart-type 28j (Mpa)



Etude graphique en 2D



Variation de la réponse - écart-type 28j
(Mpa) dans le plan : U2 , U3
FACTEURS FIXES : - U1 = 1200.0000

ANALYSE DE LA REPONSE Y7

Analyse de la variance : réponse Y7 : Résistance à 90j (MP)

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	99.1574	9	11.0175	5.3847	2.66 *
Résidus	12.2765	6	2.0461		
Validité	7.1156	3	2.3719	1.3788	39.9
Erreur	5.1609	3	1.7203		
Total	111.4339	15			

Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y7 : Résistance à 90j (MP)

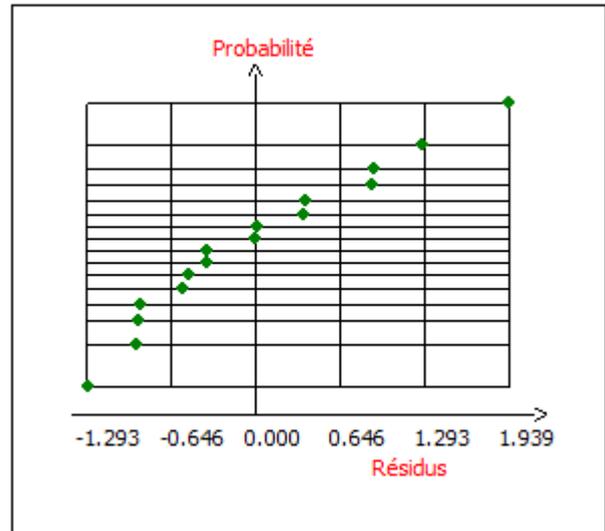
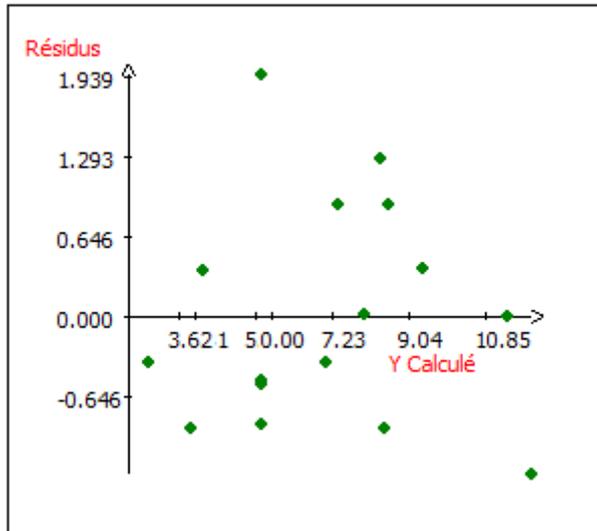
Ecart Type de la réponse	1.430
R2	0.890
R2A	0.725
Nbre ddl	6

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	5.568		0.715	7.78	0.0237 ***
b1	-0.546	1.00	0.715	-0.76	47.4
b2	2.472	1.00	0.746	3.31	1.61 *
b3	0.870	1.00	0.715	1.22	26.9
b1-1	2.347	1.13	1.239	1.90	10.7
b2-2	2.970	1.12	1.347	2.20	7.0
b3-3	1.041	1.11	1.168	0.89	40.7
b1-2	4.739	1.12	1.723	2.75	3.32 *
b1-3	-3.428	1.12	1.852	-1.85	11.4
b2-3	8.070	1.11	1.921	4.20	0.567 **

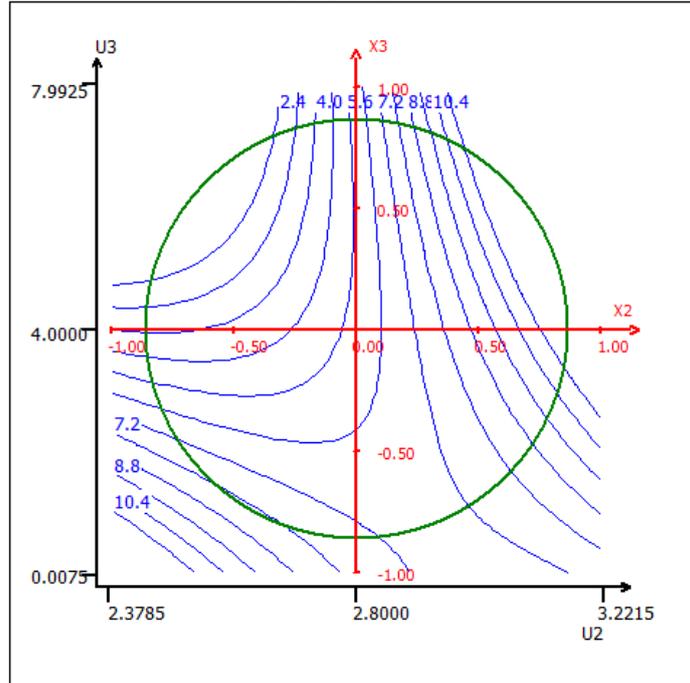
Tableau des résidus : réponse Y7 : Résistance à 90j (MP)

