



HAL
open science

Étude des transformations microstructurales de mélanges argile/Combustibles Solides de Récupération (CSR) lors de la cuisson : relations entre propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques

Rababe Sani

► **To cite this version:**

Rababe Sani. Étude des transformations microstructurales de mélanges argile/Combustibles Solides de Récupération (CSR) lors de la cuisson : relations entre propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018. Français. NNT : 2018EMAC0005 . tel-02012314

HAL Id: tel-02012314

<https://theses.hal.science/tel-02012314>

Submitted on 8 Feb 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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Présentée et soutenue par

Rababe SANI

Le 22 Mai 2018

Étude des transformations microstructurales de
mélanges argile/Combustibles Solides de
Récupération (CSR) lors de la cuisson : relations
entre propriétés physico-chimiques, mécaniques et
thermiques

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeur(s) de Thèse :

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi

Doan PHAM MINH, Maître de conférences, IMT Mines Albi

Membres du jury :

Claire PEYRATOUT, Professeur, ENSIL-ENSCI Limoges (*Rapporteur*)

Xavier PY, Professeur, Université de Perpignan (*Rapporteur*)

Diane THOMAS, Professeur, Université de Mons (*Présidente*)

Thierry CUTARD, Professeur, IMT Mines Albi, (*Examineur*)

Jean-Christophe CADOT, Ingénieur, TERREAL Castelnaudary (*Invité*)

À mes parents, Sara, Abire et Tonio Raphael

Résumé

La valorisation des co-produits riches en matières organiques et inorganiques comme additifs dans des formulations à base d'argile peut améliorer à la fois les performances mécaniques et thermiques des produits de terre cuite, de même que le bilan énergétique des procédés de fabrication de ces matériaux. Cette étude a porté sur l'incorporation de combustibles solides de récupération (CSR) dans un mélange de fabrication de produits de terre cuite pour le génie civil en collaboration avec l'entreprise TERREAL, dans le cadre du projet LabCom RESPECTc financé par l'ANR.

Premièrement, deux CSR ont été sélectionnés et utilisés comme additifs pour améliorer les produits issus des deux gisements de mélange argileux nommés ML et MC de TERREAL. L'influence de la nature, du taux d'incorporation des CSR, de la granulométrie des CSR et de la nature de la matrice argileuse sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR a été étudiée entre 30°C et 1100°C. Dans tous les cas, l'ajout de CSR a permis d'améliorer le caractère isolant des produits de terre cuite, en diminuant leur conductivité thermique. L'ajout de CSR a aussi permis d'améliorer les propriétés mécaniques des produits, en fonction du type et du taux de CSR ajouté, du taux et de la nature (forme, taille et distribution) de la porosité créée. L'étude a démontré que les interactions entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques des CSR avaient un impact important sur les propriétés mécaniques et thermiques. Les résultats ont montré que l'ajout de 4% en masse du CSR15-1, contenant un taux de cendres de 65,7% en masse, a conduit à une augmentation de la résistance mécanique du matériau à base de la matrice argileuse ML de l'ordre de 32%.

Ensuite, un modèle cinétique du frittage basé sur les variations dimensionnelles des matériaux entre 650°C et 1000°C a été développé à partir de l'analyse thermomécanique (ATM) des mélanges (avec ou sans CSR). L'objectif a été de mieux comprendre les mécanismes du frittage mis en jeu. Le modèle développé a montré une bonne adéquation avec les données expérimentales. Les résultats ont montré que l'étape du frittage thermique de ces mélanges se fait en présence d'une phase liquide et que l'ajout de CSR a permis d'accélérer la densification des matériaux. Cela a conduit à une diminution de la température usuelle de cuisson des produits de terre cuite permettant ainsi un gain énergétique non négligeable.

Finalement, une étude environnementale a été réalisée lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR. Cette étude a particulièrement été focalisée sur la contribution des CSR au bilan énergétique et à l'impact des émissions des gaz critiques tels que le CO₂, le CO et l'HCl. Les résultats ont montré que les émissions de CO₂ et de CO lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR ont augmenté en raison de la décomposition thermique de la matière organique des CSR et que moins de 50% en masse du chlore a été transformé en HCl (18-31 ppm). Le bilan énergétique effectué a montré que l'ajout de CSR au sein des matrices argileuses ML ou MC compense une part non négligeable du gaz naturel usuellement utilisé comme combustible au cours de la cuisson de ces matériaux. Cela s'est traduit par une économie d'énergie thermique et une réduction des émissions de CO₂ provenant de la décarbonatation de la matrice argileuse.

Mots clés : Argile, Combustibles Solides de Récupération, Propriétés physico-chimiques, Propriétés mécaniques et thermiques, Frittage, Émissions gazeuses, Bilan énergétique.

Abstract

The valorization of co-products rich in organic and inorganic materials as additives in formulations based on clay matrix can improve both the mechanical and thermal performances of ceramic materials as well as the energy balance of the manufacturing processes of these products. This study focused on the incorporation of Solid Recovered Fuels (SRF) into the clay ceramics for civil engineering in close collaboration with TERREAL as part of the ANR funded LabCom RESPECTc project.

Firstly, two SRF were selected and used as additives to improve the properties of ceramic materials from to clay mixture deposits named ML and MC from TERREAL. The influence of the nature, the amount of SRF, the grain size of SRF and the nature of clay matrix on the physico-chemical, mechanical and thermal properties of the clay/SRF mixtures were studied between 30°C and 1100°C. In all cases, the addition of SRF into the clay mixture (ML or MC) has enhanced the insulating nature of the ceramic materials by reducing their thermal conductivity. The addition of SRF has also improved the mechanical properties of the ceramic materials, depending on the nature and the amount of SRF added, the rate and the nature (shape, size and distribution) of the porosity created. The study demonstrated that interactions between clay minerals and inorganic elements of SRF have a significant effect on mechanical and thermal properties. The results showed that the addition of 4 wt.% of SRF15-1 containing an ash content of 65.7 wt.% into clay matrix ML led to increase the mechanical strength of the material based on the clay matrix ML of the order of 32%.

Then, a kinetic model of thermal sintering based on the dimensional variations of ceramic materials between 650°C and 1000°C was developed from thermomechanical analysis (TMA) of the clay mixtures (with or without SRF). The main objective is to better understand the mechanism of the thermal sintering involved. The model developed showed a good adequacy with the experimental data. The results showed that the thermal sintering step of these mixtures is carried out by the presence of a liquid phase and that the addition of SRF has accelerated the densification of ceramic materials. This has led to decrease the usual firing temperature of ceramic materials, allowing a significant energy savings.

Finally, an environmental assessment was carried out during the firing of clay/SRF mixtures. This study was particularly focused on the contribution of SRF to the energy balance and impact of critical gas emissions such as CO₂, CO and HCl. The results showed that CO₂ and CO emissions during firing of clay/SRF mixtures increased due to the thermal decomposition of the organic matter of SRF and that less than 50 wt.% of chlorine was converted to HCl (18-31 ppm). The energy balance showed that the addition of SRF into the ML matrix compensates for a significant part of the natural gas usually used as fuel during firing of these ceramic materials. This was reflected by a thermal energy saving and reduction of CO₂ emissions from the decarbonation of the clay matrix.

Keywords : Clay, Solid Refused Fuel, Physico-chemical properties, Mechanical and thermal properties, Sintering, Gas emission, Energy balance.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Table des matières	vii
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
Introduction générale	1
1 Étude bibliographique	5
1.1 Introduction	5
1.2 Mélange argileux/co-produits	5
1.2.1 Matière argileuse	6
1.2.1.1 Argile	6
1.2.1.2 Dégraissants	8
1.2.1.3 Composition chimique de la matière argileuse	9
1.2.1.4 Composition minéralogique de la matière argileuse et son évolution pendant un traitement thermique	11
1.2.2 Co-produits	13
1.3 Étapes de fabrication	15
1.3.1 Extraction de la matière première	16
1.3.2 Préparation de la pâte argileuse	16
1.3.3 Façonnage	17
1.3.4 Séchage	19
1.3.5 Cuisson	20
1.4 Propriétés des mélanges argileux/co-produit	22
1.4.1 Effets du co-produit riche en matière organique	22
1.4.1.1 Propriétés physico-chimiques	22
1.4.1.2 Propriétés mécaniques	23
1.4.1.3 Propriétés thermiques	24
1.4.2 Effets du co-produit riche en matière inorganique	25
1.4.2.1 Propriétés physico-chimiques	25
1.4.2.2 Propriétés mécaniques	26
1.4.2.3 Propriétés thermiques	26

1.5	Étude du frittage	27
1.5.1	Frittage des matériaux argileux	28
1.5.1.1	Frittage en phase solide	28
1.5.1.2	Frittage en phase liquide	29
1.5.1.3	Frittage par flux visqueux	30
1.5.2	Modèle cinétique du frittage par flux visqueux	30
1.5.2.1	Modèle géométrique par flux visqueux	31
1.5.2.2	Modèle cinétique à base des données des analyses thermiques	32
1.6	Étude environnementale de la cuisson des mélanges argileux	35
1.6.1	Émission de gaz et consommation énergétique	35
1.6.2	Test de lixiviation	41
1.7	Conclusion	44
2	Caractérisation et analyse des matières premières	45
2.1	Introduction	45
2.2	Matières premières	45
2.2.1	Mélange argileux et sable	45
2.2.2	Choix des CSR	46
2.3	Méthode de préparation des CSR	46
2.3.1	Séchage	46
2.3.2	Réduction granulométrique	47
2.3.3	Sous-échantillonnage et stockage	49
2.4	Matériels et méthodes de caractérisation	49
2.4.1	Composition chimique	49
2.4.1.1	Composition élémentaire par l'ICP-AES	49
2.4.1.2	Teneur en humidité	50
2.4.1.3	Teneur en biomasse	51
2.4.1.4	Teneur en cendres	52
2.4.1.5	Teneur en matières volatiles et en carbone fixe	52
2.4.1.6	Éléments organiques et le pouvoir calorifique	53
2.4.1.7	Teneur en chlore	54
2.4.2	Diffraction des Rayons X (DRX)	54
2.4.3	Propriétés physiques	54
2.4.3.1	Granulométrie laser	54
2.4.3.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	54
2.4.3.3	Densité vraie par pycnomètre à hélium	55
2.4.4	Comportement thermique (ATG-ATD)	55
2.5	Résultats et discussion	55
2.5.1	Composition chimique	55
2.5.1.1	Composition élémentaire par l'ICP-AES	55
2.5.1.2	Analyse immédiate et approximative	57
2.5.2	DRX	58
2.5.3	Propriétés physiques	60
2.5.3.1	Granulométrie laser	60
2.5.3.2	MEB	61
2.5.3.3	Densité vraie par pycnomètre à hélium	63
2.5.4	Comportement thermique (ATG-ATD)	63
2.6	Conclusion	65

3	Caractérisation et analyse des mélanges argileux/CSR	69
3.1	Introduction	69
3.2	Matériaux et méthodes	70
3.2.1	Matières premières	70
3.2.2	Mise en forme de mélange argileux/CSR	71
3.2.3	Méthodes de caractérisation	73
3.2.3.1	Analyses thermiques et thermomécaniques	73
3.2.3.2	Analyses physico-chimiques et microstructurales	74
3.2.3.3	Propriétés thermiques et mécaniques	75
3.3	Résultats et discussion	77
3.3.1	Effet de la nature et du taux d'incorporation de CSR	77
3.3.1.1	Comportement thermique ATG-ATD	77
3.3.1.2	Comportement thermomécanique ATM	82
3.3.1.3	Propriétés physico-chimiques et transformations microstructurales	84
3.3.1.4	Propriétés thermiques et mécaniques	88
3.3.1.5	Synthèse	90
3.3.2	Effet de la granulométrie du CSR	91
3.3.2.1	Comportement thermomécanique ATM	91
3.3.2.2	Propriétés physico-chimiques et transformations microstructurales	93
3.3.2.3	Propriétés thermiques et mécaniques	94
3.3.2.4	Synthèse	94
3.3.3	Effet de la matrice argileuse	95
3.3.3.1	Comportement thermomécanique ATM	95
3.3.3.2	Propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques	95
3.3.3.3	Synthèse	98
3.4	Conclusion	99
4	Modèle cinétique du frittage	103
4.1	Introduction	103
4.2	Matériels et méthodes	104
4.2.1	Matériaux	104
4.2.2	Analyse thermomécanique ATM	104
4.2.3	Diffraction des rayons X (DRX)	104
4.3	Résultats expérimentaux	104
4.3.1	Analyse thermomécanique du CSR15-1	104
4.3.2	Analyse thermomécanique du mélange MEL FAB ML B40	105
4.3.3	Analyse thermomécanique des mélanges ML/CSR15-1	106
4.4	Approche du modèle cinétique	108
4.4.1	Hypothèses et schéma réactionnel du modèle cinétique	108
4.4.2	Modèle cinétique de l'ATM	110
4.4.3	Déconvolution Fraser-Suzuki (FS)	111
4.4.4	Méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	112
4.4.5	Détermination de la fonction modèle : Master plots	112
4.5	Résultats du modèle cinétique ATM	112
4.5.1	Déconvolution de Fraser-Suzuki (FS)	112
4.5.2	Détermination de l'énergie d'activation par KAS	115

4.5.3	Détermination de la fonction modèle par Master plots	118
4.6	Conclusion	121
5	Suivi du module d'élasticité et du comportement dilatométrique sous charge des mélanges argileux/CSR lors d'un premier cycle thermique	123
5.1	Introduction	123
5.2	Matériels et méthodes	123
5.2.1	Matériaux	123
5.2.2	Mesures du module de Young	124
5.2.3	Essai de dilatométrie	124
5.2.3.1	Généralité - modèles rhéologiques	124
5.2.3.2	Conditions opératoires et hypothèses de l'essai de dilato- métrie	127
5.3	Résultats et discussion	128
5.3.1	Suivi du module de Young	128
5.3.2	Essais de dilatométrie sous charge	130
5.3.2.1	Calcul de la viscosité η	130
5.3.2.2	Effet de la charge	132
5.4	Conclusion	134
6	Émissions des gaz lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR	137
6.1	Introduction	137
6.2	Matériels et méthodes	138
6.2.1	Matières premières	138
6.2.2	Schéma du réacteur à lit fixe et conditions opératoires	138
6.2.3	Distribution du chlore	140
6.2.3.1	Simulation d'équilibre thermodynamique : FactSage V.6.3	140
6.2.3.2	Analyse MEB-EDS	141
6.2.4	Évaluation du comportement environnemental à l'aide du test de lixiviation	141
6.3	Résultats et discussion	142
6.3.1	Composition du gaz, résidu solide et condensable	142
6.3.2	Pourcentage massique d'espèce gazeuse	144
6.3.3	Distribution du chlore	146
6.3.4	Évaluation du comportement environnemental à l'aide du test de lixiviation	154
6.4	Conclusion	157
7	Bilan énergétique de la cuisson des mélanges argileux/CSR	159
7.1	Introduction	159
7.2	Matériels et méthodes	160
7.2.1	Matériaux	160
7.2.2	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	160
7.2.3	Émissions de CO ₂	160
7.3	Résultats et discussion	162
7.3.1	Analyse DSC du mélange MEL FAB ML B40	162
7.3.2	Analyse DSC des mélanges argileux ML/CSR	165
7.3.3	Estimation de la quantité d'énergie économisée	166
7.3.4	Émissions de CO ₂	171

7.4 Conclusion	173
Conclusion générale et perspectives	175
Production scientifique	181
Bibliographie	183

Table des figures

1.2.1 Couches tétraédrique et octaédrique formant les minéraux argileux [172]	7
1.2.2 Structure de : a) la kaolinite et b) l'illite [65]	7
1.2.3 Structure de : a) la smectite et b) la chlorite [65]	8
1.2.4 Exemple des diffractogrammes DRX de deux mélanges argileux (GUADIX et VIZNAR) dans le travail de Cultrone et al. [83]	11
1.2.5 Systèmes ternaires (ACS) et (MCS) [300]	12
1.2.6 Nombre des publications scientifiques (%) réalisées sur les mélanges argileux/co-produits dans la période de 1992-2017 (Source Web of Science)	14
1.3.1 Étapes de fabrication des produits de terre cuite	16
1.3.2 Schéma d'une extrudeuse (source CTMNC) [172]	18
1.3.3 Courbe du séchage selon Bigot [172]	19
1.3.4 Analyses ATG-ATD d'un mélange argileux du travail de P.Ptáček et al. [244]	21
1.4.1 La densité apparente en fonction du taux d'incorporation des boues d'épuration au sein de la matrice argileuse à différentes températures [316]	23
1.4.2 Exemple de l'évolution de la résistance à la compression d'un matériaux argileux (C) et des mélanges C/co-produits riches en matière organique ou des boues d'épuration [112]	24
1.4.3 Exemple de l'évolution de la conductivité thermique d'un matériaux argileux (C) et des mélanges C/boues d'épuration [112]	25
1.4.4 La variation relative de la résistance à la compression (CS) des mélanges argileux/co-produits riches en matière inorganiques comparée à la variation relative de la densité apparente (BD) [213]	27
1.5.1 Comparaison de l'état initial d'un matériau et son état final après frittage [133]	28
1.5.2 Frittage en phase solide d'un matériau argileux - évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [44]	29
1.5.3 Représentation des trois étapes du frittage en phase liquide [45]	30
1.6.1 Répartition de la consommation d'énergie thermique durant les étapes de séchage par atomisation et séchage dans l'étuve et de cuisson de produits de terre cuite [200]	35
1.6.2 Évolution de la consommation de l'énergie thermique spécifique dans le processus de fabrication des tuiles en Espagne entre 1985 et 2013 [127]	37
1.6.3 Évolution de l'émission spécifique de CO ₂ en Espagne pour la période 1985-2012 [127]	37
1.6.4 Les intervalles de température correspondants aux émissions de polluants durant la cuisson des briques [79]	39
1.6.5 Schéma des entrées et sorties du bilan énergétique d'un four tunnel [200]	41

2.2.1	a) CSR 28 brut et b) CSR15 brut	46
2.3.1	Types de broyeurs en fonction de la nature de la matière à broyer et de la granulométrie finale souhaitée [226]	48
2.3.2	Broyeur à couteaux de type RETSCH SM300	48
2.4.1	Méthode de la dissolution sélective pour la détermination de la teneur en biomasse de CSR [16]	51
2.5.1	Diffraction DRX du mélange argileux MC à température ambiante .	58
2.5.2	Diffraction DRX du mélange argileux ML à température ambiante .	59
2.5.3	Diffraction DRX du sable B à température ambiante	59
2.5.4	Diffraction DRX des CSR28 et CSR15 à température ambiante . .	60
2.5.5	Distribution granulométrique en volume des mélanges argileux ML et MC et du sable B	61
2.5.6	Distribution granulométrique en volume des CSR28 et CSR15 après broyage et tamisage à 1mm	61
2.5.7	Images MEB : a) mélange argileux ML; b) mélange argileux MC et c) sable B	62
2.5.8	Images MEB a) CSR28 et b) CSR15	62
2.5.9	Densité vraie des mélanges argileux ML et MC et le sable B	63
2.5.10	Densité vraie des CSR28 et CSR15	63
2.5.11	Analyses ATG-ATD de : a) MEL FAB MC B20 et b) MEL FAB ML B40	63
2.5.12	Analyses ATG-ATD du : a) CSR28 et b) CSR15	65
3.2.1	Étapes de mise en forme des mélanges standard de fabrication et des mélanges argileux/CSR	71
3.2.2	Schéma de principe de l'équipement Hot Disk : 1) et 2) Systèmes de serrage	75
3.2.3	Montage de flexion 3points	76
3.3.1	Analyses ATG-ATD des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR : a) perte de masse, b) flux de chaleur	78
3.3.2	Diffraction DRX des mélanges argileux après cuisson à 900°C : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, b) MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0	79
3.3.3	Analyses ATG-ATD des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR : a) perte de masse, b) flux de chaleur	81
3.3.4	Analyses ATM des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe	83
3.3.5	Analyses ATM des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe	85
3.3.6	Taux de porosité total en fonction de la température des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR . .	86
3.3.7	Distributions de la taille des macropores de : a) mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR après cuisson à 950°C, b) mélanges MEL FAB MC B40 et MC/CSR après cuisson à 920°C	87
3.3.8	Images MEB de MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C	88

3.3.9	Évolutions de la conductivité thermique entre 600°C et 1100°C des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR	89
3.3.10	Évolutions de la contrainte à la rupture (σ) entre 600°C et 1100°C des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR	90
3.3.11	Analyses ATM des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe	92
3.3.12	Taux de porosité en fonction de la température des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30	93
3.3.13	Images au MEB des mélanges ML4CSR15-2 B30 et ML4CSR15-1 B30 après cuisson à 950°C	94
3.3.14	Évolutions de : a) la conductivité thermique des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 entre 600°C et 1100°C, b) la contrainte à la rupture des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 entre 600°C et 1100°C	94
3.3.15	Analyses ATM des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe	96
3.3.16	Taux de porosité en fonction de la température des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10	97
3.3.17	Images MEB des mélanges MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 après cuisson à 950°C	98
3.3.18	Évolutions de : a) la conductivité thermique des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 entre 600°C et 1100°C, b) la contrainte à la rupture des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 entre 600°C et 1100°C	98
4.3.1	Courbes expérimentales ATM-DATM du CSR15-1 entre 650°C et 1000°C	105
4.3.2	Diffractionogrammes DRX de CSR15-1 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C	105
4.3.3	Courbes expérimentales ATM-DATM de MEL FAB ML B40 entre 650°C et 1000°C	106
4.3.4	Diffractionogrammes DRX de MEL FAB ML B40 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C	107
4.3.5	Courbes expérimentales ATM-DATM de ML4CSR15-1 B30 entre 650°C et 1000°C	107
4.3.6	Courbes expérimentales ATM-DATM de ML8CSR15-1 B20 entre 650°C et 1000°C	108
4.3.7	Diffractionogrammes DRX de ML8CSR15-1 B20 après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C	109
4.4.1	Les diagrammes master plots calculés à l'aide de l'équation 4.4.22 associés aux différents modèles cinétiques du tableau 4.1	113
4.5.1	Déconvolution des courbes DATM de : a) CSR15-1, b) MEL FAB ML B40, c) ML4CSR15-1 B30 et d) ML8CSR15-1 B20 à 2°C/min	114

4.5.2	Les courbes de KAS pour la détermination de E de chaque pseudo-composant de $\alpha= 0,1$ à $0,9$, le cas de ML8CSR15-1 B20 : a) C(ML); b) Wo; c) C(CSR15-1); d)Ab; e)C(CSR15-1)-C(ML) et f)Ab-Wo	116
4.5.3	Distributions de l'énergie d'activation E en fonction de α de chaque pseudo-composant de : a) CSR15-1; b) MEL FAB ML B40; c) ML4CSR15-1 B30 et d) ML8CSR15-1 B20	117
4.5.4	Comparaison des fonctions modèles expérimentales et théoriques en fonction de pseudo-composant : a) C(CSR15-1); b) C(ML); c) C(CSR15-1)-C(ML); d) Ab; e) Wo et f) Ab-Wo	119
5.2.1	Configuration de l'analyse vibratoire de l'éprouvette au sein du four (mode flexion)	125
5.2.2	Configuration du modèle de Maxwell [185]	125
5.2.3	Représentation graphique d'un essai en fluage d'un matériau répondant au modèle de Maxwell	126
5.2.4	Configuration du modèle de Kelvin-Voigt [185]	126
5.2.5	Représentation graphique d'un essai en fluage d'un matériau répondant au modèle de Kelvin-Voigt	127
5.2.6	Description du dilatomètre TMA et cycle thermique appliqué pour l'essai de dilatométrie sous différents niveaux de charge	128
5.3.1	Évolutions du module de Young E des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 lors d'un premier cycle thermique	130
5.3.2	Images MEB après le cycle thermique de l'essai de module de Young, des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 . .	130
5.3.3	Courbes de dilatométrie sous une charge de 10g pour les échantillons de MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 à 950°C . . .	131
5.3.4	Courbes de dilatométrie sous les charges de 10g, 50g et 150g des mélanges : a) MEL FAB ML B40, b) ML4CSR28-1 B30 et c) ML4CSR15-1 B30 à 950°C	133
6.2.1	Configuration expérimentale : (1) four horizontal; (2) réacteur; (3) barboteur d'eau distillée; (4) bulleur d'isopropanol; (5) sac de gaz en Tedlar; (6) vanne trois voies; (7) creuset de l'échantillon	141
6.2.2	Protocoles du test de lixiviation selon les normes EN 12457-2 (10L/kg) et EN 12457-1 (2L/kg) [3, 2]	142
6.3.1	Composition des produits de l'oxydation des CSR : gaz permanent, résidu solide et la partie condensable (* par différence)	143
6.3.2	Composition des produits de l'oxydation de : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20; b) MEL FAB MC B20, MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0 (* par différence)	143
6.3.3	Pourcentage massique d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des CSR28 et CSR15	144
6.3.4	Pourcentage massique d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation de : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20; b) MEL FAB MC B20; MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0	145
6.3.5	Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) CSR28 et b) CSR15	147
6.3.6	Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) ML8CSR28-1 B20 et b) ML8CSR15-1 B20	150

6.3.7	Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) MC8CSR28-1 B0 et b) MC8CSR15-1 B0	151
6.3.8	MEB-EDS (zone a) de fraction solide de : a) CSR28 b) ML8CSR15-1 B20 c) ML8CSR28-1 B20 d) MC8CSR28-1 B0 e) MC8CSR15-1 B0 après oxydation	153
7.2.1	Schéma de l'appareil NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus®	161
7.3.1	Transformations physico-chimiques du MEL FAB ML B40 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC	163
7.3.2	Transformations physico-chimiques du ML4CSR28-1 B30 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC	164
7.3.3	Transformations physico-chimiques du ML8CSR28-1 B20 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC	165
7.3.4	Transformations physico-chimiques du ML4CSR15-1 B30 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC	167
7.3.5	Transformations physico-chimiques du ML8CSR15-1 B20 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC	168
7.3.6	Pourcentages massiques de CO ₂ produits lors de l'oxydation du mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR entre 200°C-500°C et 500°C-1000°C	171

Liste des tableaux

1.1	Rôle des minéraux argileux et des dégraissants durant la mise en forme, le séchage et la cuisson des produits de terre cuite [171]	10
1.2	Les co-produits utilisés pour la fabrication des produits de terre cuite et leurs rôles dans la matrice argileuse	15
1.3	Exemple des méthode d'analyse des émissions de gaz au cours de la cuisson des mélanges argileux/co-produits	40
1.4	Principaux protocoles de lixiviation [299]	42
1.5	Méthodes d'extraction séquentielle communément utilisées [88, 283]	43
2.1	Conditions de broyage des CSR28 et CSR15	49
2.2	Composition élémentaire des mélanges argileux ML et MC et le sable B	55
2.3	Composition élémentaire d'inorganiques des CSR28 et CSR15 à l'état sec	56
2.4	Composition CHNS-O et la teneur en chlore des CSR28 et CSR15 à l'état sec	57
2.5	Analyse immédiate des CSR28 et CSR15 à l'état sec	58
3.1	Composition élémentaire des mélanges argileux ML et MC et le sable B	70
3.2	Analyse élémentaire et immédiate des CSR à l'état sec	70
3.3	Formulations de mélanges argileux/CSR	73
3.4	Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB ML B40 comparées aux mélanges ML/CSR à 950°C	91
3.5	Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC B40 comparées aux mélanges MC/CSR à 920°C	91
3.6	Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 à 950°C	95
3.7	Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 à 950°C	99
4.1	Majorité des mécanismes réactionnels utilisés pour l'analyse cinétique de solid-state, la fonction modèle $f(\alpha)$ et sa fonction intégrale $g(\alpha)$ [140, 154, 265, 276]	113
4.2	Résultats de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) pour CSR15-1 et MEL FAB ML B40 à 2, 5 et 10°C/min	114
4.3	Résultats de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 à 2, 5 et 10°C/min	115
4.4	Paramètres cinétiques de la déformation du CSR15-1 et MEL FAB ML B40 pour les trois vitesses de chauffe 2, 5 et 10°C/min	120
4.5	Paramètres cinétiques de la déformation de ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 pour les trois vitesses de chauffe 2, 5 et 10°C/min	120

5.1	Valeurs de la viscosité η des mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30	131
5.2	Valeurs de la viscosité η des mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30, avec des charges de 10g, 50g et 150g	134
6.1	Composition élémentaire d'inorganiques des CSR28 et CSR15 à l'état sec	139
6.2	Analyse élémentaire et immédiate des CSR28 et CSR15 à l'état sec	140
6.3	Composition élémentaire de MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20	140
6.4	Pourcentages massiques de H ₂ , CH ₄ et les hydrocarbures C _x H _y produits lors de l'oxydation des CSR	146
6.5	Pourcentages massiques de H ₂ , CH ₄ et les hydrocarbures C _x H _y produits lors de l'oxydation de mélange argileux/CSR	146
6.6	Composition d'espèces chlorées produites lors de l'oxydation de CSR et mélange argileux/CSR	148
6.7	Compositions initiales des CSR et de chaque mélange pour le calcul FactSage	149
6.8	Concentrations des éléments lixiviés étudiés lors des tests de lixiviation à 10L/kg (EN 12457-2) des mélanges argileux/CSR comparées aux valeurs limités proposées par Official Journal of the European Communities [1] et à celles du guide méthodologique [273]	155
6.9	Concentrations des éléments lixiviés étudiés lors des tests de lixiviation à 2L/kg (EN 12457-1) des mélanges argileux/CSR	156
7.1	Quantités d'énergie économisée pour la cuisson des mélanges argileux ML/CSR en comparaison avec le mélange MEL FAB ML B40	169
7.2	L'énergie fournie par le gaz naturel et le coût annuel du gaz naturel consommé pour la fabrication des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR	170
7.3	Pourcentages massiques de CO ₂ total, CO ₂ libéré entre 200°C et 500°C et CO ₂ libéré entre 500°C et 1000°C pour les mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR	172
7.4	Facteurs d'émission du CO ₂ libéré entre 200°C et 500°C et du CO ₂ libéré entre 500°C et 1000°C	172

Introduction générale

L'industrie de la fabrication des produits de terre cuite a traditionnellement utilisé des matières premières naturelles telles que l'argile et le sable provenant de l'extraction minière. Cependant, les ressources naturelles sont consommées plus rapidement que le système naturel ne peut les remplacer, ce qui entraîne leur rareté et les inquiétudes quant à la sécurité de l'approvisionnement en matières premières. D'un autre côté, les impacts environnementaux associés à l'extraction et aux traitements des matières premières créent un déséquilibre écologique global qui nécessite des mesures à mettre en place.

La consommation d'énergie estimée du secteur de la fabrication des matériaux de construction y compris les matériaux céramiques représente 30% de l'extraction des matières premières, 25% des déchets solides, 25% de l'eau et 12% de l'exploitation des terres, conformément au Programme des Nations Unies pour l'environnement [241]. Dans le monde entier, environ 1500 milliards des briques sont produites chaque année, ce qui implique plus de 4000 millions de tonnes d'extraction d'argile traitées par plus de 100 000 fours à grande échelle à cheminées fixes [67]. Cela implique une grande consommation d'énergie thermique pour la fabrication des produits de terre cuite pouvant aller jusqu'à 4608 kJ/kg du produit de terre cuite. L'étape de la cuisson est celle qui consomme le plus d'énergie thermique avec une valeur moyenne de 2556 kJ/kg du produit de terre cuite [200].

L'énergie requise dans le processus de fabrication des produits de terre cuite est obtenue par la combustion du gaz naturel, qui est un combustible fossile. La combustion du gaz naturel génère des rejets atmosphériques de CO₂, un gaz à effet de serre dont les émissions font l'objet de nombreuses réglementations et restrictions internationales. La fabrication des produits de terre cuite est l'une des activités prévues dans la législation européenne sur l'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre (directive 2009/29/CE) [20]. Cette directive établit un nouveau cadre juridique par lequel la plupart des fabricants des produits de terre cuite deviennent partie intégrante du système d'échange des droits d'émission. Parmi les directives publiées, une feuille de route de l'union européenne (UE) publiée par la commission européenne en 2011 (COM (2011b) 112 final [76] spécifie les objectifs de réduction des émissions fixés par l'UE pour les secteurs industriels, établissant une réduction des émissions de CO₂ comprises entre 83% et 87% d'ici 2050.

Désormais, le développement de nouveaux matériaux de construction durables doit prendre en compte les exigences opérationnelles des bâtiments (isolation thermique, résistance mécanique, etc. . .) mais aussi leur impact sur le processus de fabrication (consommation énergétique, émissions de CO₂, quantité de matières premières utilisées, etc. . .), dans l'objectif de réduire les impacts environnementaux du secteur de la construction des produits de terre cuite. Le secteur des matériaux céramiques est obligé de faire des efforts pour réduire les impacts environnementaux et pour respecter ses engagements pour la période 2013-2020 [126]. Dans cette optique, une nouvelle voie prometteuse a récemment été mise en place est celle de l'utilisation de certains déchets comme additifs au sein des

matrices argileuses dans l'objectif de développer des matériaux céramiques respectueux de l'environnement et qui présentent des améliorations aux niveaux des performances mécaniques et thermiques.

Il existe une grande variété de co-produits susceptibles de devenir des nouvelles ressources pour la fabrication de produits de terre cuite. Les procédés céramiques sont conçus pour obtenir des produits utiles pour différentes applications telles que les briques et les tuiles dont ces dernières sont considérés comme des bons récepteurs potentiels pour le recyclage des déchets. En raison de la différence entre les gisements de ces co-produits, leur intégration dans les procédés céramiques devrait être évaluée d'un point de vue intégral, une étude des propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des produits de terre cuite, des émissions de gaz lors de la cuisson ainsi que le bilan énergétique.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit va dans cette direction. Il s'inscrit dans le cadre d'un projet LabCom RESPECTc financé par l'ANR et qui est en étroite collaboration entre le centre de recherche RAPSODEE UMR CNRS 5302 et le partenaire industriel TERREAL. Le programme du LabCom RESPECTc traite la valorisation de co-produits issus d'activités agricoles, industrielles, ou de collectivités (localisées à proximité des sites de production de terre cuite) pour à la fois une valorisation matière par incorporation dans le mélange de fabrication argileux en tant que matière première se substituant partiellement aux ressources minérales, et une valorisation énergie par conversion thermo-chimique en gaz de synthèse se substituant partiellement aux ressources fossiles utilisées pour la cuisson des produits de terre cuite.

Une collaboration avec l'Institut Clément Ader Albi (ICA-Albi) UMR CNRS 5312 a été réalisée dans le cadre de cette thèse sur les aspects d'étude mécanique.

Organisation du manuscrit

La thèse est composée de sept chapitres.

Le chapitre 1 présente l'étude bibliographique faisant la base de notre travail de thèse sur la valorisation des co-produits au sein des matrices argileuses, leur impact sur les propriétés mécaniques, thermiques, les émissions de gaz et la consommation énergétique lors de la cuisson. Premièrement, une classification des co-produits utilisés pour la fabrication des mélanges argileux/co-produits est présentée selon leurs natures et rôles au sein de la matrice argileuse. Ensuite, un état de l'art sur les conditions de chaque étape de fabrication des produits de terre cuite influençant leurs propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques est présenté. Une étude comparative des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des mélanges argileux/co-produits est discutée à base de la nature et le rôle des co-produits présentés dans la littérature. Ensuite, le chapitre présente les différents modèles cinétiques du frittage par flux visqueux des mélanges argileux. Le chapitre se termine par une discussion sur l'impact environnemental de l'ajout des co-produits sur l'étape de la cuisson des mélanges argileux/co-produits avec une focalisation sur la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂.

Le chapitre 2 présente une étude de caractérisation des matières premières utilisées pour les formulations mélanges argileux/CSR : les deux Combustibles Solides de Récupération (CSR15 et CSR28) présentant les additifs, le sable (B) et les deux mélanges argileux (ML) et (MC).

Dans le chapitre 3, une étude comparative et paramétrique des mélanges argileux/CSR est réalisée entre 30°C et 1100°C, en évaluant l'influence des paramètres comme la nature, le taux d'incorporation des CSR, la granulométrie des CSR et la nature de la matrice argileuse sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR. L'objectif est de comprendre le comportement des formulations mélanges

argileux/CSR lors de la cuisson.

Le chapitre 4 est consacré au développement d'un modèle cinétique du frittage basé sur les variations dimensionnelles des mélanges argileux (sans ou avec CSR) entre 650°C et 1000°C. Premièrement, un schéma réactionnel est proposé en tenant en compte les interactions entre le CSR15-1 et la matrice argileuse ML. Le modèle cinétique développé est de type modèle multi-step basé sur une approche du model-free combinée aux déconvolutions de Fraser-Suzuki (FS) pour déterminer les paramètres cinétiques et la méthode master plots pour déterminer la fonction modèle décrivant les mécanismes du frittage.

Le chapitre 5 concerne l'étude du comportement mécanique de mélanges argileux (sans ou avec CSR) lors d'un premier cycle thermique. Premièrement, la mesure de module de Young E est effectuée tout au long la cuisson des mélanges argileux (sans ou avec CSR). Enfin, un essai de dilatométrie sous différents niveaux de charge est réalisé permettant de déterminer les caractéristiques des flux visqueux qui sont présents durant le frittage des mélanges argileux (sans ou avec CSR).

Le chapitre 6 présente une étude environnementale des mélanges argileux/CSR lors de la cuisson. Des émissions de gaz lors de la cuisson des mélanges argileux (sans ou avec CSR) est réalisée à l'échelle laboratoire. Une étude de distribution des espèces chlorées est réalisée expérimentalement et par calcul d'équilibre thermodynamique à l'aide d'une simulation sur le logiciel FactSage V.6.3. Finalement, deux méthodes de tests de lixiviation est appliquée sur les mélanges argileux/CSR cuits afin d'évaluer la stabilité des métaux restants au sein des matrices argileuses.

Le chapitre 7 se focalise sur une étude des quantifications des chaleurs de réactions et des émissions de CO_2 provenant des transformations physico-chimiques des matières premières mises en œuvre lors de la cuisson des mélanges argileux ML/CSR.

Chapitre 1

Étude bibliographique

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, une étude bibliographique présentant la base de notre travail de thèse est réalisée. Le chapitre est divisé en cinq sections :

- La section 1.2 présente la définition des terminologies des matières premières utilisées pour la fabrication des mélanges argileux/co-produits. Les compositions chimiques et minéralogiques de la matière argileuse sont ainsi présentées et discutées. Une classification des co-produits utilisés pour la fabrication des mélanges argileux/co-produits selon leurs natures et rôles au sein de la matrice argileuse est réalisée.
- La section 1.3 présente et discute les différentes étapes de fabrication des mélanges argileux/co-produits. Un état de l'art sur les conditions de chaque étape de fabrication influençant les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des mélanges argileux/co-produits est réalisé.
- Dans la section 1.4, une étude comparative des propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des mélanges argileux/co-produits est effectuée. Cette partie discute la nature et le rôle des co-produits présentés dans la littérature.
- Dans la section 1.5, un état de l'art sur les différents modèles cinétiques du frittage des mélanges argileux est réalisé, avec une focalisation sur la comparaison des modèles du frittage par flux visqueux. Les conditions et les hypothèses de chaque modèle du frittage par flux visqueux sont discutées.
- Et dans la section 1.6, une étude environnementale de l'étape de la cuisson des mélanges argileux a été discutée avec une focalisation sur la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂. L'identification des polluants souvent présents dans les co-produits industriels est présentée.

1.2 Mélange argileux/co-produits

Les matériaux argileux sont fabriqués à base de matière argileuse, des additifs et de l'eau. La matière argileuse se compose des minéraux argileux et du dégraissant qu'il s'agit souvent du sable [172]. Afin d'obtenir des matériaux argileux de différentes propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques, l'ajout d'un co-produit au sein de la matière argileuse est souvent envisageable. Dans cette section nous définissons les termes : argile, minéraux argileux, dégraissant et les différents types de co-produits utilisés dans la littérature pour la fabrication des produits de terre cuite.

1.2.1 Matière argileuse

1.2.1.1 Argile

En sédimentologie, le terme argile représente la catégorie des particules de taille inférieure à 2 μm [308, 63, 215]. La roche d'argile se constitue des substances minérales et organiques sous forme de particules de très petite taille : la silice, l'alumine, les sulfures, l'hydroxyde de fer et la matière organique.

Ainsi, l'argile est définie comme un matériau naturel composé essentiellement de minéraux finement divisés, plastique après l'hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcit au séchage ou à la cuisson. Dans les particules d'argile, on distingue deux corps minéraux : la silice tétraédrique (SiO_4) et l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), qui constituent les deux couches de base à partir desquelles sont construites toutes les argiles [256].

L'argile présente une structure en feuillets d'aluminosilicates hydratés (phyllosilicates) qui est caractérisée par la superposition des deux couches (fig. 1.2.1) [172] :

- Couche tétraédrique, désignée T : tétraèdres d'atomes d'oxygène autour d'un atome central de silicium Si
- Couche octaédrique, désignée O : octaèdres d'ion hydroxyles OH^- avec au centre un ion d'aluminium Al^{3+}

Ces deux couches sont souvent associées en deux sous formes de (O, T) ou en trois sous formes de (T, O, T) pouvant être désignées comme suit :

- Les feuillets 1/1 : liaison d'une couche tétraédrique avec une octaédrique (O,T)
- Les feuillets 2/1 : liaison de trois couches sous forme d'une couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques (T, O, T)

Lorsque le cation principal Al^{3+} dans la couche T est remplacé par des Mg^{2+} ou Fe^{2+} ou dans le cas où le Si^{4+} est remplacé par Al^{3+} , les couches perdent leur neutralité électrique. Ces substitutions engendrent un manque de cations. Des cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ...) vont venir alors s'installer entre les couches et les feuillets afin de compenser ce manque et conserver la neutralité électrique [63].

L'espace entre les couches et les feuillets s'appelle l'espace interfoliaire ou interlamellaire [171, 215, 308, 63, 172]. Lorsque la charge électrique dans les feuillets est neutre, l'espace interfoliaire est vide. En revanche, certaines argiles demandent la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux afin de compenser la charge électrique. Dans ce cas, l'espace interfoliaire est occupé par H_2O vu que les molécules d'eau sont attirées par les cations. On parle alors de la capacité d'échange cationique de l'argile qui est un paramètre intrinsèque.

Suivant l'organisation et l'arrangement de ces deux couches, différents types des minéraux argileux se forment. Nous distinguons les quatre principales familles [171] :

— Kaolinite

Cette famille de minéraux argileux est caractérisée par sa structure simple. Deux couches (O, T) de type feuillet 1/1 sont superposées (fig. 1.2.2 a)). Son espace interfoliaire est constant et il est de l'ordre de 7,2 Å. La kaolinite est de charge électrique neutre, ce qui signifie qu'il n'y pas d'échange cationique. Sa composition chimique est $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elle est caractérisée par un faible retrait au cours du séchage et de la cuisson et par un faible gonflement qui la permet d'être le minéral argileux le plus employé dans l'industrie des produits de terre cuite.

— Illite

C'est un feuillet de trois couches (T, O, T) de type 2/1. Son épaisseur interfoliaire est de l'ordre de 10 Å. Il est caractérisé par sa charge négative importante dans les couches. La

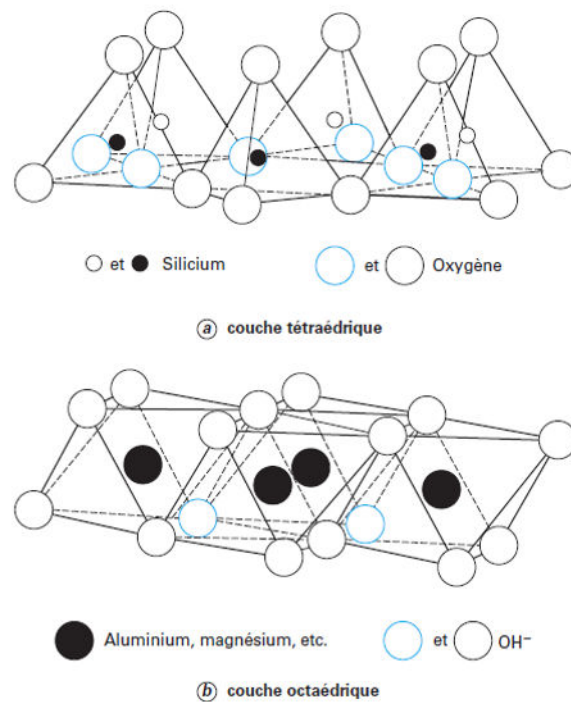


FIGURE 1.2.1 – Couches tétraédrique et octaédrique formant les minéraux argileux [172]

liaison entre les feuillets est assurée par les ions K^+ . Leur rôle est d'empêcher l'eau de venir s'installer dans l'espace interfoliaire (fig. 1.2.2 b)). La liaison entre les ions est forte. La formule chimique de l'illite est : $KAl_2(OH)_2AlSi_3(O,OH)_{10}$. L'illite comme la kaolinite présente un gonflement à l'eau très faible, ce qui les rend les deux minéraux argileux les plus utilisés dans l'industrie des produits de terre cuite [172].

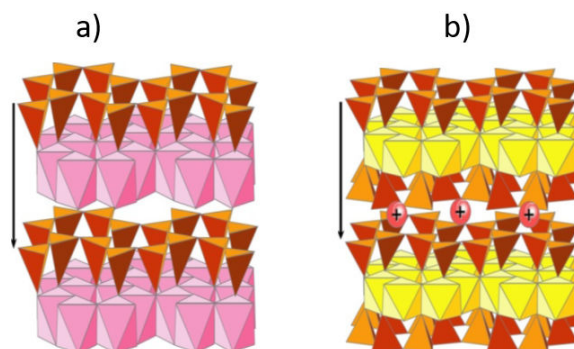


FIGURE 1.2.2 – Structure de : a) la kaolinite et b) l'illite [65]

— Smectite

Le minéral argileux du smectite est une famille d'argile à trois couches (T, O, T). Son type est un feuillet 2/1 (fig. 1.2.3 a)). Sa capacité d'échange cationique est très élevée et son épaisseur interfoliaire est comprise entre 10 à 21 Å. La smectite est donc une

argile gonflante, car son absorption d'eau est très élevée. Cela peut conduire durant son séchage ou sa cuisson à des retrait importants. Elle est généralement de nature calcaïque et rarement sodique selon la nature de cation prédominant. La formule chimique de la smectite est : $(\text{OH})_4\text{Si}_8 (\text{Al}_{10/3}\text{Mg}_{2/3})\text{O}_{20}, n\text{H}_2\text{O}$.

— **Chlorite**

Il s'agit également d'un feuillet à trois couches (T, O, T) de type 2/1. Son épaisseur interfoliaire est de l'ordre de 14,1 Å et elle est occupée par les ions Mg^{2+} hydratés, qui forment à leur tour, une couche octaédrique très stable (fig. 1.2.3 b)). Il s'agit presque d'une couche supplémentaire O, ce qui donne au chlorite une structure de type TOT-O. Le chlorite présente un gonflement à l'eau faible, donc un retrait faible durant le séchage et la cuisson. La formule chimique de la chlorite est : $\text{Mg}_5(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}$.

Les feuillets s'empilent les uns sur les autres pour former des minéraux argileux. Mais dans un même gisement, ces minéraux argileux se trouvent associés à d'autres éléments : quartz, calcaire, sels solubles et matières organiques... Ces éléments sont appelés dégraissants. L'ensemble de minéraux argileux et le dégraissant forme la matière argileuse.

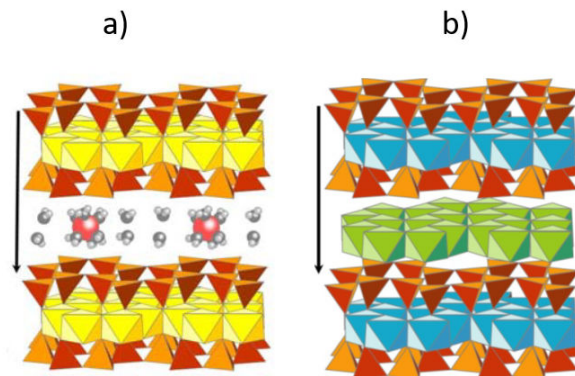


FIGURE 1.2.3 – Structure de : a) la smectite et b) la chlorite [65]

1.2.1.2 Dégraissants

Les éléments dégraissants sont des minéraux qui se trouvent associés aux minéraux argileux [172, 171]. Comme décrit précédemment, les minéraux argileux présentent souvent, un gonflement à l'eau (comme la smectite). Ce gonflement a des conséquences pendant le séchage et la cuisson. Il génère un retrait important et donc souvent des défauts microstructuraux.

Le principal rôle du dégraissant est donc d'ajuster la plasticité de la matière argileuse. Les dégraissants se présentent sous forme des grains relativement gros ($\geq 10 \mu\text{m}$). Ce sont des éléments inertes qui favorisent l'évaporation de l'eau et les dégagements gazeux pendant le séchage et la cuisson. Ainsi, ils forment un squelette rigide interconnecté qui ajuste la plasticité à la matière argileuse. Les dégraissants les plus communément employés sont le sable, le calcaire, les feldspaths et des refus de céramique broyés.

Le tableau 1.1 regroupe les types des minéraux argileux qui ont l'effet dégraissant. Ainsi les types d'éléments dégraissants les plus utilisés dans la fabrication de produits de terre cuite. Les comportements de chaque minéral argileux au cours de la mise en forme, du séchage et de la cuisson sont présentés [171].

L'ajout de ces éléments dégraissants a un effet bénéfique sur le comportement de la matière argileuse durant les étapes de fabrication. Cependant, le contrôle de la quantité d'ajout des dégraissants est indispensable. L'ajout de plus de 30%.m de dégraissant permet de diminuer l'humidité de la mise en forme et de réduire le retrait pendant le séchage. Mais, il affaiblit la plasticité de la pâte argileuse et cela peut affecter la résistance mécanique du matériau final.