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	8.270	7.369	0.901	0.630	0.750	1.260	1.341	0.476
2	10.670	11.950	-1.280	-0.895	0.750	-1.790	-2.393	0.961
3	9.470	8.561	0.909	0.635	0.750	1.271	1.357	0.484
4	7.560	8.461	-0.901	-0.630	0.750	-1.260	-1.341	0.476
5	9.670	8.390	1.280	0.895	0.750	1.790	2.393	0.961
6	3.000	3.909	-0.909	-0.635	0.750	-1.271	-1.357	0.484
7	6.720	7.099	-0.379	-0.265	0.750	-0.530	-0.495	0.084
8	4.560	4.189	0.371	0.260	0.750	0.519	0.485	0.081
9	8.010	8.002	0.008	0.005	0.750	0.010	0.010	0.000
10	11.370	11.377	-0.007	-0.005	0.750	-0.010	-0.010	0.000
11	2.540	2.911	-0.371	-0.260	0.750	-0.519	-0.485	0.081
12	9.760	9.381	0.379	0.265	0.750	0.530	0.495	0.084
13	7.520	5.568	1.952	1.365	0.250	1.576	1.880	0.083
14	5.010	5.568	-0.558	-0.390	0.250	-0.450	-0.418	0.007
15	5.050	5.568	-0.518	-0.362	0.250	-0.418	-0.387	0.006
16	4.690	5.568	-0.878	-0.613	0.250	-0.708	-0.676	0.017
				t.exp.		Nbre ddl	Ecart-Type	Signif. %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
17	6.070	5.568	0.502	0.314	0.250	6	1.599	76.4

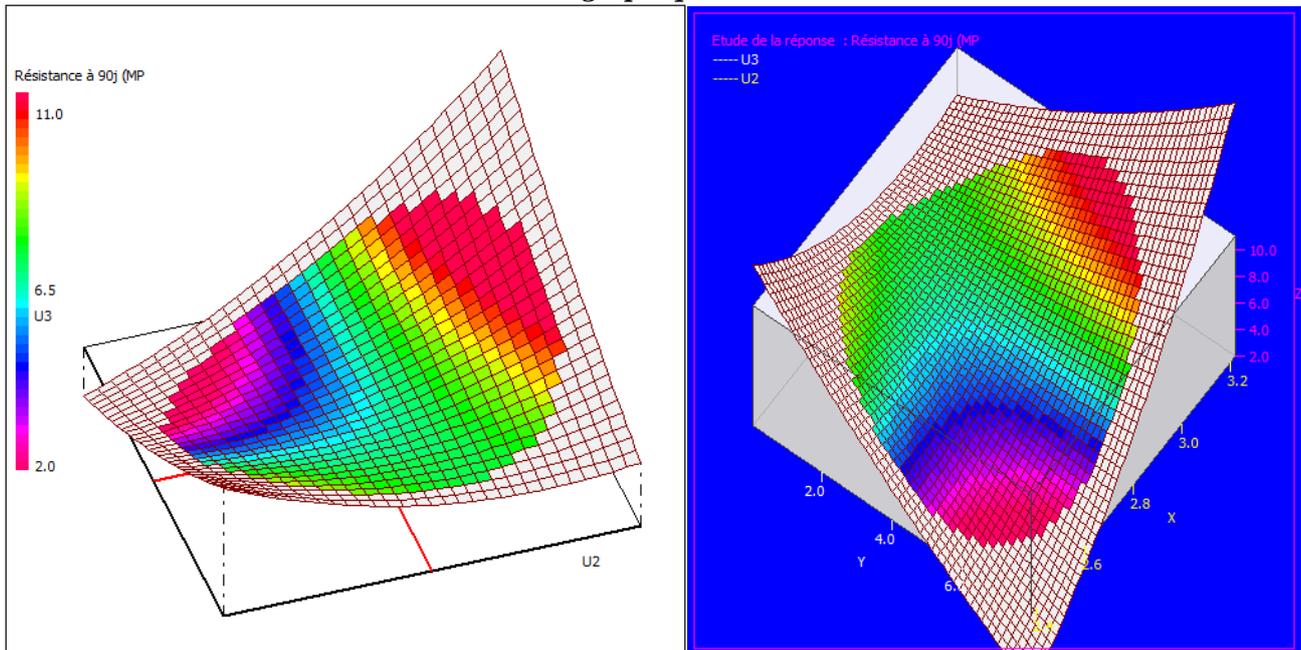
Etude des résidus de la réponse : Y7 : Résistance à 90j (MP)



Etude graphique en 2D



Etude graphique en 3D



Variation de la réponse - Résistance à 90j
 (MP dans le plan : U2 , U3
 FACTEURS FIXES : - U1 = 1250.0000

ANALYSE DE LA REPONSE Y8

Analyse de la variance : réponse Y8 : écart-type 90j (Mpa)

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	1.9709	9	0.2190	2.5843	13.0
Résidus	0.5084	6	0.0847		
Validité	0.0603	3	0.0201	0.1346	93.3
Erreur	0.4481	3	0.1494		
Total	2.4793	15			

Le test n'est pas significatif, cela signifie, que compte tenu des résultats obtenus pour la réponse Y8, le modèle n'apporte peu de chose par rapport à $Y8 = b0$

Une seule estimation des coefficients est significative

Estimations et statistiques des coefficients : réponse Y8 : écart-type 90j (Mpa)

Ecart Type de la réponse	0.291
R2	0.795
R2A	0.487
Nbre ddl	6

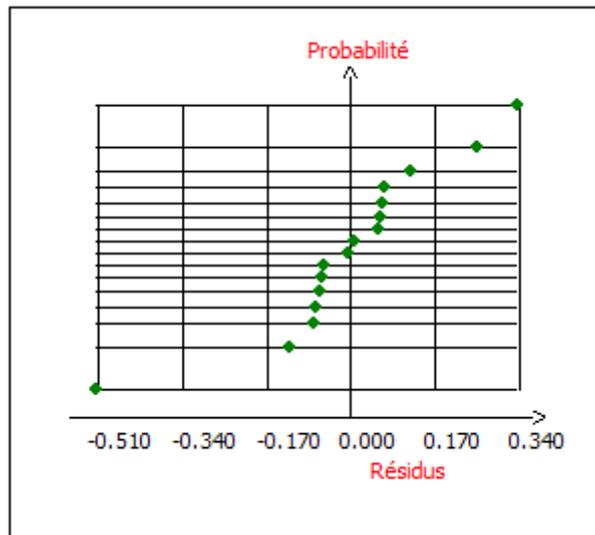
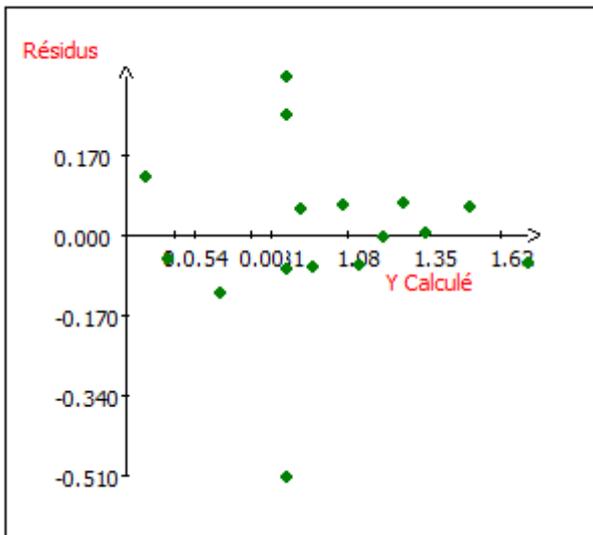
Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b0	0.865		0.146	5.94	0.101 **
b1	-0.075	1.00	0.146	-0.52	62.5
b2	0.239	1.00	0.152	1.58	16.6
b3	-0.002	1.00	0.146	-0.02	98.8
b1-1	0.415	1.13	0.252	1.65	15.1
b2-2	-0.100	1.12	0.274	-0.36	72.9
b3-3	0.216	1.11	0.238	0.91	39.8
b1-2	0.530	1.12	0.351	1.51	18.1
b1-3	-0.822	1.12	0.377	-2.18	7.2
b2-3	1.076	1.11	0.391	2.75	3.31 *

Tableau des résidus : réponse Y8 : écart-type 90j (Mpa)