Les minéraux argileux et le dégraissant forment ensemble la matière argileuse. Cette matière argileuse est la matière première du produit de terre cuite. Il s'agit d'une association complexe des minéraux présentant une composition chimique et minéralogique diverse, ainsi que des morphologies des particules permettant d'obtenir un matériau argileux qui répond aux caractéristiques souhaitées.

Selon le gisement, les compositions chimiques et minéralogiques de la matière argileuse changent. Ici, nous rapportons la composition chimique de la matière argileuse la plus commune selon la littérature.

1.2.1.3 Composition chimique de la matière argileuse

La majorité des travaux scientifiques ont montré une composition chimique de la matière argileuse assez similaire [213, 214]. En effet, les composants principaux d'une matière argileuse sont : silice (SiO_2), alumine (Al_2O_3), oxyde de fer (Fe_2O_3) et oxyde de calcium (CaO).

La matière argileuse contient typiquement des pourcentages massiques de dioxyde de silicium (SiO_2) entre 50%.m et 60%.m. La teneur en SiO_2 augmente la porosité, mais aussi le risque de fissuration pendant l'étape du refroidissement en particuliers lors de la transformation allotropique du quartz ($\beta \rightarrow \alpha$) à 573 °C [269, 131]. Le deuxième composant, le plus commun est Al_2O_3 qui contribue à l'augmentation de la résistance mécanique à haute température (formation de mullite ($\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{13}$)). Sa teneur varie généralement entre 10%.m et 20%.m. Pour le cas de fabrication des briques réfractaires, il est possible de trouver des teneurs en Al_2O_3 atteignant plus que 40%.m [213].

L'oxyde de fer (Fe_2O_3) présente un pourcentage massique de 10%.m. Une teneur en Fe_2O_3 supérieure à 10%.m peut entraîner des problèmes d'efflorescence lorsque la matière argileuse est homogénéisée pendant une longue période ou en cas de faible quantité d'oxygène lors de la cuisson. Cela peut conduire à l'apparition du «cœur noir» au sein du matériau argileux cuit. Pour cette raison, la teneur en oxydes de fer ne doit pas dépasser généralement 10%.m. Bien que certaines références présentent des pourcentages allant jusqu'à 35%.m, par exemple lorsque la matière argileuse est entièrement remplacée par des résidus de boue rouge tels que ceux fournis par l'industrie de l'aluminium [165] ou l'industrie sidérurgique [275].

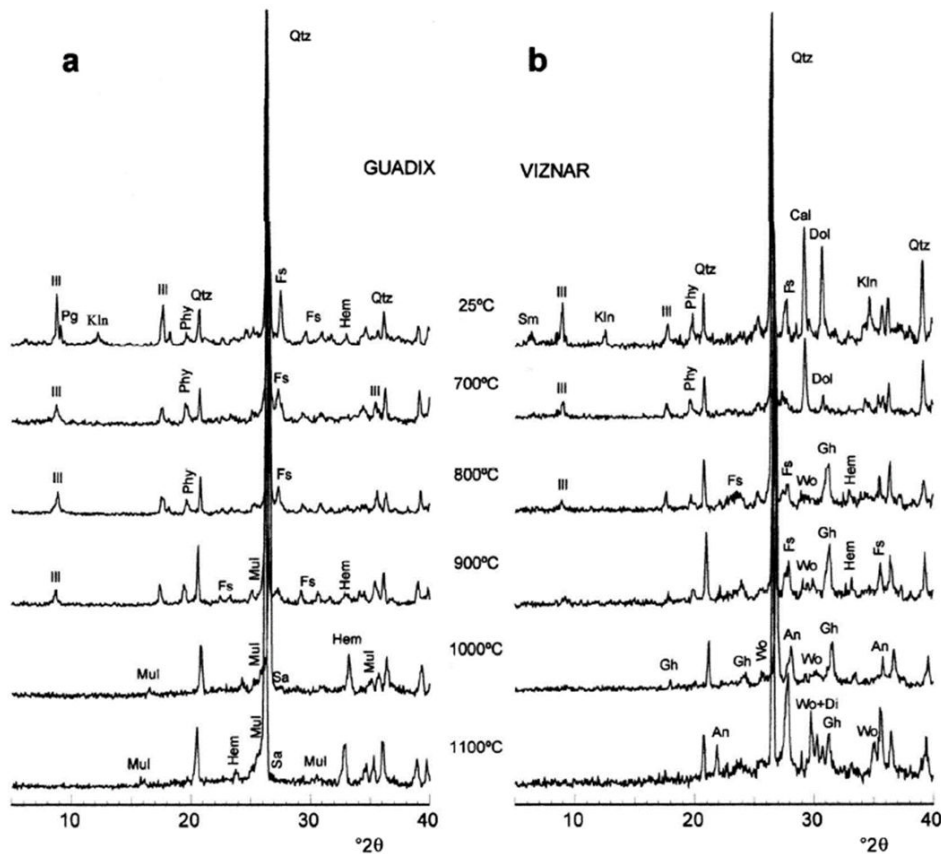
Enfin l'oxyde de calcium (CaO) qui présente dans la matière argileuse des pourcentages variés de 2%.m jusqu'à 14%.m. Généralement, pour moins de 8%.m de CaO la matière argileuse est considérée comme non calcaire [213]. Au cours de la cuisson, le CaCO_3 se décompose en produisant du CO_2 et du CaO . Le CO_2 est transmis lorsque le gaz est expulsé et CaO peut se combiner avec SiO_2 . Cette combinaison donne la formation de wollastonite (CaSiO_3) et augmente la résistance mécanique. Cependant, si le CaO libre ne s'associe pas à d'autres éléments, il peut produire une dilatation dans le matériau argileux par absorption d'humidité et crée des fissures et des défauts microstructuraux [214].

TABLE 1.1 – Rôle des minéraux argileux et des dégraissants durant la mise en forme, le séchage et la cuisson des produits de terre cuite [171]

Minéral argileux	Mise en forme	Séchage	Cuisson
Mica	-réduit la plasticité (dégraissant) -favorise le feuilletage	réduit le retrait	crée un flux visqueux (abaisser la température de cuisson)
Quartz	-réduit la plasticité (dégraissant) -favorise le feuilletage et la cohésion	réduit le retrait	-rend le matériau plus réfractaire -crée des défauts microstructuraux au cours du refroidissement
Feldspath	réduit la plasticité (dégraissant)	réduit le retrait	-crée un flux visqueux (abaisser la température de cuisson)
Carbonates	réduit la plasticité (dégraissant)	réduit le retrait	-change la couleur du matériau argileux -augmente la porosité
Dégraissant	Mise en forme	Séchage	Cuisson
Sable (quartz + autres minéraux argileux)	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage -réduit le retrait	crée un flux visqueux, s'il y a une association aux éléments alcalins (Na, K,...)
Chamotte	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage -réduit le retrait	-diminue la dilatation thermique -défavorise la création du flux visqueux -augmente la porosité
Cendres volantes	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage	crée un flux visqueux
Roches dures	réduit la plasticité (dégraissant)	-favorise le séchage	Selon la température de fusion : -réagit comme la chamotte -ou crée un flux visqueux

1.2.1.4 Composition minéralogique de la matière argileuse et son évolution pendant un traitement thermique

La composition minéralogique est ainsi très importante pour comprendre le comportement de la matière argileuse au cours de la fabrication du produit de terre cuite. Bien que la composition chimique de la matière argileuse soit habituellement signalée, sa composition minéralogique est souvent manquée dans la littérature. Cela revient au fait que la composition minéralogique varie beaucoup et ce n'est pas évident d'avoir une bonne comparaison entre les différentes matières argileuses. Peu d'auteurs ont discuté la composition minéralogique de la matière argileuse [105, 68, 84, 131, 130, 113, 179]. Généralement, la composition minéralogique présentée dans la littérature a montré la présence majoritaire de : quartz, illite, montmorillonite, smectite, kaolinite et des amorphes. Les travaux de García-Ten et al. [131] et Gualtieri et al. [142] ont montré que la composition minéralogique influence fortement les propriétés finales des produits de terre cuite.



Guadix (a) and Viznar (b) samples powder X-ray diffraction patterns. Legend (mineral symbols after Kretz, 1983): Sm = smectite; Ill = illite; Pg = paragonite; Qtz = quartz; Cal = calcite; Kin = kaolinite; Phy = phyllosilicates; Fs = feldspar; Dol = dolomite; Gh = gehlenite; Hem = hematite; Wo = wollastonite; Di = diopside; An = anorthite; Mul = mullite; Sa = sanidine. CuK α X-ray radiation, $\lambda = 1.5064 \text{ \AA}$.

FIGURE 1.2.4 – Exemple des diffractogrammes DRX de deux mélanges argileux (GUADIX et VIZNAR) dans le travail de Cultrone et al. [83]

L'évolution de la composition minéralogique de la matière argileuse a été présentée à hautes températures dans la littérature [233, 83, 82, 298, 156]. Dans la travail de Trindade et al. [300] la matière argileuse a été classifiée en deux catégories : une matière calcaire riche en Ca, désignée par (CC) et une autre non calcaire et riche en Mg, désignée par

(DC).

La composition chimique globale de CC et DC a été tracée dans les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (ACS) et MgO-CaO-SiO_2 (MCS) (fig. 1.2.5 [300]).

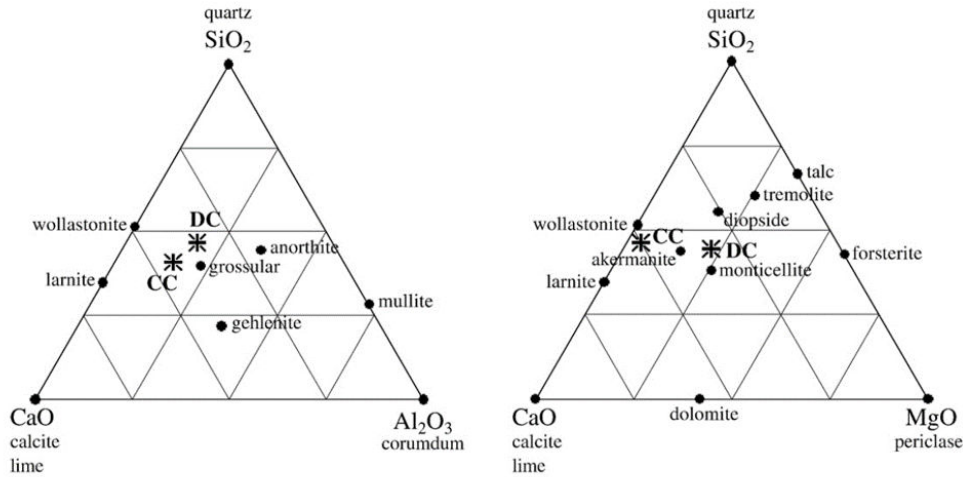
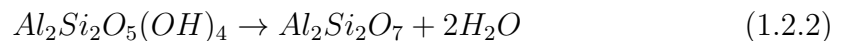


FIGURE 1.2.5 – Systèmes ternaires (ACS) et (MCS) [300]

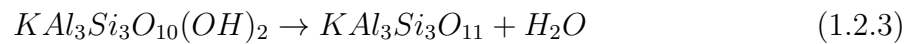
La majorité des mélanges argileux étudiés dans la littérature sont de type CC. Leurs transformations minéralogiques sont comme suit :

- A 300°C : la disparition de la goethite (FeOOH) qui se décompose pour former l'hématite Fe_2O_3 , selon la réaction (réaction. 1.2.1) :

$$2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (1.2.1)$$
- A partir de 300°C , l'hématite devient stable et peut être détecté à l'aide de la Diffraction aux Rayons X (DRX).
- Entre 500°C et 700°C : la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) se décompose en métakaolinite selon la réaction 1.2.2 [69, 297].



Dans la zone autour de 600°C , la déshydroxylation (disparition de OH^-) des minéraux argileux comme l'illite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) a lieu. L'illite se déshydroxyle selon la réaction (réaction. 2.5.2) suivante :



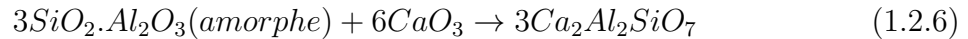
- De 700 à 800°C : les diffractogrammes correspondants à la kaolinite et l'illite disparaissent. A ce moment-là, le CaCO_3 se décompose et libère du CaO et du CO_2 . Cette décomposition thermique nommée décarbonatation se fait selon la réaction 2.5.3 suivante :



Selon Peters et al. [233], à 700°C une association de la calcite et le quartz peut former une autre phase cristalline nommée wollastonite (CaSiO_3) selon la réaction 1.2.5 suivante :



- Au-delà de 800°C, et dans le cas de la décarbonatation (réaction. 2.5.3), le CaO libéré réagit avec le SiO₂ et le Al₂O₃ afin de former la gehlenite. La réaction chimique de la formation de gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) est donnée comme suit (réaction. 1.2.6) :



Les phases décomposées comme la koalinite, l'illite et l'hématite contribuent à la formation des phases vitreuses au cours du refroidissement de la matière argileuse. La formation de cette phase amorphe est détectée à l'aide de DRX par la disparition complète de certaines phases et la diminution de l'intensité de la diffraction maximale [300]. Dans les matières argileuses riches en carbonate, la fusion commence à des températures basses (environ 800°C). Dans ce cas, le Ca associé aux alumino-silicates joue le rôle d'un élément fondant accélérant la densification du matériau argileux au cours de la cuisson [272].

- À partir de 900 °C : de nouvelles phases cristallines se forment et se développent donnant naissance à l'association de gehlenite + wollastonite + larnite + γ -alumine qui se maintient entre 900°C et 1100°C.

La wollastonite et la gehlenite sont considérées comme des composés intermédiaires [298, 263] qui deviennent instables à partir de 1000°C en présence de SiO₂ et réagissent pour former de l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈).

Les phases cristallines typiquement formées à hautes températures (800°C-1100°C) sont : la gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇), la wollastonite (CaSiO₃) et l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈). Ces phases se forment à partir de matériaux initiaux avec environ 50%.m de SiO₂, 15%.m Al₂O₃ et 10%.m de CaO [233, 83, 84, 298].

1.2.2 Co-produits

Dans cette section, une classification générale des différents types de co-produits utilisés au sein de la matrice argileuse est présentée. Ensuite, une classification de ces co-produits selon leurs rôles au cours des étapes de fabrication de produits de terre cuite est proposée.

L'ajout des co-produits dans la matrice argileuse a été largement discuté dans la littérature au cours de la dernière décennie. La figure 1.2.6 présente l'évolution du nombre de publications scientifiques entre 1992 et 2017 (Source Web of Science).

Dans la littérature différentes classifications de déchets ont été réalisées. Une liste de 20 déchets a été rapportée selon la décision de la commission européenne 2000/532/CE [116]. Un catalogue de déchets utilisés à l'échelle européenne est disponible ; European Waste Catalogue (EWC) noté de EWC 01 jusqu'à EWC 20. L'industrie de la fabrication des produits de terre cuite utilise souvent un ou plusieurs EWC [79].

Les EWC peuvent se regrouper en deux catégories :

- **Co-produits riches en matières inorganiques** : regroupe les EWC 01 et les EWC 10. Les EWC 01 sont des déchets inorganiques provenant de l'exploration des mines ou d'autres traitements chimiques des minéraux. Les déchets EWC 10, eux sont des co-produits provenant des procédés thermiques (centrales électriques, installations de combustion...). D'autres types comme les cendres volantes issus de la combustion de biomasse et des boues métalliques sont aussi incluses dans les EWC 10.
- **Co-produits riches en matières organiques** : les EWC 19, EWC 02 et EWC 03 sont les plus utilisés dans cette catégorie. Le déchet EWC 19 regroupe les co-produits provenant des installations de traitement des eaux usées et de l'eau à usage industriel. Les boues d'épuration font partie de cette catégorie. Les EWC 02 et les EWC 03 représentent les déchets agricoles et les déchets de papeterie ou du bois.

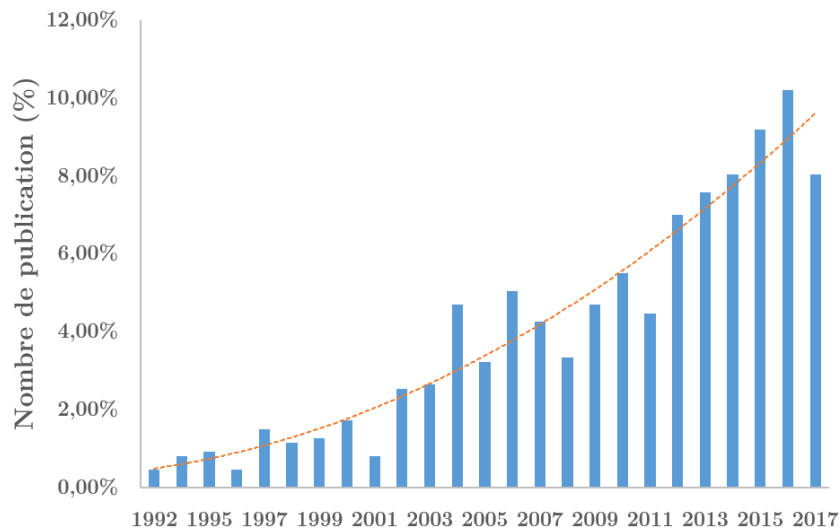


FIGURE 1.2.6 – Nombre des publications scientifiques (%) réalisées sur les mélanges argileux/co-produits dans la période de 1992-2017 (Source Web of Science)

Mais, ces derniers sont moins utilisés comme additifs dans la matrice argileuse par rapport aux EWC 01, EWC 10 et EWC 19.

Selon la nature et l'origine de ces co-produits classifiés. Leurs rôles changent dans la matrice argileuse durant la mise en forme, le séchage et la cuisson des briques et des tuiles. Les principaux rôles des EWC trouvés dans la littérature sont :

- Agent porosant : en général est un co-produit à base organique. La fraction organique se décompose au cours de la cuisson et crée un réseau poreux au sein du matériau argileux. Ce type d'agent est utilisé afin d'alléger le poids des briques et des tuiles et aussi pour améliorer son isolation thermique [220, 59, 61, 35, 56, 95].
- Agent fluidisant : nommé aussi élément fondant, il s'agit d'un co-produit inorganique composé d'une teneur élevée en K_2O et en Na_2O . Au cours de la cuisson et en réaction avec la silice et l'alumine présentes dans la matrice argileuse, ces constituants forment ensemble une phase liquide. Leur température de fusion est généralement faible. Ce qui contribue à une consolidation et une densification rapide du matériau argileux [291, 277, 278].
- Substitut d'argile ou du sable : ce sont des co-produits inorganiques composés des minéraux argileux. Ils possèdent alors une forte plasticité. Ils jouent le rôle du dégraissant au sein de la matrice argileuse. Ils proviennent souvent des cendres volantes des papeteries ou d'incinération des scories. Les résidus solides de traitement d'eau ou de la chamotte font partie de cette catégorie [86, 136, 180, 198].
- Combustible : ce sont les déchets contenant du carbone combustible. Il s'agit des boues de l'industrie de papiers et des déchets riches en matières organiques contenant de coke et des cendres à haute teneur en carbone [205, 113, 269, 93]. L'ajout de ce genre de co-produit au sein de la matrice argileuse contribue à une diminution de la consommation énergétique dans les séchoirs et les fours de cuisson.
- Remplisseur : un co-produit de nature très similaire à celle du sable, comme les cendres provenant de l'incinération des boues d'épuration. Son rôle est comme celui du dégraissant, il peut produire une phase vitreuse au cours de la cuisson des produits de terre cuite. Cela signifie une dissolution des éléments inorganiques au

cours du premier cycle de chauffe des matériaux argileux. Et la formation des nouvelles phases cristallines provenant de l'interaction de ces co-produits et la matrice argileuse [291, 58, 271].

- Autres rôles : regroupe les co-produits ayant d'autres effets que ceux qui ont été présentés ci-dessus.

Les rôles des co-produits les plus recherchés dans la littérature sont : agent porosant, agent fluidisant et combustible. La porosité est une propriété souhaitée dans les matériaux argileux. Cela permet d'améliorer la propriété d'isolation thermique et d'alléger le poids du produit de terre cuite. Cependant pour les agents fluidisants, la formation d'une phase liquide au cours de la cuisson permet une consolidation du matériau, et par conséquent une diminution de la température de cuisson du matériau argileux. Cela réduit la consommation énergétique comme pour le cas de l'ajout d'un co-produit combustible.

Le tableau 1.2 regroupe les types de co-produits les plus utilisés comme additifs dans la matrice argileuse et leurs rôles respectifs.

TABLE 1.2 – Les co-produits utilisés pour la fabrication des produits de terre cuite et leurs rôles dans la matrice argileuse

Type de co-produit	Rôle dans la matrice argileuse
Inorganiques : EWC 01 et 10	EWC 01 : agent fluidisant et substitut d'argile ou sable
	EWC 10 : agent fluidisant, substitut d'argile ou sable et combustible
Organiques : EWC 19, 02 et 03	EWC 19 : agent porosant et combustible
	EWC 02 : agent porosant, combustible et remplisseur
	EWC 03 : agent porosant et combustible

1.3 Étapes de fabrication

Après avoir défini la matière première du mélange argileux/co-produits. Nous présentons les étapes de fabrication d'un produit de terre cuite. Les méthodes de fabrication influencent directement les propriétés d'usage du matériau à base d'argile. Les principales étapes de la fabrication d'un produit de terre cuite sont : l'extraction de la matière première, la préparation de la pâte argileuse, le façonnage, le séchage et en fin la cuisson. Dans la littérature, diverses méthodes ont été rapportées au niveau des étapes de façonnage, du séchage et de la cuisson, qui sont regroupées dans la figure 1.3.1.

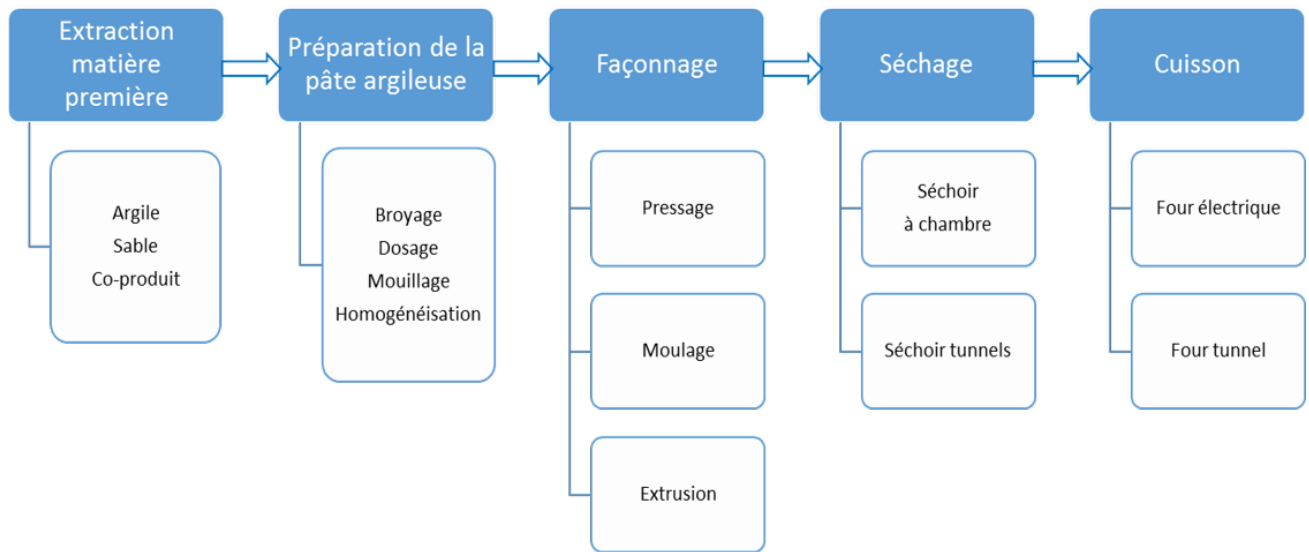


FIGURE 1.3.1 – Étapes de fabrication des produits de terre cuite

Pour mieux comprendre les conditions et les effets de chaque méthode utilisée sur les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques du produit final. Nous rapportons dans les sections suivantes, les étapes de fabrication et les différents procédés associés en rapport avec la littérature.

1.3.1 Extraction de la matière première

L'argile est généralement extraite durant la période d'été [171, 172]. Sa composition chimique dépend fortement de la saison de son extraction. C'est pour cette raison que les briqueteries sont souvent installées à proximité du gisement d'argile. Cela permet d'éviter la variation de la composition chimique de l'argile liée au changement climatique (température, humidité...).

L'extraction de l'argile et du sable se fait généralement à l'aide des pelles mécaniques ou d'excavateurs [59, 60, 172]. Une fois la matière argileuse (argile et sable) est extraite, elle est livrée par des camions à la briqueterie. Ensuite, elle est stockée afin d'atteindre son équilibre d'humidité avant de l'utiliser.

Le co-produit à ajouter dans la matrice argileuse (argile + sable) est livré par le fournisseur concerné. Il doit être stocké sous les bonnes conditions dépendant de sa nature. L'utilisation des co-produits riches en matières organiques, par exemple, exige fortement un stockage dans une température basse et une humidité adaptée (selon la norme) afin de limiter son vieillissement. Le stockage des co-produits est une étape clé de la fabrication des produits de terre cuite. La température, l'humidité et le matériau du réservoir dans lequel le co-produit est stocké influencent ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Cela peut conduire à des changements des propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques non contrôlés.

1.3.2 Préparation de la pâte argileuse

Après avoir extrait la matière première, la préparation de la pâte argileuse se fait en quatre étapes : broyage, dosage, mouillage (ajout de l'eau de façonnage) et puis l'homo-

généralisation de l'ensemble (argile + sable + co-produit + eau).

Le broyage est une étape prépondérante durant laquelle toutes les impuretés du sol dues à l'extraction de la matière argileuse sont enlevées. Le bloc d'argile est concassé à l'aide d'un broyeur à meules verticales ou d'un broyeur à cylindres (appelé laminoir). Cette étape permet d'obtenir une matière argileuse avec une granulométrie adéquate.

Le co-produit utilisé doit subir un prétraitement avant de le mélanger avec la matrice argileuse. Un séchage et une réduction de granulométrie sont souvent nécessaires. Les techniques d'obtention de la taille et de la forme adéquates varient selon la nature du co-produit. Dans la littérature, le pré-conditionnement de différents co-produits a été rapporté comme suit : pulvérisation, écrasement, dissolution dans l'eau et broyage [213, 214].

Ensuite, un mélange des trois composants : argile, sable et co-produit est effectué en proportions massiques bien définies. Ce mélange est pour la suite appelé le **mélange argileux/co-produit**.

Et puis, vient l'étape de mouillage. Dans cette étape, l'humidité de la pâte argileuse va être ajustée. Ce paramètre est très important pour les étapes de fabrication qui suivent (façonnage, séchage et cuisson). La quantité d'eau rajoutée à la matière première influence directement l'équilibre rhéologique de la pâte argileuse : sa plasticité et sa consistance. Les argiles peu plastiques nécessitent environ 15 à 20%.m d'eau et les argiles très plastiques 20 à 30%.m [172]. Cette eau est appelée l'eau de façonnage. Le procédé choisi pour le façonnage des produits de terre cuite influence le volume requis d'eau de mélange afin d'obtenir une plasticité optimale et, par conséquent, l'énergie nécessaire pour éliminer cette humidité pendant le processus du séchage.

Une fois la matière première est broyée, dosée et humidifiée, une étape d'homogénéisation est nécessaire. Cette homogénéisation consiste à malaxer toute la matière première en ajoutant à nouveau de l'eau afin d'améliorer la plasticité de la pâte argileuse. Dans cette phase, des additifs de couleurs (pigments) peuvent être aussi malaxés avec la pâte argileuse (argile+ sable+ co-produit+ eau).

L'ajustement de l'eau de la pâte argileuse comme le broyage sont des étapes clé de la fabrication des produits de terre cuite. Une granulométrie et une humidité qui ne sont pas bien ajustées peuvent entraîner des défauts microstructuraux dans les étapes du façonnage et/ou du séchage.

1.3.3 Façonnage

Le mélange argileux a été humidifié et malaxé sous forme d'une pâte argileuse plastique. Ensuite, il est transporté vers les machines de mise en forme. Cette étape permet de donner la forme recherchée à la pâte argileuse. Plusieurs méthodes existent : Extrusion [28, 92, 95, 101, 104, 102, 109, 120, 147, 180, 199, 210], pressage [39, 51, 70, 73, 111, 113, 112, 110, 117, 132, 165, 173, 179, 192, 196, 209, 240, 287] et moulage [94, 145, 158, 188, 316, 153]. Nous décrirons ci-après chaque méthode :

— **Extrusion**

La méthode d'extrusion est la plus employée dans la fabrication des briques industrielles. Cette technique se fait à l'aide d'une extrudeuse équipée d'une tarière d'Archimède (fig. 1.3.2) [172]. Il est aussi possible de trouver d'autres mécanismes d'extrusion pour générer la pression nécessaire à l'aide d'un piston hydraulique ou d'un laminoir. La pression d'extrusion maximale varie de 1 à 4 MPa pour les mélanges argileux contenant entre 14%.m et 20%.m de l'eau de façonnage. La pression de façonnage influence le taux de porosité

totale des échantillons crus, qui affecte à son tour les propriétés finales du produit de terre cuite [262].

Les extrudeuses comprennent également une chambre de désaération pour aspirer le mélange argileux et donc améliorer la densité du matériau façonné [28, 101, 147, 180]. A la sortie de l'extrudeuse, le mélange argileux formé est appelé gueulard est coupé afin d'obtenir les dimensions souhaitées [59, 60].

La méthode d'extrusion est souvent adoptée, car elle permet de façonner à des cadences élevées en continu (jusqu'à 1000 kg/h) [212]. Son rendement est donc élevé malgré les coûts de maintenance demandés au niveau des vis hélicoïdales.

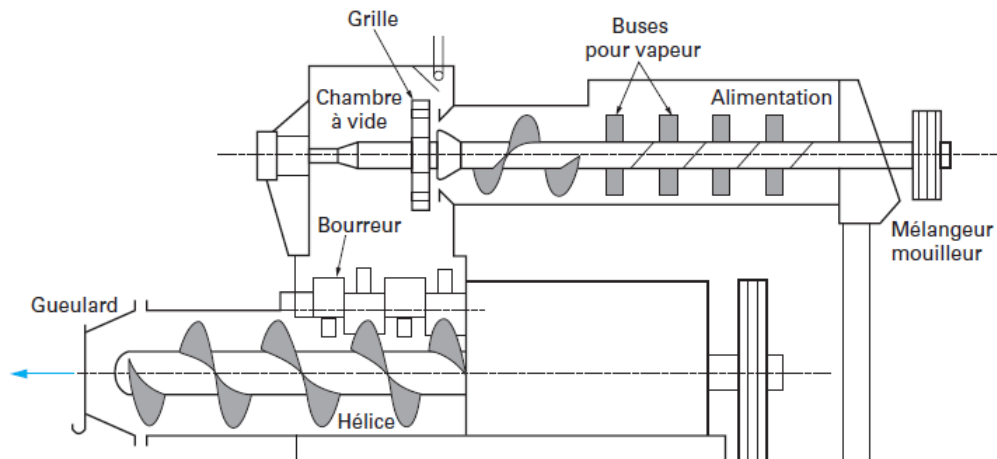


FIGURE 1.3.2 – Schéma d'une extrudeuse (source CTMNC) [172]

— Pressage

Le pressage est également une méthode de façonnage des produits de terre cuite. Cette technique consiste en une compaction de la matière première dans une matrice rigide (pressage uniaxial) ou dans un moule flexible (pressage isostatique) [215]. Selon le type de pressage uniaxial ou isostatique, les formes obtenues changent. Le pressage isostatique permet la fabrication des formes complexes avec des reliefs dans les trois directions. Tandis que, le pressage uniaxial ne présente des reliefs qu'uniquement dans le sens du pressage. Le pressage est souvent employé pour le cas de fabrication des tuiles plutôt que les briques. Contrairement, à l'extrusion qui peut être adoptée pour une large gamme de produit de terre cuite. Les formes et les dimensions souhaitées peuvent être obtenues en adaptant la filière d'extrusion.

— Moulage

La méthode du moulage manuel est la plus ancienne parmi les techniques du façonnage des produits de terre cuite. C'est une technique traditionnelle qui consiste à introduire la quantité du mélange argileux dans un moule en bois [59]. Afin d'éviter le collage de la pâte argileuse aux parois du moule, une quantité de sable se rajoute préalablement dans le moule vide. Ensuite, la pâte argileuse est tassée pour améliorer sa consistance. Aucun moyen de pression automatisée n'est appliqué, ce qui fait un grand inconvénient de cette technique. Actuellement, elle est rarement employée.

Les données de pression pour les briques formées par moulage ne sont pas fournies dans la littérature [287, 37, 316, 95, 92, 255, 175, 52, 301, 302]. La pression du façonnage affecte la densité des échantillons crus qui influence les propriétés thermiques et mécaniques des briques [262].

Parmi les trois techniques de façonnage citées, la plus adéquate est le façonnage par extrusion. Cette technique permet d'obtenir une large gamme de dimensions et de formes souhaitées. La pression et la température dans l'extrudeuse sont également réglables. Ce qui permet de contrôler la porosité et l'homogénéisation du produit façonné.

1.3.4 Séchage

Après la mise en forme du mélange argileux/co-produit, l'eau de façonnage doit être retirée du mélange. La technique choisie pour la mise en forme des briques influence la quantité nécessaire d'eau du façonnage afin d'obtenir une plasticité optimale. Cela affecte ainsi l'énergie nécessaire pour éliminer cette humidité pendant le séchage.

Le séchage est la première étape de consolidation du mélange argileux/co-produit. La difficulté majeure rencontrée durant le séchage est donc le retrait de la matière argileuse. Cependant, pour ne pas déformer le produit, il est nécessaire d'adopter un cycle du séchage lent et progressif.

Au cours du séchage, l'eau contenue dans le mélange argileux/co-produit est éliminée. Cette évaporation suit deux phénomènes majeurs : évaporation de l'eau en surface et sa diffusion de l'intérieur vers l'extérieur du matériau. Ces deux phénomènes engendrent des changements microstructuraux au sein du mélange argileux/co-produit, principalement un rapprochement des particules qui conduit à un retrait du matériau. Lors du séchage, une courbe de Bigot peut être retracée afin de présenter la variation de la masse d'un mélange argileux en fonction de la variation de sa longueur (fig. 1.3.3) [172].

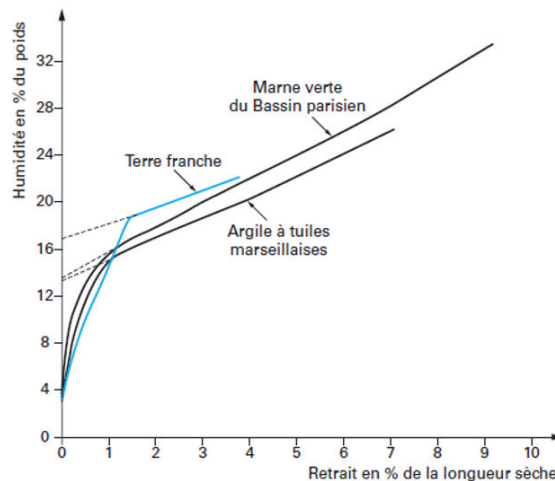


FIGURE 1.3.3 – Courbe du séchage selon Bigot [172]

Le retrait du mélange argileux s'effectue en trois étapes :

- Une première variation de la longueur accompagnée d'une perte de masse (fig. 1.3.3). Ce retrait est lié à l'évaporation de l'eau autour des particules argileuses. Ce type d'eau est appelée l'eau colloïdale [172]. L'eau restante après cette phase est nommée l'eau d'interposition [172].
- Une diminution du retrait est ensuite observée (fig. 1.3.3). Cela est lié à la formation de la porosité suite à l'évaporation de l'eau colloïdale au début du séchage du mélange argileux.

- Enfin, un deuxième retrait est enregistré qui est dû au départ de l'eau d'interposition. L'eau restante au sein du mélange séché est appelée l'eau résiduelle après le séchage. Elle est en équilibre avec l'humidité relative de l'air ambiant.

Dans la littérature, différents équipements ont été utilisés pour sécher les mélanges à base d'argile. Mais tous se basent sur le même principe du séchage lent et progressif. Dans chaque étape, l'humidité et la température sont réglées et contrôlées.

L'étuve est l'équipement le plus employé pour sécher les matériaux argileux. La plupart des chercheurs ont proposé un séchage dans une étuve où la température varie entre 100°C et 110°C avec une durée de 6 à 48 h jusqu'à l'obtention d'une masse constante de l'échantillon [39, 70, 73, 112, 110, 120, 142, 145, 158, 173, 179, 240, 153, 101]. Dans d'autres cas, les échantillons façonnés étaient préalablement conditionnés à la température ambiante avant le four, mais ni la température ni l'humidité relative n'a été contrôlée ni signalée [92, 95, 102, 132, 165, 186, 196, 209, 316].

Dans les usines, la méthode du séchage en séchoir tunnel est adoptée. Aussi, il est nécessaire de procéder un séchage d'une manière progressive. Des conditions non contrôlées peuvent produire des déformations des briques, des fissures ou les efflorescences provenant des sels solubles. Afin d'éviter ces problèmes, le processus du séchage en usine commence à partir d'une humidité relative (HR) élevée et à basse température et se termine à environ 100°C et avec une humidité relative (HR) de 5%.m.

1.3.5 Cuisson

La cuisson est une phase très importante dans la fabrication des produits de terre cuite. Durant cette étape, plusieurs transformations physico-chimiques ont lieu et conduisent à des variations dimensionnelles et des dégagements gazeux sous l'effet de la température et le temps de séjour dans les zones du chauffage et du refroidissement.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont discuté les différentes transformations physico-chimiques et les variations dimensionnelles mises en œuvre au cours de la cuisson d'un mélange argileux à l'aide des analyses thermogravimétriques couplées aux analyses différentielles thermiques (ATG-ATD) et des analyses thermomécaniques (ATM). [61, 59, 60, 220, 172, 213, 214, 247]. En général, nous distinguons les zones de température suivantes :

- De la température ambiante jusqu'à 200°C : lors de l'évaporation de l'eau résiduelle après le séchage, un retrait du matériau et une perte de masse sont observés à l'aide des analyses ATM et ATG-ATD.
- Entre 200°C et 450°C : un réarrangement microstructural des minéraux argileux accompagné d'une dégradation thermique de la matière organique présente dans le mélange argileux ont eu lieu. La dégradation thermique de la matière organique est enregistrée par un pic exothermique dans les courbes ATD [61, 213, 214, 220]. Cela peut conduire à une augmentation de la porosité totale du matériau argileux.
- Entre 400°C et 650°C : une perte de masse liée à la déshydroxylation de la kaolinite et d'illite est enregistrée dans la courbe ATG. Ces réactions occasionnent aussi une dilatation du matériau argileux enregistrée à l'aide de l'analyse (ATM). Cette phase de température est caractérisée par le point quartz à 573°C. C'est une transformation allotropique du quartz au cours de laquelle le quartz change sa structure cristalline du quartz- α en quartz- β .
- Entre 750°C et 850°C : une perte de masse est observée (ATG) qui est liée à un dégagement de CO₂. Ce dégagement de CO₂ est dû à la décomposition thermique de la calcite présente dans la matrice argileuse. Une dilatation du matériau est

enregistrée (ATM), ce qui est liée à une augmentation de la porosité du mélange argileux.

- Entre 900°C et la température usuelle de cuisson (1100°C à 1200°C) : C'est l'étape de la consolidation et de la densification du matériau. Selon la composition chimique et minéralogique de la matière argileuse, le frittage s'effectue en différentes phases, qui sont en phase solide ou en phase liquide. En général, dans cette zone les composants minéraux comme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ou Na_2O réagissent entre eux et forment des eutectiques. Cela conduit à une fusion progressive de la matrice argileuse, qui donne lieu à la formation du flux visqueux et la formation de spinelle Al-Si ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) et la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (fig. 1.3.4).

Quel que soit le type de frittage, son objectif est d'obtenir un matériau dense à la fin du cycle de cuisson. Cependant, le type de frittage est un paramètre clé pour définir la température maximale de cuisson, appelée la température usuelle de cuisson. Les étapes et les types du frittage seront discutés dans la section 1.5 de ce chapitre.

- Refroidissement : Cette zone est caractérisée aussi par le passage par le point quartz, au cours duquel, le quartz- β change encore sa structure cristalline pour former le quartz- α . La température et le temps du refroidissement doivent être contrôlés, car un refroidissement rapide peut générer des microfissures du matériau argileux final.

A titre d'exemple, la figure 1.3.4 [244] présente les courbes d'analyses ATG-ATD d'un mélange argileux.

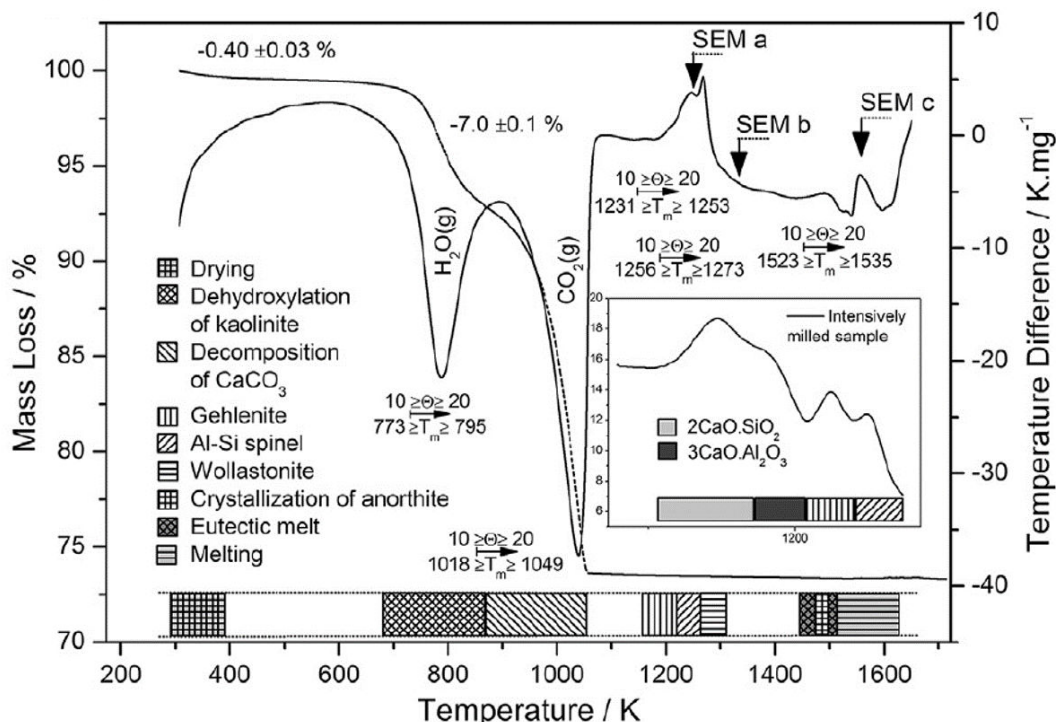


FIGURE 1.3.4 – Analyses ATG-ATD d'un mélange argileux du travail de P.Ptáček et al. [244]

Pour la cuisson des produits de terre cuite, l'industrie moderne utilise des fours tunnel où les pièces sont empilées dans des wagons et subissent plusieurs étapes du chauffage et

refroidissement progressifs. La température est réglée pour chaque chambre et son temps de séjour est contrôlée par la vitesse du wagon [28, 68, 101, 109, 147, 180, 198, 210].

1.4 Propriétés des mélanges argileux/co-produit

L'hétérogénéité de la majorité des co-produits rend difficile l'obtention d'une bonne comparaison des propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques des mélanges argileux/co-produits. Dans l'objectif de montrer une estimation acceptable de l'influence de ces co-produits sur les propriétés des briques, une classification des différents types de co-produits rapportés dans la littérature a été réalisée précédemment dans la section 1.2.2.

La majorité des travaux cités dans la littérature [275, 266, 254, 205, 26, 194, 291, 277, 278] ont caractérisé les mélanges argileux/co-produits en analysant les propriétés suivantes : propriétés mécaniques (résistance à la compression, résistance à la flexion), propriétés thermiques (conductivité thermique) et propriétés physico-chimiques (densité apparente, absorption à l'eau, porosité totale. . .). Les méthodes utilisées pour mesurer ces propriétés varient en fonction du pays et ses normes standards de qualité. La plupart des travaux étudiés ont utilisé les normes européennes (normes CEN ou normes nationales) et américaines (ASTM ou les normes nationales).

Les parties qui suivent discutent de l'influence des co-produits riches en matières organiques ou inorganiques sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des produits de terre cuite.

1.4.1 Effets du co-produit riche en matière organique

1.4.1.1 Propriétés physico-chimiques

Plusieurs grandeurs physico-chimiques peuvent être mesurées pour les mélanges argileux/co-produits. Dans notre étude, nous nous intéressons à la densité apparente et la porosité totale qui sont liées entre elles. La densité apparente est définie comme le rapport de la masse de l'échantillon sur son volume total. Elle est calculée à l'aide de l'équation suivante (équation. 1.4.1) :

$$\rho = \frac{m_s}{V_{total}} \quad (1.4.1)$$

Où : m_s est la masse de l'échantillon et V_{total} est le volume total de l'échantillon

Et la porosité totale présente la quantité du vide dans un matériau proportionnel à son volume. Différentes techniques sont utilisées dans la littérature pour mesurer la porosité ouverte telle que la méthode d'Archimède et les méthodes BET. Dans la suite, ces deux grandeurs physico-chimiques sont discutées selon le type du co-produit utilisé.

Sur la base des études précédentes [213, 212, 214, 220], il a été montré que l'ajout des co-produits riches en matières organiques comme les boues d'épuration a généralement conduit à une forte diminution de la densité apparente des mélanges argileux. L'effet a été augmenté avec des températures de cuisson élevées entre 1100°C et 1200°C [37, 86, 136, 147, 180, 196, 198, 282, 316].

Les co-produits riches en matières organiques doivent être utilisés en quantité limitée, car une augmentation de la quantité de cette matière organique au sein de la matrice argileuse conduit à une création d'un réseau poreux important après la cuisson. Et cela

peut entraîner la formation des défauts microstructuraux et aussi une très faible densité apparente [61]. La densité apparente recommandée pour une brique traditionnelle est comprise entre 1800 et 2000 kg/m³ (fig. 1.4.1) [316].

Deux travaux publiés [92, 288] ont montré une augmentation de la densité apparente avec l'ajout des co-produits riches en matière organique. Ces résultats peuvent être expliqués en raison de l'augmentation locale des températures. La dégradation thermique des matières organiques pourrait augmenter la température locale, ce qui contribue à la vitrification partielle et conduit à une augmentation de la densité apparente [288].

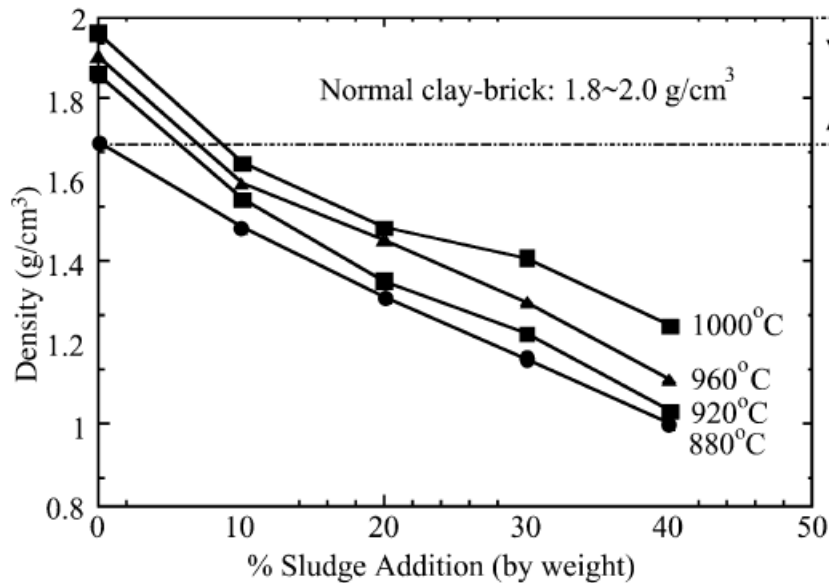


FIGURE 1.4.1 – La densité apparente en fonction du taux d'incorporation des boues d'épuration au sein de la matrice argileuse à différentes températures [316]

1.4.1.2 Propriétés mécaniques

La plupart des travaux scientifiques ont discuté l'effet de l'ajout des co-produits sur les propriétés mécaniques, en analysant la résistance à la compression. Peu de résultats sont disponibles concernant la résistance en flexion [213].

Le test mécanique de la compression consiste à appliquer une charge uniaxiale et centrée (F) sur la surface effective (S) de l'échantillon jusqu'à sa rupture. La résistance à la compression est calculée en divisant la charge maximale par la surface effective en utilisant l'équation 1.4.2 :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.4.2)$$

Où σ est la résistance à la compression en MPa, F : est la charge maximale appliquée en N et S : surface effective de l'échantillon en mm² .

La résistance à la compression des mélanges argileux incorporés des boues d'épuration a été analysée dans plusieurs travaux [73, 96, 136, 147, 180, 196, 198, 316]. Les résultats ont montré une augmentation de la porosité ouverte de la surface effective (en contact

avec la charge appliquée) et donc une diminution de la résistance à la compression [56, 39, 73, 93, 94, 111, 179, 205, 287].

Cependant le travail de Eliche-Quesada et al. [112] a montré une augmentation de la résistance à la compression du mélanges argileux incorporés des grains de café. Il a été expliqué que le taux de porosité ouverte a été inférieur à celui de la porosité fermée (observation à l'aide de Microscope à Balayage Electronique (MEB)), ce qui a permis de maintenir ou d'augmenter la résistance à la compression du mélange argileux/grains de café désigné par le mélange C- 3C comme le montre la figure 1.4.2.

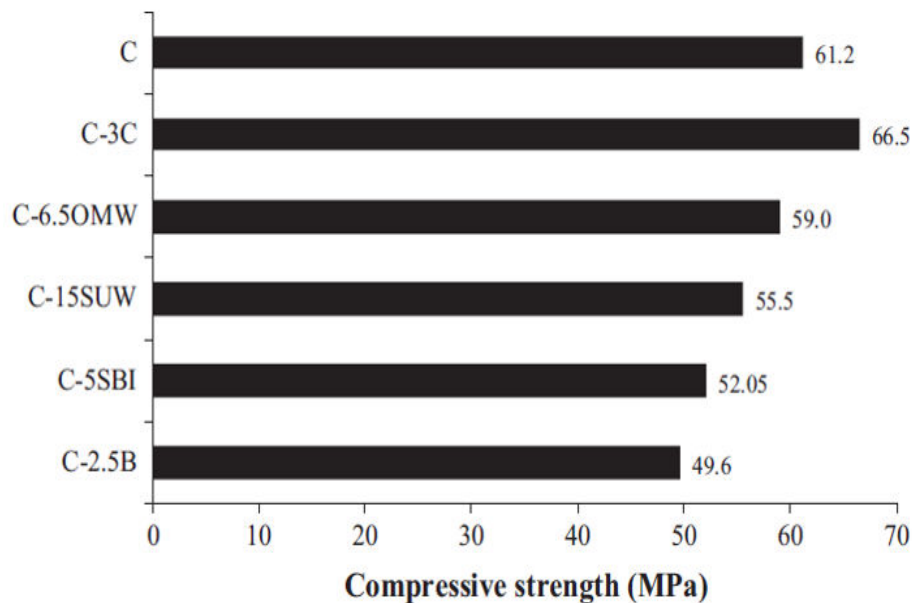


FIGURE 1.4.2 – Exemple de l'évolution de la résistance à la compression d'un matériaux argileux (C) et des mélanges C/co-produits riches en matière organique ou des boues d'épuration [112]

1.4.1.3 Propriétés thermiques

L'évolution du comportement thermique a également été étudiée dans la littérature par plusieurs auteurs [79, 213]. La capacité d'isolation thermique des briques incorporées des différents co-produits a été déterminée en mesurant la conductivité thermique. Cette grandeur a été mesurée à l'aide de différents appareils comme le Hot Disk ou le laser flash [35, 61, 105, 131, 142].

Un comportement thermique différent a été trouvé en fonction de la nature du co-produit et de sa quantité ajoutée au sein du mélange argileux. Nous discutons l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la famille du co-produit utilisé.

L'ajout des déchets à base organique a toujours montré une amélioration du comportement d'isolation thermique des briques [35, 56, 39, 213]. La réduction de la densité apparente en raison de l'augmentation de la porosité totale a un impact direct sur la diminution de la conductivité thermique. Les phases convectives poreuses permettent de réduire le flux de chaleur efficace. Ceci a été rapporté dans toutes les recherches considérées.

Peu d'études scientifiques ont discuté le comportement de la conductivité thermique des mélanges argileux incorporés des boues d'épuration. Le travail de Skolār et al. [282]

a montré que l'ajout des boues de calcaire dans la matrice argileuse a diminué la densité apparente et le coefficient de conductivité thermique des briques après une cuisson entre 850°C et 950 °C.

Dans le travail de Eliche-Quesada et al. [112], l'incorporation des boues d'épuration urbaines (SUW), de la boue de l'industrie brassicole (SBI) et des boues d'eaux usées de la production des huiles d'olives (OMW) dans la matrice argileuse a montré une augmentation du taux des pores ouverts (fig. 1.4.3) et puis la diminution de la conductivité thermique des briques. L'ajout de boues d'eaux usées de la production des huiles d'olives (OMW) a enregistré une amélioration de 19% de la performance thermique des briques.

Certains auteurs ont travaillé avec des mélanges ternaires : matrice d'argile + deux types des co-produits. Comme le travail de Devant et al. [96] qui a montré que l'utilisation d'un mélange ternaire : 80%.m d'argile + 10%.m boues d'épuration + 10%.m déchets forestiers a permis de réduire la valeur de la conductivité thermique.

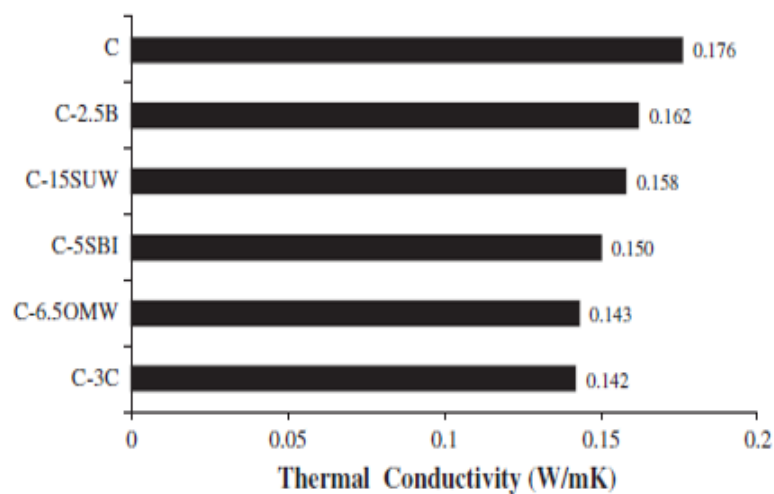


FIGURE 1.4.3 – Exemple de l'évolution de la conductivité thermique d'un matériaux argileux (C) et des mélanges C/boues d'épuration [112]

1.4.2 Effets du co-produit riche en matière inorganique

1.4.2.1 Propriétés physico-chimiques

Plusieurs recherches ont montré l'augmentation de la densité apparente des mélanges argileux incorporés des co-produits inorganiques [104, 131, 188, 205, 266]. En effet, certains éléments inorganiques restent inertes à haute température, ce qui augmente la densité apparente du mélange argileux. Cependant, d'autres mélanges argileux/co-produits inorganiques ont montré une diminution de la densité apparente [131, 199, 213]. Il a été expliqué que l'ajout de la matière inorganique entraîne des changements de la composition minéralogique du mélange argileux au cours de la cuisson. L'interaction entre la matière argileuse et les éléments inorganiques présents dans le co-produit utilisé conduit à une diminution de la densité apparente [95, 199].

Concernant les cendres volantes, la densité apparente augmente avec l'augmentation de la quantité des cendres volantes au sein de la matrice argileuse [58, 27, 227, 286, 309]. Cependant, l'explication des interactions matrice argileuse et les minéraux provenant de ces additifs n'a pas été clairement discutées.

1.4.2.2 Propriétés mécaniques

En général, la plupart des co-produits riches en matières inorganiques utilisés comme additifs dans la matrice argileuse conduisent à une relation proportionnelle entre la résistance à la compression et la densité apparente [29, 51, 58, 101, 102, 286, 266]. En effet, la diminution de la densité apparente conduit à une diminution de la résistance à la compression (fig. 1.4.4). Cependant, d'autres co-produits inorganiques réagissent avec les minéraux argileux et modifient la composition minéralogique du matériau, ce qui produit une augmentation de la résistance à la compression avec une diminution de la densité apparente [110, 114] ou l'inverse [70, 130, 132, 145, 254]. Certains auteurs comme El-Mallawy et Shih [110, 275] ont expliqué théoriquement que le quartz est responsable à la formation de certaines structures spongieuses qui pourraient augmenter la résistance à la compression, bien que la densité apparente soit réduite [213]. Contrairement aux autres composés qui restent inertes vis-à-vis l'augmentation de la température de cuisson, ce qui pourrait générer une augmentation de la densité apparente [132]. Les références citées n'expliquent pas parfaitement l'influence de la formation des nouvelles phases cristallines en raison de l'ajout des co-produits inorganiques sur la résistance à la compression.

Le travail de Sutas et al. [286] a montré que l'ajout de 2%.m des cendres de cire du riz a augmenté la résistance à la compression et la densité apparente du matériau final. Cette amélioration de la résistance mécanique a été expliquée par la création d'une interaction à haute température entre le SiO_2 provenant des cendres de cire du riz et les phases cristallines présentes dans la matrice argileuse. Cette interaction accélère le frittage en raison de la création d'une phase liquide au cours de la cuisson. Mais, le travail a montré qu'un taux d'incorporation supérieur à 2%.m a dégradé la résistance à la compression. Cette dégradation est liée fortement à l'augmentation de l'eau de façonnage nécessaire pour maintenir la plasticité de la pâte argileuse.

D'autres travaux [117, 120, 186, 240] ont été focalisé sur l'ajout des cendres volantes dans la matrice argileuse. La performance mécanique du mélange argileux a été améliorée par l'ajout de 20%.m des cendres volantes. Mais, le taux d'incorporation des cendres volantes est limité en raison de l'augmentation de l'absorption d'eau. La performance mécanique de mélanges argileux/cendres volantes a fortement diminué avec des taux d'incorporation entre 30%.m et 50%.m des cendres volantes. Cela revient à l'augmentation du taux de porosité ouverte générée par la teneur élevée en carbonate des cendres volantes.

1.4.2.3 Propriétés thermiques

Dans le travail de Eliche-Quesada et al. [196], l'utilisation d'un co-produit inorganique (résidu solide du biodiesel) a été rapportée. Il a été montré que la conductivité thermique a diminué avec l'ajout de 5 à 15%.m du résidu solide du biodiesel dans la matrice argileuse. Ce résultat a été expliqué par la diminution de la densité apparente de mélange argileux/résidu solide du biodiesel. La densité apparente est un facteur majeur qui régit la conductivité thermique des solides en général. Cependant, d'autres paramètres comme la composition minéralogique et les transformations microstructurales des briques ont aussi un effet majeur sur l'évolution de la conductivité thermique [105, 131, 142, 213].

Gencel et al. [132] ont aussi étudié l'effet de la zéolite comme co-produit inorganique incorporé dans la matrice argileuse. La porosité totale du mélange argileux/zéolite augmente en raison de la structure poreuse de la zéolite. Le mélange argileux incorporé de 30%.m de zéolite a donné une faible valeur de conductivité thermique avec 0,69 W/m.K. Les résultats ont montré que les mélanges argileux contenant de la zéolite naturelle peuvent

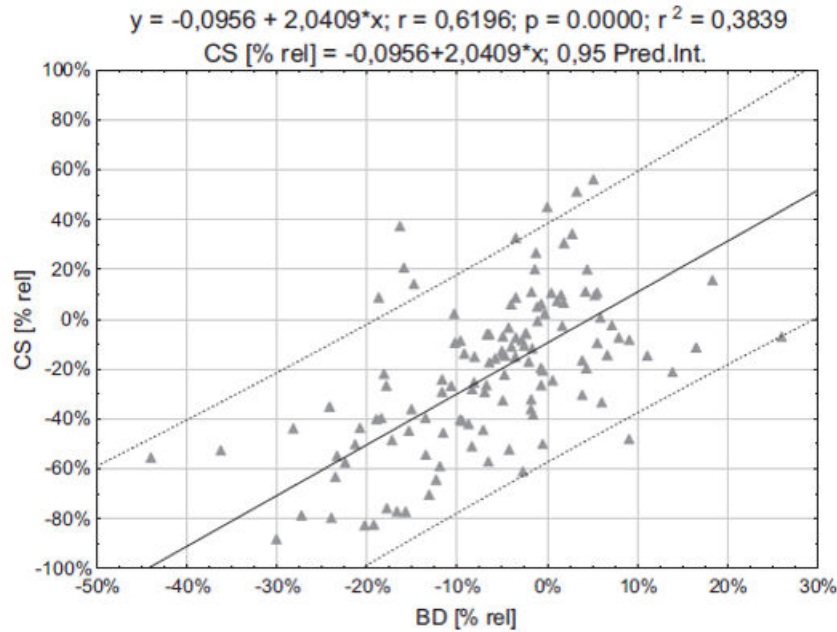


FIGURE 1.4.4 – La variation relative de la résistance à la compression (CS) des mélanges argileux/co-produits riches en matière inorganiques comparée à la variation relative de la densité apparente (BD) [213]

être utilisés comme des matériaux de construction à très bonne isolation thermique.

Les cendres provenant de la combustion des boues d'épuration ont été utilisées comme additifs pour la fabrication des briques porosées [58]. Ces résidus ont conduit à une réduction de la densité apparente et celle de la conductivité thermique de 1500 kg/m³ et 0,42 W/m.K pour le mélange argileux standards sans additif à une densité apparente et une conductivité thermique de 1400 kg/m³ et 0,17 W/m.K pour le mélange argileux/cendres provenant de la combustion des boues d'épuration. Dans un autre travail de Abdrakhimova et al. [24] concernant la production des briques légères, une diminution de la conductivité thermique des produits a été observée avec l'ajout des cendres volantes au sein de la matrice argileuse. Les meilleures formulations du mélange argileux/cendres volantes obtenues dans ce travail ont été : matrice d'argileuse 50-70%.m incorporée de 30-50%.m de cendres volantes.

Les cendres volantes comme les co-produits inorganiques se caractérisent par leur composition minérale parfois complexe. Ce qui rend l'évolution de la conductivité thermique n'ont seulement liée à la variation de la densité apparente mais aussi à la composition minéralogique du mélange argileux/co-produits riches en matière inorganique.

1.5 Étude du frittage

Le frittage est une étape primordiale dans le processus de fabrication des matériaux céramiques. Il s'agit d'un traitement thermique au cours duquel les mélanges argileux subissent des transformations microstructurales souvent pour atteindre une densification maximale. En effet, une création des liaisons fortes s'établit entre les particules argileuses à l'aide de l'augmentation de la température. La température du frittage est souvent

inférieure au point de fusion du constituant principal du matériau [150].

Le frittage favorise le retrait du matériau et donc la diminution de la porosité, ce qui correspond à une densification du matériau (fig. 1.5.1). Le calcul du taux de densification (d_r), appelé aussi la densité relative permet de décrire le phénomène du frittage, selon les équations suivantes (équation. 1.5.1 et 1.5.2) :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad (1.5.1)$$

et

$$d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - \varepsilon \quad (1.5.2)$$

Avec ε est le taux de porosité, V_p est le volume des pores, V est le volume total du matériau et V_{th} est le volume théorique du matériau qui correspond à sa densification maximale.

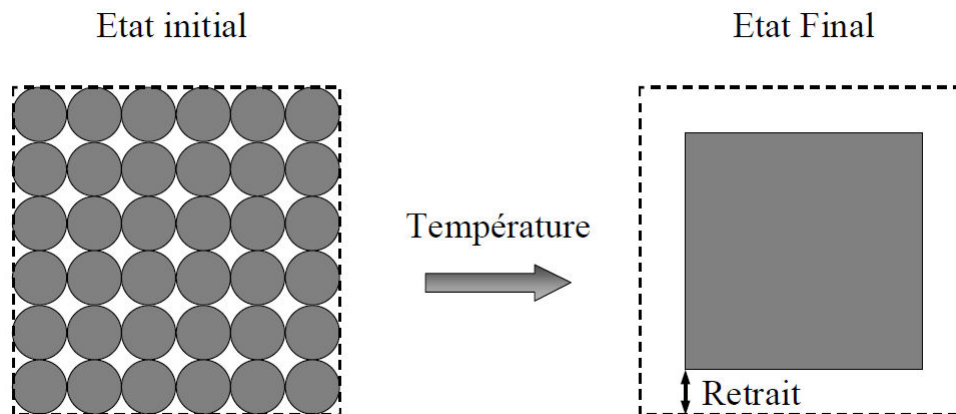


FIGURE 1.5.1 – Comparaison de l'état initial d'un matériau et son état final après frittage [133]

1.5.1 Frittage des matériaux argileux

Dans la littérature, différents types de frittage sont présentés selon la nature du matériau argileux étudié et les conditions de sa cuisson. Trois modes principaux de frittage sont distingués : le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide et le frittage par flux visqueux. Dans cette section, ces trois modes du frittage sont décrits.

1.5.1.1 Frittage en phase solide

Au cours du frittage en phase solide, tous les constituants du matériau restent dans leur état solide et la densification résulte alors de la liaison et du changement de forme des grains [181].

Lorsque le matériau subit un traitement isotherme à la température de la densification, c'est-à-dire à la température qui permet d'obtenir un système totalement dense, sa densification s'effectue en trois principales étapes décrites en figure (fig. 1.5.2) :

Au début de la densification du matériau, sa densité relative est comprise entre 0,5 et 0,6. Dans cette étape, une formation des ponts entre les grains se réalise jusqu'à atteindre une densité relative de 0,65. A partir du moment où le matériau atteint une densité relative

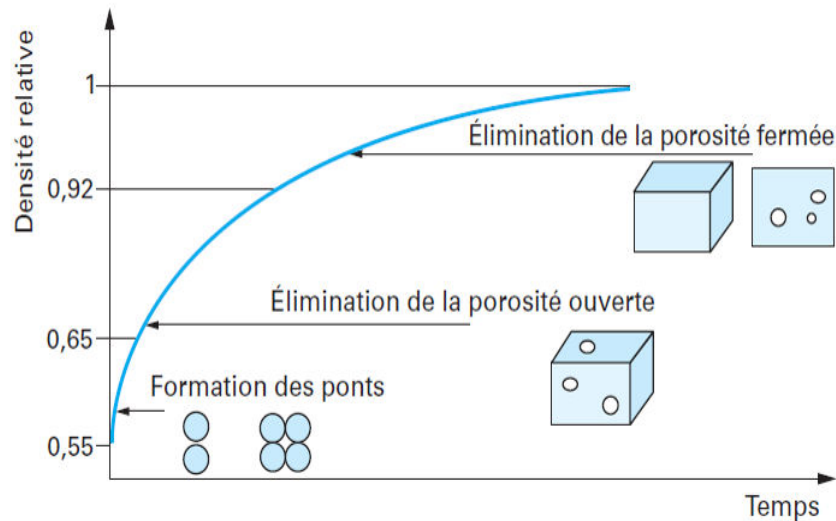


FIGURE 1.5.2 – Frittage en phase solide d'un matériau argileux - évolution de la densité relative au cours des étapes de densification [44]

de 0,65, des pores ouverts sous forme cylindrique et connectés entre eux apparaissent (élimination de la porosité ouverte). Ces pores évoluent ensuite pour former des pores sphériques. A ce moment-là, la porosité ouverte du matériau est éliminée et il ne reste que celle fermée (densité relative de 0,92). Entre 0,92 et 1 de densité relative, le matériau continue à éliminer les pores fermés pour atteindre une densification complète.

1.5.1.2 Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide permet aussi d'élaborer des matériaux denses à partir des poudres contenant au moins deux constituants. La différence entre frittage en phase solide et en phase liquide est que dans ce dernier, une phase liquide, souvent minoritaire, se forme lors de la montée en température. Le frittage en phase solide peut être amorcé avant le frittage en phase liquide [181, 150, 133, 45].

La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux (K, Na, Ca, ...) dans la composition chimique de la matière argileuse peut fortement modifier la température d'apparition de la phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Une faible quantité des éléments alcalins ou alcalino-terreux conduit à une accélération de la densification du matériau argileux [160, 161, 31].

Trois étapes ont été distinguées pour décrire les transformations physico-chimiques au cours du frittage en phase liquide (fig. 1.5.3) :

- Réarrangement : la présence d'une phase liquide qui amorce le réarrangement des grains par capillarité. Cela conduit à une augmentation de la compacité du système. C'est une étape en général courte qui permet de redistribuer les grains dans le système des particules-liquide ;
- Dissolution : après l'étape du réarrangement des grains dans le système liquide, une partie du solide se dissout dans ce liquide, diffuse puis précipite au niveau d'interfaces solide-liquide-vapeur ;
- Coalescence ou étape de grossissement des grains : au cours de cette phase, les grains tendent à se rapprocher les uns aux autres et le matériau se densifie complètement en éliminant la porosité globale. Un grossissement des grains est possible.

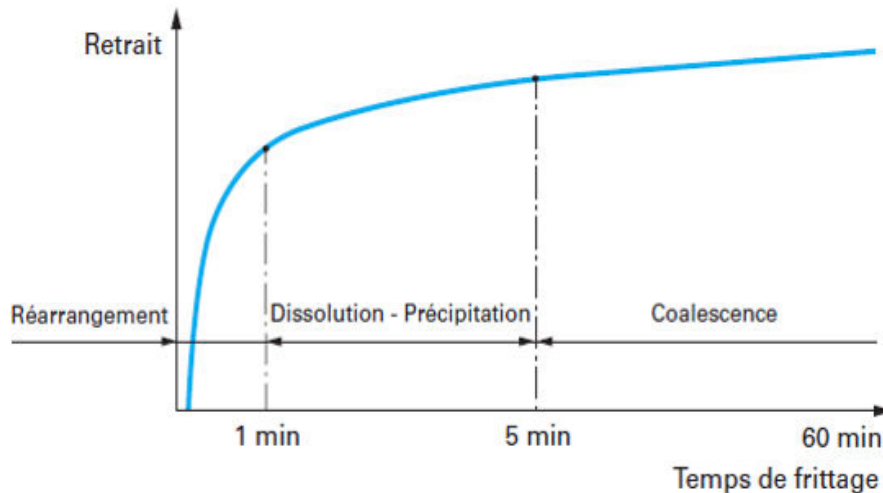


FIGURE 1.5.3 – Représentation des trois étapes du frittage en phase liquide [45]

Compte tenu de la complexité des interactions entre les phases au sein des matériaux céramiques, la présence d'un liquide est souvent difficile à mettre en évidence étant donné que plusieurs mécanismes peuvent être en compétition.

1.5.1.3 Frittage par flux visqueux

La viscosité du liquide est un paramètre important du frittage. Lorsque la viscosité est élevée, le mécanisme de densification du matériau est contrôlé par la répartition et l'écoulement lent de cette phase visqueuse. Dans ce cas, le frittage est de type frittage par flux visqueux [150, 43]. Dans certains cas comme celui des céramiques silicatées, le frittage se fait par flux visqueux [183]. En effet, les phases amorphes produites par ce type de matériau sont souvent visqueuses ($\eta > 10^6$ Pa.s) [150, 166, 195]. La vitesse d'écoulement de cette viscosité dépend de la composition des matières premières, du cycle thermique et de la quantité de flux visqueux créé. La cinétique de l'écoulement visqueux influence directement les transformations physico-chimiques qui ont lieu au cours de la montée en température.

La compréhension des phénomènes impliqués dans le frittage par flux visqueux nécessite une bonne maîtrise de l'influence du cycle thermique, du temps de palier et de la granulométrie des poudres sur la microstructure et les propriétés du produit final. Pour la suite de notre étude de frittage, nous décrirons quelques modèles principaux qui ont été développés pour le cas du frittage par flux visqueux.

1.5.2 Modèle cinétique du frittage par flux visqueux

Plusieurs modèles dans la littérature ont essayé de décrire le mécanisme du frittage par flux visqueux. Deux types de modèles ont été discutés dans la littérature : des modèles basés sur la géométrie des particules (modèles géométriques) et des modèles basés sur les études des variations dimensionnelles dans des conditions isothermes ou anisothermes.

Notre étude bibliographique constitue une base du chapitre 4 sur le modèle cinétique du frittage des mélanges argileux. Pour cette raison, nous nous focaliserons sur une comparaison entre les modèles géométriques et les modèles basés sur les données des analyses thermiques dans les conditions anisothermes.

1.5.2.1 Modèle géométrique par flux visqueux

Les modèles géométriques décrivant le mécanisme du frittage par flux visqueux ont comme hypothèses que le matériau est isotrope et que les particules sont sous forme sphériques tout au long du frittage. Parmi ces modèles, nous distinguons les suivants [90, 44, 45, 181, 150, 133, 183] :

— Modèle de Frenkel

Le modèle de Frenkel décrit le premier stade du frittage en présence d'une phase visqueuse. En effet, le premier stade correspond à une densité relative allant jusqu'à 0,6 et des retraits atteignant 10% de la pièce initiale.

Le modèle est basé sur deux lois décrivant le frittage par flux visqueux. L'une décrit l'évolution du retrait linéaire $\frac{\Delta L}{L_0}$ et l'autre celle de la densité $\rho(t)$, comme suit (équation. 1.5.3 et 1.5.4) :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8r\eta(T)} t^{1+\gamma} \quad (1.5.3)$$

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} = 1 - kt^{1+\gamma} \quad (1.5.4)$$

Avec

$$k = \frac{9\gamma}{8r\eta(T)} \quad \text{et} \quad 0 < \gamma < 1$$

Où $\frac{\Delta L}{L_0}$ (%) est le retrait linéaire isotrope, L_0 (cm) est la longueur initiale considérée, γ (J/m²) est l'énergie interfaciale flux-gaz, r (cm) est le rayon initial des particules, $\eta(T)$ est la loi de viscosité en Pa.s, ρ_0 (g/cm³) est la densité apparente initiale du matériau, ρ_g (g/cm³) est la densité du flux visqueux et k est le facteur de forme des particules quasi-sphériques.

— Modèle de Mackenzie-Shuttleworth

Autre modèle décrivant le mécanisme du frittage en phase visqueuse est le modèle de Mackenzie-Shuttleworth. Ce modèle traite la dernière étape du frittage ($d_r > 0,9$) et considère que le système contient des pores sphériques monodisperses.

Ce modèle a été basé sur l'équation déterminant la vitesse de densification du matériau (équation. 1.5.5) :

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)} \quad (1.5.5)$$

Où $a(t)$ est le rayon des pores à l'instant t , γ (J/m²) est l'énergie interfaciale flux-gaz et $\rho(t)$ est la densité relative du matériau en g/cm³.

$a(t)$ est estimé à a_0 qui est le rayon initial des pores supposé constant tout au long le dernier stade du frittage ($d_r > 0,9$). Ce qui donne une simplification de l'équation 1.5.5. Et donc l'équation de la densité relative est donnée comme suit :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (1.5.6)$$

Où $\rho(t)$ est la densité relative et $\eta(T)$ est la viscosité à la température T en Pa.s.

— Modèle des Clusters

Le modèle des Clusters consiste à combiner les modèles de Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth afin de décrire tous les stades du frittage en phase visqueuse. Il s'agit d'un

regroupement des particules monomodales qui forment un cluster, ce qui signifie que le modèle des clusters est basé sur les hypothèses des deux modèles de Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth. Les particules monomodales sont considérées de forme sphérique.

Le modèle des clusters est divisé en trois étapes principales :

- une première étape de type Frenkel ($d_r < 0,6$),
- une seconde étape combinant les modèles Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth ($0,6 < d_r < 0,9$),
- la dernière étape est référencée au modèle Mackenzie-Shuttleworth ($d_r > 0,9$).

Ce modèle des clusters est basé sur l'idée que les particules de petite taille ont toujours tendance à se regrouper entre elles, dans les pores laissés par les particules les plus grandes. Le retrait global du matériau est la somme des retraits de chaque cluster. Et chaque cluster est composé de particules de même taille et se densifie de la même manière en suivant les modèles de Frenkel et Mackenzie-Shuttleworth.

Les trois modèles décrits ci-dessus ont été basés sur des hypothèses géométriques limitantes. En effet, les particules qui constituent les matériaux argileux ne sont pas toutes de forme sphérique ou quasi-sphérique. Au cours du frittage, plusieurs transformations minéralogiques et microstructurales ont lieu, ce qui rend le paramètre de la géométrie très variable.

1.5.2.2 Modèle cinétique à base des données des analyses thermiques

— Méthode de model-fitting et model-free

En analyse cinétique, la vitesse d'une réaction chimique ou d'une transformation physico-chimique [31, 248, 243, 244, 242] a été déterminée par deux fonctions distinctes $k(T)$ et $f(\alpha)$, selon l'équation suivante (équation. 1.5.7) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.5.7)$$

Avec α est le taux de conversion ou de déformation lié à la transformation physico-chimique du matériau supposé isotrope et homogène, $k(T)$ est la constante de vitesse, $f(\alpha)$ est la fonction modèle (fonction de conversion différentielle) et T est la température absolue.

La cinétique à l'état solide a été développée à partir de la cinétique de réaction dans des systèmes homogènes (c'est-à-dire, des gaz et des liquides). La dépendance en température de la vitesse de réaction ou de déformation est typiquement paramétrée par l'équation d'Arrhenius selon l'équation suivante (équation. 1.5.8) :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.5.8)$$

Où R est la constante de gaz (8,314 J/K/mol), E et A sont les paramètres cinétiques : E est l'énergie d'activation en J/mol et A est le facteur pré-exponentiel en min^{-1} .

Afin de déterminer le triplet cinétique, la détermination de $f(\alpha)$ est nécessaire. Cette étape est la plus délicate, en particulier dans le cas des transformations physico-chimiques complexes comme la dissolution de phases cristallines, la formation de nouvelles phases cristallines et le frittage des céramiques[31].

Dans la littérature, la technique la plus courante pour étudier les transformations physico-chimiques des mélanges argileux ou des minéraux argileux est l'analyse thermomécanique (ATM). Cette analyse permet de déterminer les variations dimensionnelles liées aux différentes transformations physico-chimiques du matériau mises en œuvre en

fonction de la température. Ces études peuvent être conduites dans des conditions isothermes ou non isothermes. Dans les deux cas, il existe deux procédures principales pour déterminer le modèle cinétique qui régit le processus : les méthodes basées sur le model-fitting et celles basées sur le model-free (ou modèle d'iso-conversion) en combinaison avec les courbes master plot [140, 154, 312, 313].

— **Model-fitting**

Pour les analyses thermiques réalisées dans des conditions non isothermes, la méthode de model-fitting consiste à ajuster différents modèles pré-définis en fonction de la fonction modèle $f(\alpha)$, aux courbes α -T et à déterminer simultanément E et A.

Néanmoins, l'utilisation des méthodes du model-fitting a été critiquée dans des études réalisées dans des conditions non isothermes parce que les méthodes de régression peuvent conduire à des ajustements indiscernables ou à des expressions mathématiques à forte corrélation [312].

En plus avec le model-fitting, l'énergie d'activation apparente (E) et le facteur pré-exponentiel (A) ont été supposés constants, cependant il a été montré par Brown et al. [202] que dans les réactions à l'état solide, ces paramètres cinétiques peuvent varier avec le taux de conversion ou de déformation (α).

— **Model-free**

A l'état solide, une variation de l'énergie d'activation apparente (E) peut être observée pour une réaction élémentaire due à la nature hétérogène de l'échantillon solide ou à un mécanisme de réaction complexe. Cette variation peut être détectée par des méthodes iso-conversionnelles (model-free) [310]. L'efficacité de l'analyse d'iso-conversion provient de sa capacité à divulguer et gérer la complexité des processus respectifs. Cette méthode du model-free permet de déterminer l'énergie d'activation E en fonction du taux de déformation (α) de l'échantillon, sans hypothèse préalable du modèle cinétique ($f(\alpha)$). En effet, l'analyse iso-conversionnelle permet d'obtenir des estimations de la fonction modèle $f(\alpha)$ indépendamment de l'énergie d'activation apparente (E) à des taux de déformation (α) progressifs, en effectuant plusieurs analyses thermiques à différents taux de chauffage constants. Pour cette raison, plusieurs analyses à différentes vitesses de chauffe sont fortement recommandées afin d'obtenir une description cinétique fiable du processus étudié [312].

Les méthodes différentielles iso-conversionnelles sont fréquemment appelées méthodes de Friedman (FR) en raison du chercheur qui a d'abord présenté cette méthode [124]. Cette méthode est plutôt précise car elle n'inclut aucune approximation mathématique.

La méthode consiste d'appliquer le logarithme de l'équation. 1.5.9 :

$$\ln[\beta_i(\frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}] = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.5.9)$$

L'énergie d'activation apparente (E_α) en J/mol est déterminée à partir de la pente de la courbe de $\ln[\beta_i(\frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}]$ en fonction de $1/T_\alpha$ à une valeur α constante. L'indice i est le nombre ordinal d'une analyse thermique effectuée à une vitesse de chauffage donnée. A_α est le facteur pré-exponentiel en min^{-1} et $f(\alpha)$ est la fonction modèle.

La méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [168] utilise l'approximation de Coats-Redfern [75] de l'intégrale de température qui conduit à l'équation 1.5.10 :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.5.10)$$

Tel que : $g(\alpha)$ est la fonction intégrale de $f(\alpha)$ et $\beta = \frac{dT}{dt}$. Pour chaque valeur constante

de α , la courbe de $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ en fonction de $1/T_\alpha$ obtenue à partir de courbes des analyses thermiques enregistrées à plusieurs vitesses de chauffe. Cette courbe présente une droite dont la pente permet d'évaluer l'énergie d'activation apparente (E_α) et permet d'obtenir la valeur du facteur pré-exponentiel (A_α) pour une forme analytique connue de la fonction intégrale de conversion ($f(\alpha)$).

La méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [123] utilise l'approximation de Doyle [106, 46] pour l'intégrale de la température, selon l'équation 1.5.11 :

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,502 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (1.5.11)$$

Pour chaque valeur constante de α , une courbe de $\ln \beta_i$ en fonction de $1 / T_\alpha$ obtenue à partir des courbes des analyses thermiques enregistrées à plusieurs vitesses de chauffe devrait être une droite dont la pente permet d'évaluer l'énergie d'activation apparente (E_α).

Parmi les méthodes du model-free décrites, celles développées par Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [123, 189, 154], Kissinger [245, 246, 248, 243, 244, 242, 31], Friedmann et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [33] sont les plus utilisées. Cependant, ces méthodes ne fournissent pas directement d'informations sur les mécanismes de déformation [311, 312, 313], bien que cela puisse être réalisé avec l'utilisation d'une méthode appelée master-plot [151, 140, 154, 239, 238].

La fonction de conversion physico-chimique ($f(\alpha)$) des réactions et des transformations physico-chimiques à l'état solide peut être déterminée à l'aide de la méthode dite «master-plot». Les courbes de master-plot sont des courbes théoriques de référence dépendant du modèle cinétique mais généralement indépendantes des paramètres cinétiques du processus (E et A) [312].

Essentiellement, la méthode du master-plot est basée sur la comparaison des courbes théoriques qui sont obtenues pour un large éventail de modèles cinétiques idéaux. Cette comparaison nécessite évidemment la transformation préalable des données expérimentales dans le graphique principal correspondant. L'application de cette méthode conduit généralement à la sélection du modèle de conversion approprié pour la réaction à l'état solide étudiée[140].

Cependant pour l'application de la méthode master-plot, il faut que d'une part l'énergie d'activation soit déjà connue et, d'autre part, que ce paramètre soit maintenu à peu près constant sur toute la plage de conversion (une variation entre 20-30%) [238, 281]. Ainsi, la méthode de master-plot est généralement associée à des procédures cinétiques d'iso-conversion qui permettent d'évaluer si ces conditions sont respectées [281].

— Déconvolution des courbes ATM

La méthode du model-free est convenable pour une seule réaction. Dans la littérature, des auteurs ont discuté des modèles cinétiques décrivant la décomposition thermique des types de biomasses de composition complexe à l'aide des analyses thermogravimétrique (ATG). Parmi ces travaux, des auteurs ont proposé la solution de séparer les courbes de vitesse de réaction (DTG) obtenues à partir des données ATG en profils de pseudo-composants, puis à appliquer des procédures de model-free à chaque profil afin d'étudier leur cinétique de décomposition [151, 265].

Cette méthode a permis de comprendre le mécanisme de décomposition thermique de la biomasse étudiée. Dans notre cas, cette méthode est aussi appropriée. Une méthode de déconvolution de la courbe de vitesse de déformation des analyses thermomécaniques (DATM) basées sur les données ATM de chaque pseudo-composant sera une bonne ap-

proche pour décrire les étapes du frittage des mélanges argileux/CSR.

Dans la littérature, les méthodes de déconvolution adoptées pour les DATG, sont : les fonctions gaussiennes [71], logistiques et de Lorentz [218], ou des fonctions asymétriques comme Weibull [64], bi-gaussienne [89] et Fraser-Suzuki [151].

1.6 Étude environnementale de la cuisson des mélanges argileux

1.6.1 Émission de gaz et consommation énergétique

Les étapes de fabrication des produits de terre cuite (voir section.1.3 , fig. 1.3.1) nécessitent la consommation d'énergie thermique [232], spécialement pour les deux étapes du séchage et de la cuisson. Cette consommation est estimée à 4608 kJ/kg du produit de terre cuite [200]. Mezquita et al. ont montré la distribution moyenne en pourcentage de la consommation d'énergie thermique durant le séchage (cas d'un procédé combinant séchage par atomisation et séchage en étuve) et la cuisson qui est présentée en figure 1.6.1[200]. La plus grande consommation d'énergie thermique correspond à l'étape de la cuisson représentant 55% d'énergie thermique totale consommée de la fabrication [207], soit une consommation moyenne de 2556 kJ /kg du produit de terre cuite.

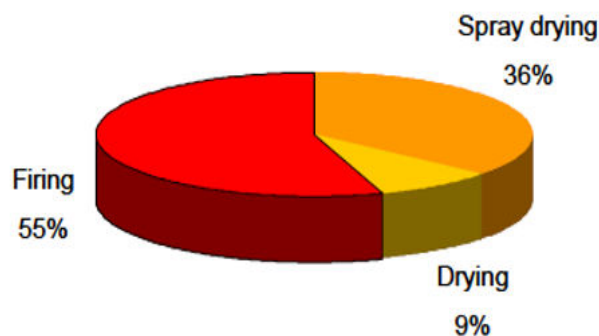


FIGURE 1.6.1 – Répartition de la consommation d'énergie thermique durant les étapes de séchage par atomisation et séchage dans l'étuve et de cuisson de produits de terre cuite [200]

Les coûts de l'énergie thermique représentent environ 15% des coûts totaux de la fabrication des produits de terre cuite. Ces coûts varient selon le prix du carburant utilisé dans le marché. Le carburant le plus utilisé est le gaz naturel qui conduit en plus de la consommation d'énergie thermique à des émissions de CO₂. Le CO₂ est un gaz à effet de serre faisant l'objet de nombreuses réglementations environnementales au niveau international [22, 20]. Les émissions de CO₂ au cours de la cuisson des produits de terre cuite dépendent de différents paramètres comme : la nature du gaz naturel utilisé dans les fours, la composition chimique et minéralogique de la matière première, les conditions spécifiques de cuisson, la température de cuisson, le temps et la vitesse de cuisson. Les émissions de CO₂ provenant de la combustion du gaz naturel sont estimées à environ 265 kg de CO₂/t de produits cuits [201, 200]. Cela représente environ 90% de toutes les émissions de CO₂ dans la fabrication. Cependant, les émissions de CO₂ liées à la décomposition de la calcite

présente dans la matière argileuse représentent environ 10% de toutes les émissions de CO₂ du processus.

La fabrication des produits de terre cuite est l'une des activités visées par la législation européenne sur l'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre (voir l'annexe I de la directive 2003/87/CE) [18]. Parmi les législations appliquées à l'industrie de la production des briques et tuiles, nous citons [127] :

- Directive 2009/29/CE du parlement européen et du conseil du 23 avril 2009 modifiant la directive 2003/87/CE [20] en vue d'améliorer et d'étendre le système d'échange de quotas d'émission de GES de la communauté ;
- Directive 2010/75/UE du parlement européen et du conseil du 24 novembre 2010 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution) [21] ;
- Directive 2012/27/UE du parlement européen et du conseil du 25 octobre 2012 relative à l'efficacité énergétique [23] ;
- Décision de la commission du 24 décembre 2009 établissant une liste des secteurs et sous-secteurs considérés comme exposés à un risque important de fuite de carbone [91] ;
- COM (2014) 21 final. Communication de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions. Prix de l'énergie et coûts en Europe [77].

Parmi ces documents, une feuille de route de l'union européenne (UE) publiée par la commission européenne en 2011 (COM (2011b) 112 final) [22] spécifie les objectifs de réduction des émissions fixés par l'UE pour les secteurs industriels, établissant une réduction des émissions de CO₂ comprises entre 83% et 87% d'ici 2050.

Ces directives et règlements ont conduit à des changements au niveau de la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂. A titre d'exemple, les figures 1.6.2 et 1.6.3 présentent l'évolution de la consommation d'énergie thermique et les émissions de CO₂ dans l'industrie des briques et tuiles espagnoles [127].

Entre 1985 et 1990, la consommation d'énergie thermique dans l'industrie des produits de terre cuite a fortement diminué. Cela a été lié à l'adoption des nouvelles technologies comme : la cuisson individuelle, l'utilisation des systèmes de cogénération et l'utilisation du gaz naturel au lieu du pétrole lourd ou du gasoil. A partir de 1990, la consommation d'énergie thermique est restée stable. Et au-delà de 2010, une légère diminution de la consommation d'énergie thermique a été enregistrée, ce qui est probablement lié à l'amélioration des systèmes de récupération d'énergie et l'utilisation des fours de taille plus grande.

Pour les émissions de CO₂, la figure 1.6.3 a montré la même tendance que pour la consommation d'énergie thermique entre 1985 et 2012. Ces valeurs des émissions de CO₂ et la consommation d'énergie thermique sont représentatives de l'industrie des briques et tuiles espagnole et aussi européenne.

Le processus de cuisson des produits de terre cuite conduit à la libération des composés gazeux provenant de la décomposition de la matière première et aussi du gaz naturel alimentant le four. Selon la directive de la prévention et la réduction intégrée de la pollution IPPC (Integrated Pollution and Prevention and Control) [19], les polluants à évaluer au cours du séchage et de la cuisson des produits de terre cuites sont : le fluor (HF), le chlore (HCl), oxydes de soufre (SO₂) et d'azote (NO₂), monoxyde et dioxyde de carbone (CO) et (CO₂), les composés organiques volatils (COV), les métaux et les particules fines. La température à laquelle ces émissions se produisent dépend des phases minérales et des

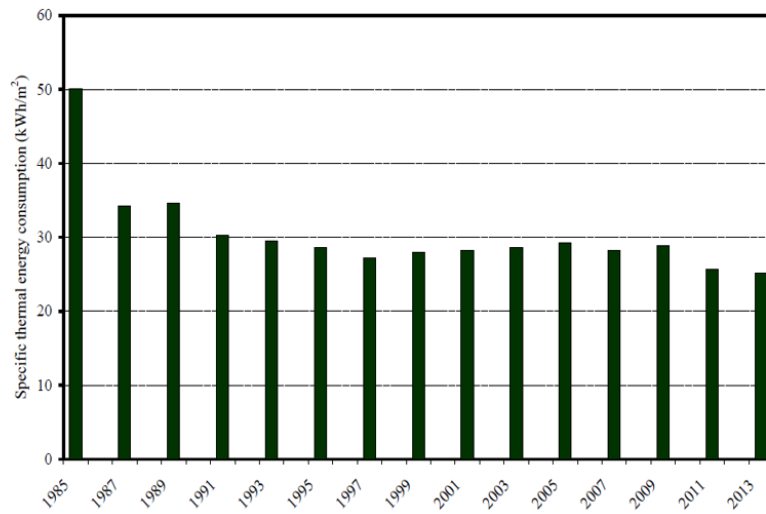


FIGURE 1.6.2 – Évolution de la consommation de l'énergie thermique spécifique dans le processus de fabrication des tuiles en Espagne entre 1985 et 2013 [127]

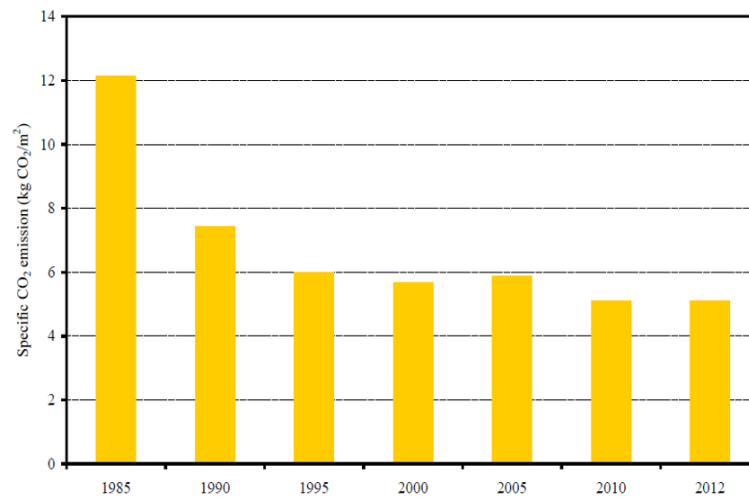
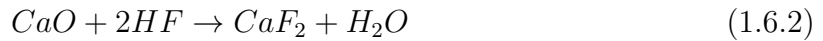
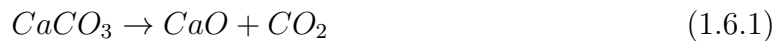


FIGURE 1.6.3 – Évolution de l'émission spécifique de CO₂ en Espagne pour la période 1985-2012 [127]

matières organiques.

La figure 1.6.4 montre les intervalles de température qui correspondent aux émissions du HF, HCl, SO₂ et CO₂ dans l'industrie céramique comme suit :

- Les émissions de fluor (HF) : sont observées à deux intervalles de température principaux, le premier à environ 600 °C qui est lié à la déshydroxylation des minéraux argileux et le deuxième à la décomposition de fluorite (CaF₂) qui est enregistrée à des températures plus élevées (> 900 °C). La fluorite CaF₂ est formée par la réaction chimique du fluor libéré lors de la déshydroxylation des minéraux argileux et le CaO libéré lors de la décarbonatation (réaction 1.6.1 et 1.6.2) [253, 252]



- Les émissions du chlore (HCl) : dépend principalement de la teneur initiale dans la matière première de produits de terre cuite. Les décompositions des minéraux argileux comme les micas et les matières organiques généralement présentes dans le co-produit utilisé conduit à l'émission du chlore à basse température. A des températures supérieures à 850°C, la décomposition des sels minéraux chlorés est responsable de la deuxième émission du chlore [79, 252].
- Les émissions de dioxyde de soufre (SO₂) : sont issues de la décomposition des matières organiques souffrées entre 400°C et 550°C et de celle des sulfates (CaSO₄) à hautes températures vers 1200°C, selon la réaction 1.6.3.



- Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) : proviennent de la dégradation thermique des matières organiques présentes dans la matière argileuse et/ou le co-produit utilisé à des températures entre environ 350°C et 600°C ainsi que la décarbonatation de la calcite qui prend lieu généralement entre environ 700°C et 850°C (réaction. 1.6.1).

Afin d'analyser et quantifier ces émissions de gaz au cours de la cuisson des mélanges argileux et des mélanges argileux/co-produits, différentes techniques ont été citées dans la littérature. Les méthodes les plus employées sont : le calcul théorique du bilan massique à l'aide de l'équation 1.6.4 [79, 252, 253, 29], l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou spectromètre de masse quadripolaire (QMS) et des analyseurs de gaz comme la technique de la microchromatographie en phase gazeuse (Micro-GC).

$$\psi_i = 10000 \times \frac{M_{wi}}{A_{mj}} \times \left[\left(\frac{100}{100 - LOI} \right) \times C_0^j - C_f^j \right] \quad (1.6.4)$$

Les valeurs d'émission (ψ_i) en mg/kg pour chaque élément ont été déterminées par le bilan massique simple selon l'équation 1.6.4. Cette équation suppose que les éléments C, S, N, Cl et F sont libérés dans l'atmosphère pendant le processus de combustion sous la forme de CO₂, SO₂, NO₂, HCl et HF, respectivement.

Avec : i= composé polluant (CO₂, SO₂, NO₂, HCl et HF), j= élément constituant le composé polluant (C, S, N, Cl, F), M_{wi}= masse molaire du composé polluant, A_{mj}= masse atomique de l'élément, LOI= pertes au feu à la température de cuisson de chaque

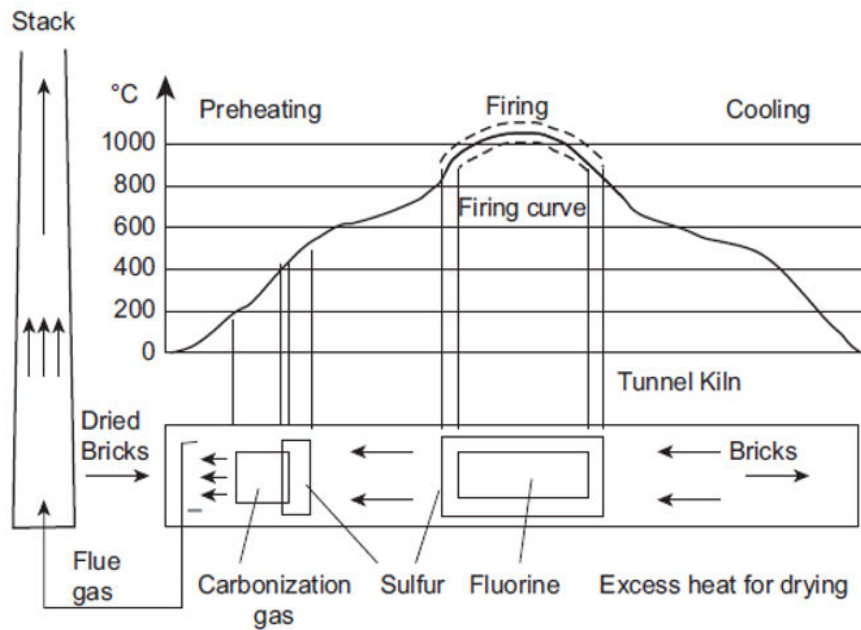


FIGURE 1.6.4 – Les intervalles de température correspondants aux émissions de polluants durant la cuisson des briques [79]

produit, C_0^j = concentration de l'élément (j) présent dans la matière première (mg/kg) et C_f^j = concentration de l'élément (j) dans le produit cuit en mg/kg.

Le tableau 1.3 présente quelques exemples de différentes techniques d'analyse d'émission de gaz pour les mélanges argileux/co-produit présentés dans la littérature.