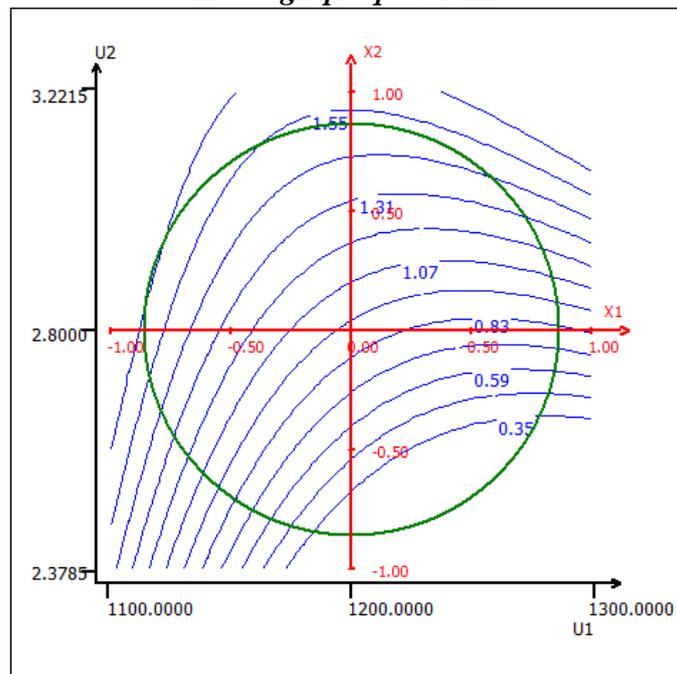
N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	1.200	1.205	-0.005	-0.017	0.750	-0.034	-0.031	0.000
2	1.350	1.281	0.069	0.236	0.750	0.472	0.439	0.067
3	0.970	0.916	0.054	0.185	0.750	0.369	0.341	0.041
4	1.360	1.355	0.005	0.017	0.750	0.034	0.031	0.000
5	0.890	0.959	-0.069	-0.236	0.750	-0.472	-0.439	0.067
6	0.390	0.444	-0.054	-0.185	0.750	-0.369	-0.341	0.041
7	1.130	1.066	0.064	0.219	0.750	0.438	0.406	0.058
8	0.510	0.632	-0.122	-0.421	0.750	-0.842	-0.818	0.213
9	1.570	1.511	0.059	0.202	0.750	0.404	0.374	0.049
10	1.660	1.719	-0.059	-0.202	0.750	-0.404	-0.374	0.049
11	0.490	0.367	0.123	0.421	0.750	0.842	0.818	0.213

12	1.060	1.124	-0.064	-0.219	0.750	-0.438	-0.406	0.058
13	1.200	0.865	0.335	1.151	0.250	1.329	1.444	0.059
14	0.350	0.865	-0.515	-1.769	0.250	-2.043	-3.380	0.139
15	0.790	0.865	-0.075	-0.258	0.250	-0.298	-0.274	0.003
16	1.120	0.865	0.255	0.876	0.250	1.012	1.014	0.034
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
				t.exp.		Nbre ddl	Ecart-Type	Signif. %
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
17	2.040	0.865	1.175	3.610	0.250	6	0.325	1.12 *

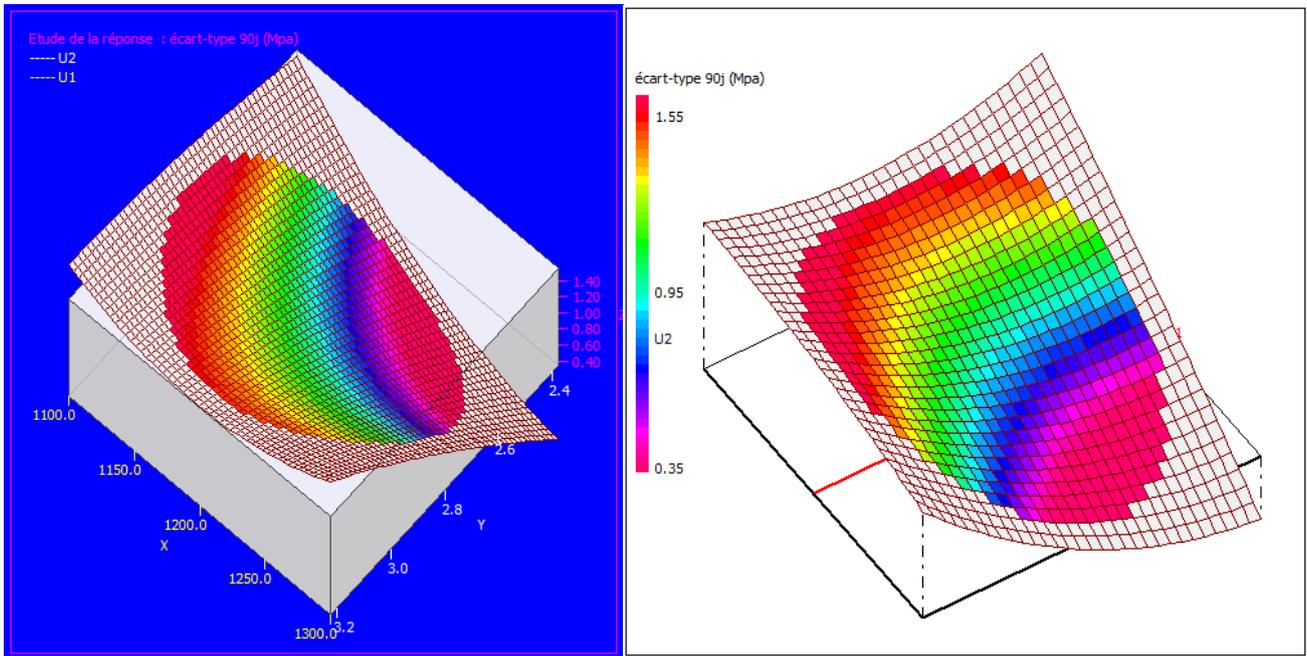
Etude des résidus de la réponse : Y8 : écart-type 90j (Mpa)