Le bilan énergétique de la cuisson des produits de terre cuite, principalement la consommation d'énergie thermique du four a aussi été étudiée. L'influence des paramètres comme la teneur en oxygène et la pression statique dans la chambre de combustion sur la consommation d'énergie thermique du four a été réalisée [115]. L'optimisation de la récupération de la chaleur du four de la zone du refroidissement vers les zones de cuisson a été aussi étudiée [193, 279].

Les études sur les bilans énergétiques ont montré que le rendement total du four est faible, car seulement 5 à 20% de l'énergie consommée est utile pour la transformation de la matière première des produits de terre cuite (fig. 1.6.5) [200]. Le reste est perdu à travers les gaz rejetés à la cheminée du chauffage (20% -25%) et celle du refroidissement (30-35%), aussi à travers les tuiles cuites (5-10%) et au niveau des parois et la voûte du four (10-15%).

La consommation d'énergie électrique dans le processus de fabrication a aussi été étudiée [207, 127]. La valeur moyenne de la consommation d'énergie électrique représente 10% de la consommation d'énergie totale dans les fours, ce qui est équivalent à environ 3,2 kWh/m². L'énergie électrique intervient dans la manutention des matériaux comme les tapis roulants et les robots, les ventilateurs et les unités du contrôle du four. Dans la majorité des pays européens des systèmes de cogénération ont été mis en œuvre au cours des 20 dernières années, ce qui a diminué fortement le solde net de l'électricité [207].

La majorité des travaux dans la littérature sur les performances techniques et environnementales des mélanges argileux/co-produits ont été focalisées sur les émissions de gaz au cours de la cuisson. Certains de ces travaux ont été réalisés à l'échelle industrielle, mais la plupart d'entre eux ont été simulés à l'échelle laboratoire. Plusieurs réglementations et restrictions internationales se focalisent sur les émissions de dioxydes de carbone (CO₂)

TABLE 1.3 – Exemple des méthode d’analyse des émissions de gaz au cours de la cuisson des mélanges argileux/co-produits

Type du co-produit	Gaz analysés	Méthode d’analyse	Référence
Cendres volantes	SO _x et COV	analyse chimique par ICP-AES ¹ avant et après la cuisson	[102, 103]
Sable de fonderie, les métaux ...	CO ₂ , CO, HF, HCl, SO ₂ et NO ₂	analyse chimique par ICP-AES ¹ avant et après la cuisson	[252, 253]
Déchets solides sidérurgiques	CO ₂ et H ₂ O	ATG-QMS ²	[225]
Déchets solides sidérurgiques	SO ₂ , CO, NO ₂ , HCl et des particules fines PM ₁₀	analyseur de gaz par échantillonnage de cheminée	[250]
Boues d’épuration	SO ₂ , CO, NO ₂ , HCl, HF et COV	analyseur de gaz méthode US EPA (1994)	[85]
Boues d’épuration	CO, CO ₂ et CH ₄	ATG-FTIR ³	[284]
Déchets agricoles	CO ₂ provenant de la matière organique et de la matière argileuse	analyseur de gaz de type MicroGC Agilent A3000	[269]

¹Spectrométrie d’émission atomique avec plasma couplé par induction

²Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectrométrie de masse quadripolaire (QMS)

³Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

qui est le gaz responsable du réchauffement climatique. Le bilan énergétique du four industriel a montré que la chaleur liée aux transformations physico-chimiques des matières premières présente de 5 à 20% de l'énergie globale requise pour la cuisson des produits de terre cuite. Cette chaleur doit être récupérable vers les autres étapes de production comme le séchage afin d'optimiser le système énergétique de la fabrication des briques et tuiles.

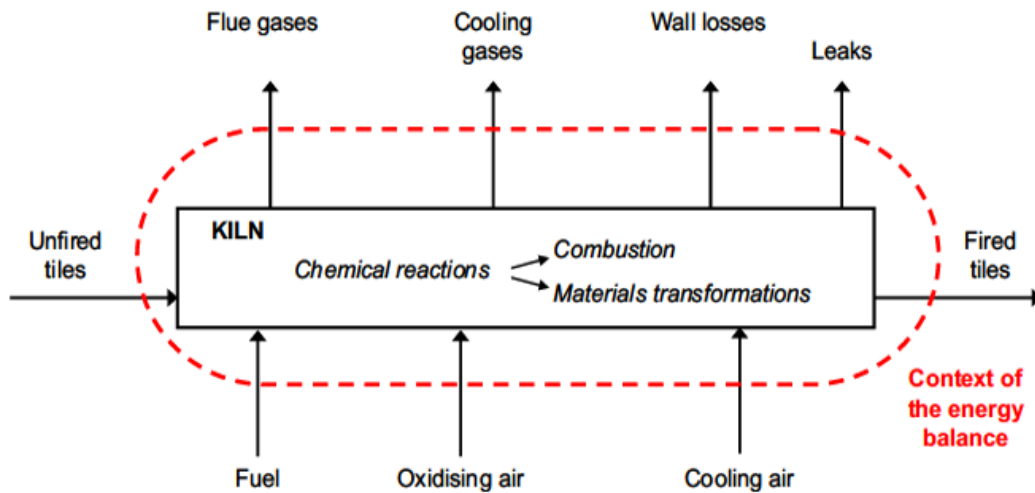


FIGURE 1.6.5 – Schéma des entrées et sorties du bilan énergétique d'un four tunnel [200]

1.6.2 Test de lixiviation

La majorité des co-produits d'origine industriels contiennent des métaux lourds et des contaminants et leur utilisation comme additifs au sein de la matrice argileuse peut conduire à des risques sur l'environnement par lixiviation. Pour cette raison, il est important d'évaluer le comportement environnemental des mélanges argileux/co-produits. De nombreux tests de lixiviation sont disponibles afin d'évaluer la stabilité des contaminants présents dans les produits de terre cuite [152, 234, 41, 97, 144, 235, 264, 303, 25]. Les tests de lixiviation ont été classifiés par Coronado et al. [79] et d'autres travaux [299, 253, 252, 29], en deux catégories :

- Durant la durée de vie du produit de construction NEN-7375 : utilisés sur des blocs monolithes imprégnés dans une solution de lixiviation. Les tests sont basés sur le transfert de masse entre la solution et l'échantillon. Les résultats des tests sont comparés aux limites fixées par « the Building Material Decree » [252, 253, 29, 79].
- A la fin de vie du produit de construction de la norme EN-12457 et les tests de TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure). Ces tests sont utilisés sur des produits broyés à une granulométrie définie ensuite ils sont imprégnés aussi dans une solution de lixiviation. Le ratio liquide/solide, la durée et la vitesse d'agitation de l'échantillon sont déterminées par la norme appliquée. Les résultats sont comparés aux limites fixées par l'agence de protection de l'environnement (US-EPA) et le conseil de décision européen (2009/29/EC) [20]. Autres tests peuvent être utilisés pour la simulation de la mobilité des contaminants en variant les valeurs de pH de la solution de lixiviation, comme la méthode 1313 (EPA-1313, 2012).

TABLE 1.4 – Principaux protocoles de lixiviation [299]

Nom du test	Pays	Type de test	Type de matériau	Extractant	pH	nombre d'étape	L/S (L/kg)	Durée	Agitation
Test de conformité	Europe	A l'équilibre	granulaire < 4 ou 10 mm	eau dm	NC	1 ou 2	2 ou 10 / 2 et 10	24h / 6 et 18h	oui
	France	A l'équilibre	monolithique Ø4, h8 cm	eau dm	NC	1 ou +	10	24h / 16h	oui
	France	A l'équilibre	granulaire < 20 mm	eau dm	NC	1 ou +	10	24h / 16h	oui
Test de caractérisation de base	Etats-Unis	A l'équilibre	< 9,5 mm	eau + acides	3 (initial) ou 5	1	20	24h	oui
	Pays-Bas	dynamique - flux ascendant	granulaire < 4 mm	eau dm acidifiée	4	7	10	20j	non
	Pays-Bas	batch dynamique	monolithique	eau dm	7	8	fonction de l'échantillon	64j	non
	Pays-Bas	A l'équilibre	granulaire < 125 µm	eau dm	7 et 4	2	50	3h	oui
	Europe	A l'équilibre	< 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10 (en 3 fois)	48h (en 3 périodes)	oui
	Pays-Bas	A l'équilibre	< 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10	48h (en 3 périodes)	oui
	Europe	dynamique - flux ascendant	granulaire broyé à 10 mm	eau dm	7	1	jusqu'à 10	72h pour l'équilibre + l'essai	non
	Europe	A l'équilibre	granulaire < 1 mm	eau + acide/base	de 4 à 12 (8 valeurs)	1	10	48h	oui
	Pays nordique	A l'équilibre	granulaire < 125 µm	eau dm	7 et 4	2	100	3 et 18h	oui
	Nordtest method Availability test NT ENVIR 003								

dm : déminéralisée ; NC : non contrôlé

TABLE 1.5 – Méthodes d'extraction séquentielle communément utilisées [88, 283]

Auteurs	Réactifs	Fractions	
Gatehouse	H ₂ O	Solubles à l'eau	
	NH ₄ Ac/Hac	Echangeables	
	NH ₂ OH HCl/Hac	Oxydes	
	H ₂ O ₂ /HNO ₃	Sulfures et organiques	
	N ₂ H ₄ HCl HClO ₄	Fe non lié aux silicates Résiduels	
Tessier	MgCl ₂	Echangeables	
	NaAc/Hac	Carbonates	
	NH ₂ OH HCl/Hac	Oxydes	
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac HF/HClO ₄	Sulfures et organiques Résiduels	
Sposito	KNO ₃	Echangeables	
	NaOH EDTA	Eléments adsorbés Organiques	
	HNO ₃	Carbonates et sulfures	
Miller et McFee	H ₂ O	Solubles à l'eau	
	KNO ₃ Na ₄ P ₂ O ₇ EDTA	Echangeables Organiques Carbonates, Fe (amorphe)	
Psenner	NH ₂ OH HCl/HNO ₃ Na-citrate/NaHCO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₄ HNO ₃	Oxydes de Mn Oxydes de Fe cristallin Sulfures	
	HNO ₃ /H ₂ O ₂ HCO ₃ ⁻ /S ₂ O ₄ ²⁻	Résiduels Organiques et humiques (partielles)	
	NaOH HCl	Humiques Carbonates, hydroxydes de Fe, sulfures (partielles)	
	NaOH chaud	Kaolinite (partiellement) sulfures	
	Shuman et Hargrove	Mg(NO ₃) ₂ NaOCl	Echangeables Organiques
NH ₂ OH HCl/NH ₄ Ac (NH ₄) ₂ Ox		Oxydes de Mn Oxydes de Fe (amorphe)	
Acide ascorbique/tampon d'oxalate HCl/HF/HNO ₃		Oxydes de Fe (cristallin) Résiduels	
Karsten et Förstner		NH ₄ Ac NaAc/Hac	Echangeables Carbonates
		NH ₂ OH HCl/HNO ₃ Tampon d'oxalate	Oxydes de Mn Oxydes de Fe (amorphe)
	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /NH ₄ Ac HNO ₃	Sulfures et organiques Résiduels	
Zeien et Brümmer	NH ₄ NO ₃ NH ₄ Ac	Echangeables (non adsorbés) Echangeables (adsorbés)	
	NH ₂ OH HCl/NH ₄ Ac (NH ₄) ₂ EDTA (NH ₄) ₂ Ox	Oxydes de Mn Organiques Oxydes de Fe (amorphe)	
	Acide ascorbique/tampon d'oxalate HF/HClO ₄ /HNO ₃	Oxydes de Fe (cristallin) Résiduels	
	Hirner	H ₂ O NH ₄ Ac	Solubles à l'eau Echangeables
		C ₆ H ₆ /CH ₃ OH C ₆ H ₆ /CH ₃ OH/KOH	Organique solubles (soluble au solvant) Organique solubles (acide humique et fulvique)
HCl HF		Matrice minérale (soluble) Matrice minérale (très peu soluble)	
HF/HClO ₄ /HNO ₃		Organiques insolubles	

Autres méthodes comme l'extraction séquentielle ont été utilisées afin d'identifier et d'évaluer la mobilité et la disponibilité des métaux lourds dans l'environnement [294, 251, 296, 134]. Différentes approches basées sur le fractionnement des métaux lourds contenus dans les sédiments ont été décrites [283]. Le schéma le plus utilisé est celui proposé par Tessier et al. [294] et qui est fait en 5 fractions : les métaux échangeables, liés aux carbonates, liés aux oxydes de fer et de manganèse, liés aux sulfures et à la matière organique et les métaux résiduels. Plusieurs travaux ont modifié ce schéma en changeant le rapport solide/réactif, la concentration des réactifs, le temps d'extraction, l'ordre des fractions. Le BCR (Bureau Communautaire de Référence) a lancé un programme pour

harmoniser les protocoles d'extractions séquentielles. Il définit le fractionnement en quatre étapes : la fraction acido – soluble qui correspond à la fraction échangeable et liée aux carbonates, la fraction réductible (liée aux oxydes), la fraction oxydable (liée à la matière organique) et la fraction résiduelle.

Les différents schémas proposés dans la littérature sont présentés dans le tableau 1.5 qui a été réalisé par Das et al. [88].

Une liste des principaux protocoles et méthodes des tests de lixiviation disponibles est présentée dans la figure 1.4 [299]. Les tests de lixiviation sont souvent rapides et faciles à mettre en œuvre, cependant les résultats obtenus permettent uniquement de classer l'échantillon concerné parmi des grandes classes de déchets et d'autoriser son stockage en décharge [252, 253, 29]. Une étape d'adaptation des tests de lixiviation présentés dans la figure 1.4 est indispensable selon la nature de l'échantillon, sa forme (granulaire ou monolithe) et les conditions de son utilisation.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, un état de l'art sur les différents types des co-produits utilisés comme additifs pour la fabrication des produits de terre cuite a été réalisé. L'influence de l'ajout de ces co-produits sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des mélanges argileux/co-produits a été discutée. L'étude bibliographique a été focalisée aussi sur la cinétique du frittage des mélanges argileux ainsi que l'étude environnementale de la cuisson des briques et les tuiles. L'état de l'art présent dans ce chapitre a permis de construire la base du travail de thèse et de prendre les décisions suivantes :

- Un compromis est nécessaire entre l'amélioration des performances mécaniques et thermiques afin de produire un matériau de terre cuite compétitif. L'utilisation d'un co-produit contenant à la fois des matières d'origine organique et inorganique peut être une voie de l'amélioration de ces deux performances.
- L'état de l'art a montré que la majorité des études des mélanges argileux/co-produits n'ont pas considéré l'influence de la composition minéralogique sur les propriétés mécaniques et thermiques du produit. Une étude des performances des mélanges argileux/co-produits prenant en compte les différentes interactions entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques et/ou organiques des co-produits est nécessaire.
- Les modèles cinétiques du frittage développés dans la littérature sont basés sur des hypothèses limitantes comme n'étudier qu'une seule étape du frittage ou des hypothèses géométriques qui ne prennent pas en compte toutes les variations dimensionnelles des matériaux à base d'argile au cours du traitement thermique. Un modèle cinétique basé sur les variations dimensionnelles d'un matériau isotrope et homogène serait une contribution originale pour l'étude cinétique du frittage des matériaux argileux.
- Les émissions de CO₂ et la forte consommation d'énergie thermique au cours de la cuisson des briques font l'objet de nombreuses réglementations environnementales à l'échelle internationale. Des solutions sont nécessaires à ce propos comme : le développement de nouveaux matériaux de construction à base des co-produits riches en matière organique et l'optimisation de systèmes de la récupération des énergies thermiques dans les séchoirs et les fours.

Chapitre 2

Caractérisation et analyse des matières premières

2.1 Introduction

Une étude bibliographique a été réalisée afin de définir les critères de l'additif utilisé au sein de la matrice argileuse (chapitre 1). Par conséquent, deux CSR fournis par l'entreprise PAPREC SUD OUEST ont été choisis comme additifs pour le développement des formulations des mélanges argileux/CSR. Ainsi, deux mélanges argileux sont étudiés. En effet, la matière argileuse (mélange argileux + sable) et le CSR constituent l'ensemble des matières premières de notre étude.

Dans ce chapitre, une étude de caractérisation des matières premières sera réalisée. La méthode de préparation des matières premières, leurs compositions physico-chimiques, minéralogiques ainsi que leurs comportements thermiques font l'objet de ce chapitre. La matière argileuse et le CSR sont deux matériaux de caractéristiques spécifiques. Chacun d'entre eux sera caractérisé selon les normes standards adéquates.

2.2 Matières premières

2.2.1 Mélange argileux et sable

Les mélanges argileux et le sable utilisés tout au long de cette étude sont issus des carrières de la région Occitanie de l'entreprise TERREAL. Deux mélanges argileux sont utilisés, un désigné par (ML) et un autre désigné par (MC) qui correspondent à deux sites d'exploitation différents. Concernant le sable, un seul type sera employé et il est désigné par (B). Des lots d'une tonne de ML, MC et B ont été extraits en septembre 2015 et réservés pour cette étude. Ces lots ont été stockés dans des sacs en plastique à l'air ambiant, afin de conserver la même composition chimique tout au long la période de notre étude. Le mélange de fabrication standard est un mélange composé d'un mélange argileux, de sable et de l'eau utilisé pour fabriquer des produits conventionnels (briques, tuiles,...). Dans notre étude nous appelons ce mélange (mélange argileux, sable et l'eau) la matrice argileuse. La matrice argileuse incorporée de CSR sera appelée mélange argileux/CSR.

2.2.2 Choix des CSR

La figure (fig. 2.2.1) montre les images de deux CSR bruts utilisés comme additifs au sein des deux matrices argileuses ML et MC de cette étude. Le CSR28 est un Combustible Solide de Récupération, désigné par 28 en raison de sa granulométrie initiale de diamètre moyen de 28mm. Il s'agit d'un co-produit issu de différentes activités industrielles et d'ordures ménagères. Il est composé de papier, de plastique, de morceaux de bois (fig.2.2.1)...Le CSR28 est un combustible commercialisé dans le marché de la cimenterie vu sa valeur de pouvoir calorifique élevée. Le deuxième CSR utilisé est désigné CSR15 en raison aussi de la taille de ces particules initiale (diamètre moyen de 15mm). Ce CSR15, est un refus de la production du CSR28. Il s'agit d'un co-produit composé des particules fines, particulièrement de poussière, des billes de polystyrène et d'éléments inertes (inorganiques) (fig.2.2.1). Donc, c'est un CSR qui présente un pouvoir calorifique faible, ce qui ne répond pas aux exigences des cimenteries. Le CSR15 a été choisi comme additif au sein de la matrice argileuse, vu sa composition élémentaire proche de celle du sable. L'objectif est de pouvoir remplacer plus ou moins le sable dans la formulation du mélange argileux/CSR. Ces deux CSR ne contiennent que de faibles teneurs en éléments polluants comme ce que nous allons discuter dans la partie d'analyse élémentaire.

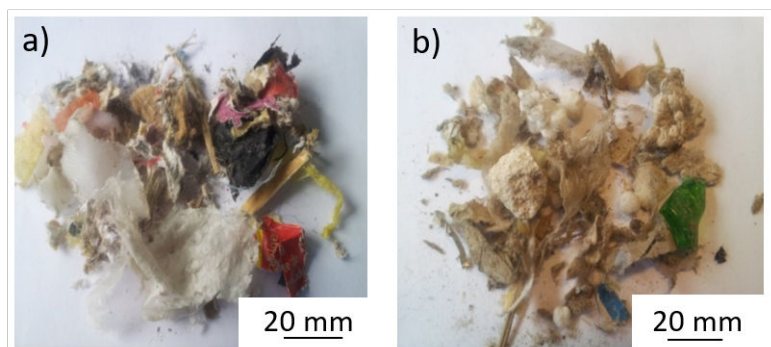


FIGURE 2.2.1 – a) CSR 28 brut et b) CSR15 brut

2.3 Méthode de préparation des CSR

Les CSR28 et CSR15 ont été livrés dans leur état brut (fig.2.2.1) avec une granulométrie de 28 mm et 15 mm, respectivement. Pour pouvoir incorporer ces CSR au sein de la matrice argileuse, une étape de préparation et de réduction granulométrique sont donc indispensables.

Selon les normes européennes standards de CSR EN 15413 et 15442 [12, 15], les étapes principales de préparation de CSR sont les suivantes :

2.3.1 Séchage

Pour répondre aux exigences de la caractérisation du CSR, comme par exemple la détermination de la teneur en humidité (EN 15414-3) [13] et la teneur en matières volatiles (EN 15402) [6], des préconisations pendant cette étape du séchage doivent être prises. En effet, le séchage est uniquement utilisé pour éliminer la quantité d'eau qui pourrait

affecter la préparation de l'échantillon de CSR, comme sa réduction granulométrique ou son échantillonnage.

Pour notre cas, les échantillons CSR28 et CSR15 ont été livrés avec une quantité d'eau initiale de 16%.m et 17,2%.m, respectivement. Une étuve climatique de la marque CLIMATS a été utilisée pour sécher les CSR28 et CSR15. Les deux CSR ont été divisés manuellement en échantillons de 1kg à l'aide d'une pelle. Ensuite, chaque échantillon de 1kg a été étalé en une couche mince sur un plateau en plastique. L'étuve a été réglée à 40°C avec un renouvellement régulier de l'air afin d'accélérer le processus de séchage. Le temps de séchage dépend de l'épaisseur de la couche de l'échantillon, de sa nature, son taux d'humidité initial, ainsi que du débit d'air (taux de ventilation). Pour notre cas, le temps de séchage a été de 5 à 6h, il a été ajusté à l'aide d'un échantillon témoin qui a été pesé toutes les 60 minutes jusqu'à l'obtention d'une masse constante. A la fin de séchage, les échantillons ont été en équilibre avec l'air et leurs masses ont été désormais fixes.

2.3.2 Réduction granulométrique

Après l'étape de séchage, les échantillons de CSR28 et CSR15 ont ensuite été broyés pour obtenir des particules de 1 mm avant les caractériser. L'étape de la réduction granulométrique permet aussi d'homogénéiser l'échantillon.

La réduction granulométrique est une étape essentielle dans la préparation d'échantillon en raison de pertes potentielles de mercure (Hg) lors du chauffage, des pertes de matières pulvérentes et de la contamination provenant du matériel. Pour cette raison, un choix adéquat du matériel permettant la réduction granulométrique est primordial.

Il existe plusieurs techniques de réduction granulométrique, parmi lesquelles la méthode de broyage. Chaque méthode de broyage est destinée à un type spécifique du matériau. Étant donné que les CSR sont constitués de plusieurs matières de nature différente (plastique, bois, papier, billes de polystyrène...) leur broyage devient très complexe. Dans ce cas la recherche d'un broyeur adapté est une priorité.

La figure (fig. 2.3.1) présente les différents types de broyeurs industriels existant sur le marché [226], classifié en fonction de la matière à broyer et de la granulométrie finale souhaitée.

Les CSR28 et CSR15 sont des matériaux hétérogènes à nature mi-dure, élastique et fibreuse en même temps. D'après la figure (fig.2.3.1), les broyeurs à couteaux et à mâchoires sont les plus adéquats pour la granulométrie souhaitée (1 mm) et la nature de notre CSR. En prenant en compte le coût énergétique de broyage et l'efficacité du broyeur, nous avons choisi le broyeur à couteaux.

Un broyeur de type RETSCH SM300 du laboratoire VERDER SCIENTIFIC a été utilisé pour le broyage de CSR28 et CSR15 (fig.2.3.2). Le broyeur SM300 broie par effet de coupe et de cisaillement. La matière chargée est interceptée par le rotor puis broyée entre celui-ci et les contre-couteaux doubles situés dans la chambre de broyage. Avec le rotor à 6 disques, des plaquettes de coupe réversibles en métal dur disposées en forme de spirale procèdent à un découpage successif. Les couteaux du rotor de coupe parallèle assurent un broyage à découpe énergétique. Le fort couple moteur et la vitesse de rotation réglable de 700 à 3000 tr/min permettent au SM300 de répondre aux plus grandes exigences de broyage. Les conditions de broyage de CSR28 et CSR 15 sont regroupées dans le tableau (tableau.2.1).

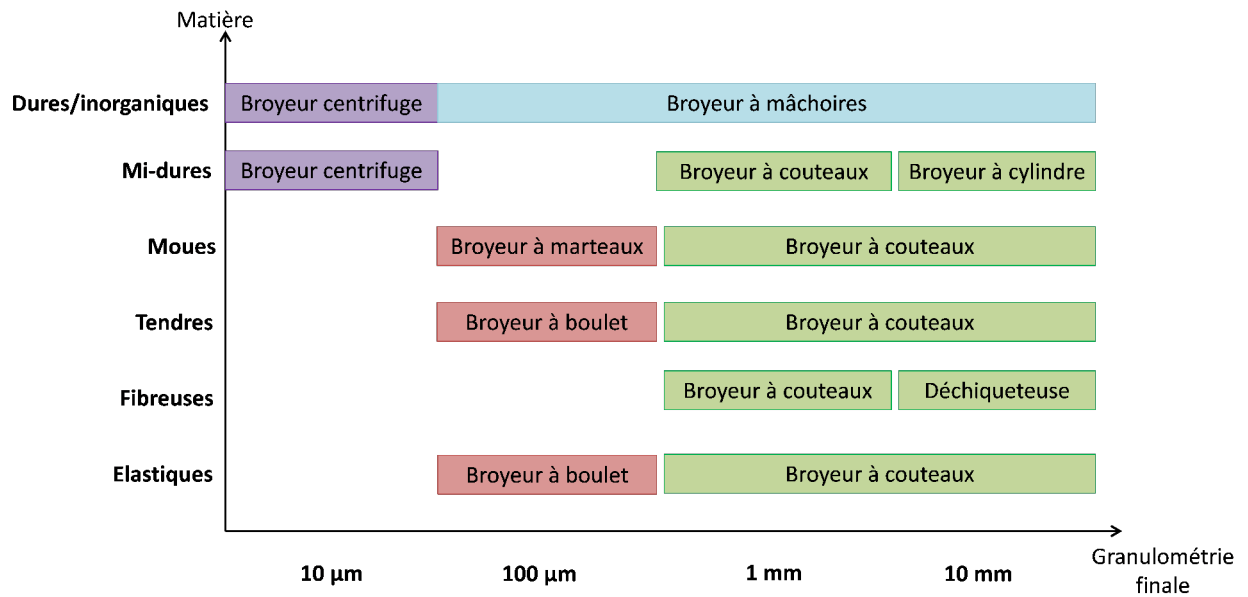


FIGURE 2.3.1 – Types de broyeurs en fonction de la nature de la matière à broyer et de la granulométrie finale souhaitée [226]

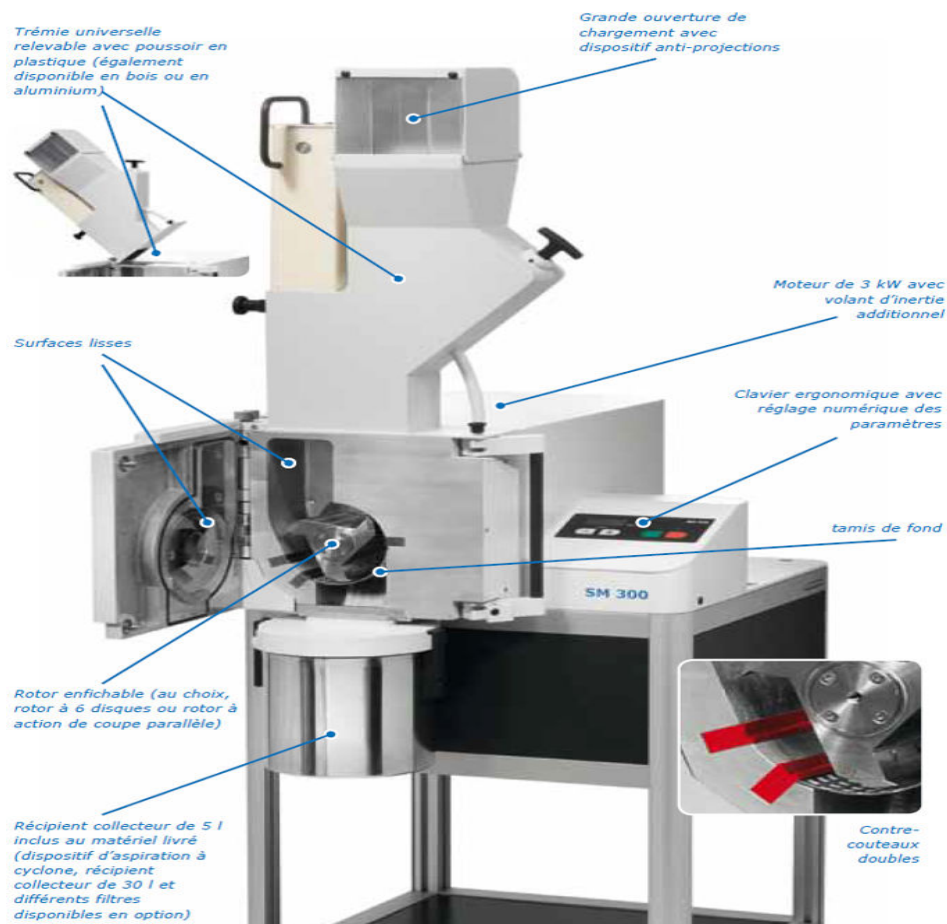


FIGURE 2.3.2 – Broyeur à couteaux de type RETSCH SM300

TABLE 2.1 – Conditions de broyage des CSR28 et CSR15

	CSR28	CSR15
Type de rotor	Rotor 3 lames	Rotor 3 lames
Vitesse de rotation(tr/min)	à partir de 2000	à partir de 1500
Taille de la grille (mm)	1 à 2	1 à 2
Système de cyclone	conseillé	pas nécessaire
Débit(g/min)	25	50
Rendement(%m)	90	95
Autres précautions	Pré-broyage à 4 mm et système d'évacuation sont nécessaires	Système d'évacuation est nécessaire

2.3.3 Sous-échantillonnage et stockage

Après l'étape de broyage, vient l'étape de l'homogénéisation et le sous-échantillonnage des CSR28 et CSR15. Le sous-échantillonnage doit être effectué de telle sorte que les CSR28 et CSR15 soient aussi homogènes et représentatifs de l'ensemble d'échantillon initial que possible. Pour notre étude, nous avons mélangé et divisé manuellement à l'aide d'une pelle les échantillons de CSR28 et CSR15 broyés à des sous-échantillons de 500g. Ensuite selon la norme EN 15413 [12], les sous-échantillons ont été stockés dans des sacs en plastique et au congélateur à -18°C pour toute la période de l'étude.

2.4 Matériels et méthodes de caractérisation

Dans cette section, nous présentons les matériels et méthodes de caractérisation des matrices argileuses et du CSR. Les analyses de la composition chimique, les propriétés physiques et le comportement thermique de la matrice argileuse et les CSR sont réalisées.

2.4.1 Composition chimique

2.4.1.1 Composition élémentaire par l'ICP-AES

La détermination de la composition chimique de la matrice argileuse (les mélanges argileux ML et MC, et le sable B), du CSR28 et du CSR15 a été effectuée à l'aide du spectromètre à émission atomique (ICP-AES) de la marque HORIBA JOBIN YVON Ultima 2. Cette méthode consiste à exciter les ions par rayonnement électromagnétique en plasma d'argon. L'intensité des longueurs d'ondes caractéristiques associées aux éléments est mesurée, ce qui permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon à analyser.

La mise en solution d'échantillons sous forme de poudre est essentielle. Une digestion acide dépendant de la nature de l'échantillon à analyser a été utilisée comme suit :

— **Mélange argileux et sable**

Pour les mélanges argileux ML, MC et le sable B, la solution acide appliquée a été de : 2,5 mL d'acide fluorhydrique (HF) à concentration de 48%.m ; 2,5 mL d'acide nitrique (HNO_3) à 69%.m ; 2,5 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 96%.m ; 2,5 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 37%.m. Dans un flacon de téflon, une masse de 400 mg et la solution acide

ont été mélangés. Ensuite, ce dernier a été introduit dans un autoclave spécifique pour la minéralisation durant 5h à une température de 220°C. A la fin de la minéralisation, l'échantillon a été mis en solution. Une quantité de 100 mL d'eau déminéralisée a été ajoutée à la solution afin d'éviter sa précipitation pendant l'analyse dans le spectromètre ICP-AES.

— **CSR**

Pour le CSR28 et le CSR15, la solution acide de minéralisation a été différente de celle de la matrice argileuse. Le protocole de l'analyse élémentaire d'éléments inorganiques de CSR a été basée sur les normes européennes EN 15410 et EN 15411 [10, 11].

Une masse de 200 mg de CSR28 ou de CSR15 a été utilisée. La solution acide de minéralisation a été de : 3 mL de l'eau oxygénée (H₂O₂) à une concentration de 30%.m ; 3 mL de H₂SO₄ à 96%.m ; 3 mL de HNO₃ à 69%.m et 1 mL de HF à 48%.m. L'échantillon mélangé à la solution acide a été introduit dans un flacon en téflon et il a ensuite été chauffé dans un autoclave spécifique à 220°C durant 18h. La solution a été complétée à 100 mL avec de l'eau déminéralisée avant d'être analysée par ICP-AES.

L'équation suivante a été utilisée (équation. 2.4.1) afin de calculer la quantité massique de chaque élément détecté par l'ICP-AES :

$$\%m_{\text{élément}} = \frac{C_{\text{solution}}^{\text{élément}} V_{\text{solution}}}{m_{\text{échantillon}}^{\text{initiale}}} \times 100 \quad (2.4.1)$$

Avec $\%m_{\text{élément}}$ est la quantité massique (%.m) de l'élément inorganique présent dans l'échantillon ; le $C_{\text{solution}}^{\text{élément}}$ et V_{solution} sont la concentration (mg/L) de cet élément inorganique dans la solution et le volume total (L) de la solution minéralisée, respectivement. Et $m_{\text{échantillon}}^{\text{initiale}}$ est la masse initiale (mg) de l'échantillon.

D'autres caractérisations sont indispensables afin de mieux comprendre le comportement thermique du CSR au sein de la matrice argileuse. Des analyses de la composition organique, immédiate et approximative du CSR selon les normes européennes ont été aussi effectuées.

2.4.1.2 Teneur en humidité

La teneur en humidité est un paramètre important dans la caractérisation du CSR pour mieux comprendre son comportement thermique. La détermination de la teneur en humidité a été réalisée selon la norme EN 15414-3 [13]. La méthode consiste à sécher 1g de CSR dans l'étuve à une température de 105°C pendant minimum 24h jusqu'à l'obtention d'une masse constante du CSR. Ce qui signifie, qu'il faut sécher le CSR jusqu'à l'obtention d'une différence de masse <0,1% entre deux mesures successives. Ensuite, l'échantillon séché est transféré dans un dessiccateur (hors étuve) afin d'éviter l'adsorption de l'humidité de l'air. Le taux d'humidité est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 2.4.2) :

$$M_{ar} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2.4.2)$$

m_1 : la masse de la capsule de pesée vide et du couvercle (g) ; m_2 : la masse de la capsule de pesée, du couvercle et de l'échantillon avant séchage (g) et m_3 : la masse de la capsule de pesée, du couvercle et de l'échantillon après séchage (g).

2.4.1.3 Teneur en biomasse

La détermination de la teneur en biomasse du CSR a été réalisée à l'aide de la méthode par dissolution sélective (fig. 2.4.1). Cette méthode consiste à appliquer une solution acide sur le CSR afin de dissoudre sa partie biomasse alors que sa partie non-biomasse restera dans le résidu (EN 15440) [14].

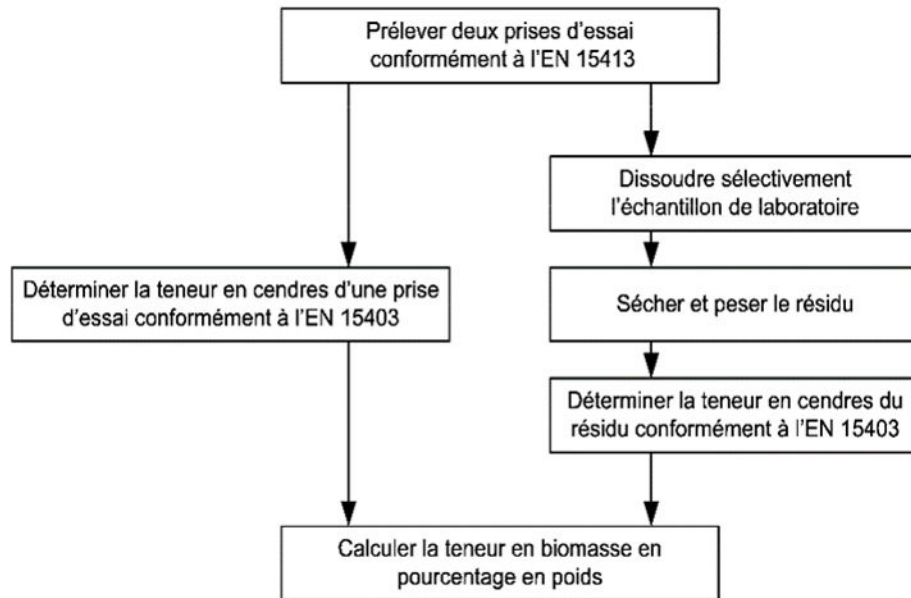


FIGURE 2.4.1 – Méthode de la dissolution sélective pour la détermination de la teneur en biomasse de CSR [16]

Deux échantillons de 5g de CSR28 et CSR15 ayant une taille nominale supérieure à 1 mm conformément à la norme EN 15443 [16] ont été préparés. Une fois les échantillons ont été mesurés (m_{CSR}), ils ont été placés dans un flacon vide de 500 mL. Ensuite, une solution de 150 mL de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré à 78%.m a été ajoutée dans le flacon contenant le CSR. L'ensemble a été placé sous une hotte de laboratoire et reposé pendant 16h. Après cette étape, une solution de 30 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 35%.m a été ajoutée au mélange de CSR et H_2SO_4 . Enfin, le mélange a été transféré dans le flacon sous la hotte pendant 5h.

Après l'étape de la dissolution sélective, les étapes de dilution et de filtration ont été réalisées. Six doses de 50 mL d'eau déminéralisée ont été appliquées sur le résidu afin d'éliminer l'acide sulfurique. Après cela, le résidu rincé a été filtré à l'aide d'un filtre en fibres de verre de diamètre de 10 cm qui filtre les particules de taille ≥ 1 mm. Ensuite, le résidu filtré a été séché en même temps que le filtre à $105^\circ C$ jusqu'à l'obtention d'une masse constante entre deux mesures successives. Enfin, le résidu anhydre a été pesé ($m_{résidu}$) et la masse restante des cendres a été déterminée ($m_{résidu-cendres}$) conformément à la norme EN 15403 [7]. La teneur en biomasse (X_B) a été calculée à l'état sec (%.m.sec) en utilisant l'équation suivante (équation. 2.4.3) :

$$X_B = \left[\left(1 - \frac{m_{résidu} - m_{résidu-cendres}}{m_{CSR}} \right) + \frac{A_{CSR}}{100} \right] \times 100 \quad (2.4.3)$$

m_{CSR} : la masse du CSR avant la dissolution (g) ; A_{CSR} : la teneur en cendres du CSR

(EN 15403) [7] ; $m_{résidu}$: la masse du résidu anhydre après dissolution, filtration et séchage (g) et $m_{résidu-cendres}$: la masse restante des cendres après le séchage du résidu (g).

2.4.1.4 Teneur en cendres

La teneur en cendres est la fraction massique du solide résiduel après une combustion complète du CSR. Les cendres contiennent des éléments inorganiques : aluminium (Al), silice (Si), fer (Fe), calcium (Ca), magnésium (Mg), potassium (K)... La connaissance de cette valeur ainsi les éléments constituant ces cendres nous permettent de prédire l'interaction entre les CSR et les mélanges argileux lors de la cuisson. Des éléments comme le chlore et quelques métaux lourds peuvent être présents dans les cendres. Ce qui peut causer des problèmes environnementaux et la corrosion des équipements.

Le protocole adopté pour le calcul de la teneur en cendres a été décrit dans la norme EN 15403 [7]. L'échantillon du CSR a été broyé et tamisé à 1 mm et séché conformément à la méthode décrite précédemment (EN 15414-3) [13].

Une capsule de pesée vide a été chauffée à une vitesse de chauffe de 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 550°C suivi d'un palier isotherme d'une heure dans un four électrique de type Controller P320 de la marque NABERTHERM. Ensuite, elle a été placée à l'extérieur du four dans un dessiccateur. Une fois la capsule de pesée a été refroidie, elle a été pesée (m_2). Une masse de 1g de l'échantillon CSR a été placée et bien répartie en une couche régulière dans la capsule de pesée. L'ensemble a été transféré dans le four afin de suivre deux cycles de chauffe successifs :

- Le four a été chauffé avec une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à atteindre 250°C. Et puis, le four a été maintenu à cette température (250°C) pendant 60 min afin d'éliminer les composés volatils de l'échantillon avant la combustion.
- Ensuite, la température du four a été augmentée avec une vitesse de chauffe de 5°C/min pendant 60 min jusqu'à atteindre 550°C et a été maintenue durant au moins 120 min. Pour notre cas, afin d'assurer la combustion complète du carbone, la température de 550°C a été maintenue durant 140 min.

Enfin, la teneur en cendres a été calculée à l'aide de l'équation suivante (2.4.4) :

$$A_{CSR} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2.4.4)$$

m_1 : la masse de la capsule vide (g) ; m_2 : la masse de la capsule avec l'échantillon CSR (g) et m_3 : la masse de la capsule avec la cendre (g)

2.4.1.5 Teneur en matières volatiles et en carbone fixe

La matière volatile est définie comme la perte de masse liée à la vapeur condensable (humidité et goudrons) et celles des gaz non condensables (CO, CO₂ et les hydrocarbures légers C_xH_y) quand un combustible solide de récupération est pyrolysé dans des conditions normalisées (EN 15402)[6]. La méthode pour déterminer la teneur en matières volatiles du CSR a été décrite dans la norme EN 15402. Le four NABERTHERM a été chauffé jusqu'à l'obtention d'une température de 900°C. Le CSR a été broyé et tamisé à 1mm et séché selon la méthode décrite précédemment (EN 15414-3) [13]. Une masse de 1g de CSR a été placée dans un creuset ayant un couvercle afin d'éviter le contact avec l'air au cours de la dévolatilisation. Ensuite, le creuset couvert a été transféré dans le four maintenu à une température de 900°C pendant 7min. Après cette durée, le creuset a été retiré du four

et laissé refroidi à température ambiante. Une fois le creuset a été refroidi, il a ensuite été pesé.

La teneur en matières volatiles (V) a été calculée à l'aide de l'équation suivante (équation.2.4.5) :

$$V = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2.4.5)$$

m_1 : la masse du creuset vide et du couvercle (g) ; m_2 : la masse du creuset, du couvercle et de l'échantillon avant chauffage (g) et m_3 : la masse du creuset, du couvercle et de l'échantillon après chauffage (g).

La teneur en carbone fixe a été déterminée à partir de la valeur de la teneur en cendres et celle de la teneur en matières volatiles selon l'équation suivante (équation. 2.4.6) :

$$C = 1 - V - A_{CSR} \quad (2.4.6)$$

2.4.1.6 Éléments organiques et le pouvoir calorifique

L'analyse de la teneur en carbone (C), en hydrogène (H), en azote (N) et en soufre (S) initialement présents dans le CSR28 et CSR15 a été effectuée à l'aide de l'analyseur CHNS (Flash 2000, ThermoFisher Scientific). La détermination des éléments CHNS a été basée sur la norme européenne standard EN 15407 [8]. Le protocole consiste à réaliser une combustion complète de l'échantillon de CSR sous air et en présence de catalyseurs. Les gaz provenant de la combustion de CSR : CO_2 , NO_2 et de SO_2 ont été ensuite acheminés dans une colonne chromatographique par le gaz porteur (hélium). La colonne chromatographique permet de séparer les gaz qui sont ensuite détectés et quantifiés. Cette analyse nécessite une répétabilité d'au moins trois fois, vu la quantité faible de l'échantillon à analyser (quelques mg). La valeur de l'oxygène a été déduite par différence.

La valeur du pouvoir calorifique inférieur (PCI) est un critère primordial pour la classification des CSR [5]. Le pouvoir calorifique est défini comme la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible. Deux types de pouvoir calorifique ont été distingués : le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est défini comme la quantité de chaleur dégagée par la masse ou le volume du combustible (initialement à 25°C) une fois qu'il est complètement brûlé et que les produits sont revenus à une température de 25°C . Il prend en compte la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

En général, les produits de combustion sont rarement refroidis à la température initiale du combustible (à 25°C). La température des fumées d'échappement d'une chaudière est comprise entre 120°C et 180°C . Par conséquent, la vapeur d'eau dans les gaz de combustion ne se condense pas et donc sa chaleur latente de vaporisation n'est pas récupérée. En conséquence, la chaleur effective disponible pour l'utilisation dans la chaudière est inférieure [219]. Une valeur du pouvoir calorifique inférieur (PCI) est donc définie comme la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une quantité spécifiée du combustible moins la chaleur de vaporisation de l'eau dans le produit de combustion.

Afin de déterminer la valeur du PCS à pression constante, l'échantillon de CSR a été brûlé sous oxygène dans une bombe calorimétrique IKA C500 [8] de 260 mL de volume qui a été remplie de 10 mL de Na_2CO_3 (aq) à 0,5 mol/L afin de capturer les acides gazeux libérés durant la combustion. Dans une capsule, 1g de CSR a été ajouté et a été lié à un fil d'allumage entourant le fil conducteur du support de la capsule. La pression d'oxygène

a été fixée à 30 bar avec une température de 25°C. Par la suite, le calcul du PCI nécessite des informations sur la teneur en humidité et hydrogène de l'échantillon CSR analysé. Dans notre cas, le CSR a été déjà séché donc seule la teneur en hydrogène qui a été prise en compte pour le calcul du PCI. La valeur du PCI a été calculée à l'aide de l'équation suivante (équation.2.4.7) :

$$PCI = PCS - 0,206 \times \%H \quad (2.4.7)$$

Avec %H est la teneur en hydrogène (à base sèche) de CSR mesurée à l'aide de la méthode CHNS décrite précédemment.

2.4.1.7 Teneur en chlore

La norme EN 15408 [9] a été utilisée pour déterminer la teneur en chlore du CSR28 et du CSR15, respectivement. Cette méthode consiste à effectuer une combustion complète dans une bombe calorimétrique IKA C500. Les composés chlorés ont été convertis en chlorure qui ont été absorbés et dissous dans une solution d'absorption de 0,2 mg/L de KOH. A la fin de la combustion et à la sortie de la bombe calorimétrique, un barbotage pendant 18h a été réalisé afin de récupérer la solution. Enfin, la solution récupérée est analysée à l'aide de la chromatographie ionique de la marque DIONEX ICS-3000.

2.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) a été employée à l'aide du diffractomètre aux rayons X de la marque PanAlytical X'Pert Philips (45mA, 40kV). Les analyses ont été réalisées à température ambiante, avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,54\text{\AA}$) pour un angle 2θ allant de 10° à 75° et à un pas de 0,017°. Le traitement des diffractogrammes a été effectué à l'aide de logiciel X'Pert HighScore intégrant des bases de données ICDD (International Center for Diffraction Data)[141, 125].

2.4.3 Propriétés physiques

2.4.3.1 Granulométrie laser

L'analyse de la distribution granulométrique des mélanges argileux et des CSR a été réalisée dans les mêmes conditions. Le granulomètre laser de type Mastersizer 2000 a été utilisé en appliquant un flux d'air sur les échantillons avec une pression de 3,5 bar pour assurer une bonne dispersion des particules.

Les résultats ont été obtenus en volume à l'aide des modèles mathématiques considérant les particules sous forme sphériques.

2.4.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des particules des matières premières a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Philips XL30 ESEM FEG équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (SE). Cette technique permet d'observer la surface des particules à l'échelle micrométrique (μm) [290]. La technique de MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon au moyen d'un faisceau électronique, en se basant sur l'interaction électrons-échantillon. Cette interaction donne notamment lieu à des émissions

d'électrons par l'échantillon qui sont ensuite collectées et converties en un signal électrique qui permet de réaliser les images.

2.4.3.3 Densité vraie par pycnomètre à hélium

La densité vraie de la matière première est un paramètre important pour l'analyse du comportement thermique et mécanique du mélange argileux/CSR au cours de la cuisson. La densité vraie a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium de type Micromeritics AccuPyc 1330. La méthode consiste à envoyer le gaz de hélium à température ambiante et sous pression de 1,5 bar pour pénétrer les pores ouverts de l'échantillon sous forme d'une poudre. Le déplacement de hélium au sein de l'échantillon permet d'enregistrer son volume total et ensuite de déduire la densité vraie de l'échantillon en (kg/m^3).

2.4.4 Comportement thermique (ATG-ATD)

Le comportement thermique des matières premières a été évalué à l'aide de l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD). Le sable B se trouve rarement à son état pur sans qu'il soit mélangé avec le mélange argileux ML ou MC. Pour cette raison, l'analyse ATG-ATD a été effectuée sur les mélanges MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 et les deux CSR, respectivement. Le MEL FAB ML B40 se compose de 60%.m de le mélange argileux ML et 40%.m du sable B et le MEL FAB MC B20 se compose de 80%.m de le mélange argileux MC et 20%.m du sable B.

L'objectif de cette analyse est d'identifier les différentes réactions chimiques produites au cours de la cuisson du mélange argileux et du CSR, respectivement. Elle permet de suivre les variations de masse et celles des flux de chaleur en fonction de la température. L'appareil utilisé est de type TG-ATD Labsys de la marque SETARAM. Une montée en température de 30°C à 1100°C sous air (3L/h) et à une vitesse de chauffe de 5°C/min a été appliquée sur un échantillon en poudre (100-200mg) placé dans un creuset en platine.

2.5 Résultats et discussion

2.5.1 Composition chimique

2.5.1.1 Composition élémentaire par l'ICP-AES

TABLE 2.2 – Composition élémentaire des mélanges argileux ML et MC et le sable B

	Composition élémentaire (%.m)							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Perte au feu
Mélange argileux ML	14,7	44,5	10,8	6,7	5,3	0,1	1,6	7,5
Mélange argileux MC	16,8	44,7	9,2	9,4	4,6	0,1	1,2	9,9
Sable B	13,5	49,3	5,6	1,8	2,7	0,7	1,8	5,4

Les compositions élémentaires des deux mélanges argileux ML et MC et le sable B sont présentées dans le tableau (tableau.2.2). Les trois matières présentent les mêmes composants principaux : la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃), l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et de l'oxyde de calcium (CaO) [213, 212, 220]. Selon la littérature, les teneurs en SiO₂

et Al_2O_3 des minéraux argileux sont généralement aux alentours de 50-60%.m et de 10-20%.m, respectivement. La différence entre les deux mélanges argileux ML et MC réside au niveau des teneurs en CaO et en Fe_2O_3 . Le mélange argileux MC se compose d'une teneur en CaO de 9,4%.m, il s'agit d'un mélange argileux calcaire de couleur jaune. Le mélange argileux ML se compose de 10,2%.m de Fe_2O_3 , il s'agit d'un mélange argileux ferrugineux (rouge). D'autres éléments comme le potassium, sodium, magnésium ont été aussi présents au sein des mélanges argileux ML et MC, et le sable B.

TABLE 2.3 – Composition élémentaire d'inorganiques des CSR28 et CSR15 à l'état sec

	CSR28	CSR15
Éléments majoritaire (%.m.sec)		
Si	1,00	6,96
Ca	3,35	3,17
Al	0,99	1,13
Mg	0,22	0,60
Fe	0,24	1,19
K	0,14	0,50
Ti	0,14	0,22
Éléments minoritaires (mg/kg.sec)		
Sn	843	2201
Na	394	957
P	200	300
Zn	106	111
Mn	78	165
Cr	77	74
Ni	46	39
Cu	45	48
Sb	45	28
As	39	40
V	28	38
Pb	27	27
Tl	20	22
Cd	13	13
Co	0	9
Hg	<0,1	<0,3

La composition d'éléments inorganiques initialement présents dans les CSR28 et CSR15 est affichée dans le tableau (tableau.2.3). La connaissance de la teneur de ces éléments inorganiques est un paramètre important pour mieux comprendre le comportement thermique et les transformations physico-chimiques du CSR au sein de la matrice argileuse. Ainsi de prédire les émissions de gaz et les problèmes de corrosion (Cl et S) au cours de la cuisson des mélanges argileux/CSR.

Les éléments majoritaires sont le Si, Al, Ca, Mg, Fe, K et Ti. Le CSR15 présente une teneur en Si supérieure (6,96%.m) à celle du CSR28 (1,00%.m), vu sa nature plutôt minérale. Les deux CSR présentent des valeurs très proches en Al : 0,99%.m pour le CSR28 et 1,13%.m pour le CSR15. Les teneurs en Ca des deux CSR sont aussi proches : 3,35%.m et 3,17%.m pour le CSR28 et CSR15, respectivement.

La présence des teneurs significatives en K et Na dans les CSR a été observée (tableau. 2.3). Ces éléments alcalins peuvent conduire à une fusion partielle du CSR à basse température au cours de la cuisson [306, 208, 231]. Ce phénomène accélère la densification du mélange argileux/CSR en raison de l'apparition des phases liquides au cours la cuisson [291, 277, 278, 161]. Aussi, le K et le Na peuvent se combiner avec le Cl, ce qui augmente le risque de l'évaporation de KCl et de NaCl et donc de la corrosion des fours [49, 189, 208, 314, 190]. La teneur en mercure est un critère de classification du CSR [5]. Le tableau 2.3 montre des très faibles teneurs en mercure pour les deux CSR : <0,1 mg/kg pour le CSR28 et <0,3 mg/kg pour le CSR15. Les autres métaux présents dans les CSR sont probablement dû à des plastiques qui composent ces CSR.

2.5.1.2 Analyse immédiate et approximative

TABLE 2.4 – Composition CHNS-O et la teneur en chlore des CSR28 et CSR15 à l'état sec

	Composition en (%m.sec)	
	CSR28	CSR15
C	46,2	18,5
H	6,2	2,5
N	0,6	1,0
S	0,1	1,8
O*	30,2	29,0
Cl	0,3	0,1

* par différence

Le tableau 2.4 présente les teneurs en C, H, N, S, O et Cl du CSR28 et du CSR15, respectivement. Les deux CSR ont montré des compositions organiques très différentes. Le CSR28 présente une teneur en C de 46,2%.m.sec vu sa composition en papier, plastique et bois (fig.2.2.1). Le CSR15 présente une teneur en C faible de 18,5%.m.sec. En conséquence, le CSR15 a une très faible valeur de PCI (2,1 MJ/kg) par rapport à celle du CSR28 (24,5 MJ/kg) (tableau.2.5).

La teneur en H varie proportionnellement à la teneur en C dans les deux CSR (H/C). Le CSR28 qui est riche en matière plastique présente un ratio O/C plus petit que celui du CSR15 contenant des teneurs élevées en oxydes métalliques. Cependant, les teneurs en N et S des deux CSR restent plutôt élevées que celles d'un co-produit de nature organique [39, 57, 253, 252]. Ce qui peut causer des émissions des NO_x et SO_x pendant la cuisson.

Les teneurs en chlore du CSR28 et du CSR15 ont été différentes. Vu que le CSR28 se compose de papiers et plastiques provenant des ordures ménagères contenant des teneurs en PVC, PE [321], sa teneur en Cl est donc élevée (0,3%.m.sec) par rapport à celle du CSR15 (0,1%.m.sec) qui est riche en matière inorganique. Toutefois, ces teneurs en Cl restent acceptables par rapport aux exigences d'utilisation des CSR dans les cimenteries [5].

L'analyse immédiate du CSR28 et CSR15 est présentée dans le tableau (tableau.2.5). Cette analyse immédiate permet de donner la composition du CSR en fonction de la teneur en humidité, en cendres, en biomasse, en matières volatiles et en carbone fixe.

Par comparaison des résultats du tableau 2.5, le CSR28 et CSR15 présentent des teneurs en cendres, en biomasse et en matières volatiles très différentes. Le CSR28, vu sa nature

TABLE 2.5 – Analyse immédiate des CSR28 et CSR15 à l'état sec

	CSR28	CSR15
Teneur en humidité(%m.sec)	2,5	1,5
Teneur en cendres(%m.sec)	17,3	65,7
Teneur en biomasse(%m.sec)	54,8	34,3
Teneur en matières volatiles(%m.sec)	74,6	24,3
Teneur en carbone fixe(%m.sec)	8,1	10,0
PCI(MJ/kg)	24,5	2,1

organique, sa teneur en biomasse est élevée (54,8%*m.sec*) par rapport à celle du CSR15 qui présente 34,3%*m.sec*. La décomposition thermique de cette quantité de biomasse au cours de la cuisson va contribuer à un gain énergétique et aussi à des émissions de gaz (CO, CO₂) [269].

Cependant, le CSR15 a montré une teneur en cendres élevée (65,7%*m.sec*) par rapport à celle du CSR28 (17,3%*m.sec*). Cela peut conduire à une apparition des phases liquides au sein de la matrice argileuse [291, 277, 278]. La teneur en matières volatiles du CSR28 est supérieure à celle du CSR15 (tableau.2.5). Cela revient à la nature plutôt organique de CSR28.

Selon les trois critères de classification de CSR définis par la norme européenne EN 15359 [5], le CSR28 est classifié au niveau 2 (PCI de 24,5 MJ/kg, Hg de <0,1mg/kg et Cl de 0,3%*m.sec*). Le CSR15 est hors de ces niveaux en raison de sa faible valeur en PCI.

2.5.2 DRX

— Mélanges argileux et sable

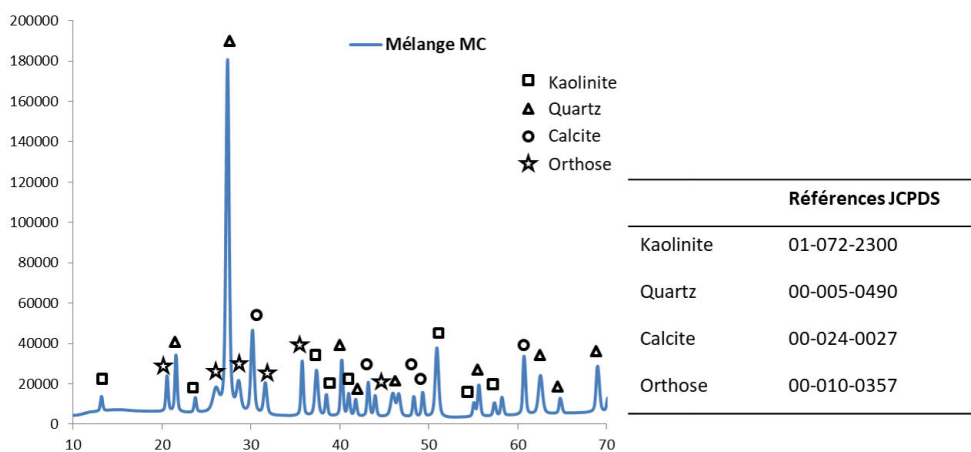


FIGURE 2.5.1 – Diffractogramme DRX du mélange argileux MC à température ambiante

Les compositions minéralogiques des mélanges argileux MC et ML sont présentées dans les figures 2.5.1 et 2.5.2, respectivement. Les deux mélanges argileux MC et ML se composent des minéraux argileux types : kaolinite et orthose et en plus, de la calcite et le quartz [213, 214], avec une présence de l'illite dans le mélange argileux ML comme le montre la figure 2.5.2. La composition minéralogique du sable B est présentée dans la

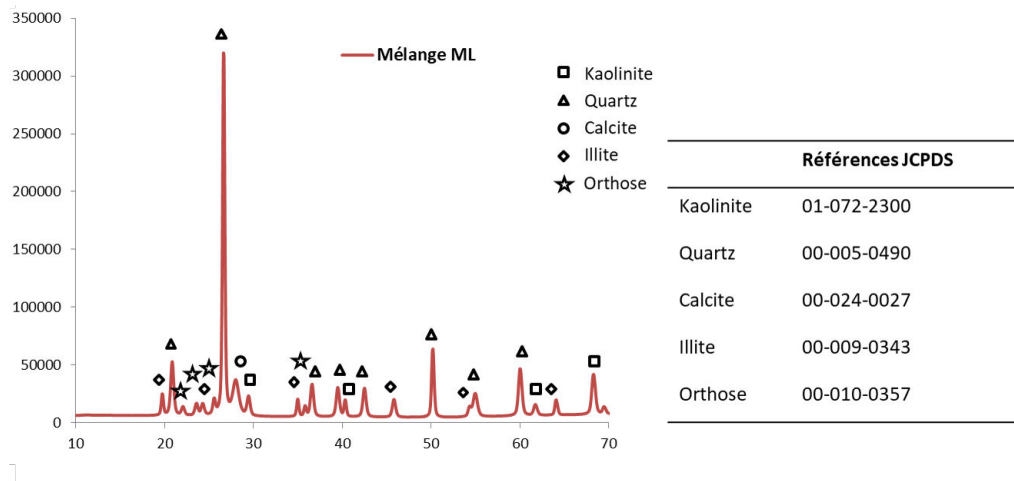


FIGURE 2.5.2 – Diffractogramme DRX du mélange argileux ML à température ambiante

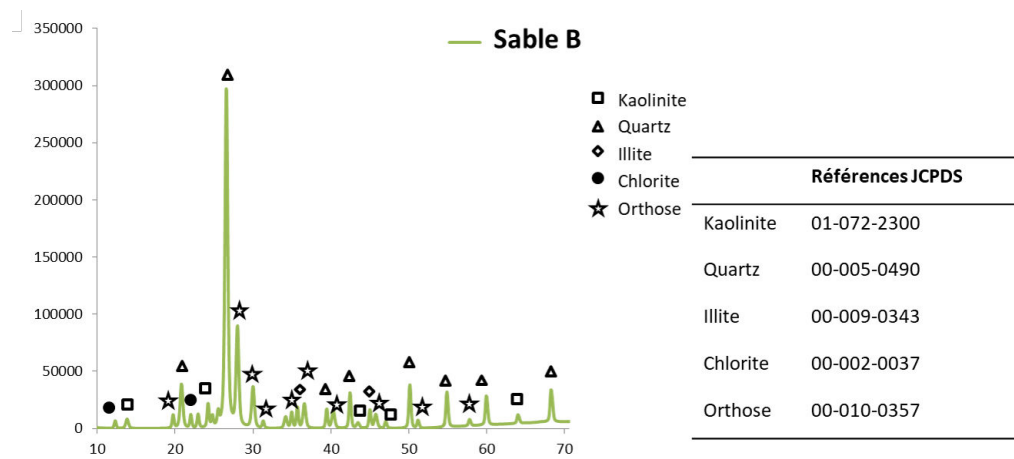


FIGURE 2.5.3 – Diffractogramme DRX du sable B à température ambiante

figure 2.5.3. Le sable B se compose principalement du kaolinite, illite, chlorite, et orthose avec la présence du quartz.

Ces résultats sont bien en accord avec la littérature, plusieurs auteurs dans la littérature [131, 142, 233, 83, 82] ont montré la présence de : quartz, illite, montmorillonite, smectite, kaolinite et quelques amorphes dans les matériaux argileux.

— CSR

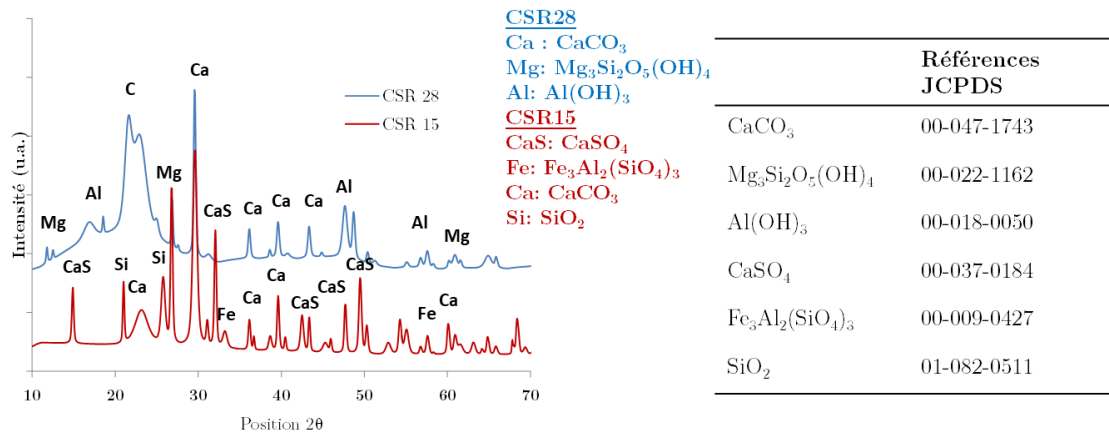


FIGURE 2.5.4 – Diffractogrammes DRX des CSR28 et CSR15 à température ambiante

L'analyse DRX du CSR28 et CSR15 est présentée dans la figure (fig.2.5.4).

Le CSR28 a montré une présence d'une phase amorphe entre 20° et 30° (fig.2.5.4). En plus, de la calcite (CaCO₃), de l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) et de chrysotile Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Quelques phases cristallines comme CaSO₄ et de l'almandine (Fe₃Al₂(SiO₄)₃) ont aussi été présentes. Les analyses DRX ont montrées une cohérence avec les analyses élémentaires précédentes. Les natures de CSR28 et CSR15 sont différentes.

2.5.3 Propriétés physiques

2.5.3.1 Granulométrie laser

La figure 2.5.5 présente la distribution granulométrique des mélanges argileux ML et MC, et du sable B. Les deux mélanges argileux ML et MC représentent des particules de taille inférieures à 2µm ($D_{50(ML)} = 0,403\mu\text{m}$ et $D_{50(MC)} = 0,419\mu\text{m}$), leurs rôles est d'assurer la plasticité du mélange argileux [220, 172]. Cependant, le sable B lui représente des particules supérieures à 2µm ($D_{50(B)} = 6,2\mu\text{m}$), afin de modérer la consistance de la pâte argileuse au cours de sa mise en forme [35, 220].

La granulométrie du CSR est un paramètre physique indispensable pour notre étude. L'utilisation du CSR de granulométrie petite ou grande auront une influence spécifique sur les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques du mélange argileux/CSR. Pour cette raison, une analyse de la distribution granulométrique du CSR28 et du CSR15 a été réalisée après leur préparation (section 2.3). Le broyage et le tamisage du CSR28 et du CSR15 ont été effectués à l'aide d'une grille de 1mm. La figure (fig.2.5.6) présente le pourcentage en volume (%) des CSR en fonction de la taille des particules (µm). Les diamètres moyens D_{50} des particules en volume du CSR28 et du CSR15 sont très proches, ils sont de 257µm et de 214µm respectivement (fig. 2.5.6 b)). Les particules du CSR28

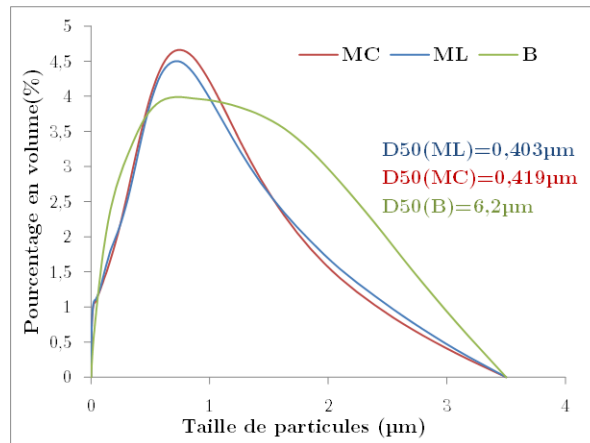


FIGURE 2.5.5 – Distribution granulométrique en volume des mélanges argileux ML et MC et du sable B

restent plus grandes que celles du CSR15, vu sa composition d'un ensemble de plastique, de papiers...(fig.2.2.1). Une décomposition thermique de la partie organique du CSR28 et du CSR15 au cours de la cuisson peut conduire à une création des pores présentant la taille de leurs granulométries initiales [222, 220, 213].

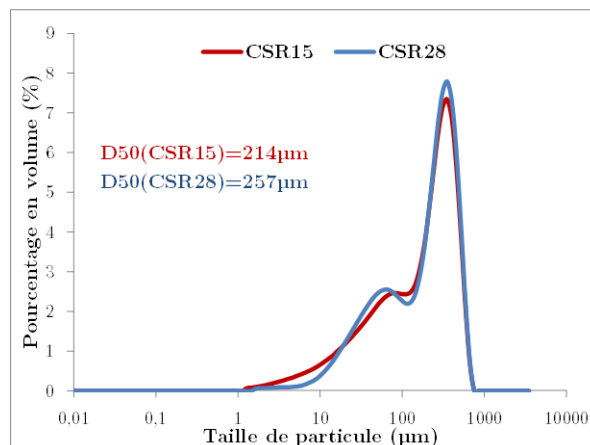


FIGURE 2.5.6 – Distribution granulométrique en volume des CSR28 et CSR15 après broyage et tamisage à 1mm

2.5.3.2 MEB

Les distributions granulométriques des mélanges argileux et du sable ont été complétées avec l'analyse de la morphologie des particules (MEB). Les images MEB sont présentés dans la figure (fig.2.5.7). Les phyllosilicates contenus dans les mélanges argileux ML et MC se présentent sous forme de plaquettes inférieures à 2µm ou des agrégats de tailles supérieures à 5µm (fig. 2.5.7a) et b)). Les particules du sable B sont de tailles supérieures à 20µm et présentent un squelette granulaire qui permet de limiter la consistance de la pâte argileuse. Ainsi que le sable B joue le rôle d'un dégraissant permettant de favoriser le séchage et réduire le retrait brutal du mélange argileux au cours d'un traitement thermique. Le CSR28 présente un ensemble des particules allongées et fibreuses. Cependant le CSR15 contient moins de fibres et plus de particules plutôt sphériques (fig.2.5.8).

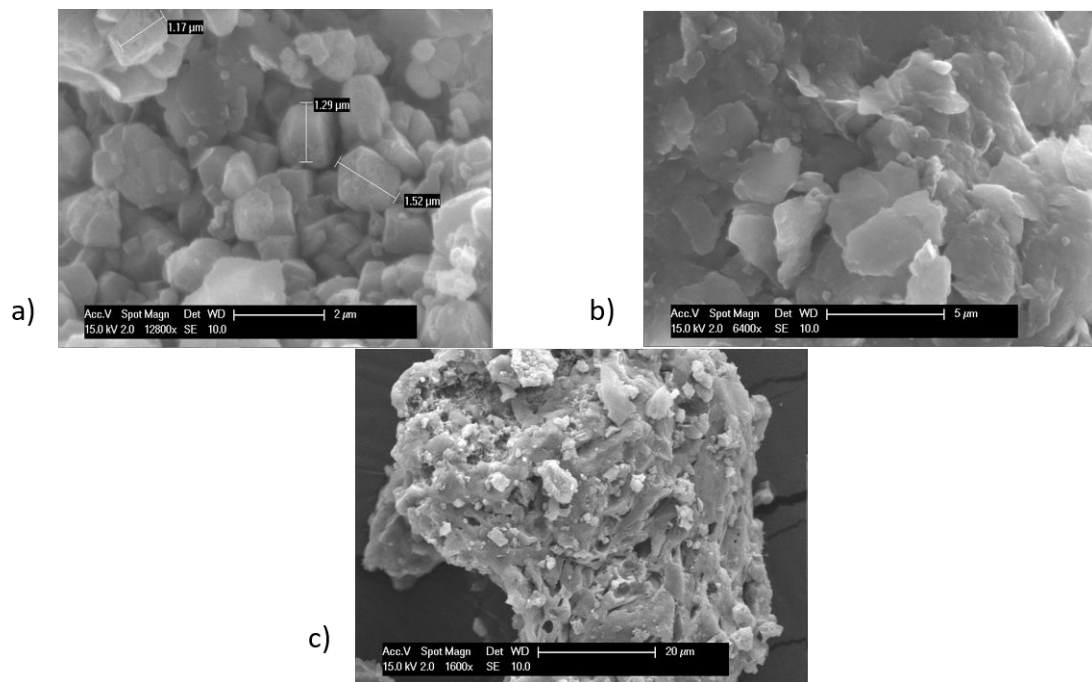


FIGURE 2.5.7 – Images MEB : a) mélange argileux ML ; b) mélange argileux MC et c) sable B

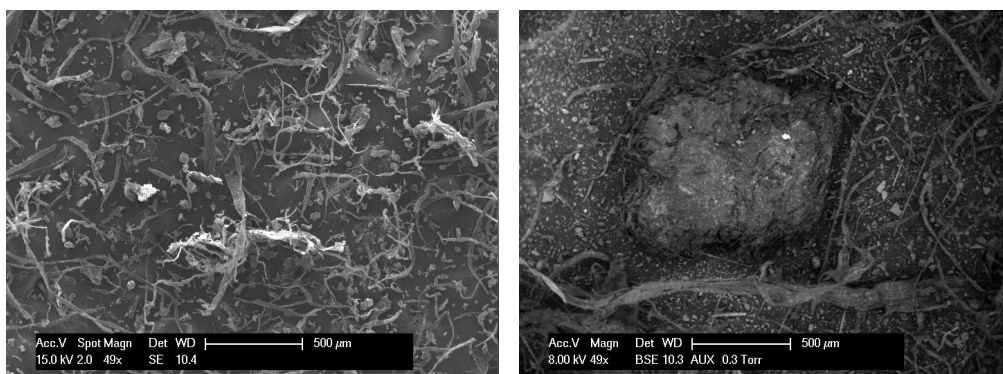


FIGURE 2.5.8 – Images MEB a) CSR28 et b) CSR15

2.5.3.3 Densité vraie par pycnomètre à hélium

Les densités vraies des mélanges argileux ML et MC, et le sable B sont présentées dans le tableau. 2.5.9. Selon la littérature [295], la majorité des roches sédimentaires et des dégraissants ont des valeurs de densités vraies comparables. Par exemple, la granite et le schiste présentent 2700 kg/m^3 et 2800 kg/m^3 , respectivement. Les dégraissants comme le dolomite et les mâchefers présentent, quant à eux, des densités vraies de 2800 kg/m^3 et 2700 kg/m^3 , respectivement. Une diminution de densité du mélange argileux à haute température peut conduire à une diminution de sa conductivité thermique et donc une amélioration du caractère isolant des briques [112, 111, 222, 214, 212, 73, 158].

FIGURE 2.5.9 – Densité vraie des mélanges argileux ML et MC et le sable B

	ML	MC	B
densité vraie (kg/m^3)	2550	2710	2650

Les densités vraies de CSR28 et CSR15 ont été regroupées dans le tableau (tableau.2.5.10). Le CSR28 présente une valeur de densité faible (1480 kg/m^3) similaire à celle de la biomasse [220, 61, 87, 35, 269]. Cependant, le CSR15 présente une densité vraie plus élevée (2030 kg/m^3). En raison de la présence d'éléments inertes dans le CSR15, sa densité est proche à celle des grès comme la rhyolithe [295].

FIGURE 2.5.10 – Densité vraie des CSR28 et CSR15

	CSR28	CSR15
densité vraie (kg/m^3)	1480	2030

2.5.4 Comportement thermique (ATG-ATD)

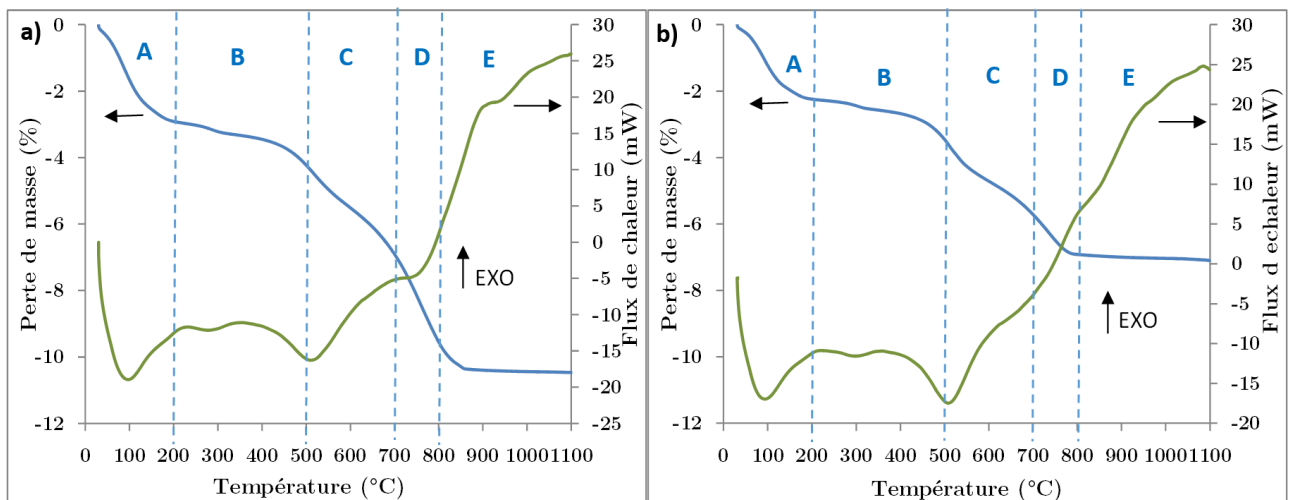
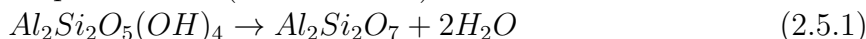


FIGURE 2.5.11 – Analyses ATG-ATD de : a) MEL FAB MC B20 et b) MEL FAB ML B40

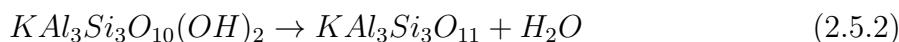
Le comportement thermique des mélanges standards de fabrication MEL FAB MC B20 et MEL FAB ML B40 a été évalué à l'aide de l'analyse ATG-ATD. La figure 2.5.11

présente les courbes ATG-ATD des deux mélanges standards, cinq zones de températures principales ont été distinguées (fig.2.5.11) :

- 30-200°C (A) : premières pertes de masse de 2,2% et 3% ont été enregistrées pour MEL FAB MC B20 et MEL FAB ML B40, respectivement. Il s'agit d'une évaporation de l'eau résiduelle de séchage encore présente au sein du mélange argileux, ainsi que le départ de l'eau hygroscopique qui est logée entre les feuillets des minéraux argileux [172]. Cette réaction est endothermique comme le montre la courbe ATD (fig.2.5.11).
- Entre 200°C et 500°C (B) : est une zone de réarrangement microstructural des mélanges MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 [221, 220, 35, 60]. Les pertes de masse sont négligeables dans cette zone (fig.2.5.11).
- Entre 500°C et 700°C (C) : des pertes de masse ont été observées pour les deux mélanges. Elles correspondent au départ de l'eau de constitution (2% et 3% pour MEL FAB MC B20 et MEL FAB ML B40) liée à la déshydroxylation des minéraux argileux. Selon l'analyse DRX, les deux mélanges argileux MC et ML se composent principalement de la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) et de l'illite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$), respectivement (fig.2.5.1 et 2.5.2). La kaolinite se décompose en métakalonite, selon la réaction endothermique suivante (réaction.2.5.1) :



Ensuite, au-delà de 600°C la déshydroxylation de l'illite a eu lieu. L'illite se déshydroxyle selon la réaction suivante (réaction.2.5.2) :



- Entre 700°C et 800°C (D) : Des pertes de masse de 4% et de 2% pour MEL FAB MC B20 et MEL FAB ML B40 ont été observées respectivement. cela est associé à la décarbonatation (dégagement de CO_2). La calcite $CaCO_3$ se décompose entre 700°C et 800°C et libère de CO_2 et de CaO selon la réaction (réaction.2.5.3). Cette étape de décarbonatation est montrée dans la littérature [220, 172] comme une étape préliminaire du frittage thermique du matériau argileux. Dans cette zone, le matériau argileux commence à se densifier après la décarbonatation.



- Au delà de 800°C (E) : au cours de cette plage de température, le phénomène du frittage continue à se dérouler. Selon la composition chimique et minéralogique de la matière argileuse, le frittage s'effectue en différentes phases. Aucune perte de masse n'est enregistrée (fig.2.5.11). Il s'agit des réarrangements microstructuraux et des changements de phases cristallines au sein des mélanges argileux [122, 172, 59].

Les pertes de masse totales enregistrées dans les conditions d'analyse utilisées pour le MEL FAB MC B20 et MEL FAB ML B40 sont de 10,2% et de 7,1%, respectivement.

Une analyse DRX à haute température est nécessaire pour compléter la compréhension du frittage. Cela fera l'objectif du chapitre 3 de la caractérisation et l'analyse des mélanges argileux/CSR au cours de la cuisson.

L'évolution du comportement thermique du CSR28 et du CSR15 avant leur incorporation au sein de la matrice argileuse est essentielle. Cela permet de mieux prédire le comportement thermique des mélanges argileux/CSR au cours de la cuisson. Les analyses ATG-ATD du CSR28 et CSR15 sont présentées dans la figure (fig.2.5.12). Les deux CSR ont montré l'évolution thermique en quatre zones principales :

- Entre 30°C et 200°C (A) : l'évaporation de l'eau hygroscopique initialement présente

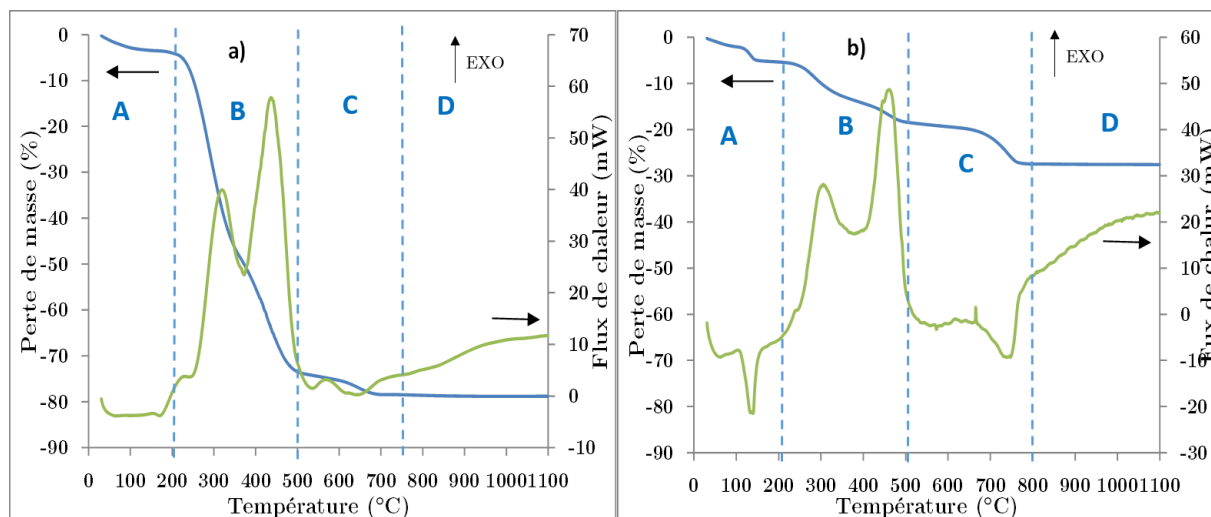


FIGURE 2.5.12 – Analyses ATG-ATD du : a) CSR28 et b) CSR15

au sein du CSR28 et CSR15 a conduit à des pertes de masse de 5,7% et de 5,4%, respectivement.

- Entre 200°C et 500°C (B) : la décomposition thermique de la partie organique de CSR28 et CSR15 a eu lieu. Le CSR28 présentant une teneur en biomasse élevée (tableau.2.5) a montré une forte perte de masse de 68,2% associée à deux pics exothermiques dans la courbe ATD. Le CSR15 a montré aussi une perte de masse de 14,1% liée à la décomposition de la matière organique avec deux pics exothermiques enregistrées dans la même plage de températures (fig. 2.5.12 b)).
- Entre 500°C et 750°C (C) pour le CSR28 : Dans cette zone le CSR28 a continué à se décomposer et a enregistré une perte de masse de 4,1%. Cette perte de masse a été liée à un pic endothermique, ce qui peut être associé à une décarbonatation. Le CSR15 a montré le même comportement, avec une décarbonatation correspondant à une perte de masse de 5,8% entre 500°C et 800°C (C) (fig. 2.5.12 b))
- Dans la zone (D) : A la fin de décarbonatation de CSR28 et CSR15, aucune perte de masse n'a été désormais enregistrée.

Les pertes de masse totales de CSR28 et CSR15 sont de 80% et 28%, respectivement.

La décomposition thermique du CSR28 et du CSR15 peut conduire à une création d'un réseau poreux au sein de la matrice argileuse. Ce qui peut entraîner une diminution de la conductivité thermique de mélange argileux. En plus, le gain énergétique provenant du PCI du CSR28 peut contribuer au bilan énergétique du procédé global de fabrication des produits de terre cuite [122, 322, 270, 269, 200, 201]. Dans un autre côté, cela peut aussi conduire à des émissions gazeux genre CO, CO₂ et C_xH_y au cours de la cuisson des mélanges argileux/CSR.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, des analyses de caractérisation de la matière première ont été réalisées. Deux mélanges argileux ML et MC et un sable B ont été utilisés. Ainsi, deux CSR ont été choisis comme additifs au sein de la matrice argileuse. Il s'agit du CSR28 et du CSR15. Les différentes caractérisations ont donné les conclusions suivantes :

- Préparation de la matière première :

- Les matières argileuses (ML, MC et B) ont été livrées et puis stockées dans des sacs en plastique à l'air ambiant tout au long cette étude.
- Les CSR28 et CSR15 ont été livrés dans leur états bruts, à une granulométrie de 28mm et 15mm, respectivement. Des étapes de pré-traitement ont été appliquées avant leur caractérisation : séchage, réduction granulométrique à 1 mm, sous-échantillonnage et enfin le stockage.
- **Composition chimique :**
 - Les trois matières argileuses se composent des mêmes éléments principaux : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 et CaO , avec des teneurs en Fe_2O_3 et en CaO différentes pour les mélanges MC et ML.
 - Le CSR28 présente une teneur en biomasse de 54,8%.m.sec, et un PCI élevé de valeur de 24,5 MJ/kg avec une teneur en chlore de 0,3%.m.sec. Le CSR 15 est un refus de production de CSR28, il présente un pouvoir calorifique très faible de 2,1 MJ/kg, avec une teneur en cendres très élevée de 65,7%.m.sec et une faible teneur en chlore (0,1%.m.sec). Les éléments inorganiques majoritaires de CSR28 et CSR15 sont : Al, Si, Ca, Mg, Fe, K, Ti avec quelques traces de Na, P, Pb... Au niveau de leurs compositions organiques (C, H, N, S et O), le CSR 28 a présenté une teneur en carbone élevée de 46,2%.m.sec par rapport à celle du CSR15 qui est de 18,5%.m.sec.
- **Composition minéralogique :**
 - Les mélanges argileux MC et ML se constituent des minéraux argileux types : kaolinite et orthose avec la présence de la calcite et du quartz. En plus de la présence de l'illite dans le mélange argileux ML.
 - Le sable B se compose principalement du kaolinite, illite, chlorite, et orthose avec la présence du quartz.
 - Le CSR28 a montré la présence d'une phase amorphe, de la calcite (CaCO_3), de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et de $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Le CSR15 a montré une forte présence de SiO_2 et CaCO_3 .
- **Caractérisation physiques :**
 - Des particules de diamètre moyen D_{50} inférieur à 2 μm ont été enregistrés pour les mélanges argileux ML et MC. Et pour le sable B, le D_{50} a été de 6,2 μm . Les densités vraies de ML, MC et sable B sont très proches : 2550 kg/m^3 ; 2710 kg/m^3 et 2650 kg/m^3 .
 - Le diamètres moyen D_{50} des particules de CSR28 et de CSR15 sont de 257 μm et 214 μm , respectivement. Le CSR28 représente un ensemble des particules allongées et fibreuses. Cependant, le CSR15 contient moins des particules fibreuses et plus des particules sphériques. La densité vraie de CSR28 (1480 kg/m^3) est inférieure à celle du CSR15 (2030 kg/m^3).
- **Comportement thermique :**
 - Le comportement thermique des mélanges argileux standards a été distingué en cinq zones de températures : entre 30°C et 200°C, une réaction endothermique de la déshydratation a eu lieu. Puis, un réarrangement microstructural des mélanges argileux a eu lieu entre 200°C et 500°C correspondant à des pertes de masse négligeables. Ensuite, entre 500°C et 700°C une réaction endothermique de déshydroxylation a été enregistrée. Entre 700°C et 800°C, une réaction endothermique de la décarbonatation a été marquée. Au-delà de 800°C, aucune perte de masse n'a été enregistrée.
 - Les évolutions des comportements thermiques de CSR28 et CSR15 ont mon-

tré une tendance similaire. Quatre réactions principales ont été observées : la déshydratation (30°C-200°C) ; la décomposition de la matière organique de CSR (200°C et 500°C) et la décarbonatation entre 500°C et 750°C pour le CSR28 et pour le CSR15 entre 500°C et 800°C. Au-delà de 800°C, aucune perte de masse n'a été observée.

Les matières premières caractérisées dans ce chapitre seront utilisées pour le développement des formulations des mélanges argileux/CSR. Une étude de caractérisation des mélanges argileux/CSR fera l'objectif du chapitre suivant pour mieux comprendre les différentes transformations physico-chimiques mises en œuvre au cours de la cuisson et l'évolution des propriétés mécaniques et thermiques.

Chapitre 3

Caractérisation et analyse des mélanges argileux/CSR

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, une étude des propriétés finales des mélanges argileux/CSR sera réalisée. Différentes techniques de caractérisation seront utilisées afin d'évaluer les performances mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR. L'objectif de cette étude est de trouver le compromis entre l'amélioration de l'isolation thermique et le maintien ou l'amélioration de la résistance mécanique du matériau argileux avec incorporation de CSR.

Plusieurs recherches scientifiques [258, 157, 324, 39, 213, 214, 291] ont étudié les effets de l'incorporation de divers déchets dans une matrice argileuse, afin d'obtenir des matériaux argileux légers et respectueux de l'environnement. Ces co-produits peuvent être divisés en deux catégories : ceux issus de ressources renouvelables et riches en matières organiques (paille de riz [73] , sciure de bois [56]), et ceux riches en matières minérales (boues d'épuration [38, 110, 164] ou cendres volantes [112]). L'incorporation des co-produits d'origine renouvelable a montré une création de pores provenant de la décomposition thermique de la matière organique au cours de la cuisson. Cela a conduit à une augmentation du taux de porosité et donc une diminution de la conductivité thermique. Cependant, il a également été observé que la création de ces pores au cours de la cuisson entraîne une diminution des performances mécaniques. Pour cette raison, l'utilisation des co-produits d'origine renouvelable a été limitée à une quantité faible ($<10\%.m$) [60, 35, 213]. Pour les co-produits riches en matières minérales, les éléments inorganiques présents dans ces co-produits et la matrice argileuse ont montré une interaction entre eux à haute température (environ 800°C). Cette interaction a conduit à la formation de nouvelles phases cristallines et à une densification du matériau argileux [291, 161, 160]. Cependant, la compréhension des transformations minéralogiques et microstructurales créées au cours de la cuisson de mélange argileux/co-produits minéraux n'est que peu décrite dans la littérature.

Un compromis est nécessaire entre l'amélioration des performances mécaniques et thermiques afin de produire un matériau argileux compétitif. L'utilisation d'un co-produit contenant à la fois des matières d'origine organique et inorganique peut être une voie de l'amélioration de ces deux types de performances.

L'objectif de cette étude est d'utiliser deux types de CSR, chacun est caractérisé par une composition chimique et minéralogique spécifique. L'évolution de la microstructure de mélange argileux/CSR sera considérée tout au long la cuisson. L'objectif est de com-

prendre l'effet des transformations microstructurales produites au cours de la cuisson sur les performances mécaniques et thermiques finales du produit.

Les propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques seront évaluées, selon une étude comparative et paramétrique : (1) étudier l'effet de la nature et du taux d'incorporation du CSR, (2) étudier l'effet de la granulométrie du CSR et (3) étudier l'effet de la nature de la matrice argileuse. Chaque formulation mélange argileux/CSR sera comparée au mélange standard de fabrication.

3.2 Matériaux et méthodes

3.2.1 Matières premières

Les matières premières choisies pour notre étude ont été caractérisées et décrites dans le chapitre 2. Dans ce chapitre, nous considérons les deux mélanges argileux ML et MC, le sable B, ainsi que les deux CSR : CSR15 et CSR28. Nous rappelons leurs compositions chimiques dans les tableaux suivants (tableau.3.1 et 3.2) :

TABLE 3.1 – Composition élémentaire des mélanges argileux ML et MC et le sable B

Composition élémentaire (%.m)								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Perte au feu
Mélange argileux ML	14,7	44,5	10,8	6,7	5,3	0,1	1,6	7,5
Mélange argileux MC	16,8	44,7	9,2	9,4	4,6	0,1	1,2	9,9
Sable B	13,5	49,3	5,6	1,8	2,7	0,7	1,8	5,4

TABLE 3.2 – Analyse élémentaire et immédiate des CSR à l'état sec

CSR28		CSR15			
Éléments majoritaires (%.m.sec)					
Si	1,0	6,9			
Ca	3,3	3,1			
Al	0,9	1,1			
Mg	0,2	0,6			
Fe	0,2	1,2			
K	0,1	0,5			
Ti	0,1	0,2			
CHNS-O et chlore (%.m.sec)			CSR28	CSR15	
C	46,2	18,5	Teneur en humidité (%.m.sec)	2,5	1,5
H	6,2	2,5	Teneur en cendres (%.m.sec)	17,3	65,7
N	0,6	1,0	Teneur en biomasse (%.m.sec)	54,8	34,3
S	0,1	1,8	Teneur en matières volatiles (%.m.sec)	74,6	24,3
O	30,2	29,0	Teneur en carbone fixe (%.m.sec)	8,1	10,0
Cl	0,3	0,1	PCI(MJ/kg)	24,5	2,1

3.2.2 Mise en forme de mélange argileux/CSR

Après avoir choisi et caractérisé les matières premières de notre étude (chapitre 2). L'étape de mise en forme est indispensable, afin d'obtenir un matériau homogène et avec des dimensions adéquates pour les caractérisations. Le procédé de mise en forme le plus employé à l'échelle industrielle est l'extrusion (chapitre 1). La préparation de la pâte argileuse du mélange argileux/CSR, l'extrusion et le séchage ont été réalisés au Centre de Recherche Et Développement (CRED) de TERREAL à Castelnaudary. Les étapes suivantes ont été réalisées (fig. 3.2.1) :

- Dosage de la matière première : mélange argileux ML ou MC + sable B + CSR 15 ou 28 broyé. Deux granulométries de CSR ont été considérées : 1mm et 2mm. La teneur en sable utilisée a été ajustée avec le taux d'incorporation de CSR. Un ajout de 4%.m de CSR est équivalent à une diminution de 10%.m de la teneur en sable dans le mélange argileux/CSR [220]. La quantité totale utilisée pour chaque formulation de mélange argileux/CSR extrudée était de 20kg. Les 20 kg sont divisés en 2 : chaque batch est de 10kg. Cela permet d'assurer un bon mouillage et malaxage de la matière première.

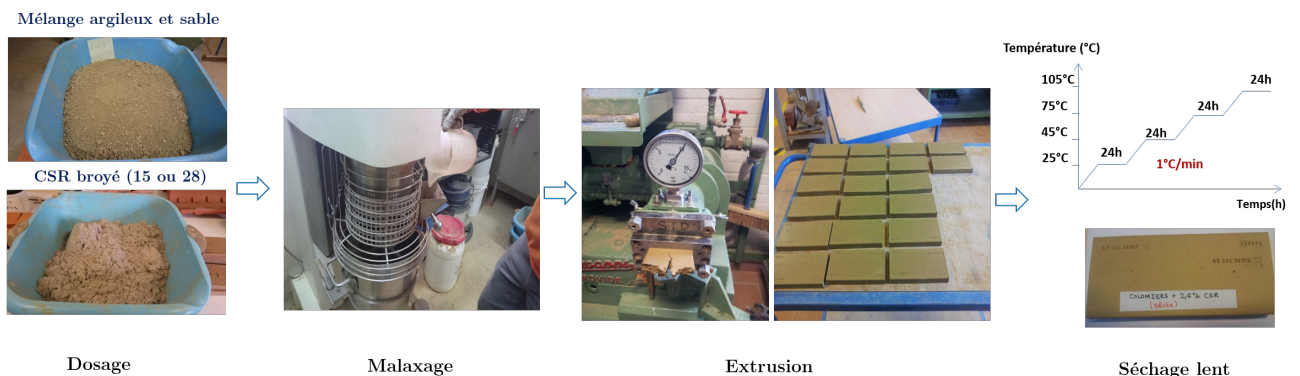


FIGURE 3.2.1 – Étapes de mise en forme des mélanges standard de fabrication et des mélanges argileux/CSR

- Mouillage et homogénéisation de la matière première (fig. 3.2.1). Dans cette étape, chaque batch de 10kg est introduit dans un malaxeur avec l'ajout d'une quantité d'eau de mouillage. Cette quantité d'eau dépend fortement du taux d'incorporation de CSR dans la matrice argileuse. Pour cette raison aussi, la vitesse de rotation et le temps du malaxage varient. Le malaxeur utilisé est un malaxeur planétaire à fouet, sa vitesse de rotation varie de 80 à 140 tr/min. Pour notre cas, les vitesses ont été appliquées progressivement et en ajoutant de l'eau : 80 tr/min pendant 2min, puis de 120 tr/min pendant 5min, et de 140 tr/min pendant 10min. Ensuite, pour assurer la bonne homogénéisation de la pâte argileuse, elle a été introduite au laminoir à 1mm. L'objectif du laminage est d'homogénéiser et d'ajuster la plasticité de la matière première. A la fin de cette étape, l'humidité de la pâte argileuse est de l'ordre de 15 à 17%.m. Sa consistance a été mesurée à l'aide d'un pénétromètre qui donne une valeur indicative de la force nécessaire pour faire entrer un poinçon. Cette mesure donne une idée sur la résistance de la pâte argileuse à la déformation. Pour toutes les formulations des mélanges argileux/CSR, la consistance de la pâte argileuse a varié de 3,2 jusqu'à 3,6 kg/cm².
- Après la préparation de la pâte argileuse, vient l'étape de l'extrusion. L'extrudeuse

utilisée est de la marque BONGIOANNI, elle est équipée d'une chambre de désaération. Cela permet d'aspirer l'air du mélange argileux et donc réduire la porosité de la pâte argileuse [28, 180, 101, 147]. A la sortie de l'extrudeuse, la pression a été mesurée à l'aide du manomètre (fig. 3.2.1). Une même valeur de pression de façonnage doit être ajustée pour toutes les formulations mélange argileux/CSR, car c'est un paramètre qui influence directement le taux de porosité totale de l'échantillon. La pression a été de l'ordre de 7,5 à 8 bar. Une filière d'extrusion de 13mm d'épaisseur a été utilisée pour toutes les formulations. Les dimensions des éprouvettes du mélange argileux/CSR ont été toutes de : 175mmx79mmx13mm.