Etude graphique en 2D



Etude graphique en 3D



Variation de la réponse - écart-type 90j
(Mpa) dans le plan : U1 , U2
FACTEURS FIXES : - U3 = 5.9962 Unité

Annexe 3

n°	1	2	3	4	5	6	7
<i>REFERENCE</i>	CA6-1200-2,8	CA3,3345-1200-3	CA3,3345-1159-2,7	CA3,3345-1241-2,7	CA2-1300-2,8	CA2-1200-3,2	CA2-1150-3,6
<i>date cuisson</i>	16/12/2016	07/12/2016	08/12/2016	13/12/2016	01/02/2017	13/02/2017	14/02/2017
Température de cuisson (°C)	1200	1200	1159	1241	1300	1200	1150
Rapport C/S: chaux/silice	2,8	3	2,7	2,7	2,8	3,2	3,6
% ZnSO₄ (activateur)	6	3,3345	3,3345	3,3345	2	2	2
Teneur en CaO libre (%)	3,74	3,31	3,95	2,11	0,51	6,68	9,4
RWP	8,57	8,39	8,46	7,96	7,41	7,85	8,36
% C ₃ S (Tric)	0,41	0,9	0,42	0,26	1,71	0,44	0,5
% C ₃ S (Mono)	0,2	0,22	0,11	0,07	12,18	0,48	0,51
% αL C ₂ S	0,26	0,15	0,37	0,02	0,56	0,18	0,17
% αH C ₂ S	0	0	0	0	0	0	0
% β C ₂ S	66,47	66,79	65,03	61,81	18,96	56,91	54,04
% γ C ₂ S	1,04	1,49	1,18	9,23	38,25	5,37	1,78
% CaO	6,79	5,72	6,52	2,86	0,13	12,56	21,47
% C ₃ A (cubique)	2,69	2,49	2,41	4,78	11,68	6,58	3,83
% C ₄ AF	14,93	14,77	14,57	13,64	11,74	11,95	11,73
% C ₁₂ A ₇	5,08	5,24	5,41	4,94	0,57	2,78	3,21
% C ₂ AS	0	0	1,39	0	0,49	0,13	0,17
% Zinc	0,02	0,06	0,07	0,04	0,23	0	0,01
% Zinc-oxyde	0,05	0,09	0,29	0,03	0,55	0,01	0,13
% périclase	1,94	1,94	1,67	1,87	1,55	2,1	1,95
% Calcite	0,07	0,12	0,58	0,41	1,28	0,42	0,44
% Quartz	0,03	0,03	0	0,05	0,12	0,11	0,08
Résistance à 28j (MPa)	0,54	0,7	1,78	0,44	/	/	/
Résistance à 90j (MPa)	2,08	2,77	5,63	1,34	/	/	/