- Les éprouvettes extrudées ont ensuite été introduites dans l'étuve. Un cycle de séchage lent et progressif a été appliqué à une vitesse de montée en température de 1°C/min et avec des paliers isothermes à 25°C, 45°C, 70°C et 105°C, chacun durant 24h. La ventilation d'air au sein de l'étuve a été fixée à 30 tr/min. Il est nécessaire de bien contrôler les paramètres de vitesse de ventilation, temps et température du séchage. Car, un séchage non adapté peut conduire à un retrait brutal du matériau et puis à des défauts microstructuraux importants [39, 70, 74, 112, 110, 142, 145, 158, 173, 179, 240, 153].
- Plusieurs techniques de caractérisation ont été réalisées en fonction de la température. Pour cette raison aucun traitement thermique après le séchage n'a été réalisé pendant les étapes de la préparation des formulations mélange argileux/CSR. Toutes les formulations de mélange argileux/CSR utilisées dans cette étude ont été regroupées dans le tableau (tableau. 3.3)

Le mélange argileux de 50%.m de MC et de 50%.m de ML a été désigné MC-ML. Les mélanges argileux standards à base de MC et de ML ont deux températures usuelles de cuisson différentes. A l'échelle industrielle, le mélange MC est cuit à 920°C et le mélange ML à 950°C.

TABLE 3.3 – Formulations de mélanges argileux/CSR

Mélange argileux	Taux de CSR (%.m)	Type de CSR	Granulométrie de CSR (mm)	Teneur en sable B (%.m)	Formulation		
ML	-	-	-	40	MEL FAB ML B40		
MC	-	-	-	20	MEL FAB MC B20		
A	ML	4	CSR15	1	30	ML4CSR15-1 B30	
	ML	4	CSR28	1	30	ML4CSR28-1 B30	
	ML	8	CSR15	1	20	ML8CSR15-1 B20	
	ML	8	CSR28	1	20	ML8CSR28-1 B20	
	MC	4	CSR15	1	10	MC4CSR15-1 B10	
	MC	4	CSR28	1	10	MC4CSR28-1 B10	
	MC	8	CSR15	1	0	MC8CSR15-1 B0	
	MC	8	CSR28	1	0	MC8CSR28-1 B0	
	B	ML	4	CSR15	2	30	ML4CSR15-2 B30
		ML	4	CSR28	2	30	ML4CSR28-2 B30
MC		4	CSR28	2	10	MC4CSR15-2 B10	
MC		4	CSR15	2	10	MC4CSR28-2 B10	
MC-ML	-	-	-	30	MEL FAB MC-ML B30		
C	MC-ML	4	CSR15	1	20	MC-ML4CSR15-1 B20	
	MC-ML	4	CSR28	1	20	MC-ML4CSR28-1 B20	
	MC-ML	8	CSR15	1	0	MC-ML8CSR28-1 B0	
	MC-ML	8	CSR28	1	0	MC-ML8CSR28-1 B0	

3.2.3 Méthodes de caractérisation

3.2.3.1 Analyses thermiques et thermomécaniques

— Analyse Thermogravimétrique couplée à l'Analyse Thermique Différentielle (ATG-ATD)

Le comportement en température des mélanges argileux (mélange standard et mélange argileux/CSR) a été évalué à l'aide de l'analyse ATG-ATD. Elle permet de suivre directement les variations de masse et indirectement celles des flux de chaleur émis et absorbés par l'échantillon en fonction de la température notamment lors d'un cycle de cuisson d'un mélange argileux/CSR. L'appareil utilisé est un TG-ATD Labsys de la marque SETARAM. Pour toutes les formulations de mélange argileux/CSR (tableau. 3.3), une masse de 100 à 200mg a été placée dans un creuset en platine et introduit dans l'appareil. Les échantillons ont été préparés sous forme de monolithe de dimension compatible au creuset en platine. Ils ont été chauffés de 30 à 1100°C à une vitesse de 5°C/min et sous un débit d'air de 3L/h.

— Analyse Thermomécanique (ATM)

L'analyse thermomécanique (ATM) permet de mesurer les variations dimensionnelles du matériau argileux au cours de la cuisson. L'objectif de cette analyse est d'obtenir des

résultats complémentaires à ceux des autres méthodes d'analyses thermiques pour mieux identifier et comprendre les transformations physico-chimiques des mélanges étudiés, leurs domaines de température et les mécanismes mis en œuvre. Cette analyse thermomécanique a été réalisée à l'aide de l'appareil TMA Setsys 16/18 de SETARAM. Les essais ont été faits sur des échantillons cylindriques de 13mm de hauteur et de 6mm de diamètre, placés dans un creuset en alumine. Une charge de 10g a été appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un palpeur. Le débit d'air a été fixé à 3L/h avec un cycle de chauffe-refroidissement de 30-1100-30°C et avec une vitesse de 5°C/min. Les analyses ont été répétées deux fois et la répétabilité des mesures de la déformation a été bien vérifiée (erreur < 0,05 %).

3.2.3.2 Analyses physico-chimiques et microstructurales

— Diffraction des Rayons X (DRX)

Au cours de la cuisson des mélanges argileux des transformations minéralogiques sont fréquentes et complexes et peuvent entraîner des modifications des propriétés finales du matériau. Une analyse de la composition minéralogique est donc très complémentaire des analyses décrites précédemment. Elle a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre aux rayons X (marque PanAlytical X'Pert Philips, 45mA, 40kV). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons des mélanges argileux/CSR cuits à différentes températures : 600°C, 800°C, 900°C et 1000°C. Les analyses ont été effectuées avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}=1,54\text{\AA}$) pour un angle 2θ allant de 10° à 80° et à un pas de 0,017°. Le traitement des diffractogrammes a été effectué à l'aide de logiciel X'Pert HighScore intégrant des bases de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

— Taux de porosité

L'évolution du taux de porosité du matériau au cours de la première chauffe de 30°C à 1100°C a été réalisée à l'aide d'une analyse couplant ATG et ATM (désignée ATG-ATM) [36]. Le couplage de l'ATG et ATM permet d'évaluer la perte de masse et la déformation du matériau. Le matériau est supposé isotrope et homogène. La masse volumique totale ρ_T est calculée à l'aide des équations suivantes 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3 :

$$\rho_T = \frac{m_T}{V_T} \quad (3.2.1)$$

Avec :

$$\frac{m_T}{V_T} = \frac{m_0 - \Delta m}{V_0 - \Delta V} = \frac{m_0(1 - \frac{\Delta m}{m_0})}{V_0(1 - \frac{\Delta V}{V_0})} \quad (3.2.2)$$

Donc :

$$\rho_T = \frac{m_0(1 - \text{perte de masse})}{\pi R_0^2 h_0 (1 - \text{déformation})^3} \quad (3.2.3)$$

Où m_0 et V_0 sont la masse et le volume initiaux de l'échantillon, m_T et V_T sont la masse et le volume de l'échantillon à la température T, R_0 et h_0 sont le rayon et la hauteur de l'échantillon cylindrique de l'ATM, respectivement.

La masse volumique théorique (ρ_{th}) est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (chapitre 2). Elle représente la masse volumique vraie d'un mélange argileux/CSR cuit à 1100°C. Le calcul du taux de porosité total (ε_T) en fonction de la masse volumique totale ρ_T et de celle théorique ρ_{th} est réalisé selon l'équation suivante (équation.3.2.4) :

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{\rho_T}{\rho_{th}} \quad (3.2.4)$$

— Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des microstructures des formulations mélange argileux/CSR a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Philips XL30 ESEM FEG. Une préparation préalable des échantillons est nécessaire. Les formulations mélange argileux/CSR ont été enrobées avec de la résine et puis polies. Les observations ont été effectuées sur des échantillons cuits à différentes températures (600°C, 800°C et la température usuelle de cuisson) pour mieux comprendre les transformations microstructurales du matériau au cours de la cuisson.

— Distribution de la taille des pores

Le couplage de l'ATG-ATM comme décrit précédemment permet d'évaluer le taux de porosité total du matériau en fonction de la température. Une mesure à l'aide d'un porosimètre à mercure AutoPore IV 9500 V1.06 de la marque MICROMERITICS complètera les caractérisations précédentes pour mieux évaluer la porosité au sein du matériau argileux. Cette technique consiste à la mesure des pores de tailles supérieures à 50nm. Dans la classification d'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), cette classe correspond aux macropores. La technique consiste à insérer une quantité de mercure dans les pores d'un solide. Une pression est appliquée afin que le mercure pénètre dans les pores, vu sa nature non mouillante. En fonction de la pression appliquée, la distribution de la taille des pores est déterminée [220].

3.2.3.3 Propriétés thermiques et mécaniques

— Conductivité thermique : Hot Disk

L'évolution de la conductivité thermique des mélanges argileux/CSR au cours de la cuisson a été évaluée. La mesure de la conductivité thermique (λ) a été effectuée à l'aide de l'appareil HOT DISK Thermal Constant Analyser TPS 2500 S.

Les mesures de la conductivité thermique ont été réalisées à température ambiante. Pour cela, une cuisson préalable des échantillons a été nécessaire. Un four électrique Controller P320 de la marque NABERTHERM a été utilisé pour chauffer les éprouvettes à différentes températures. Dans l'objectif de mieux comprendre le comportement des mélanges argileux/CSR au cours du frittage, les températures de cuisson ont été fixées à : 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C. Des vitesses de chauffe et de refroidissement de 5°C/min ont été programmées, ainsi qu'une durée de palier isotherme d'une heure à la température souhaitée.

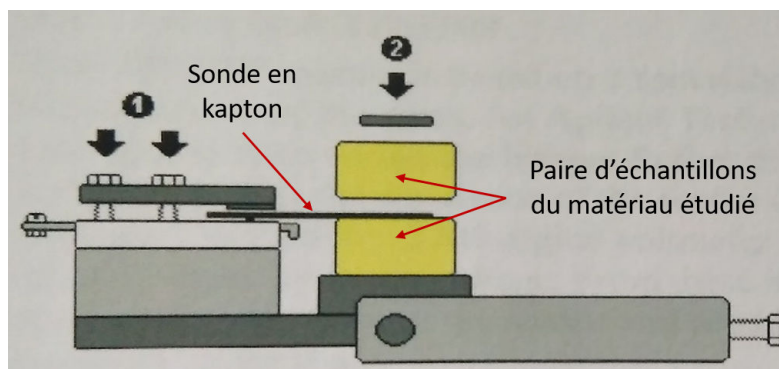


FIGURE 3.2.2 – Schéma de principe de l'équipement Hot Disk : 1) et 2) Systèmes de serrage

Les éprouvettes de mélange argileux/CSR ont été coupées aux dimensions de 30mmx30mmx5mm.

Ensuite, elles sont placées par paire dans le montage séparées par une sonde en kapton. La sonde est un film en nickel de 10 μ m enrobé d'une couche en kapton (fig. 3.2.2). Il s'agit d'un élément résistif agissant à la fois comme une source de chaleur et comme capteur de température. Pour chaque température de cuisson, cinq échantillons ont été utilisés pour la mesure de la conductivité thermique (λ) et pour chaque échantillon la mesure a été répétée 5 fois (erreur < 5 %).

— **Résistance mécanique : Flexion 3 points**

L'évaluation de la résistance mécanique des matériaux argileux/CSR a été effectuée à l'aide de la technique de flexion 3 points. Les éprouvettes de mélange argileux/CSR ont été coupées aux dimensions de 60mmx30mmx5mm. Ensuite, les échantillons ont été cuits selon des cycles thermiques similaires à ceux décrits pour la méthode Hot Disk.

Une machine électromécanique de marque INSTRON équipée du banc de flexion 3 points avec une cellule de 500N a été utilisée. Les conditions opératoires retenues sont celles de la norme ASTM C1341-06 [118] :

- les éprouvettes sont placées sur deux appuis linéiques de 5mm de diamètre ;
- l'écart entre ces appuis est de 40mm ;
- un déplacement est appliqué au centre de l'éprouvette par un appui central qui est un rouleau de 20mm de diamètre ;
- la vitesse de déplacement a été fixée à 1mm/min ;
- les mesures de la force et du déplacement du traverse sont réalisées en continu ;
- la fin de l'essai correspond à la rupture de l'éprouvette et l'effort F_{max} est mesuré.

Le montage de flexion est illustré en figure (fig. 3.2.3).

La théorie de l'élasticité des poutres est appliquée en considérant que le matériau argileux est homogène. La contrainte à la rupture en flexion (σ_{fmax}) est calculée comme suit (équation. 3.2.5) :

$$\sigma_{fmax} = \frac{3F_{max}L}{2be^2} \quad (3.2.5)$$

Avec : L= l'écart entre les appuis inférieurs ; b= la largeur moyenne de l'éprouvette et e= l'épaisseur moyenne de l'éprouvette.

Dix éprouvettes ont été testées, pour chaque température de cuisson : 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C et 1100°C et chaque formulation mélange argileux/CSR.



FIGURE 3.2.3 – Montage de flexion 3points

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Effet de la nature et du taux d'incorporation de CSR

Dans cette section, nous étudions l'effet de l'ajout de CSR au sein de la matrice argileuse. Les premiers paramètres à considérer sont : la nature et le taux d'incorporation de CSR15 et de CSR28. Dans cette section, seules les formulations du groupe A (tableau. 3.3) comparées au MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 sont caractérisées.

3.3.1.1 Comportement thermique ATG-ATD

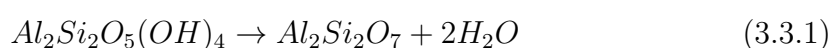
Le comportement thermique des mélanges argileux standards comparés aux mélanges incorporés de CSR (groupe A, tableau. 3.3) a été évalué à l'aide de l'analyse ATG-ATD. La compréhension du comportement thermique a été complétée grâce à l'analyse DRX.

Les évolutions de la perte de masse et du flux de chaleur en fonction de la température des mélanges ML/CSR sont présentées dans la figure (fig. 3.3.1). Cinq zones de température principales ont été distinguées [172, 213, 35, 60, 221] :

- 30°C à 200°C (A) : une première perte de masse liée à la réaction de déshydratation a été enregistrée. Il s'agit de l'évaporation de l'eau résiduelle après séchage [172, 61, 35, 213, 258]. Pour le MEL FAB ML B40, la perte de masse enregistrée est de 2%. Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice argileuse ML, cette perte de masse liée à la déshydratation augmente. Cela est dû à la teneur en humidité élevée initialement présente dans le CSR (tableau. 3.2). La réaction de déshydratation est endothermique (fig. 3.3.1 b)).
- 200°C à 500°C (B) : dans cette zone, le mélange standard MEL FAB ML B40 présente une perte de masse négligeable. Il s'agit d'un réarrangement microstructural au sein de la matrice argileuse [172, 35]. Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice ML, des pertes de masses et des flux de chaleur importants ont été enregistrés. Ce qui correspond à une réaction de dégradation thermique de la matière organique provenant du CSR28 ou du CSR15 [93, 92, 253, 252, 79]. Les pertes de masses liées à cette réaction ont été de 3,7% et 8% pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Et pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, des pertes de masse de 2,5% et de 4% ont été observées respectivement. La réaction associée à cette dégradation thermique de la matière organique de CSR au sein de la matrice argileuse ML est exothermique (fig. 3.3.1 b)).

L'amplitude du flux de chaleur augmente avec l'augmentation du taux de CSR au sein de la matrice ML. Comme pour la courbe de perte de masse, les mélanges ML/CSR28 présentent des amplitudes de flux de chaleur plus élevées que ceux des mélanges ML/CSR15. Ceci est dû à la teneur en biomasse élevée du CSR28 (54,8%.m.sec) par rapport à celle du CSR 15 (34,3%.m.sec) (tableau. 3.2).

- 500°C à 700°C (C) : des pertes de masse liées au départ de l'eau de constitution ont été enregistrées [170, 172]. Ce sont des réactions endothermiques liées à la déshydroxylation des minéraux argileux comme de la kaolinite et de l'illite (réaction 3.3.1 et 3.3.2). La kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) se décompose en métakolinite ($Al_2Si_2O_7$) selon la réaction (réaction. 3.3.1) [69, 297, 221, 204, 203] :



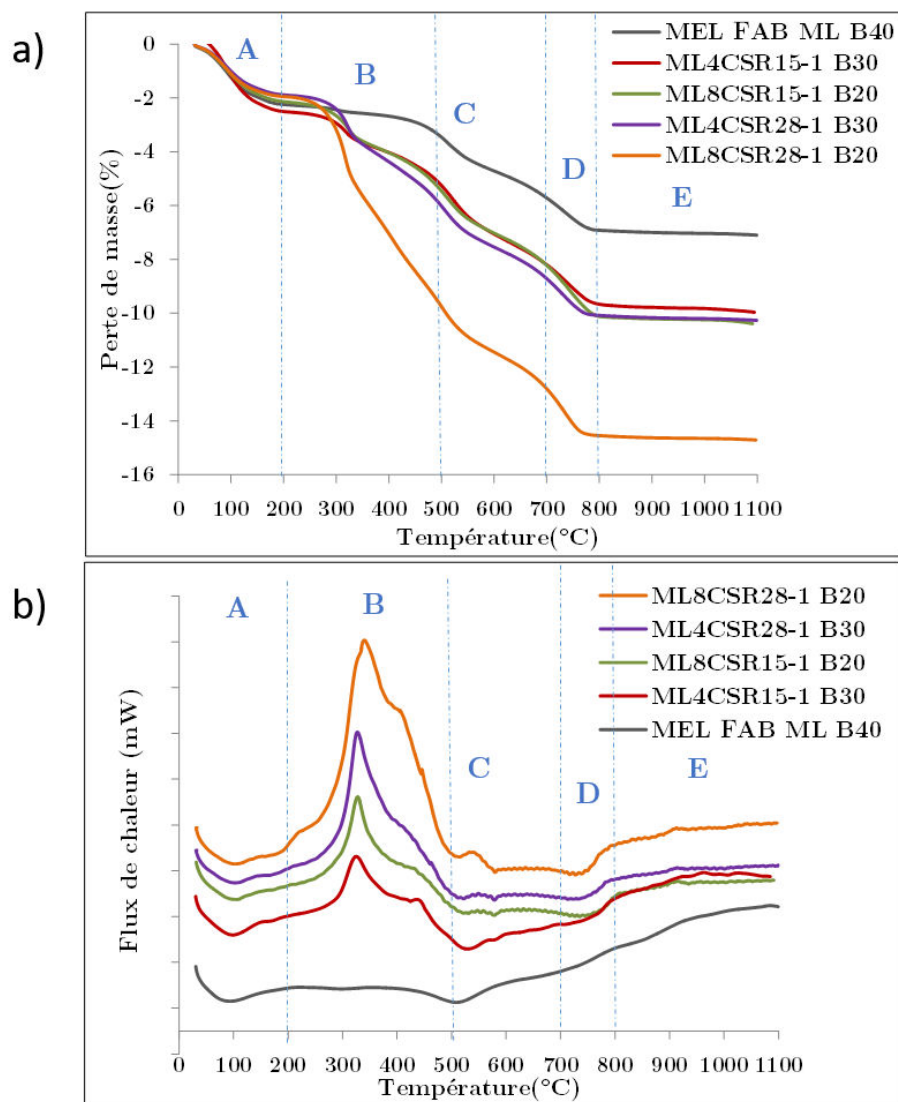
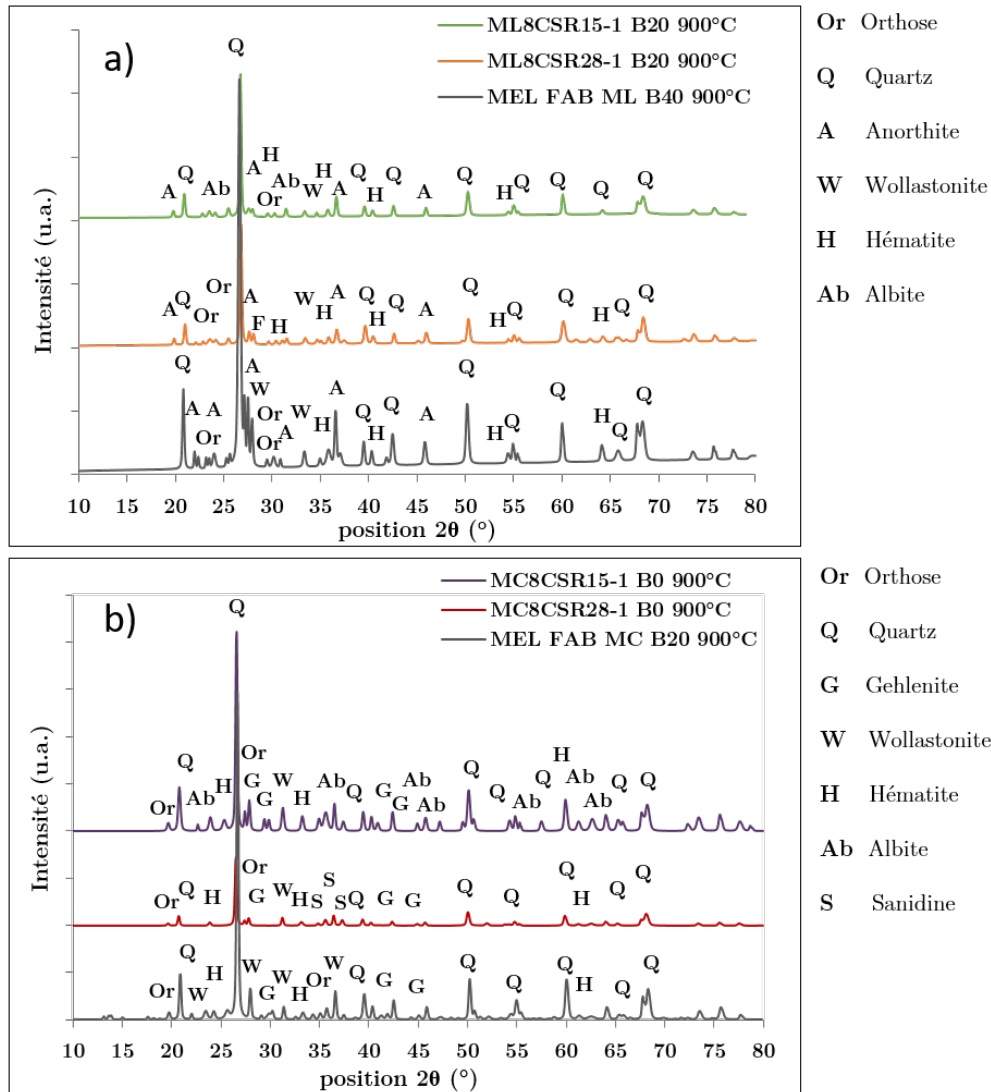
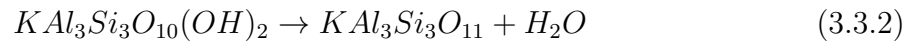


FIGURE 3.3.1 – Analyses ATG-ATD des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR : a) perte de masse, b) flux de chaleur

Vers 600°C, la déshydroxylation de l'illite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) a eu lieu. L'illite se déshydroxyle selon la réaction (réaction.3.3.2) suivante :



Code référence ICDD DRX : Orthose (00-046-0741), Quartz (00-003-0419), Anorthite (00-009-0464), Wollastonite (00-043-1460), Hématite (01-084-0309), Albite (01-080-1094), Gehlenite (96-901-0521), Sanidine (00-010-0479)

FIGURE 3.3.2 – Diffractogrammes DRX des mélanges argileux après cuisson à 900°C : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, b) MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0

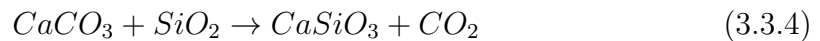
Les pertes de masse de la déshydroxylation de la kaolinite et l'illite ont été de l'ordre de 2,1% pour les trois mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20. Dans cette zone, l'ajout du CSR15 ou du CSR28 dans la matrice argileuse ML n'a pas d'effet sur son comportement thermique.

- 700°C à 800°C (D) : pour tous les mélanges MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR, une dernière perte de masse a été enregistrée dans cette plage de température. Il s'agit d'une réaction endothermique, appelée la réaction de décarbonatation (réaction 3.3.3). En plus, une association de la calcite ($CaCO_3$) et du

quartz (SiO_2) forme une nouvelle phase cristalline nommée wollastonite (CaSiO_3) [233, 162, 46, 112, 221] selon la réaction 3.3.4.

Le CSR15 contient une teneur en carbone de 18%.m et une teneur en cendres très élevée de 65,7%.m.sec (tableau. 3.2). Son ajout dans la matrice ML a conduit à une perte de masse importante liée à la décarbonatation par rapport à celle du mélange ML/CSR28. Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, des pertes de masse de 1,5% et de 2,2% ont été observées.

L'augmentation du taux d'incorporation du CSR15 ou du CSR28 dans la matrice argileuse ML a entraîné une augmentation de perte de masse et de l'amplitude du flux de chaleur liées à la décarbonatation selon la réaction 3.3.3.



- Au-delà de 800°C (E) : Les mélanges argileux ne subissent aucune perte de masse à partir de la fin de la décarbonatation. Cependant, plusieurs transformations minéralogiques interviennent dans cette plage de température. Pour les deux mélanges ML/CSR15 et ML/CSR28, l'apparition des phases cristallines de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et de l'orthose (KAlSi_3O_8) a été enregistrée (fig. 3.3.2 a)). La formation de l'anorthite selon la réaction (réaction.3.3.5) implique la libération de la silice amorphe et d'éléments alcalins (K_2O)[221, 40, 164, 177]. L'analyse DRX a montré que pour le mélange ML8CSR15-1 B20, en plus de ces phases cristallines, une apparition de l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) a été enregistrée. L'albite est un élément fondant qui facilite la formation d'une phase liquide et conduit à une accélération de la densification du matériau argileux au cours de la cuisson [31, 291, 176, 162, 160, 161, 164, 174].



Les évolutions de la perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR sont présentées en figure (fig. 3.3.3). Le même comportement thermique que celui des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR a été observé.

Cinq zones de température principales ont ainsi été définies :

- Entre 30°C et 200°C (A) : des pertes de masses liées à la réaction de déshydratation ont été enregistrées. L'ajout du CSR28 ou du CSR15 dans la matrice MC a conduit à une augmentation de ces pertes de masse et ces amplitudes de flux de chaleur. Ceci est associé à la teneur en humidité des CSR.
- Entre 200°C et 500°C (B) : Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 dans la matrice argileuse MC, une réaction de dégradation thermique de la matière organique a eu lieu. Comme ce qui a été observé pour les mélanges ML/CSR, les pertes de masse et les amplitudes de flux de chaleur des mélanges MC/CSR28 ont été supérieures à celles des mélanges MC/CSR15. Le CSR28 présente une teneur en biomasse importante de 54,8%.m.sec (tableau. 3.2).
- Entre 500°C et 700°C (C) : les déshydroxylations de la kaolinite et l'illite ont eu lieu (fig. 3.3.3b)) selon les réactions (3.3.1) et (3.3.2), respectivement.
- Dans la zone de 700°C à 800°C (D) : Comme pour les mélanges ML/CSR, à 700°C une formation de wollastonite (CaSiO_3) peut être remarquée selon la réaction (3.3.4).

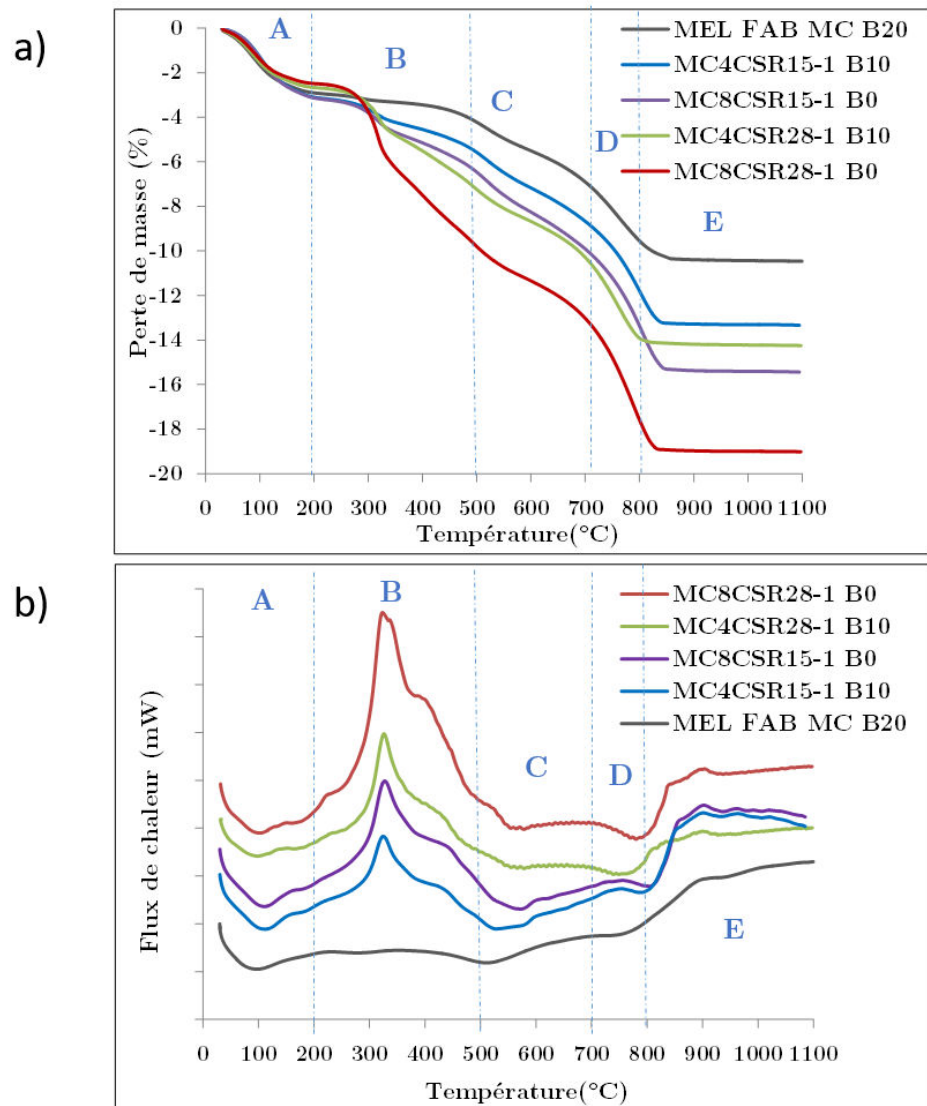
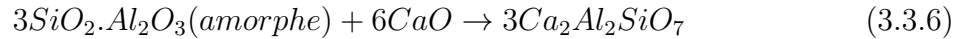


FIGURE 3.3.3 – Analyses ATG-ATD des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR : a) perte de masse, b) flux de chaleur

Dans les mélanges argileux MEL FAB MC B20 et les MC/CSR, la teneur en calcite est élevée (tableau. 3.1). Une réaction de dégradation de la calcite a aussi eu lieu (3.3.3).

- Et au-delà de 800°C (E) : le CaO libéré par la réaction 3.3.3 réagit avec SiO₂ et Al₂O₃ afin de former de la gehlenite (fig. 3.3.2 b)). La réaction chimique de la formation de gehlenite est donnée comme suit (réaction 3.3.6)[221, 170, 211, 187] :



Les phases décomposées comme la kaolinite, l'illite et l'hématite contribuent à la formation des phases vitreuses à partir de 900°C [187, 211, 163, 160, 176, 291, 300]. Pour les mélanges MC/CSR15, une présence de l'albite a été déterminée par DRX (fig. 3.3.2 b)). Pour les mélanges MC/CSR28, à côté de la présence de l'orthose, une formation de sanidine (KAlSi₃O₈) a été identifiée. La sanidine est une phase de la famille des feldspaths potassiques [42, 46]. Comme l'albite, la sanidine joue le rôle d'un élément fondant dans la phase de densification du matériau argileux MC. Ceci explique, que l'ajout du CSR28 dans la matrice argileuse MC augmente l'apparition de phases liquides à base de potassium et de sodium. Et comme la matrice argileuse MC est riche en carbonates, la formation de phases liquides commence à des températures basses (environ 800°C)[300].

3.3.1.2 Comportement thermomécanique ATM

Les courbes de déformation en fonction de la température des mélanges ML/CSR comparés à MEL FAB ML B40 sont présentées en figure (fig. 3.3.4). Ces déformations sont associées aux transformations physico-chimiques et aux changements microstructuraux de ces mélanges au cours de la cuisson. En figure (fig. 3.3.4b)), les vitesses de déformation ont été tracées en fonction de la température.

Comme pour le comportement thermique, l'évolution de la déformation des mélanges ML/CSR a été divisée en cinq plages de température (fig. 3.3.4) :

- La zone (A) de 30°C à 200°C liée à la déshydratation a donné lieu à un faible retrait de tous les mélanges ML/CSR et le MEL FAB ML B40. Ce retrait a été repéré sur la courbe de la vitesse de déformation entre 100°C et 200°C.
- La dégradation thermique du CSR28 ou du CSR15 entre 200°C et 500°C (B) n'a entraîné qu'un très faible retrait.
- Dans la phase de la déshydroxylation de la kaolinite et de l'illite, entre 500°C et 700°C (C), la libération d'eau de constitution a entraîné une dilatation [276, 229, 245, 247, 244, 242, 182]. Son pic a été enregistré vers 600°C, dans les courbes de vitesse de déformation des mélanges ML/CSR et de MC/CSR (fig. 3.3.4b)). Une dilatation liée au passage du point quartz a été observée vers 573°C. Il s'agit d'une transformation allotropique du quartz- α vers le quartz- β .
- A partir de 650°C, la décarbonatation a eu lieu et elle a conduit à un très faible retrait entre 650°C et 800°C (C et D). Le dégagement de CO₂ s'effectue au moyen de transport de matière entre les particules et peut par la suite créer des cavités poreuses au sein du mélange argileux. Avec l'augmentation de la température, le transport de matière peut continuer et donner lieu à une création des joints de grains entre les particules et donc à une élimination progressive des pores [220, 59].
- A partir de 800°C (E) : A la fin de la décarbonatation, des nouvelles phases cristallines se créent, comme ce qui a été expliqué dans le comportement thermique des mélanges ML/CSR (fig. 3.3.1 a)). La formation de wollastonite, d'albite et la présence de l'orthose jouent un rôle important dans la cinétique de la densification des mélanges ML/CSR15 [31]. A partir de 900°C, la dissolution de l'albite au sein

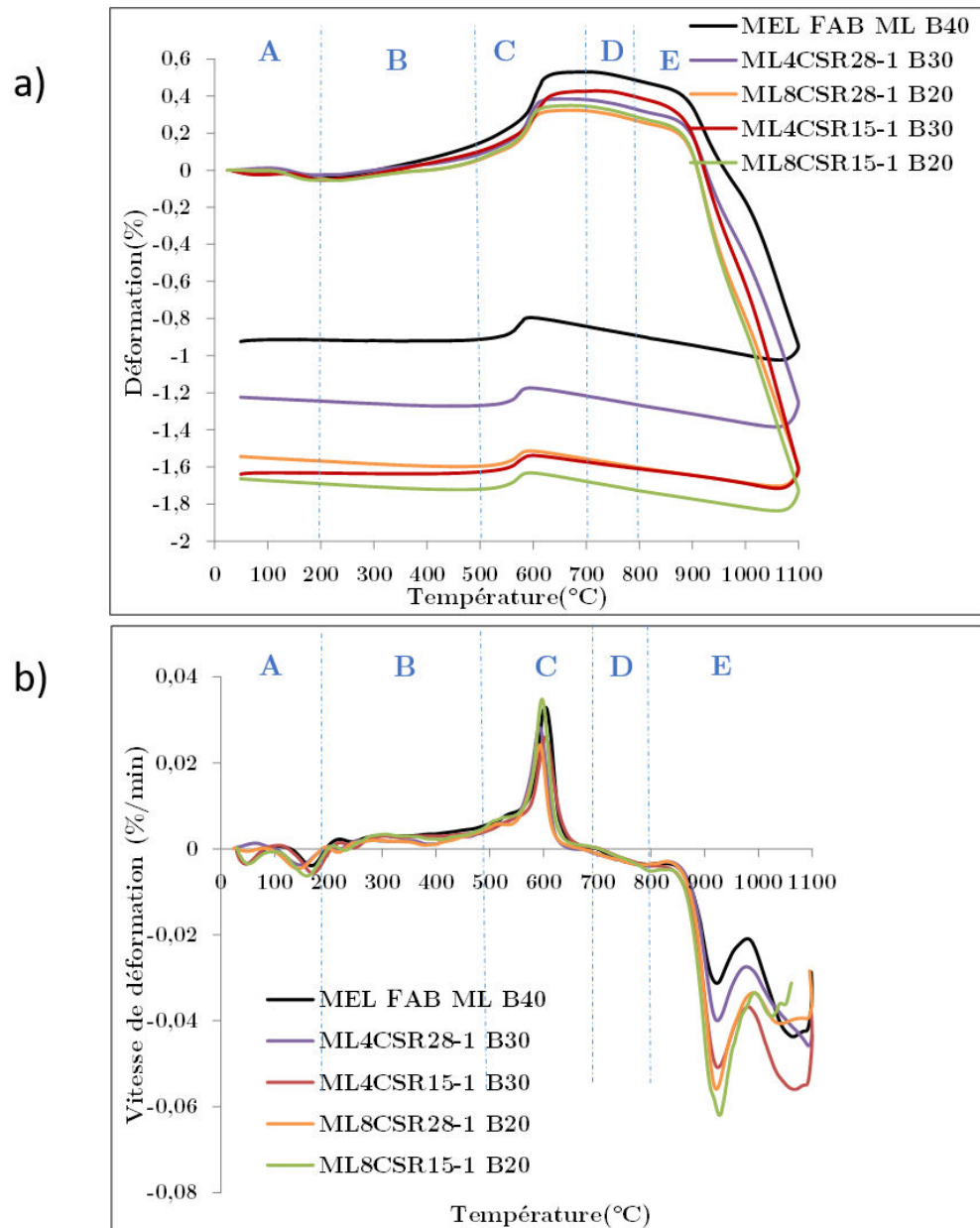
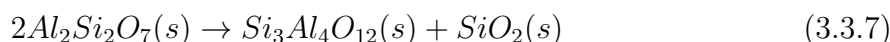


FIGURE 3.3.4 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

de la matrice ML a conduit à une accélération de la densification des mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 [32, 31]. Avec des retraits de 1,6% et 1,8% pour ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

L'augmentation du taux d'incorporation de CSR15 a contribué à une formation plus importante de l'albite. Et donc, à une augmentation de la vitesse de déformation liée à la dissolution de l'albite entre 900°C et 1000°C. Ceci est bien en accord avec la littérature [31, 162, 161, 291, 176].

L'ajout du CSR28 dans la matrice argileuse ML a conduit à la formation de l'orthose dans la zone de 900°C et 1000°C. Ce dernier est un élément fondant qui a entraîné une accélération de la densification du matériau argileux. Les retraits ont été de 1,2% et 1,6% pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Cependant, les vitesses de déformation restent faibles par rapport à celles des mélanges ML/CSR15 en raison de l'apparition de l'albite dans ces derniers. Au-delà de 1000°C, une formation de phase cristalline de spinelle Al-Si ($Si_3Al_4O_{12}$) a eu lieu selon la réaction (réaction.3.3.7)[221, 211, 103] :



Durant la phase du refroidissement (fig. 3.3.4 a)), les matériaux argileux subissent une contraction soudaine correspondant à un autre passage par le point quartz (β vers α).

La même évolution de déformation des mélanges MC/CSR comparée à celle du mélange MEL FAB MC B20 a été enregistrée en figure (fig. 3.3.5). Les réactions de déshydratation, dégradation thermique de la matière organique du CSR et la déshydroxylation des minéraux argileux ont eu lieu entre 30°C et 700°C (zones A, B et C). Le passage par le point quartz à 573°C a aussi entraîné une dilatation du matériau MC/CSR.

La teneur en calcite est élevée (tableau. 3.1) dans les mélanges argileux MEL FAB MC B20 et MC/CSR. A partir de 650°C, la réaction de décarbonatation a donné lieu à un dégagement de CO_2 important (réaction.3.3.3). En plus, l'apparition de gehlenite a eu lieu pour les mélanges MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0 (fig. 3.3.2 b)). Toutes ces transformations minéralogiques ont conduit à une augmentation de la vitesse de déformation de 0,02%/min vers 800°C pour le MC8CSR28-1 B0 (fig. 3.3.5 b)).

Pour les mélanges MC4CSR15-1 B10 et MC8CSR15-1 B0 comme pour les mélanges ML/CSR15, la formation de l'albite a eu lieu à partir de 900°C (fig. 3.3.2 b)). L'effet accélérateur de l'albite a été noté sur les courbes de vitesse de déformation pendant la chauffe (fig. 3.3.5 b)). Des vitesses de déformation de 0,06%/min et 0,76%/min ont été enregistrées pour les mélanges MC4CSR15-1 B10 et MC8CSR15-1 B0, respectivement.

L'ajout du CSR28 a donné lieu à la formation des nouvelles phases cristallines et de la sanidine et de l'orthose (fig. 3.3.2 b)). La présence de ces deux phases riches en potassium à partir de 900°C (zone E) augmente le retrait des matériaux MC4CSR28-1 B10 (0,8%) et MC8CSR28-1 B0 (1,3%). Aussi, une accélération de la vitesse de déformation du mélange MC4CSR28-1 B10 a été observée avec 0,08%/min. Au delà de 1000°C, la métakaolinite ($Al_2Si_2O_7$) provenant de la déshydroxylation de la kaolinite (réaction. 3.3.1) forme une phase cristalline de spinelle Al-Si ($Si_3Al_4O_{12}$) selon la réaction (réaction. 3.3.7) [221].

Durant le refroidissement (fig. 3.3.5b)), les matériaux argileux subissent une contraction soudaine à un autre passage par le point quartz (β vers α).

3.3.1.3 Propriétés physico-chimiques et transformations microstructurales

— Taux de porosité et distribution de la taille des pores

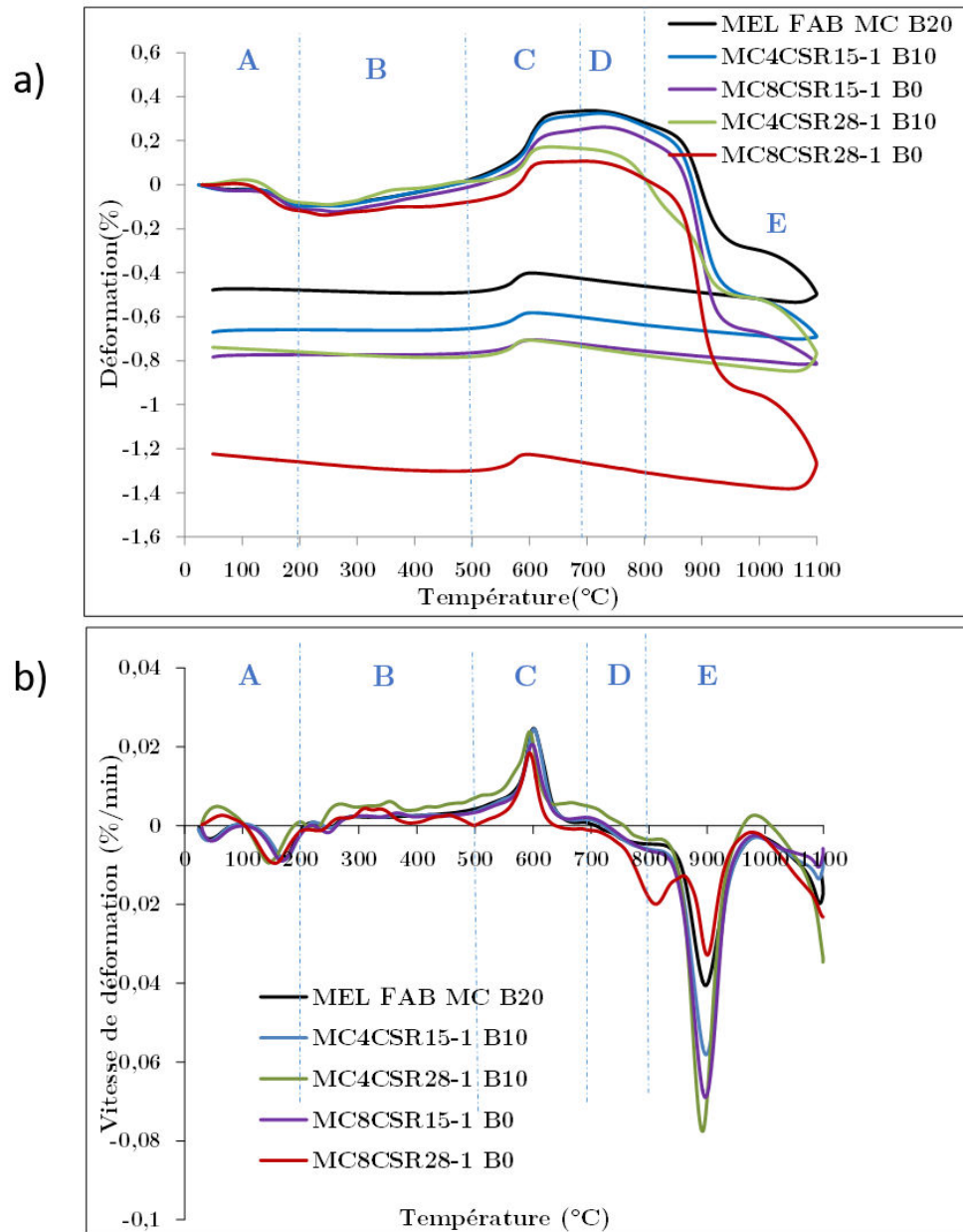


FIGURE 3.3.5 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

L'évolution du taux de porosité (ε_T) en fonction de la température des mélanges argileux est présentée dans la figure (fig. 3.3.6). Les différentes transformations physico-chimiques et minéralogiques discutées précédemment sont en relation avec une formation ou élimination de porosité au sein du mélange argileux.

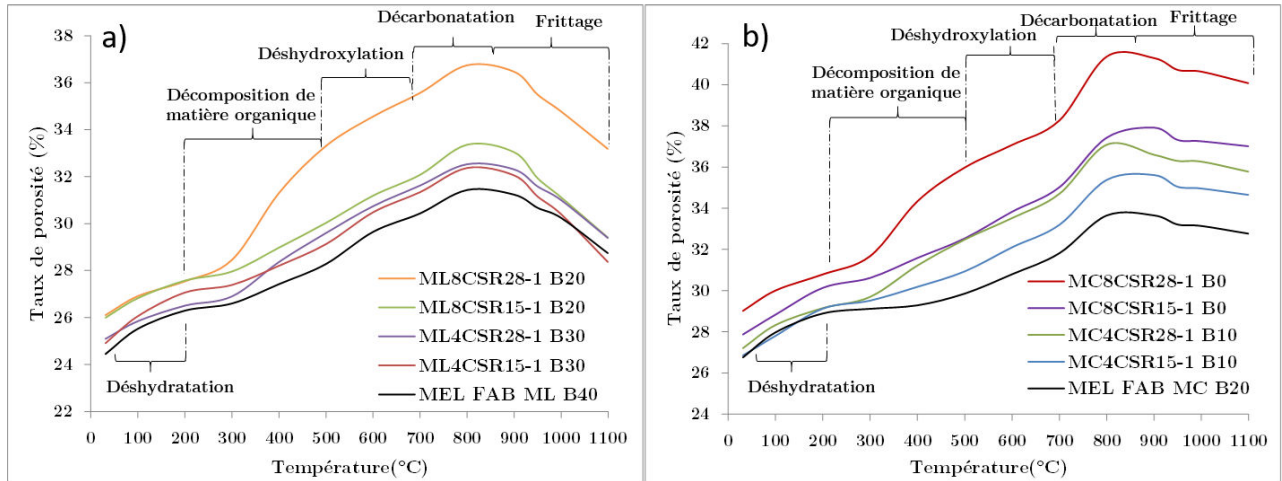


FIGURE 3.3.6 – Taux de porosité total en fonction de la température des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR

La tendance de la variation du taux de porosité des mélanges ML/CSR est similaire à celle des mélanges MC/CSR. Cinq zones de température ont été distinguées (fig. 3.3.6), en concertation avec les analyses de la section précédente :

- Les taux de porosité à 30°C des mélanges MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 sont plus faibles que ceux des mélanges ML/CSR et MC/CSR, respectivement (fig. 3.3.6 a)). L'ajout du CSR dans la matrice argileuse ML ou MC augmente la teneur en humidité initiale des mélanges argileux. Les taux de porosité des mélanges avec 8%.m de CSR ont montré des taux de porosité initiaux élevés par rapport à ceux contenant 4%.m de CSR.
- Entre 30°C et 200°C lors de la déshydratation du matériau argileux, la libération de l'eau résiduelle après le séchage a donné lieu à une augmentation de taux de porosité pour tous les mélanges argileux.
- La décomposition de la matière organique du CSR entre 200°C et 500°C a conduit à une augmentation des taux de porosité des mélanges ML/CSR et MC/CSR. Les mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28 ont montré une augmentation de taux de porosité supérieure à ceux contenant du CSR15. Cela est liée à la teneur en biomasse élevée du CSR28 (tableau. 3.2). Ce qui est en accord avec les travaux sur les mélanges argileux/co-produits organiques présentés dans la littérature [316, 73, 213].
- Dans les phases de déshydroxylation et de décarbonatation, les taux de porosité ont augmenté jusqu'à 800°C.
- Au-delà de 800°C, les taux de porosité ont fortement diminué pour tous les mélanges argileux. C'est la phase du frittage des mélanges argileux (fig. 3.3.4 et 3.3.5). Entre 900°C et 1000°C, la formation des éléments fondants (fig. 3.3.2) a conduit à une accélération de la densification des mélanges ML/CSR et MC/CSR, comme le montrent les analyses ATM-DATM (fig. 3.3.4 et 3.3.5).

Selon la littérature, le taux de porosité (ε_T) influence directement le comportement thermique des mélanges argileux, principalement la conductivité thermique (λ) [328, 319, 220].

Cependant, une valeur de ε_T très élevée permet de diminuer la conductivité thermique (λ) mais aussi peut dégrader la résistance mécanique du matériau.

Une distribution de la taille des pores formés au cours de la cuisson des mélanges argileux a été déterminée par la porosimétrie à mercure afin de compléter la compréhension des transformations microstructurales des mélanges argileux/CSR.

La figure 3.3.7 présente la distribution de la taille des macropores des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR après cuisson à 950°C et celle des mélanges MEL FAB MC B20 et MC/CSR après cuisson à 920°C.

Pour les mélanges MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20, deux classes de taille des pores ont été observées dans la figure (3.3.7 a) et b)). La première classe des pores est comprise entre 0,01µm et 1µm, elle est liée aux pores créés lors de la décarbonatation de la calcite entre 700°C et 800°C [220]. La deuxième classe des pores est comprise entre 100µm et 200µm et elle correspond à un défaut microstructural qui peut être attribuer à l'étape du séchage des mélanges argileux. Ces résultats sont en accord avec la littérature [220].

Pour les mélanges MC/CSR et ML/CSR, trois classes de taille des pore ont été distinguées (fig. 3.3.7 a) et b)) :

- Une classe des pores de 1 à 5µm a été enregistrée pour les mélanges MC/CSR15 et ML/CSR15. Pour les mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28, une formation des pores de taille entre 5 à 10 µm a été observée. Cela est liée à la décomposition de la matière organique initialement présente dans les CSR, qui de leurs tours présentent deux granulométries différentes (chapitre 2).
- Une formation des macropores compris entre 0,01µm et 1µm correspondant à la décarbonatation de la calcite.
- Et ainsi, une classe des pores de 100µm à 200µm présentant un défaut microstructural lié probablement à l'étape de séchage des mélanges argileux [220, 221].

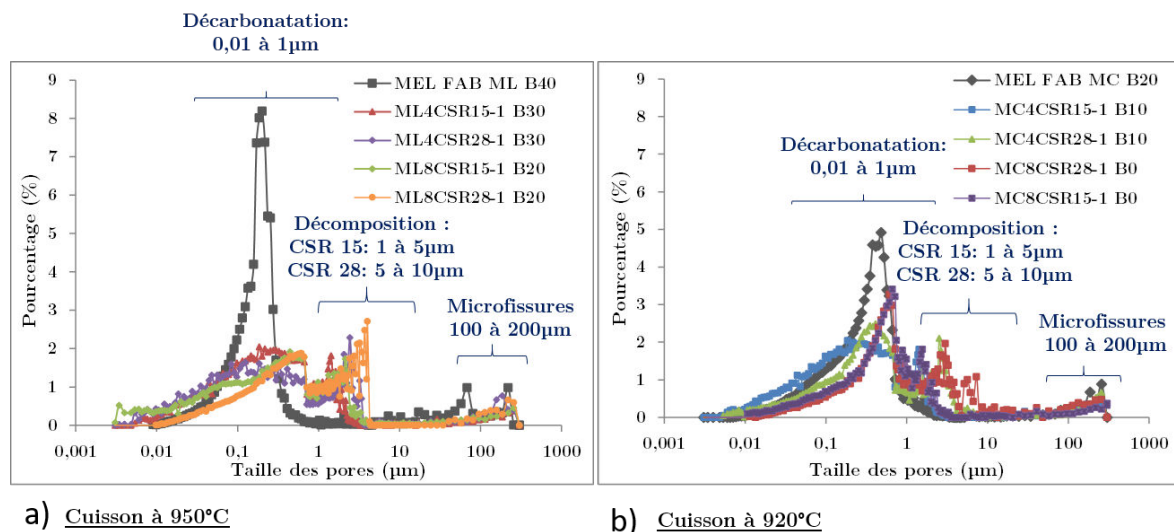


FIGURE 3.3.7 – Distributions de la taille des macropores de : a) mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR après cuisson à 950°C, b) mélanges MEL FAB MC B40 et MC/CSR après cuisson à 920°C

— Transformations microstructurales

La microstructure des mélanges argileux/CSR a été analysée par le MEB. A titre d'exemple,

dans la figure 3.3.8 des images MEB sont présentées pour les mélanges MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C respectivement.

Après une cuisson à 600°C, l'image MEB du mélange ML8CSR28-1 B20 a montré la présence des pores sous forme allongée et irrégulière correspondant à la forme des particules de CSR28 (chapitre 2). Par contre, les pores de ML8CSR15-1 B20 ont une forme plus régulière et moins allongée. Ce qui correspond à la forme des particules de CSR15 (chapitre 2).

A une température de cuisson de 800°C, les pores ont continué à se former au sein des mélanges MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Cela est en accord avec l'analyse du taux de porosité de ces mélanges (fig. 3.3.6 a). Enfin pour une température de cuisson de 950°C, la microstructure des mélanges argileux semble plus dense. Ce qui correspond à la diminution des taux de porosité enregistrées dans la figure (fig. 3.3.6 a)). Cependant la présence des microfissures est toujours observée.

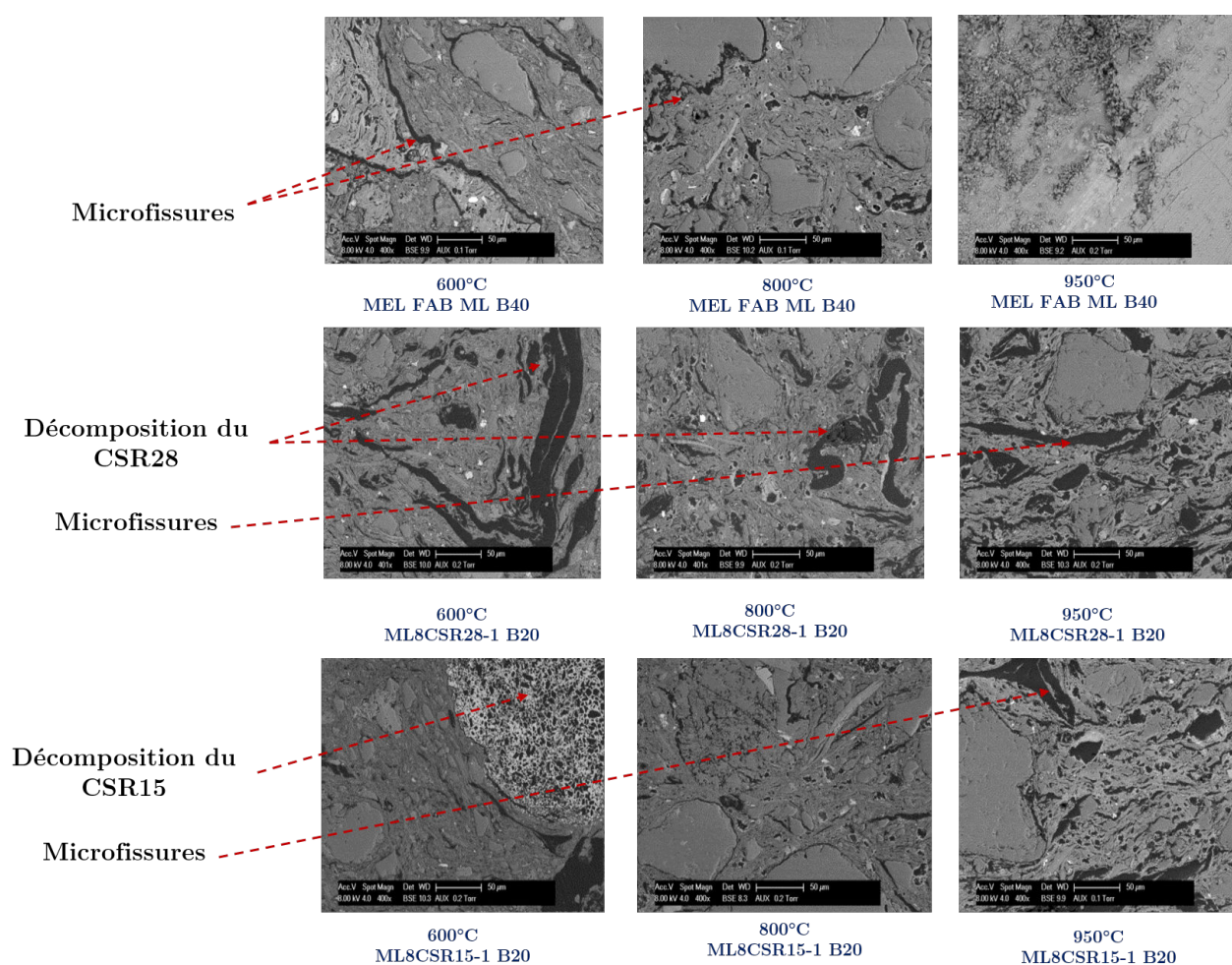


FIGURE 3.3.8 – Images MEB de MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C

3.3.1.4 Propriétés thermiques et mécaniques

L'étude de l'évolution de la conductivité thermique des mélanges argileux/CSR entre 600°C et 1100°C a été réalisée. La figure (fig. 3.3.9) présente l'évolution de la conductivité

thermique (λ) en fonction de la température des mélanges ML/CSR, MEL FAB ML B40, MC/CSR et MEL FAB MC B20.

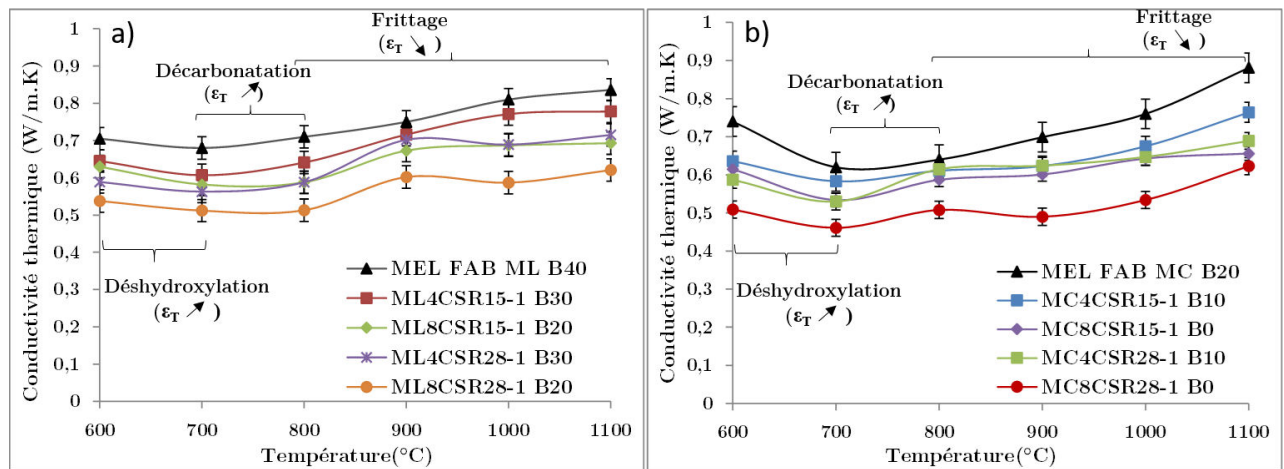


FIGURE 3.3.9 – Évolutions de la conductivité thermique entre 600°C et 1100°C des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR

A la température de cuisson de 600°C, les mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28 ont montré des valeurs de conductivité thermique (λ) inférieures à celles des mélanges ML/CSR15 et MC/CSR15. Cela est lié aux taux de porosité élevés des mélanges incorporés de CSR28 par rapport à ceux des mélanges incorporés de CSR15 dans la zone de 200°C et 500°C (fig. 3.3.6).

Entre 600°C et 700°C, du fait de la déshydroxylation des minéraux argileux, une diminution de la conductivité thermique (λ) des mélanges argileux a été observée (fig. 3.3.9). Cela correspond à l'augmentation des taux de porosité des mélanges argileux (fig. 3.3.6). Entre 700°C et 800°C, la conductivité thermique (λ) des mélanges argileux ML/CSR et MC/CSR a légèrement augmentée. C'est lié au dégagement de CO_2 provenant de la décarbonatation et à la coalescence des pores [220, 221].

Entre 800°C et 1100°C, les conductivités thermiques (λ) de tous les mélanges argileux ont augmenté en raison de la diminution de leurs taux de porosité (fig. 3.3.6). Les conductivités thermiques (λ) des mélanges ML/CSR28 et MC/CSR28 restent inférieures à celles des mélanges ML/CSR15 et MC/CSR15, expliqué par la teneur en biomasse de CSR28 plus élevée que celle de CSR15 (tableau. 3.2).

Les figures 3.3.10 présentent les courbes de l'évolution de la contrainte à la rupture (σ) des mélanges argileux en fonction de la température de cuisson entre 600°C et 1100°C.

La tendance de l'évolution des contraintes à la rupture (σ) des mélanges argileux est similaire.

A la température de cuisson de 600°C, les valeurs de (σ) ont été directement liées aux taux de porosité (ϵ_T) qui est montré dans la figure 3.3.6. Les valeurs de (ϵ_T) très élevées des mélanges MC/CSR ont négativement influencé leurs résistances mécaniques. Le même cas pour le mélange ML8CSR28-1 B20, qui a présenté un taux de porosité supérieur à ceux des mélanges ML/CSR. Cependant, les mélanges ML/CSR15 ont présenté des valeurs de (σ) supérieures à celles des mélanges ML/CSR28 et MEL FAB ML B40. Ce qui peut être expliqué par la distribution de la taille des pores associée à la décomposition de la matière organique de CSR15 (1-5 μm) qui est inférieure à celles liée au CSR28 (5-10 μm) (fig.3.3.7).

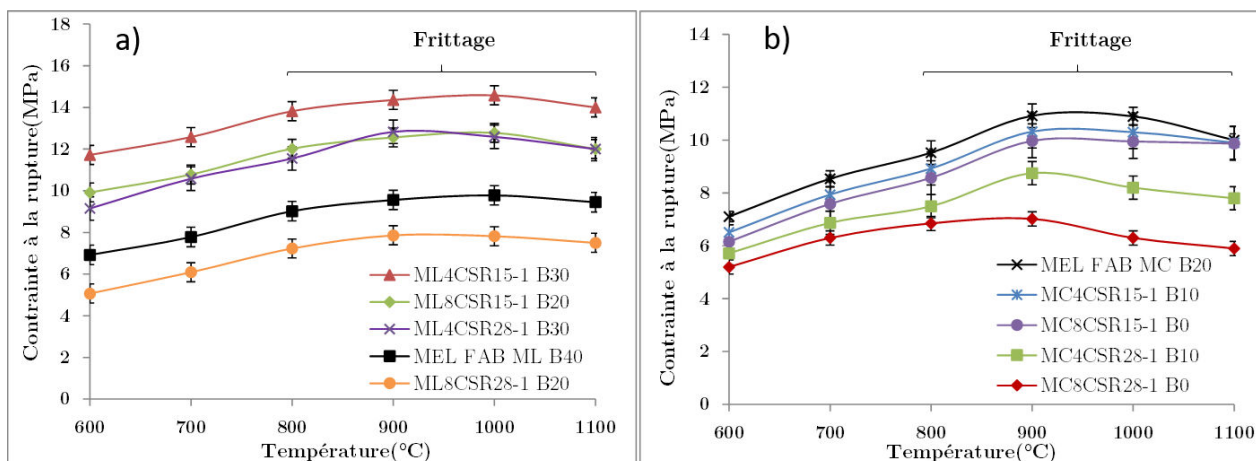


FIGURE 3.3.10 – Évolutions de la contrainte à la rupture (σ) entre 600°C et 1100°C des mélanges : a) MEL FAB ML B40 et ML/CSR, b) MEL FAB MC B20 et MC/CSR

Ces résultats sont bien en accord avec la littérature [112, 111, 240].

Entre 600°C et 800°C, les valeurs des contraintes à la rupture (σ) de tous les mélanges argileux ont légèrement augmenté. Cela est lié à la consolidation de la matrice argileuse et à la coalescence des pores, en raison de la création des nouvelles phases cristallines stables comme la wollastonite ou la gehlenite (fig. 3.3.2) [221].

Entre 800°C et 1100°C, les valeurs de (σ) de tous les mélanges argileux ont fortement augmenté lors du frittage. Les interactions entre les éléments inorganiques des CSR et la matrice argileuse ML ou MC ont conduit à une création des nouvelles phases cristallines stables, comme le montre la figure DRX (fig. 3.3.2). En effet, l'ajout du CSR15 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à la création d'albite (fig. 3.3.2). Ceci a favorisé la densification des mélanges ML/CSR15 par rapport aux mélanges MEL FAB ML B40 et MC/CSR28 [32, 31]. A 950°C, les valeurs de (σ) de ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont été de 15,0 MPa et 13,2 MPa.

L'incorporation de CSR15 et CSR28 au sein de la matrice argileuse MC a montré une diminution de (σ) (fig. 3.3.10 b)). Les taux de porosité des mélanges MC/CSR28 et MC/CSR15 enregistrés dans la figure (3.3.6 b)) ont été très élevés, ce qui a influencé négativement la résistance mécanique. Ces résultats sont en accord avec la littérature [328, 319, 220].

3.3.1.5 Synthèse

Les analyses menées dans cette section ont démontré que la diminution de (λ) est toujours liée à un taux de porosité élevé. L'augmentation de (σ) de mélange argileux/CSR a été associée à la création des phases liquides au cours du frittage provenant de l'interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques des CSR. La création de ces phases liquides a conduit à une accélération de la densification du matériau argileux. Ainsi, la tendance de la contrainte à la rupture (σ) a été fortement liée à la distribution de taille de pores créés au sein du matériau argileux pendant la cuisson. Plus la taille de pores est petite et sa morphologie est régulière, plus (σ) est élevée.

Aux températures usuelles de cuisson (950°C et 920°C), les propriétés thermiques (λ) et mécaniques (σ) des mélanges ML/CSR et MC/CSR sont comparées à celles des mélanges

de fabrication standards MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20 dans les tableaux (tableau. 3.4 et 3.5).

L'ajout de 4%.m et 8%.m de CSR15-1 dans la matrice ML permet une amélioration à la fois des propriétés thermiques et mécaniques. Le CSR 28-1 permet la diminution de la conductivité thermique pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20. Par contre, un ajout de 8%.m de CSR28-1 a dégradé la résistance mécanique du mélange MEL FAB ML B40.

TABLE 3.4 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB ML B40 comparées aux mélanges ML/CSR à 950°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB ML B40	32,9	0,74	10,2
ML4CSR15-1 B30	35,1	0,72	15,0
ML8CSR15-1 B20	36,7	0,68	13,2
ML4CSR28-1 B30	34,9	0,71	13,1
ML8CSR28-1 B20	39,7	0,61	8,2

L'ajout de 4-8%.m CSR15-1 et de 4-8%.m CSR28-1 dans la matrice MC permet une amélioration des propriétés thermiques mais un affaiblissement des propriétés mécaniques.

TABLE 3.5 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC B40 comparées aux mélanges MC/CSR à 920°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB MC B20	37,1	0,71	11,2
MC4CSR15-1 B10	43,3	0,67	10,6
MC8CSR15-1 B0	47,0	0,64	10,2
MC4CSR28-1 B10	38,5	0,62	8,8
MC8CSR28-1 B0	47,1	0,50	7,1

3.3.2 Effet de la granulométrie du CSR

Dans cette section, l'effet de la granulométrie du CSR sur les propriétés thermiques et mécaniques des mélanges argileux est étudié. L'objectif de l'utilisation des CSR broyés et tamisés à 2mm est d'essayer de minimiser les coûts de broyage des CSR. Selon les résultats présentés précédemment, la formulation ML4CSR15-1 B30 apparaît comme une des meilleures formulations mélanges argileux/CSR. Cette étude compare les propriétés des deux mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 où le CSR15 a été broyé et tamisé avec des grilles de 1 et 2 mm, respectivement.

3.3.2.1 Comportement thermomécanique ATM

Le comportement thermomécanique du mélange ML4CSR15-2 B30 a été comparé à ceux de MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 (fig. 3.3.11).

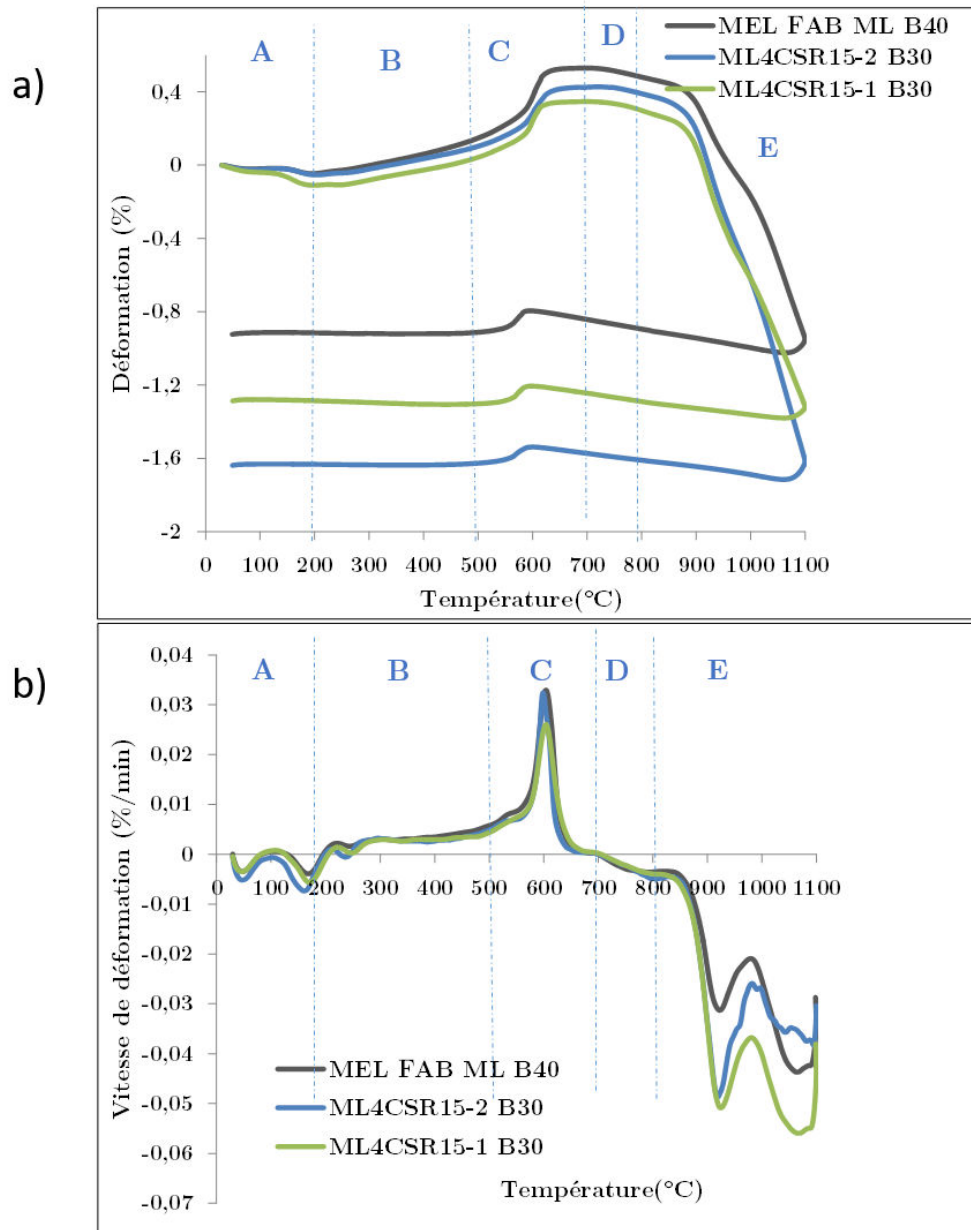


FIGURE 3.3.11 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

L'augmentation de la granulométrie du CSR15 de 1mm à 2mm n'a pas eu d'effet sur les déformations liées à la déshydratation (A), la décomposition de la matière organique (B) et la déshydroxylation (C). Dans la phase du frittage jusqu'à 900°C, les trois mélanges se comportent de façon similaire. Ensuite, au delà de 900°C, l'ordre de vitesse de déformation est : ML4CSR15-2 B30 > ML4CSR15-1 B30 > MEL FAB ML B40. Il peut être considéré que la formation d'albite et d'orthose (fig. 3.3.2) par l'ajout de CSR15 accélère la densification des mélanges ML/CSR15-1 et ML/CSR15-2 par rapport au mélange MEL FAB ML B40 (fig. 3.3.11).

A la fin du cycle de chauffe-refroidissement, les retraits de MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 ont été de 0,9%, 1,28% et 1,63%, respectivement. Le retrait de

ML4CSR15-2 B30 est supérieur à celui de ML4CSR15-1 B30. Cela pourrait être lié à la taille élevée des pores créés lors de la décomposition de CSR15 broyé à 2mm par rapport à celle de CSR15 à 1mm.

Durant la phase du refroidissement (fig. 3.3.11), les matériaux argileux subissent une contraction correspondant au un passage par le point quartz (β vers α).

3.3.2.2 Propriétés physico-chimiques et transformations microstructurales

L'évolution du taux de porosité du mélange ML4CSR15-2 B30 a été comparée à ceux des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30. Ces courbes sont présentées dans la figure 3.3.12.

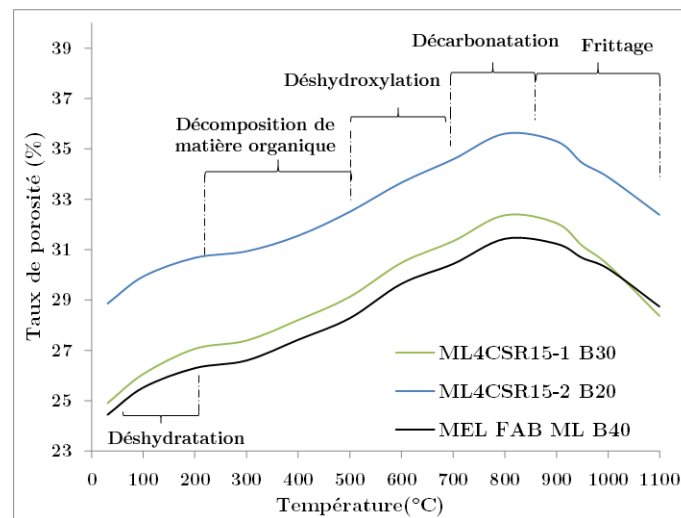


FIGURE 3.3.12 – Taux de porosité en fonction de la température des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30

Les évolutions des taux de porosité des mélanges argileux ML4CSR15-2 B30, ML4CSR15-1 B30 et MEL FAB ML B40 sont similaires (fig. 3.3.12). A 30°C, les taux de porosité de ML4CSR15-2 B30, ML4CSR15-1 B30 et MEL FAB ML B40 sont de 28,9%, 24,9% et 24,7% respectivement. L'utilisation de CSR15 à 2mm pourrait créer de gonflement de la pâte argileuse au cours de l'étape de façonnage ce qui génère plus de porosité au cours du séchage et du premier cycle de chauffe des mélanges ML/CSR15-2 B30. Mais, d'autres analyses sont nécessaires pour mieux comprendre ce comportement. Ensuite, les réactions mises en œuvre au cours de la chauffe des mélanges argileux : la déshydratation, la décomposition de matière organique, la déshydroxylation des minéraux argileux et le dégagement en CO₂ ont conduit à une augmentation des taux de porosité. Au-delà de 800°C, le frittage des mélanges argileux a eu lieu (fig. 3.3.11), ce qui a diminué leurs taux de porosité.

Ces résultats ont été complétés avec l'observation MEB présentée dans la figure (fig. 3.3.13). A une température de cuisson de 950°C, la microstructure du mélange ML4CSR15-2 B30 est plus poreuse que celle du mélange ML4CSR15-1 B30. Les pores présents au sein de ML4CSR15-2 B30 ont une taille plus importante que celle de ML4CSR15-1 B30. La décomposition des particules de CSR15 à 2 mm a laissé la place à des pores de taille plus grandes que celles de CSR15 à 1mm.

950°C

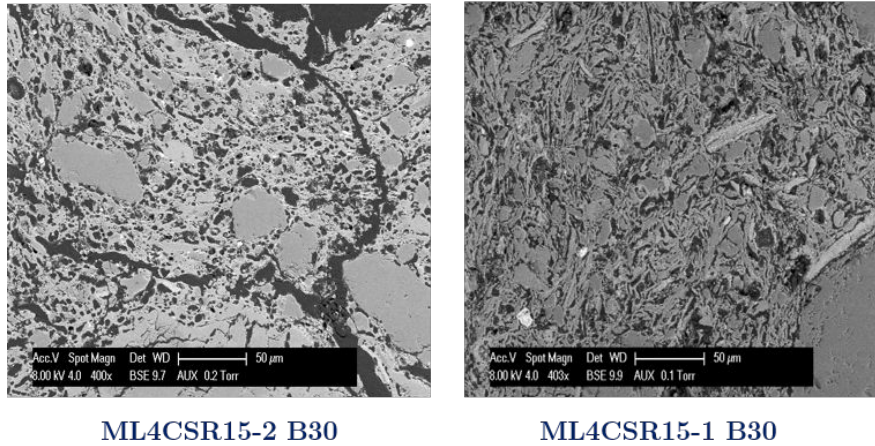


FIGURE 3.3.13 – Images au MEB des mélanges ML4CSR15-2 B30 et ML4CSR15-1 B30 après cuisson à 950°C

3.3.2.3 Propriétés thermiques et mécaniques

Les évolutions de la conductivité thermique (λ) et de la contrainte à la rupture (σ) des mélanges ML4CSR15-2 B30, ML4CSR15-1 B30 et MEL FAB ML B40 sont présentées en figure 3.3.14. L'ajout de CSR15 à 2 mm dans la matrice ML a augmenté le taux de porosité (fig. 3.3.16) et la taille des pores créés lors de la cuisson (fig. 3.3.17), ce qui conduit à une diminution légère de la conductivité thermique (λ) et de la contrainte à la rupture (σ), respectivement (fig. 3.3.18).

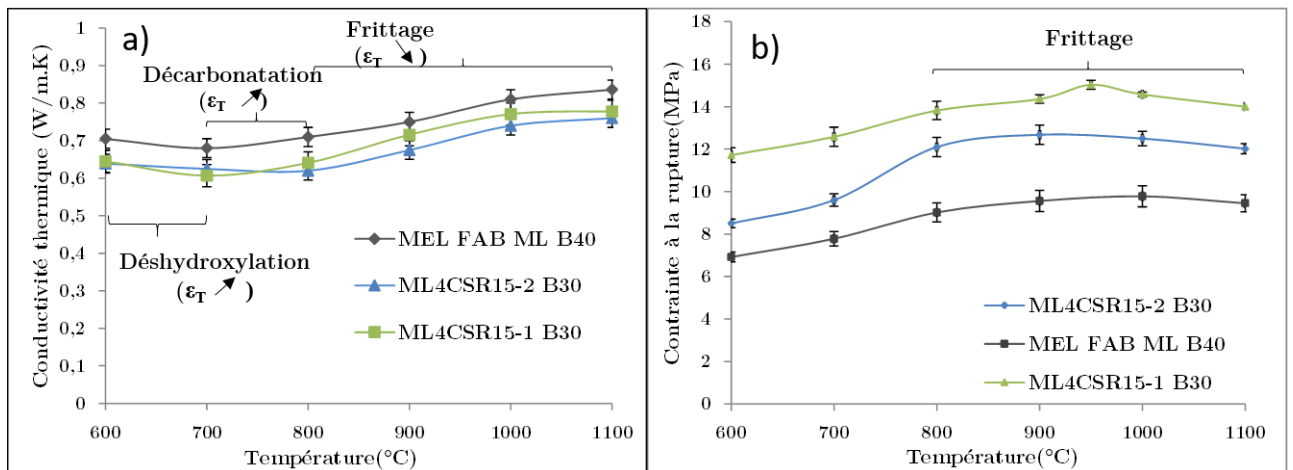


FIGURE 3.3.14 – Évolutions de : a) la conductivité thermique des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 entre 600°C et 1100°C, b) la contrainte à la rupture des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 entre 600°C et 1100°C

3.3.2.4 Synthèse

Le tableau 3.6 regroupe les propriétés thermiques et mécaniques de ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 à 950°C.

TABLE 3.6 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR15-2 B30 à 950°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB ML B40	32,9	0,74	10,2
ML4CSR15-1 B30	35,1	0,72	15,0
ML4CSR15-2 B30	36,6	0,72	13,1

L'ajout du CSR15-1 ou du CSR15-2 n'affecte pas significativement la conductivité thermique du mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 (tableau. 3.6). Toutefois, cela permet d'augmenter la résistance mécanique de mélanges argileux ML par rapport au mélange standard MEL FAB ML B40. Ces deux granulométries de CSR15 peuvent être utilisées pour obtenir des produits de terre cuite performants.

3.3.3 Effet de la matrice argileuse

L'objectif de cette section est d'étudier l'effet de la nature de la matrice argileuse. Pour cela, nous avons étudié une matrice argileuse désignée MC-ML contenant 50%.m de la matrice MC et 50%.m de la matrice ML. L'étude est faite sur les formulations du groupe C (tableau. 3.3) comprenant les mélanges : MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 comparés aux mélanges ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10.

3.3.3.1 Comportement thermomécanique ATM

Le comportement thermomécanique des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 est présenté dans la figure 3.3.15.

La matrice argileuse MC-ML a montré le même comportement thermomécanique (fig. 3.3.15) que ceux des matrices MC et ML analysés dans les sections précédentes. Entre 30°C et 800°C les réactions suivantes ont eu lieu : la déshydratation (A), la déshydroxylation des minéraux argileux des matrices argileuses MC, ML et MC-ML (C) et la décarbonatation (D). Ensuite, au delà de 900°C, l'ordre de vitesse de déformation est : MC4CSR15-1 B10 > MC-ML4CSR15-1 B20 > ML4CSR15-1 B30 > MEL FAB MC-ML B30. La formation d'albite et de l'orthose (fig. 3.3.2) par l'ajout de CSR15 a accéléré la densification des mélanges argileux par rapport au mélange MEL FAB MC-ML B30 (fig. 3.3.15).

Durant la phase du refroidissement (fig. 3.3.11), les matériaux argileux subissent une contraction lié au passage par le point quartz (β vers α).

3.3.3.2 Propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques

L'évolution des taux de porosité des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 est présentée dans la figure 3.3.16. Entre 30°C et 700°C tous les mélanges ont eu la même tendance du taux de porosité. Comme ce qui a été constaté dans les deux sections précédentes (sections. 3.3.1 et 3.3.2), la déshydratation, la décomposition thermique de la matière organique et la déshydroxylation des minéraux argileux ont conduit à l'augmentation du taux de porosité des mélanges argileux. Dans la phase de décarbonatation entre 700°C et 800°C, les mélanges à base de la matrice MC-ML (MEL FAB MC-ML B30 et MC-ML4CSR15-1 B20) ont aussi montré une augmentation élevée de taux de porosité. Par conséquent, cela a conduit à une diminution

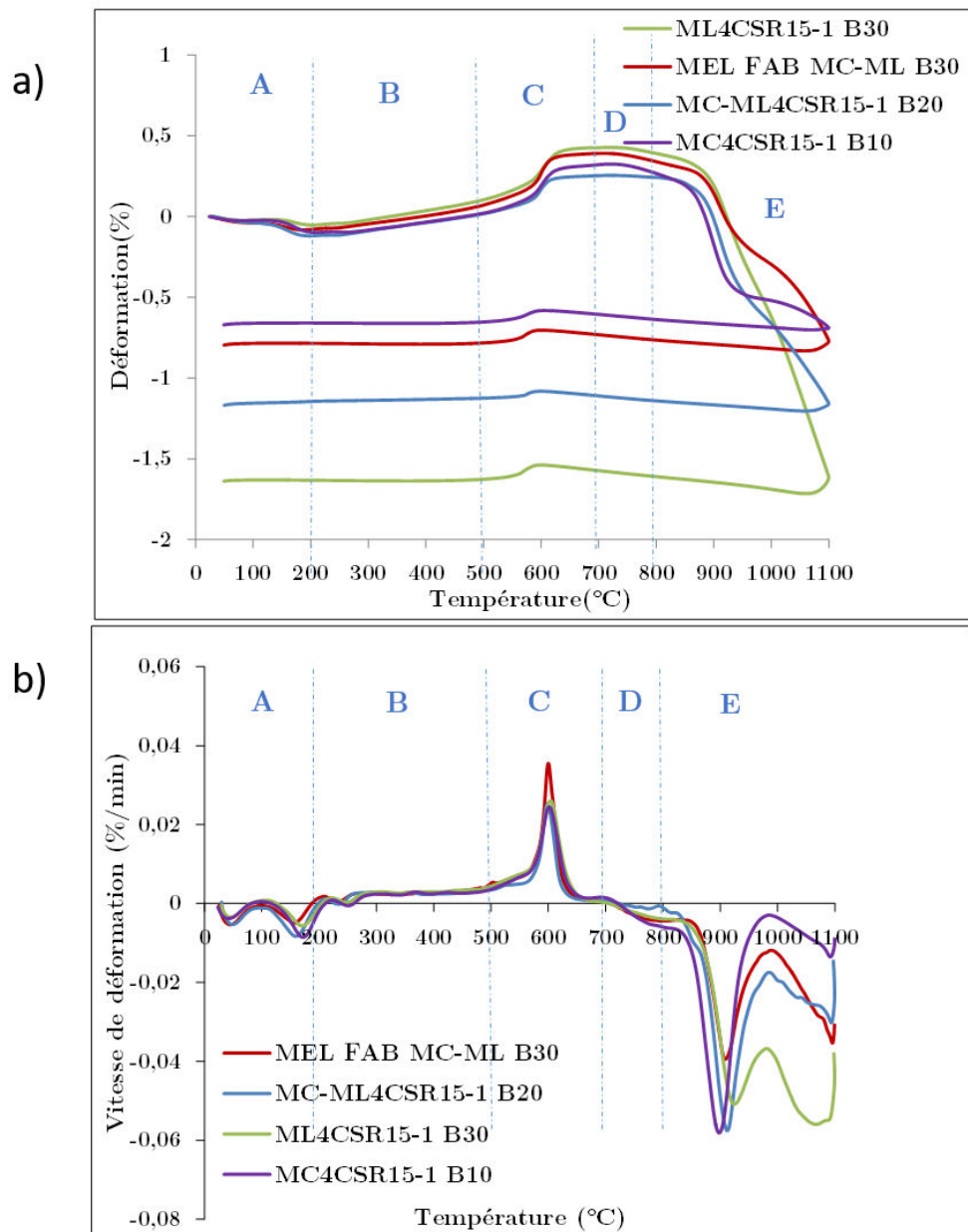


FIGURE 3.3.15 – Analyses ATM des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 : a) déformation pendant le cycle de chauffe-refroidissement, b) vitesse de déformation pendant la chauffe

de (λ) (fig. 3.3.18). A partir de 800°C, les conductivités thermiques des quatre mélanges argileux ont augmenté (fig. 3.3.18) en raison de la diminution des taux de porosité (fig. 3.3.16).

Les évolutions des contraintes à la rupture (σ) des quatre mélanges sont présentées dans la figure (fig. 3.3.18 b)). L'augmentation des taux de porosité des mélanges MEL FAB MC-ML B30 et MC-ML 4CSR15-1 B20 a conduit à une dégradation de leur contrainte à la rupture (σ). L'effet de l'ajout de CSR15 dans la matrice ML, MC et MC-ML est similaire. Le CSR15 interagit avec les minéraux argileux et crée des éléments fondants accélérant la densification des mélanges à base des matrices argileuses de MC, ML et MC-ML. Cette densification a été observée dans la figure (fig. 3.3.18 b)) par une augmentation de (σ) entre 800°C et 900°C. Les contraintes à la rupture à 950°C des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML 4CSR15-1 B20, MC4CSR15-1 B10 et ML4CSR15-1 B30 ont été de 10,3; 10,9; 10,6 et 15,0 MPa.

Les analyses de (λ) et (σ) ont été complétées par l'analyse MEB. Les images MEB montrant la taille des pores formés lors de la cuisson de MC-ML 4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 sont présentées dans la figure 3.3.17. A 950°C, la taille des pores présents au sein de la matrice MC-ML est plus grande et les pores sont d'une forme irrégulière par rapport à ceux présents dans la matrice ML. Ce qui a eu l'effet direct sur le comportement de (λ) et (σ) des deux mélanges MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30. La formation des pores de petites tailles au sein de ML4CSR15-1 B30 a conduit à une augmentation de (σ).

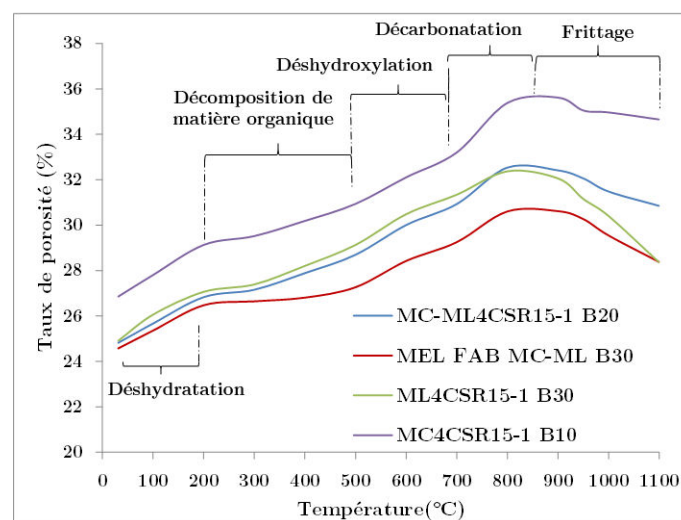
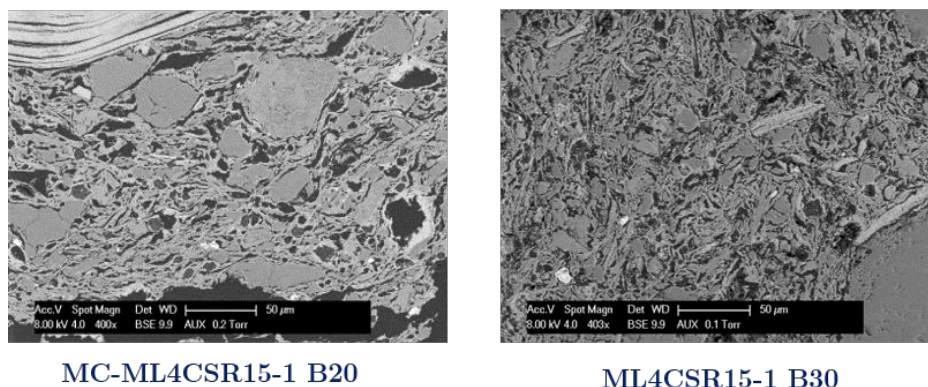


FIGURE 3.3.16 – Taux de porosité en fonction de la température des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10

950°C



MC-ML4CSR15-1 B20

ML4CSR15-1 B30

FIGURE 3.3.17 – Images MEB des mélanges MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 après cuisson à 950°C

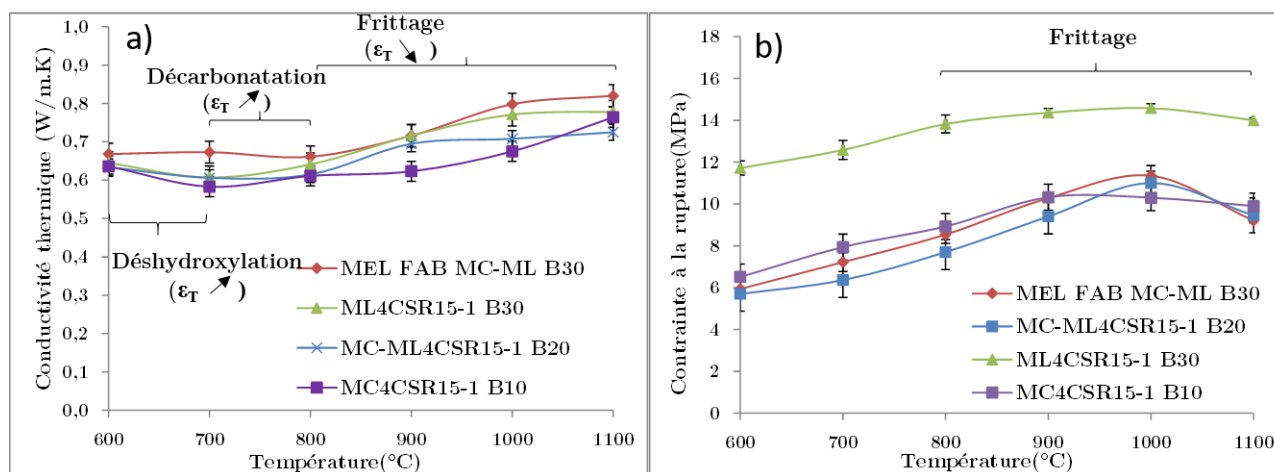


FIGURE 3.3.18 – Évolutions de : a) la conductivité thermique des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 entre 600°C et 1100°C, b) la contrainte à la rupture des mélanges MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et MC4CSR15-1 B10 entre 600°C et 1100°C

3.3.3.3 Synthèse

Le tableau (tableau. 3.7) regroupe les propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC-ML B30 et MC-ML4CSR15-1 B20 comparés à ML4CSR15-1 B30 à 950°C.

TABLE 3.7 – Propriétés thermiques et mécaniques de MEL FAB MC-ML B30, MC-ML4CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30 à 950°C

	Taux de porosité (%)	Conductivité thermique (W/m.K)	Contrainte à la rupture (MPa)
MEL FAB MC-ML B30	37,6	0,73	10,3
MC-ML4CSR15-1 B20	39,4	0,71	10,9
ML4CSR15-1 B30	35,1	0,72	15,0
MC4CSR15-1 B10	43,3	0,67	10,6

La matrice argileuse MC-ML a démontré la même tendance des performances mécaniques et thermiques que les deux matrices MC et ML. L'effet de l'ajout de 4%.m de CSR15-1 au sein de la matrice MC-ML a permis de diminuer la conductivité thermique et améliorer légèrement la résistance mécanique par rapport au mélange MEL FAB MC-ML B30 (0,71 W/m.K et 10,9 MPa pour le MC-ML4CSR15-1 B20). Les résultats ont donc montré que l'utilisation d'une matrice argileuse MC-ML ne présente pas d'avantage pour les performances mécaniques et thermiques par rapport aux mélanges argileux à base de ML ou de MC.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de différents paramètres sur les performances mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR. La compréhension des évolutions de la conductivité thermique (λ) et de la résistance mécanique (σ) a montré une forte relation avec les transformations microstructurales et minéralogiques qui se produisent au cours de la cuisson.

Les études de la mise en forme d'éprouvettes des mélanges argileux/CSR et l'étude paramétrique et comparative des différents mélanges argileux/CSR ont conduit aux conclusions suivantes :

- **L'étape de la mise en forme des mélanges argileux/CSR** : l'ajout de CSR15 et de CSR28 au sein des deux matrices argileuses ML et MC a conduit à une diminution de la teneur en sable et une augmentation de la quantité d'eau de façonnage. En effet, l'incorporation de 4%.m de CSR au sein de la matrice argileuse (ML ou MC) a été équivalente à une diminution de 10%.m de la quantité du sable dans les mélanges argileux/CSR. Par conséquent, cela a conduit à une augmentation de la teneur en eau de façonnage afin d'ajuster la même pression d'extrusion (7,5-8 bar) pour toutes les formulations des mélanges argileux/CSR.
- **Effet de la nature et du taux d'incorporation de CSR** :
 - L'ajout de 4%.m et 8%.m de CSR15-1 dans la matrice ML a montré une amélioration des performances mécaniques et thermiques. La dégradation thermique de la teneur en biomasse de CSR15-1 a conduit à une augmentation du taux de porosité des mélanges ML/CSR15-1 et donc à une diminution de (λ). Le CSR15-1 est caractérisé par sa teneur en cendres élevée (65,7%.m.sec), ce qui a donné lieu à une forte interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques de CSR15. En effet, une création de nouvelles phases liquides provenant de l'interaction entre les minéraux argileux et le CSR a été détectée par les analyses DRX. Cela conduit à une accélération de la phase du frittage du mélange ML/CSR15-1. L'évolution de la contrainte à la rupture (σ) a été directement

- liée à la taille et la forme des pores créés au sein de la matrice ML au cours de la cuisson. Une distribution des macropores de taille entre 1 et 5 μm et d'une morphologie régulière a conduit à une augmentation de (σ) .
- L'ajout de 4%.m de CSR28-1 dans la matrice ML a favorisé la diminution de (λ) en raison de la teneur en biomasse élevée (54,8%.m.sec) initialement présente dans le CSR28. Cependant, un ajout de 8%.m de CSR28-1 a conduit à une diminution de (λ) mais aussi à une dégradation de la résistance mécanique (8,2 MPa à 950°C).
 - L'ajout de 4-8%.m CSR15-1 et 4-8%.m CSR28-1 dans la matrice MC a montré une diminution à la fois de (λ) et de (σ) . La teneur en calcite élevée de la matrice MC a favorisé un fort dégagement de CO_2 et donc une augmentation de taux de porosité au cours de la cuisson de mélange MC/CSR. Avec l'ajout de CSR dans la matrice MC, le taux de porosité a augmenté à cause de la dégradation thermique du CSR et donc cela a conduit à une diminution de (λ) . Les analyses DRX des mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28 B0 à une température de cuisson de 900°C ont montré l'apparition de l'albite et de la sanidine, qui ont permis d'accélérer la cinétique de densification des mélanges MC/CSR15-1 et MC/CSR28-1.
 - La formulation ML4CSR15-1 B30 a été choisie comme une des meilleures formulations parmi les mélanges argileux/CSR étudiés dans cette section.
 - **Effet de la granulométrie de CSR** : l'utilisation de CSR15 broyé et tamisé à 2mm dans la matrice ML a fait l'objectif de cette section. La comparaison entre la formulation de mélange ML4CSR15-1 B30 et celle de ML4CSR15-2 B30 a été réalisée.
 - Les deux mélanges ML4CSR15-1 B30 et le ML4CSR15-2 B30 ont enregistré la même valeur de 0,72 W/m.K pour (λ) . Une augmentation de (σ) de 10,2 MPa pour le MEL FAB ML B40 à une (σ) de 13,1 MPa pour le ML4CSR15-2 B30 a été observée. Cependant, la dégradation thermique de CSR15 de taille des particules de 2mm a créé un réseau poreux de taille plus grande que celui créé avec le CSR15 de 1mm. En effet, la valeur de (σ) de ML4CSR15-1 B30 reste supérieure à celle de ML4CSR15-2 B30. Elle est de l'ordre de 15MPa pour le ML4CSR15-1 B30. L'incorporation de ces deux granulométries de CSR15 dans la matrice argileuse ML est donc possible.
 - **Effet de la nature de la matrice argileuse** : l'utilisation de la matrice 50%.m MC et 50%.m ML a montré la même tendance des performances mécaniques et thermiques que pour les deux matrices MC et ML, respectivement.
 - l'ajout de 4%.m de CSR15-1 au sein de la matrice MC-ML a permis à la fois de diminuer (λ) et d'augmenter légèrement (σ) (0,71 W/m.K et 10,9 MPa pour le MC-ML4CSR15-1 B20). L'utilisation d'une matrice argileuse MC-ML ne présente pas d'avantage pour les performances mécaniques et thermiques par rapport aux mélanges argileux à base de ML ou de MC.