n°	8	9	10	11	12	13	14
REFERENCE	CA2-1200-2,4 (Azote)	CA2-1200-2,6 (Azote)	CA2-1200-2,8 (Azote)	CA2-1200-3 (Azote)	CA2-1200-3,2 (Azote)	CA2-1300-2,4 (Azote)	CA2-1300-2,6(Azote)
date cuisson	06/06/2017	06/06/2017	06/06/2017	06/06/2017	06/06/2017	22/06/2017	22/06/2017
Température de cuisson (°C)	1200	1200	1200	1200	1200	1250	1300
Rapport C/S: chaux/silice	2,4	2,6	2,8	3	3,2	2,4	2,6
% ZnSO₄ (activateur)	2	2	2	2	2	2	2
Teneur en CaO libre (%)	8,48	4,12	5,84	4,41	10,56	0,11	0,16
RWP	7,65	7,47	7,44	7,76	7,96	11,16	9,075
% C ₃ S (Tric)	0,65	0,44	0,53	0,74	0,29	1,51	0,6
% C ₃ S (Mono)	0,38	0,12	0,31	0,47	0,89	1,27	9,71
% αL C ₂ S	0	0,16	0,03	0	0,02	0	0,48
% αH C ₂ S	0	0	0	0	0	0,55	0,47
% β C ₂ S	46,02	61,13	60,27	56,4	56,07	51,95	35,97
% γ C ₂ S	8,24	11,49	8,04	8,08	4,32	23,29	33,85
% CaO	27,24	6,76	11,11	14,84	18,78	0,58	0,55
% C ₃ A (cubique)	4,77	2,28	3,43	4,08	4,78	1,99	4,49
% C ₄ AF	7,88	10,33	10,19	9,62	9,7	9,55	9,04
% C ₁₂ A ₇	2,33	4,44	3,3	2,9	2,34	0,65	0,04
% C ₂ AS	0	0,14	0,11	0,47	0,5	0	0
% Zinc	0	0,18	0,05	0,23	0,1	0,6	1,38
% Zinc-oxyde	0,26	0,42	0,29	0,11	0,21	0,88	1,28
% périclase	1,78	2,1	2,32	2,02	1,99	6,49	1,98
% Calcite	0,02	0	0	0	0	0,51	0,15
% Quartz	0,44	0,01	0	0,05	0,01	0,05	0,01

n°	15	16	17	18	19	20	21	22
REFERENCE	CA2-1300-2,8 (Azote)	CA2-1300-3 (Azote)	CA2-1300-3,2 (Azote)	CA0-1300-2,4(Azote)	CA0-1300-2,6(Azote)	CA0-1300-2,8(Azote)	CA0-1300-3(Azote)	CA0-1300-3,2(Azote)
date cuisson	22/06/2017	22/06/2017	22/06/2017	22/06/2017	22/06/2017	22/06/2017	22/06/2017	22/06/2017
Température de cuisson (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Rapport C/S: chaux/silice	2,8	3	3,2	2,4	2,6	2,8	3	3,2
% ZnSO ₄ (activateur)	2	2	2	0	0	0	0	0
Teneur en CaO libre (%)	0,22	0,28	0,93	0,3	0,22	1,5	1,95	3,76
RWP	12,58	9,85	10,52	7,03	7,02	6,9	8,36	7,91
% C ₃ S (Tric)	1,45	5,73	5,7	0,49	4,21	1,3	11,14	12
% C ₃ S (Mono)	29,06	40,8	39,62	0,12	11,87	26,27	29,25	30,96
% α-L C ₂ S	1,49	0,48	1,79	0,12	0,42	0,41	0,66	0,15
% α-H C ₂ S	2,1	0,62	1,94	0	0,33	0,13	0,93	0,3
% β C ₂ S	41,81	30,73	29,99	50,02	34,09	28,53	19,62	16,12
% γ C ₂ S	7,27	3,21	3,2	30,25	29,7	23,59	18,06	17,1
% CaO	1,14	0,99	1,06	0,04	0,03	1,1	1,99	4,81
% C ₂ A (cubique)	4,28	5,18	4,9	7,82	9,81	9,79	9,6	9,48
% C ₄ AF	5,79	5,53	5,41	8,46	5,81	6,25	5,37	5,09
% C ₁₂ A ₇	0,04	0,17	0,11	0,19	0,1	0,64	0,75	1,15
% C ₂ AS	0	0	0	0,04	0,04	0	0,25	0,41
% Zinc	1,26	0,61	0,64	0	0,2	0,19	0,14	0,32
% Zinc-oxyde	1,06	1,1	1,25	0,06	0,45	0,35	0,56	0,37
% periclase	2,53	4,6	4,15	1,87	1,39	1,29	1,3	0,84
% Calcite	0,67	0,24	0,19	0,43	0,5	0,09	0,3	0,26
% Quartz	0,06	0,01	0,03	0,07	0,05	0,05	0,06	0,04

n°	23	24	25	26	27	28	29	30
REFERENCE	CA2-1300-2,8 (Azote)	CA2-1300-2,8 (Air libre)	CA2-1250-3(Azote)	CA2-1250-3,2(Azote)	CA2-1150-3(Azote)	CA2-1150-3,2(Azote)	CA2-1250-2,4(Azote)	CA2-1250-2,6(Azote)
date cuisson	31/06/2017	31/06/2017	03/07/2017	03/07/2017	05/07/2017	05/07/2017	17/07/2017	17/07/2017
Température de cuisson (°C)	1300	1300	1250	1250	1150	1150	1250	1250
Rapport C/S: chaux/silice	2,8	2,8	3	3,2	3	3,2	2,4	2,6
% ZnSO₄ (activateur)	2	2	2	2	2	2	2	2
Teneur en CaO libre (%)	0,85	0,91	4,21	5,85	7,6	7,52	0,3	0,7
RWP	10,22	8,56	6,59	6,91	10,25	10,3	7,38	8,052
% C ₃ S (Tric)	1,96	5,02	0,29	0,78	3,39	3,35	0,34	0,73
% C ₃ S (Mono)	30,24	32,75	16,24	8,33	0,45	1,09	0,29	13,9
% αL C ₂ S	4,92	2,31	0,17	0	0	0	0,15	0,11
% αH C ₂ S	0	0,3	0	0	0	0	0	0
% β C ₂ S	40,03	32,75	36,73	40,97	56,22	51,87	44,67	43
% γ C ₂ S	8,39	19,35	19,36	15,85	1,37	2	36,15	20,83
% CaO	0,3	0,28	7,1	13,09	14,47	19,11	0,08	0,41
% C ₃ A (cubique)	5,28	5,47	9,54	9,48	3,78	3,6	4,56	8,63
% C ₄ AF	6,61	7,06	7,25	7,86	12,48	12,19	9,49	7,88
% C ₁₂ A ₇	0,41	0,2	0,84	0,99	4,22	3,6	1,09	0,34
% C ₂ AS	0	0	0,06	0,24	1,12	1,08	0,1	0,91
% Zinc	0,03	0,6	0,16	0,02	0,11	0,04	0,05	0,04
% Zinc-oxyde	0,04	0,55	0,22	0,14	0,42	0,22	0,06	0,27
% périclase	1,7	1,7	1,79	2,11	1,97	1,86	2,56	2,27
% Calcite	0	0,09	0,21	0,1	0	0	0,39	0,58
% Quartz	0,1	0,01	0,04	0,03	0	0	0,02	0,1

n°	31	32	33	34	35	36
REFERENCE	CA2-1250-2,8(Azote)	CA2-1250-3(Azote)	CA2-1250-3,2(Azote)	CA1,5-1250-2,8-Azote	CA1,5-1250-2,7-Azote	CA1,5-1250-2,6-Azote
date cuisson	17/07/2017	17/07/2017	17/07/2017	19/10/2017	19/10/2017	19/10/2017
Température de cuisson (°C)	1250	1250	1250	1250	1250	1250
Rapport C/S: chaux/silice	2,8	3	3,2	2,8	2,7	2,6
% ZnSO₄ (activateur)	2	2	2	1,5	1,5	1,5
Teneur en CaO libre (%)	2,48	4,68	5,47	1,04	0,41	0,3
RWP	6,79	6,86	6,78	6,91	7,3	6,75
% C ₃ S (Tric)	0,64	0,62	0,51	0,6	0,34	0,47
% C ₃ S (Mono)	16,49	21,99	16,67	4,12	0,84	0,28
% αL C ₂ S	0,19	0,24	0	0,01	0,02	0
% αH C ₂ S	0	0	0	0	0	0
% β C ₂ S	39,41	33,98	35,57	49,84	47,48	48,04
% γ C ₂ S	20,37	15,79	16,44	20,16	31,39	30,36
% CaO	3,13	6,93	10,9	0,99	0,11	0,08
% C ₃ A (cubique)	9,07	9,56	8,94	11,58	8,7	5,34
% C ₄ AF	7,5	7,36	7,38	9,46	7,96	10,64
% C ₁₂ A ₇	0,75	0,67	0,73	0,36	0,22	2,24
% C ₂ AS	0,07	0,62	0,52	0	0,03	0,04
% Zinc	0,13	0,18	0,16	0,07	0,04	0,1
% Zinc-oxyde	0,01	0	0,05	0,16	0,18	0,02
% périclase	2,09	1,87	1,78	2,2	2,34	2,29
% Calcite	0,09	0,14	0,09	0,41	0,19	0,07
% Quartz	0,05	0,05	0,05	0,05	0,16	0,04

n°	37	38	39	40	41	42	43
REFERENCE	CA0-1250-2,6-Azote	CA0,5-1250-2,6-Azote	CA1-1250-2,6-Azote	CA1,5-1250-2,6-Azote	CA2-1250-2,6-Azote	CA1,5-1250-2,4-Azote	CA1,5-1250-2,5-Azote
date cuisson	10/10/2017	10/10/2017	10/10/2017	10/10/2017	10/10/2017	19/10/2017	19/10/2017
Température de cuisson (°C)	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
Rapport C/S: chaux/silice	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,4	2,5
% ZnSO₄ (activateur)	0	0,5	1	1,5	2	1,5	1,5
Teneur en CaO libre (%)	3,04	2,72	2,22	1,68	1,4	0,17	0,2
RWP	7,11	7,1	6,87	6,44	6,58	6,72	7,28
% C ₃ S (Tric)	0,33	0,28	1,63	0,22	0,35	1,72	0,4
% C ₃ S (Mono)	0,21	0,42	0,42	5,45	5,79	1,41	0,66
% αL C ₂ S	0	0	0	0	0	0,22	0,11
% αH C ₂ S	0	0	0	0	0	0,2	0
% β C ₂ S	53,48	52,29	48,13	42,6	41,97	57,78	36
% γ C ₂ S	20,18	22,08	24,88	27,07	28,89	22,84	45,2
% CaO	4,98	3,81	3,22	2,58	1,7	0,02	0,13
% C ₃ A (cubique)	6,07	8,75	9,53	10,28	9,51	0,36	0,04
% C ₄ AF	10,26	9	8,94	8,69	8,45	10,64	8,28
% C ₁₂ A ₇	2,62	0,94	0,51	0,3	0,48	0,47	6,5
% C ₂ AS	0	0	0	0,06	0,08	1,23	0,19
% Zinc	0,13	0,02	0,11	0,11	0,02	0,05	0,14
% Zinc-oxyde	0	0,01	0,11	0,2	0,02	0,01	0,05
% périclase	1,67	2,14	2,1	2,23	2,55	1,73	2,05
% Calcite	0,01	0,2	0,37	0,18	0,13	1,09	0,22
% Quartz	0,04	0,06	0,06	0,03	0,06	0,23	0,02

n°	44	45	46	47	48	49	50	51
REFERENCE	CA2-1300-3-Azote	CA2-1300-3-Air libre	CA2-1300-3-Four	CA0-1300-3-Azote	CA0,5-1300-3-Azote	CA1-1300-3-Azote	CA1,5-1300-3-Azote	CA2-1300-3-Azote
date cuisson	27/09/2017	27/09/2017	27/09/2017	03/10/2017	03/10/2017	03/10/2017	03/10/2017	03/10/2017
Température de cuisson (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Rapport C/S: chaux/silice	3	3	3	3	3	3	3	3
% ZnSO₄ (activateur)	2	2	2	0	0,5	1	1,5	2
Teneur en CaO libre (%)	0,16	0,16	0,16	2,48	0,88	0,48	0,24	0,17
RWP	10,22	10,35	11,26	7,71	9,18	9,35	10,11	11,6
% C ₃ S (Tric)	7,51	6,91	2,32	2,53	9,54	8,58	9,13	9,21
% C ₃ S (Mono)	46,26	45,04	51,55	34,27	38,55	47,02	44,37	43,44
% αL C ₂ S	0,48	0,61	0,94	0,23	0,85	0,5	0,53	0,02
% αH C ₂ S	4,86	5,41	2,44	0	1,59	2,22	2,51	3,64
% β C ₂ S	19,2	15,9	15,18	27,24	20,16	16,36	20,94	24,34
% γ C ₂ S	4,38	8,7	9,49	12,52	11,67	5,95	5,7	5,87
% CaO	0,15	0,28	0,63	3,58	0,84	0,5	0,2	0,37
% C ₃ A (cubique)	7,09	8,04	8,74	10,72	9,22	10,16	8,26	6,44
% C ₄ AF	7,63	6,64	5,29	6,25	5,28	6,48	6,12	4,33
% C ₁₂ A ₇	0,68	0,63	0,91	0,84	0,31	0,16	0,26	0,6
% C ₂ AS	0,14	0,22	0,05	0,01	0,08	0,06	0,05	0,08
% Zinc	0,72	0,72	0,51	0,31	0,47	0,43	0,52	0,36
% Zinc-oxyde	0,47	0,55	0,04	0,05	0,46	0,57	0,38	0,03
% périclase	0,28	0,47	1,21	1,18	0,77	0,91	0,78	1,1
% Calcite	0	0,09	0,57	0,2	0,12	0,07	0,12	0,07
% Quartz	0,14	0,08	0,13	0,08	0,09	0,09	0,12	0,09