Les caractérisations des propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques ont montré que la diminution de (λ) est toujours liée à un taux de porosité élevé. La contrainte à la rupture (σ) des mélanges argileux/CSR est associée à la création des phases liquides au cours du frittage provenant de l'interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques de CSR. La création de ces phases liquides conduit à une accélération de la densification du matériau argileux. Ainsi que la présence des pores réguliers et de petite taille (1-10 μm) favorise la résistance mécanique des mélanges argileux/CSR.

A partir de cette étude, la formulation du mélange ML4CSR15-1 B30 apparait comme une des meilleures formulations des mélanges argileux/CSR. Pour mieux comprendre les étapes et les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR15-1, une étude cinétique a été effectuée et fait l'objectif du chapitre suivant.

Chapitre 4

Modèle cinétique du frittage

4.1 Introduction

L'étude cinétique du frittage des matériaux céramiques a souvent été élaborée dans la littérature à l'aide des modèles géométriques [239, 90, 224, 217, 150]. Des modèles comme celui de Frenkel, Mackenzie-Shuttleworth et de clusters ont été employés pour décrire les mécanismes du frittage par flux visqueux des céramiques (chapitre 1). Cependant, ces modèles géométriques ont été basés sur des hypothèses limitantes : comme considérer que la géométrie des particules est sphérique et n'étudier qu'une seule étape du frittage (single-step model). En effet, les particules constituant le matériau argileux ne sont pas toutes de forme sphérique ou quasi-sphérique. Au cours du frittage, plusieurs transformations physico-chimiques, minéralogiques et microstructurales ont lieu, ce qui rend le paramètre de la géométrie très variable et le mécanisme de densification divisé en plusieurs étapes.

L'analyse la plus courante pour étudier les variations dimensionnelles liées aux transformations physico-chimiques des mélanges argileux est l'analyse thermomécanique (ATM) (chapitre 3) [248, 243, 244, 242, 247, 32, 31]. Les études cinétiques basées sur les données de l'ATM peuvent être conduites dans des conditions isothermes ou anisothermes. Dans les deux cas, il existe deux procédures principales pour déterminer le modèle cinétique qui régit le processus : les méthodes basées sur le model-fitting et celles basées sur le model-free (ou modèle d'iso-conversion) [140, 154, 312, 313, 311, 310].

L'objectif de ce travail est de développer un modèle cinétique décrivant les mécanismes liés aux variations dimensionnelles du CSR15-1, le mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR15-1 au cours de la cuisson et en particulier l'étape du frittage du matériau. Ce modèle cinétique va identifier les différents mécanismes associés à chaque variation dimensionnelle associée aux interactions entre le mélange argileux ML et le CSR15-1. Cette étude combine l'utilisation de la déconvolution de Fraser-Suzuki et la méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) pour déterminer les énergies d'activation E_α de chaque pseudo-composant du matériau [313, 312, 311, 154]. Ainsi l'étude apporte de l'originalité, la méthode de master-plot est utilisée pour déterminer la fonction modèle $f(\alpha)$ décrivant le mécanisme réactionnel et le facteur pré-exponentiel A.

Les résultats du chapitre 3 ont montré que les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont permis d'avoir le meilleur compromis entre l'amélioration des propriétés thermiques et l'augmentation de la résistance mécanique. L'objectif de ce chapitre est de comprendre les différentes interactions entre la matrice argileuse de ML et le CSR15-1.

4.2 Matériels et méthodes

4.2.1 Matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude cinétique sont des matériaux homogènes et isotropes et sont : le CSR15-1, le mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40, la matrice argileuse ML incorporée de 4%.m de CSR15-1 désignée ML4CSR15-1 B30 et de 8%.m de CSR15-1 désignée ML8CSR15-1 B20, respectivement. Leurs compositions élémentaires ont été présentées dans le chapitre 2.

4.2.2 Analyse thermomécanique ATM

L'analyse thermomécanique du CSR15-1 et des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 a été réalisée à l'aide de l'appareil TMA Setsys 16/18 de SETARAM. Les analyses ont été faites sur des échantillons cylindriques de 13 mm de hauteur et de 6 mm de diamètre, supposés homogènes et isotropes et placés dans un creuset en alumine. Une charge de 10 g a été appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un palpeur de surface plane pour assurer la bonne répartition de la charge sur la surface de l'échantillon. Le débit d'air a été fixé à 3L/h avec une montée en température de 30°C à 1100°C à différentes vitesses de 2 ; 5 et 10°C/min, respectivement. Les analyses ont été répétées deux fois et la déformation a été considérée bien répétable (erreur < 0,05 %). L'objectif de cette étude est de comprendre et comparer les étapes de la phase du frittage des mélanges MEL FAB ML B40, ML/CSR15-1 et du CSR15-1. Pour cette raison et selon les résultats du chapitre 3 nous focalisons notre étude sur la zone de 650°C à 1000°C.

4.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La détermination des phases cristallines présentes dans les formulations des mélanges argileux a été réalisée à l'aide du diffractomètre aux rayons X de marque PanAlytical X'Pert Philips (45mA, 40kV) (voir chapitre 3). Les analyses ont été réalisées à différentes températures après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C, pour le CSR15-1, MEL FAB ML B40 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

4.3 Résultats expérimentaux

4.3.1 Analyse thermomécanique du CSR15-1

La figure 4.3.1 présente les courbes expérimentales de la déformation et de la vitesse de déformation (ATM-DATM) du CSR15-1 à 2, 5 et 10°C/min et dans l'intervalle de 650-1000°C de la phase du frittage. Le CSR15-1 se compose majoritairement d'éléments inorganiques avec une teneur en cendres de 65,7%.m.sec. (chapitre 2). A partir de 700°C, la calcite présente dans le CSR15-1 (fig. 4.3.2) se décompose thermiquement et libère du CO₂. Le dégagement de CO₂ a conduit à une création des pores au sein de CSR15-1, et donc à un faible retrait du matériau entre 700°C et 800°C (fig.4.3.1). Au-delà de 800°C, le CSR15-1 a montré un retrait important observé dans les courbes ATM-DATM. Par exemple, à 2°C/min un pic de la vitesse de déformation a été enregistré à -0,58°C⁻¹ dans la courbe de DATM (fig. 4.3.1). Ce retrait est lié à la densification du matériau qui est associée à une formation de l'albite NaAlSi₃O₈, une nouvelle phase cristalline

identifiée dans le DRX de CSR15-1 après la cuisson à 900°C (fig.4.3.2). L'albite est un élément fondant formant une phase liquide et conduit à une accélération de la cinétique du frittage du CSR15-1 [161, 31]. L'augmentation de la vitesse de chauffe a conduit à un déplacement des courbes ATM-DATM vers des températures plus élevées (fig.4.3.1). Ceci est dû aux limitations de transfert de chaleur résultant de la différence de température entre l'échantillon et le four.

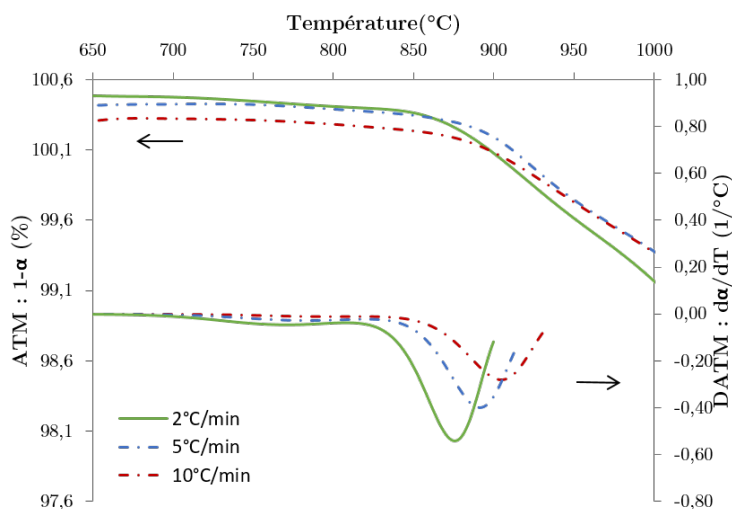


FIGURE 4.3.1 – Courbes expérimentales ATM-DATM du CSR15-1 entre 650°C et 1000°C

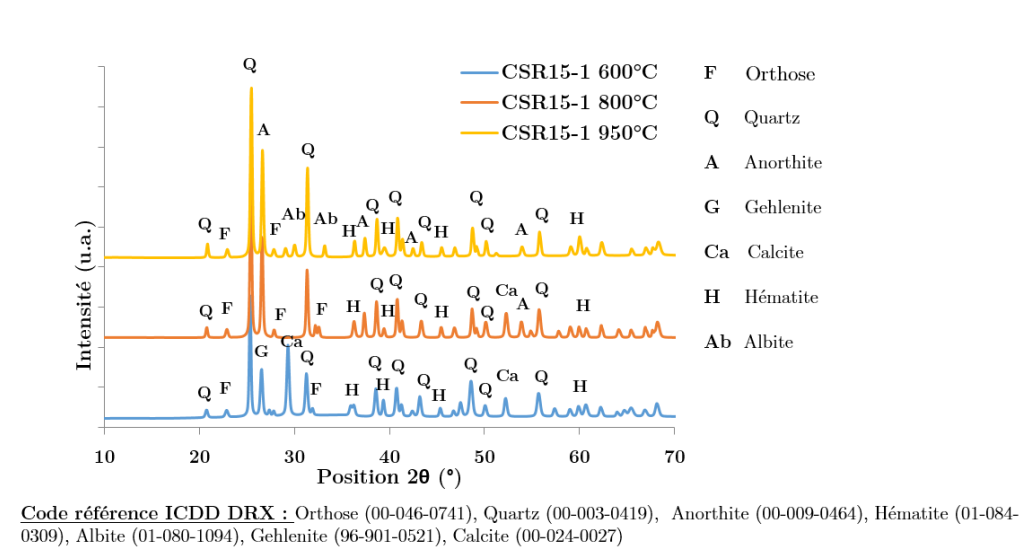


FIGURE 4.3.2 – Diffractogrammes DRX de CSR15-1 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C

4.3.2 Analyse thermomécanique du mélange MEL FAB ML B40

Les courbes ATM-DATM du mélange MEL FAB ML B40 sont présentées dans la figure (fig. 4.3.3). Le mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 a enregistré un retrait progressif au-delà de 700°C. Ce retrait est lié au phénomène de frittage du matériau. Le frittage de MEL FAB ML B40 se fait en deux étapes principales : la décarbonatation suivie

par le rapprochement des joints de grains et la densification du matériau (chapitre 3). Chacune de ces étapes est caractérisée par sa propre cinétique de déformation. La présence de la calcite au sein de la matrice argileuse (fig. 4.3.4) occasionne une décarbonatation associée à un dégagement de CO_2 . Ce dégagement de CO_2 s'effectue au moyen de transport de matière entre les particules et par la suite une création des cavités poreuses au sein de la matrice argileuse [220, 221]. Avec l'augmentation de la température, le transport de matière continue et donne lieu à une création des joints de grains entre les particules donc à une élimination progressive des pores [44, 220]. Au-delà de la zone de la décarbonatation de la matrice argileuse, de nouvelles phases cristallines se créent (fig. 4.3.4).

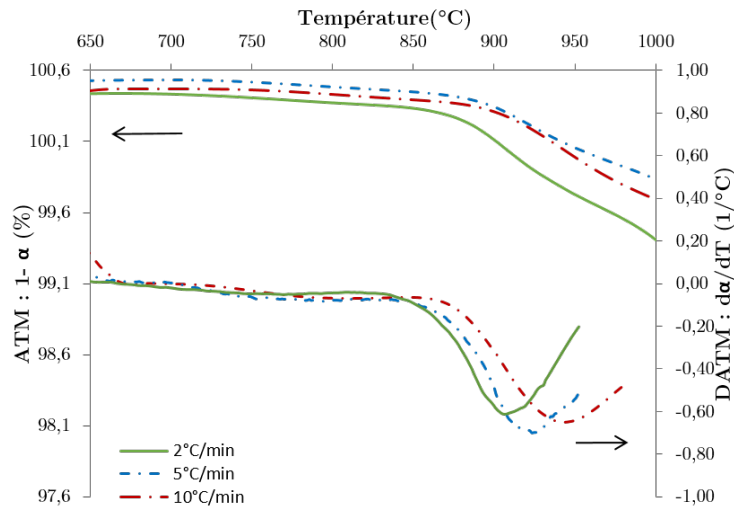


FIGURE 4.3.3 – Courbes expérimentales ATM-DATM de MEL FAB ML B40 entre 650°C et 1000°C

Ensuite, la chaux (CaO) libérée durant la dégradation de la calcite peut s'associer au SiO_2 afin de former une phase cristalline de wollastonite selon la réaction. 4.3.1 qui a été identifiée par DRX du mélange MEL FAB ML B40 pour une cuisson à 950°C (fig. 4.3.4), ce qui a conduit à un retrait de 0,7% du mélange MEL FAB ML B40 et un pic de vitesse de déformation à $-0,6^\circ\text{C}^{-1}$ enregistrés dans les courbes ATM-DATM à 2°C/min de la figure 4.3.3. L'augmentation de la vitesse de chauffe a conduit à un déplacement des courbes ATM-DATM vers des températures plus élevées (fig. 4.3.3) à cause de la limitation des transferts de chaleur. Par exemple pour les courbes DATM à 10°C/min (fig. 4.3.3), la position des pics de la vitesse de déformation correspondant à la formation de la calcite et de la wollastonite a été décalée vers des intervalles de températures plus élevées que ceux de DATM à 2°C/min.



4.3.3 Analyse thermomécanique des mélanges ML/CSR15-1

Les courbes des déformations thermomécaniques ATM-DATM des mélanges ML4CSR15-1 B30 et de ML8CSR15-1 B20 durant la phase du frittage sont présentées dans les figures 4.3.5 et 4.3.6, respectivement. A partir de 700°C, les deux mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont montré un retrait faible lié à leur décarbonatation respective (chapitre 3). Pour la vitesse de chauffe de 2°C/min, le dégagement de CO_2 a occasionné un

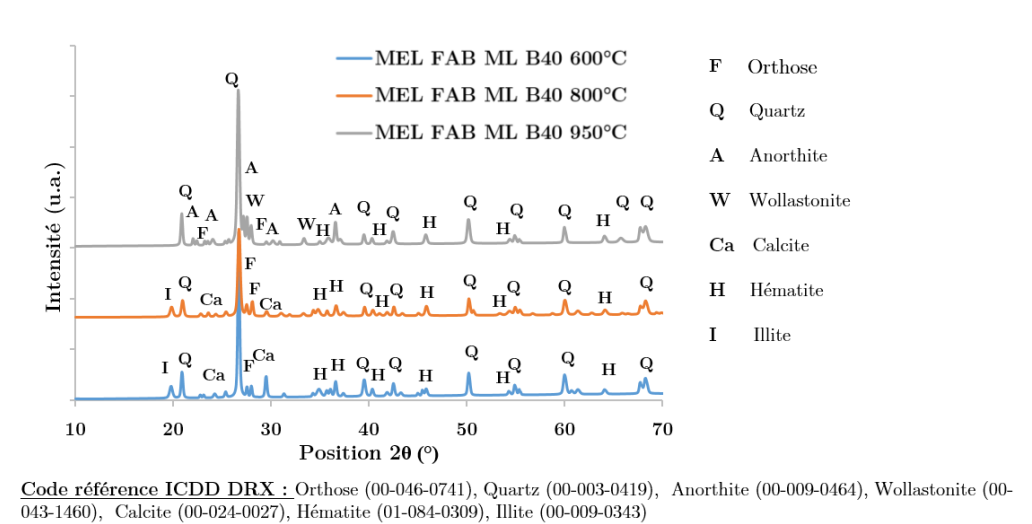


FIGURE 4.3.4 – Diffractogrammes DRX de MEL FAB ML B40 après cuisson à 600°C, 800°C et 950°C

retrait faible du matériau entre 700°C et 850°C. Au-delà de 850°C et après l'épuisement de la calcite, un retrait important a été enregistré, qui est associé à la densification du matériau (fig. 4.3.5 et 4.3.6).

L'ajout du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à la formation des éléments fondants provenant de l'interaction entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 (chapitre 3). La vitesse de déformation de la phase de densification entre 850°C et 950°C du mélange ML8CSR15-1 B20 a été supérieure à celle du mélange ML4CSR15-1 B30. A titre d'exemple, à une vitesse de chauffe de 2°C/min, les pics des vitesses de déformation des mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 ont été enregistrés à -0,5 °C⁻¹ et -0,9 °C⁻¹ (fig. 4.3.5 et 4.3.6), respectivement. Cela est dû à l'augmentation du taux d'incorporation de CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML, ce qui a conduit à une amplification de l'interaction entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1.

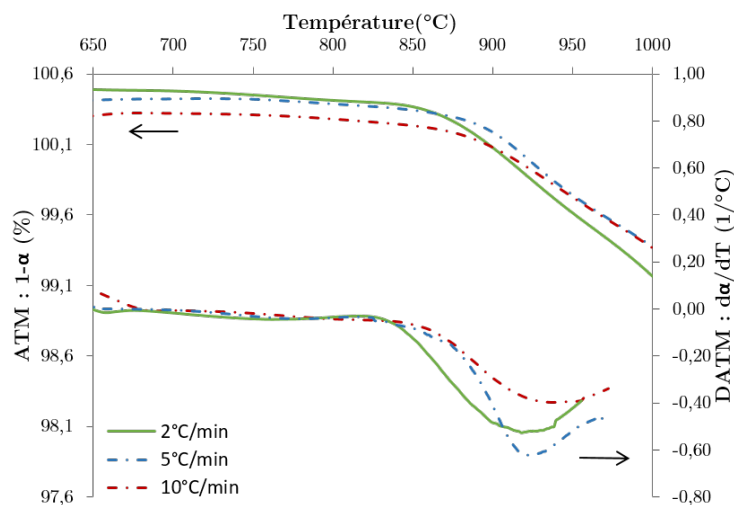


FIGURE 4.3.5 – Courbes expérimentales ATM-DATM de ML4CSR15-1 B30 entre 650°C et 1000°C

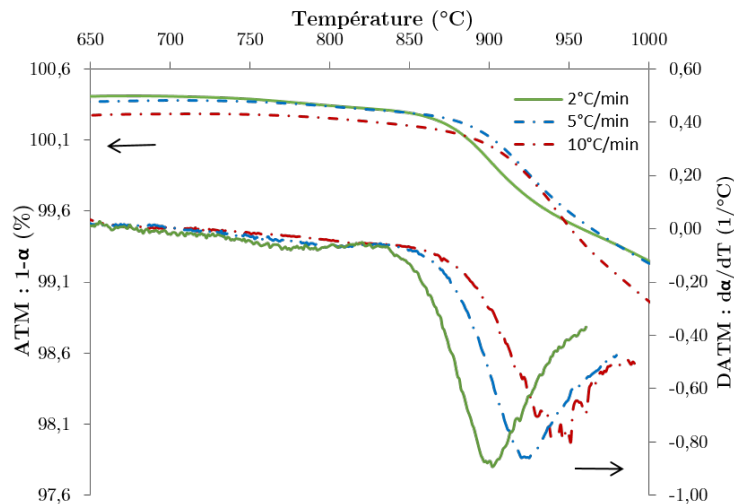


FIGURE 4.3.6 – Courbes expérimentales ATM-DATM de ML8CSR15-1 B20 entre 650°C et 1000°C

L'accélération de la phase de densification des mélanges ML/CSR15-1 est liée aux nombreuses interactions entre la matrice argileuse ML et les éléments inorganiques du CSR15-1. La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases cristallines formées après cuisson à haute température des mélanges ML/CSR15-1. Les DRX après cuisson à 600°C, à 800°C et à 950°C des mélanges MEL FAB ML B40 et ML8CSR15-1 B20 sont présentées dans les figures 4.3.4 et 4.3.7, respectivement.

Après la cuisson à 600°C, les deux mélanges MEL FAB ML B40 et ML8CSR15-1 B20 se composent majoritairement d'illite et de calcite. Au-delà de 950°C et après l'épuisement de la calcite dans les deux mélanges, la formation de nouvelles phases cristallines prend place. Pour le mélange MEL FAB ML B40, la formation de wollastonite (CaSiO_3) a été enregistrée (fig. 4.3.4). La chaux (CaO) libérée durant la dégradation de la calcite a été associée à la silice (SiO_2) afin de former la phase cristalline de wollastonite (CaSiO_3). Dans la même zone de température, la formation d'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a été observée pour le mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 4.3.7). La phase cristalline d'albite est un élément fondant et accélérateur de la cinétique du frittage (chapitre 3)[261, 195, 211, 174, 162, 160, 159, 46]. Dans ce cas, le frittage s'effectue en présence d'une phase visqueuse.

4.4 Approche du modèle cinétique

4.4.1 Hypothèses et schéma réactionnel du modèle cinétique

Afin de décrire les courbes ATM-DATM du CSR15-1 et des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR15-1, un mécanisme de déformation est défini selon les hypothèses et les conditions suivantes :

- les matériaux sont homogènes et isotropes,
- les déformations sont linéaires,
- la plage de température de l'étude cinétique est de 650°C à 1000°C.

Le schéma réactionnel lié au mécanisme de déformation de CSR15-1 (fig. 4.3.1) est proposé à l'aide des pseudo-composants. Les deux pseudo-composants principaux sont celui de la calcite du CSR15-1 ($C(\text{CSR15-1})$) et de l'albite du CSR15-1 (Ab). Ces deux pseudo-

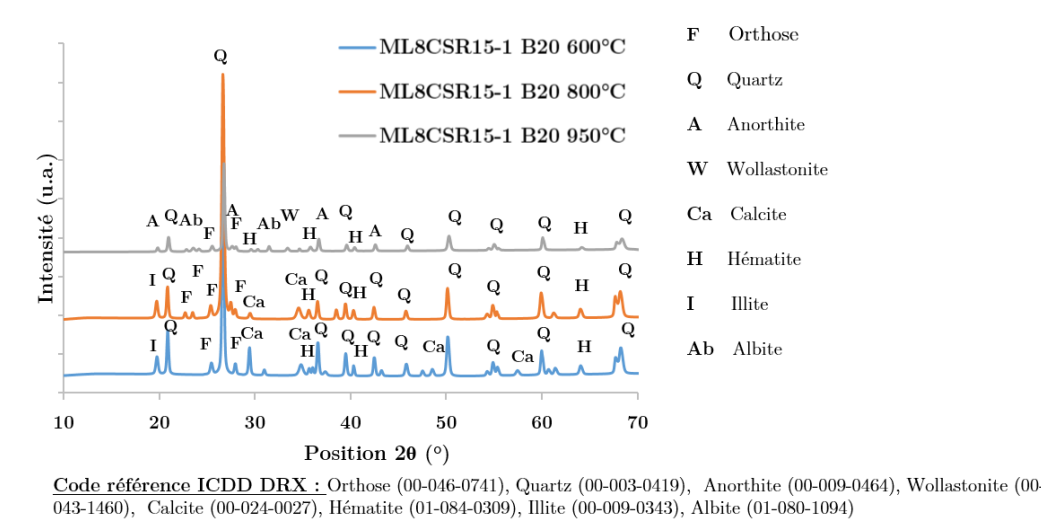


FIGURE 4.3.7 – Diffractogrammes DRX de ML8CSR15-1 B20 après cuisson à : 600°C, 800°C et 950°C

composants se décomposent indépendamment selon les deux équations suivantes 4.4.1 et 4.4.2 :

$$C(CSR15 - 1) \xrightarrow{k_1, CSR15-1} D_{C(CSR15-1)} \quad (4.4.1)$$

$$Ab \xrightarrow{k_2, CSR15-1} D_{Ab} \quad (4.4.2)$$

où k est la constante de vitesse et D est la déformation thermomécanique associée à chaque transformation physico-chimique. D'autres composants du CSR15-1 ont été identifiés dans les DRX (fig. 4.3.2) pouvant aussi se déformer en fonction de la température et dans les mêmes conditions d'analyse ATM, mais leurs déformations restent très faibles et donc négligeables dans notre modèle cinétique.

Un mécanisme de deux pseudo-composants de la déformation du mélange MEL FAB ML B40 est proposé, $C(ML)$ présentant la déformation liée à la décarbonatation de la calcite ainsi la déformation liée à la formation de wollastonite ($CaSiO_3$) nommée (Wo). Les équations suivantes 4.4.3 et 4.4.4 décrivent la déformation correspondante à chaque pseudo-composant de MEL FAB ML B40 :

$$C(ML) \xrightarrow{k_1, ML} D_{C(ML)} \quad (4.4.3)$$

$$Wo \xrightarrow{k_2, ML} D_{Wo} \quad (4.4.4)$$

Les mécanismes liés aux déformations des mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 sont ainsi proposés par un modèle de six pseudo-composants selon les équations 4.4.5, 4.4.6, 4.4.7, 4.4.8, 4.4.9 et 4.4.10, comme suit :

$$C(CSR15 - 1) \xrightarrow{k_1, ML/CSR15-1} D_{C(CSR15-1)} \quad (4.4.5)$$

$$Ab \xrightarrow{k_2, ML/CSR15-1} D_{Ab} \quad (4.4.6)$$

$$C(ML) \xrightarrow{k_3, ML/CSR15-1} D_{C(ML)} \quad (4.4.7)$$

$$W_o \xrightarrow{k_4, ML/CSR15-1} D_{W_o} \quad (4.4.8)$$

$$C(CSR15 - 1) - C(ML) \xrightarrow{k_5, ML/CSR15-1} D_{C(CSR15-1)-C(ML)} \quad (4.4.9)$$

$$Ab - W_o \xrightarrow{k_6, ML/CSR15-1} D_{Ab-W_o} \quad (4.4.10)$$

Les premières déformations enregistrées dans la phase du frittage sont celles liées à la décarbonatation du CSR15-1 et de la matrice argileuse ML, respectivement. Les déformations de ces deux pseudo-composants C(ML) et C(ML) sont présentées par les équations 4.4.5 et 4.4.7, respectivement. La déformation liée à la formation de pseudo-composant d'albite du CSR15-1 permettant de créer une viscosité au sein de la matrice argileuse ML est présentée par l'équation 4.4.6. Ensuite, la déformation liée à la formation de wollastonite de la matrice argileuse est décrite par l'équation 4.4.8.

Les interactions entre le mélange argileux ML et le CSR15-1 se présentent dans la phase de la décarbonatation parallèle de la calcite provenant du mélange MEL FAB ML B40 et celle provenant du CSR15-1 (équation. 4.4.9). Ainsi que l'interaction entre le wollastonite et l'albite permettant d'accélérer le frittage (équation. 4.4.10). Des autres composants correspondant à la formation des nouvelles phases cristallines pouvant aussi se déformer en fonction de la température et dans les mêmes conditions de l'analyse ATM. Mais, comme le montre la figure (fig. 4.3.7) de la DRX, les deux principaux éléments sont la phase de wollastonite et d'albite.

4.4.2 Modèle cinétique de l'ATM

Le modèle des réactions à l'état solide est décrit par l'équation suivante 4.4.11 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.4.11)$$

avec α le taux de déformation calculé à partir de la longueur initiale de l'échantillon à l'aide de l'équation suivante 4.4.12 :

$$\alpha = \frac{L_0 - L}{L_0 - L_\infty} \quad (4.4.12)$$

où L_0 et L_∞ sont la longueur initiale et la longueur finale de l'échantillon, respectivement. L est la longueur de l'échantillon à l'instant t de l'analyse. Selon l'équation d'Arrhenius, la constante de vitesse k dépend de la température :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.4.13)$$

où A est le facteur pré-exponentiel (min^{-1}), E est l'énergie d'activation (kJ/mol), R est la constante de gaz (8,314 J/K/mol) et le T est la température absolue (K). En combinant les deux équations 4.4.11 et 4.4.13 nous obtenons l'équation 4.4.14. Cette équation permet de déterminer les paramètres cinétiques E et A décrivant les résultats ATM.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.4.14)$$

Pour des analyses ATM dans des conditions non-isothermiques et avec une vitesse constante et linéaire $\beta = \frac{dT}{dt}$, l'équation 4.4.14 devient comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.4.15)$$

4.4.3 Déconvolution Fraser-Suzuki (FS)

La déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) permet de tracer mathématiquement les pics de DATM [140, 151, 289] à l'aide des fonctions suivantes :

$$\frac{d\alpha}{dT}(i) = H_{p,i} \exp\left[\frac{\ln(2)}{A_{p,i}^2} \ln\left(1 + 2A_{s,i} \frac{T - T_{p,i}}{W_{hf,i}}\right)^2\right] \quad (4.4.16)$$

où $H_{p,i}$, $A_{s,i}$, $W_{hf,i}$ et $T_{p,i}$ sont les paramètres de FS : l'amplitude du pic (K^{-1}), le coefficient de symétrie (sans unité), la moitié de la largeur du pic (K) et la température du pic (K) respectivement. Ces paramètres permettent de tracer $\frac{d\alpha}{dT}(i)$ en fonction de T pour chaque pseudo-composant i. La somme de la déconvolution de chaque pseudo-composant donne le profil de $\frac{d\alpha}{dT}$ en fonction de T suivant l'équation 4.4.15 :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \sum_{i=1}^{N_c} H_{p,i} \exp\left[\frac{\ln(2)}{A_{p,i}^2} \ln\left(1 + 2A_{s,i} \frac{T - T_{p,i}}{W_{hf,i}}\right)^2\right] \quad (4.4.17)$$

où N_c est le nombre des pseudo-composants pour chaque échantillon.

Afin d'estimer les valeurs des paramètres inconnus $H_{p,i}$, $A_{s,i}$, $W_{hf,i}$ et $T_{p,i}$, des valeurs de $T_{p,i}$ ont été au début estimées à base des données des analyses expérimentales de ATM et les DRX montrant les plages de température de la formation de chaque pseudo-composants. Puis, les autres valeurs des $H_{p,i}$, $A_{s,i}$, $W_{hf,i}$ ont ainsi été ajustées jusqu'à l'obtention d'une déviation minimale entre la courbe de ATM expérimentale et celle calculée par FS. La déviation Dev(%) a été calculée à l'aide de la méthode de moindre carrée non linéaire [312, 313, 265] :

$$Dev(\%) = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^{N_d} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_e T_j - \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_c T_j \right]^2}}{h \cdot N_d} \times 100 \quad (4.4.18)$$

où j est le j^{ème} point expérimental et N_d est le nombre total des points de la base de données de l'analyse. $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_e$ et $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_c$ sont la courbe expérimentale obtenue de l'analyse ATM et celle calculée mathématiquement à l'aide de FS, respectivement. Le h est la valeur minimale de $d\alpha/dT$. Ensuite, l'intégration des $\frac{d\alpha}{dT}(i)$ à l'aide de l'équation de Middle Riemann Sum permet d'obtenir la valeur de α correspondante à chaque courbe i, comme suit :

$$\alpha_i = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i - \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{i-1} \right] (T_i - T_{i-1}) \quad (4.4.19)$$

4.4.4 Méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

La méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [246, 245] permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation apparente à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{RA_\alpha}{g(\alpha)E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (4.4.20)$$

La pente de la droite de $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right)$ en fonction de $\frac{1000}{T_\alpha}$ donne $\frac{-E_\alpha}{R}$ ce qui permet de déterminer la valeur de E_α l'énergie d'activation apparente.

L'intégrale de l'équation 4.4.15 en fonction de T donne :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (4.4.21)$$

où $f(\alpha)$ est la fonction modèle : la fonction qui décrit le mécanisme de déformation de l'échantillon au cours du frittage. La fonction $g(\alpha)$ représente la fonction intégrale de $f(\alpha)$.

4.4.5 Détermination de la fonction modèle : Master plots

Dans le cas où l'écart entre la valeur minimale et celle maximale de E_α ne dépasse pas 30%, la méthode master-plots est appliquée. La méthode de master plots permet de déterminer la fonction modèle la plus appropriée au mécanisme de déformation des matériaux [128, 140, 238, 281, 313].

L'équation de master plots est donnée comme suit :

$$\lambda(\alpha) = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha)_{0,5}} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}} \times \frac{\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right)}{\exp\left(\frac{E_{0,5}}{RT_{0,5}}\right)} \quad (4.4.22)$$

où $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}$, $E_{0,5}$ et $T_{0,5}$ sont le taux de déformation, l'énergie d'activation pour $\alpha = 0,5$ et la température qui correspond à $\alpha = 0,5$, respectivement.

Les fonctions modèles $f(\alpha)$ théoriques les plus utilisées pour décrire les mécanismes du frittage des matériaux céramiques dans la littérature sont présentées dans le tableau 4.1.

Et les diagrammes $\lambda(\alpha)$ définis par la méthode master plots sont présentés dans la figure 4.4.1.

4.5 Résultats du modèle cinétique ATM

4.5.1 Déconvolution de Fraser-Suzuki (FS)

Les écarts entre les données expérimentales et les modèles de déconvolution ont été calculés à l'aide de l'équation 4.4.18. Les modèles de déconvolution s'adaptent aux données expérimentales avec une déviation satisfaisante d'un faible écart de (<10%). Les paramètres du modèle de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) de la déformation à des vitesses de chauffe de 2, 5 et 10°C/min des échantillons du CSR15-1 et les mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 sont présentés aux tableaux 4.2 et 4.3, respectivement.

TABLE 4.1 – Majorité des mécanismes réactionnels utilisés pour l'analyse cinétique de solid-state, la fonction modèle $f(\alpha)$ et sa fonction intégrale $g(\alpha)$ [140, 154, 265, 276]

Modèle		$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Order-based	Or1, first order	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
	Or2, second order	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
	Or3, third order	$(1-\alpha)^3$	$[1/(1-\alpha)^2]-1$
Power law	Pn, power law	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$	$\alpha^{1/2}$
Diffusion	D1, one dimensional	$1/(2\alpha)$	α^2
	D2, two dimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
	D3, three dimensional	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Geometrical contraction	R2, contracting area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
	R3, contracting volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Random scission	L2, Random scission	$2(\alpha^{1/2}-\alpha)$	-
Growth of nuclei and diffusion	KJMA n Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov avec n = exposant d'Avrami (0,5 et 4)	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$

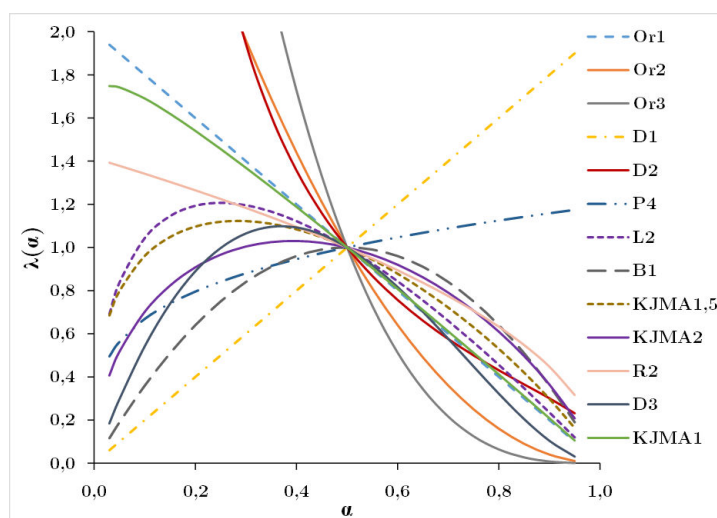


FIGURE 4.4.1 – Les diagrammes master plots calculés à l'aide de l'équation 4.4.22 associés aux différents modèles cinétiques du tableau 4.1

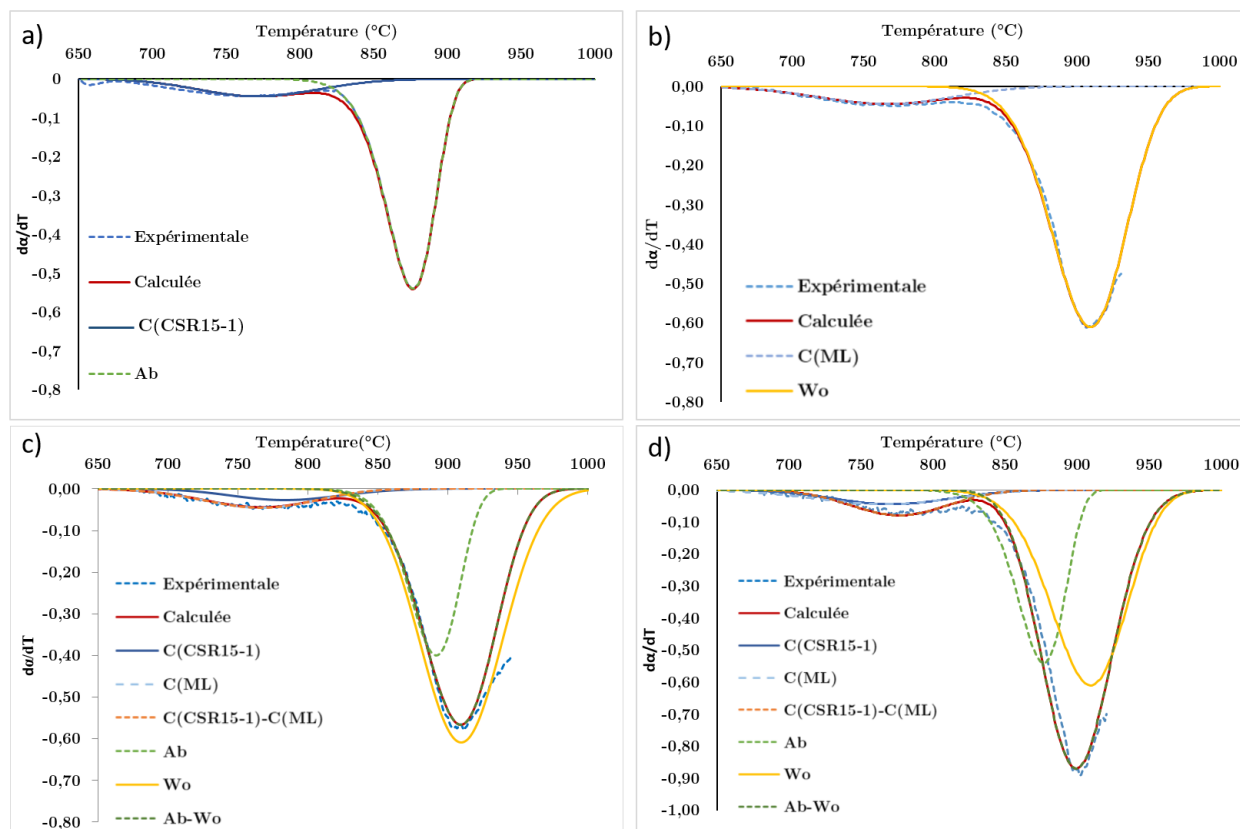


FIGURE 4.5.1 – Déconvolution des courbes DATM de : a) CSR15-1, b) MEL FAB ML B40, c) ML4CSR15-1 B30 et d) ML8CSR15-1 B20 à 2°C/min

TABLE 4.2 – Résultats de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) pour CSR15-1 et MEL FAB ML B40 à 2, 5 et 10°C/min

Composants	paramètres	CSR15-1			MEL FAB ML B40		
		2	5	10	2	5	10
C(CSR15-1)	H_p	-0,04	-0,02	-0,01	-	-	-
	T_p	770,20	782,40	794,60	-	-	-
	W_{hf}	95,20	92,30	85,20	-	-	-
	A_s	0,02	0,02	0,02	-	-	-
Ab	H_p	-0,54	-0,40	-0,28	-	-	-
	T_p	875,60	890,30	945,00	-	-	-
	W_{hf}	38,90	42,00	45,00	-	-	-
	A_s	-0,25	-0,20	-0,25	-	-	-
C(ML)	H_p	-	-	-	-0,04	-0,07	-0,07
	T_p	-	-	-	765,60	782,80	800,00
	W_{hf}	-	-	-	112,00	105,10	98,20
	A_s	-	-	-	-0,06	0,10	0,27
Wo	H_p	-	-	-	-0,61	-0,69	-0,64
	T_p	-	-	-	908,20	920,00	945,00
	W_{hf}	-	-	-	61,00	55,00	90,00
	A_s	-	-	-	-0,10	-0,26	0,10
Dév(%)		4,29	1,65	0,91	1,62	1,67	6,62

4.5.2 Détermination de l'énergie d'activation par KAS

Après avoir obtenu les déconvolutions de Fraser-suzuki (FS) des courbes DATM (fig.4.5.1), la méthode intégrale de Riemann (équation. 4.4.19) a été utilisée pour obtenir les valeurs du taux de déformation α de 0,1 à 0,9 en prenant en compte la température de chaque pseudo-composant pour les trois vitesses de chauffe (2 ; 5 et 10°C/min). Ensuite, l'énergie d'activation iso-conversionnelle (E_α) de chaque déformation de pseudo-composant a été évaluée à une valeur donnée de α à partir de la pente du graphique KAS dans l'équation 4.4.20, c'est-à-dire $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ en fonction de $1/T_\alpha$.

TABLE 4.3 – Résultats de déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 à 2, 5 et 10°C/min

Composants	paramètres	ML4CSR15-1 B30			ML8CSR15-1 B20		
		2	5	10	2	5	10
C(CSR15-1)	H_p	-0,04	-0,02	-0,01	-0,04	-0,02	-0,01
	T_p	770,20	782,40	794,60	770,20	782,40	794,60
	W_{hf}	95,20	92,30	85,20	95,20	92,30	85,20
	A_s	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ab	H_p	-0,54	-0,40	-0,28	-0,54	-0,40	-0,28
	T_p	875,60	890,30	945,00	875,60	890,30	945,00
	W_{hf}	38,90	42,00	45,00	38,90	42,00	45,00
	A_s	-0,25	-0,20	-0,25	-0,25	-0,20	-0,25
C(ML)	H_p	-0,04	-0,07	-0,07	-0,04	-0,07	-0,07
	T_p	765,60	782,80	800,00	765,60	782,80	800,00
	W_{hf}	112,00	105,10	98,20	112,00	105,10	98,20
	A_s	-0,06	0,10	0,27	-0,06	0,10	0,27
Wo	H_p	-0,61	-0,69	-0,64	-0,61	-0,69	-0,64
	T_p	908,20	920,00	945,00	908,20	920,00	945,00
	W_{hf}	61,00	55,00	90,00	61,00	55,00	90,00
	A_s	-0,10	-0,26	0,10	-0,10	-0,26	0,10
C(CSR15-1)-C(ML)	H_p	-0,04	-0,04	-0,03	-0,08	-0,06	-0,05
	T_p	765,60	790,20	810,00	775,46	797,70	820,00
	W_{hf}	95,00	97,00	105,00	78,90	76,90	75,00
	A_s	-0,06	0,02	0,02	-0,01	0,05	0,15
Ab-Wo	H_p	-0,56	-0,62	-0,46	-0,87	-0,85	-0,76
	T_p	908,00	925,00	936,20	898,25	921,50	945,20
	W_{hf}	61,00	56,26	56,00	57,00	62,30	65,00
	A_s	-0,10	-0,10	-0,10	0,03	0,02	-0,15
Dév(%)		5,32	6,41	3,65	6,64	3,12	1,08

À titre d'exemple, la figure 4.5.2 présente les diagrammes KAS pour les six pseudo-composants du mélange ML8CSR15-1 B20 dans la plage du taux de déformation de $\alpha=0,1$ à 0,9. Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) comprises entre 0,99 et 1 ont été obtenues à partir de l'analyse de régression linéaire de ces courbes ce qui indique que les énergies d'activation (E_α) calculées sont relativement précises.

Les évolutions de l'énergie d'activation E_α en fonction de la conversion α du CSR15-1 et des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR15-1 sont présentées en figure 4.5.2. La différence entre la valeur minimale et celle maximale de E_α , ne doit pas dépasser plus

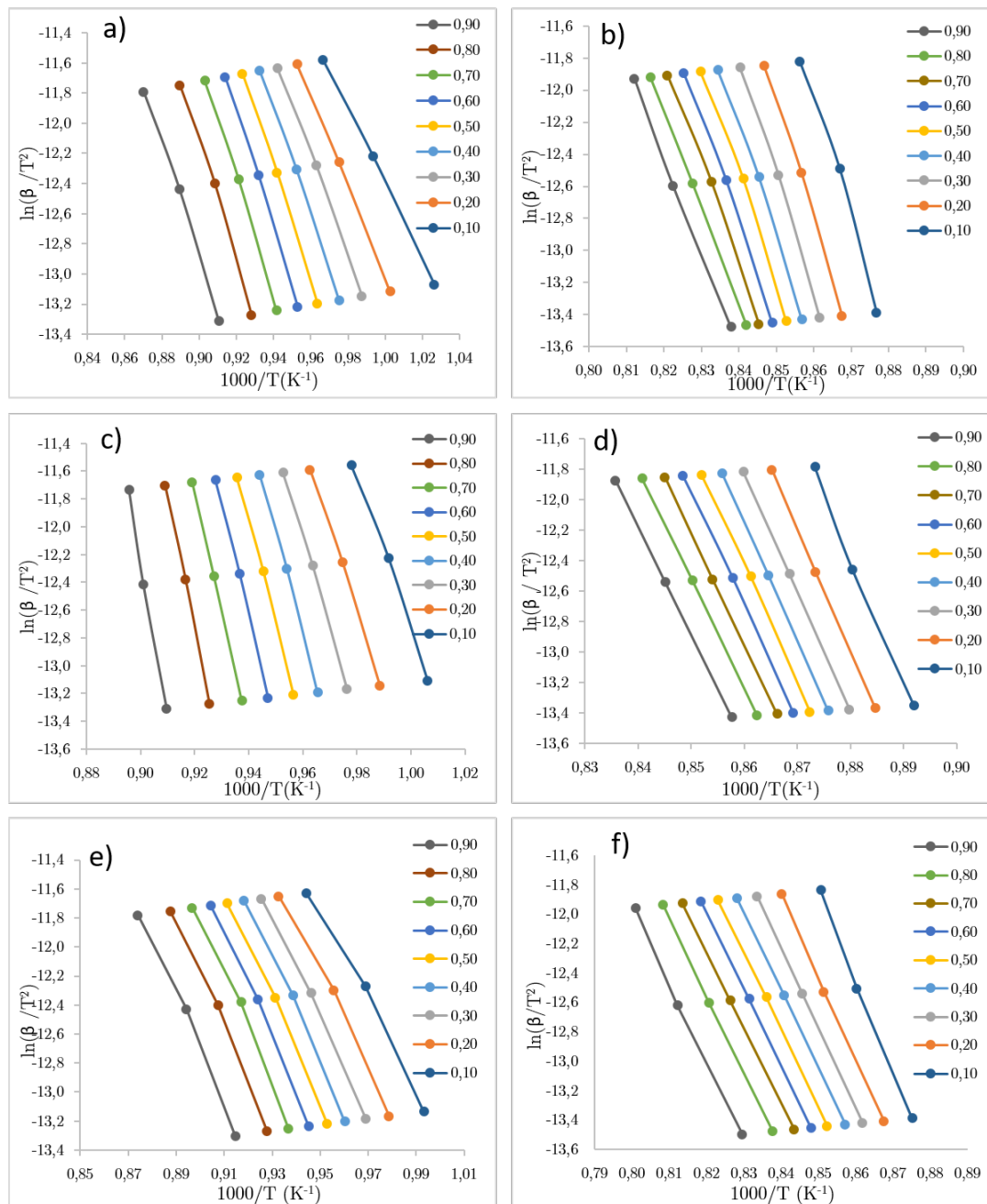


FIGURE 4.5.2 – Les courbes de KAS pour la détermination de E de chaque pseudo-composant de $\alpha= 0,1$ à $0,9$, le cas de ML8CSR15-1 B20 : a) C(ML) ; b) Wo ; c) C(CSR15-1) ; d) Ab ; e) C(CSR15-1)-C(ML) et f) Ab-Wo

que 20-30% pour pouvoir appliquer la méthode master-plots [312, 313]. Cette consigne a été respectée pour toutes les formulations étudiées. En effet, les variations des énergies d'activation de la déformation du CSR15-1 et du mélange MEL FAB ML B40 ont été enregistrées à : 19% pour $E_{C(CSR15-1)}$, 16% pour E_{Ab} , 16% pour $E_{C(ML)}$, 23% pour E_{Wo} . Ce qui explique que les mécanismes respectifs de chaque pseudo-composant du CSR15-1 et du mélange MEL FAB ML B40 sont dominés par un seul mécanisme réactionnel non complexe [312, 313, 140]. Tandis que, la déformation liée à la wollastonite a montré une variation de 23%. Cela est probablement associé à la formation d'une phase cristalline comme anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) en parallèle à l'apparition de wollastonite (fig.4.3.4).

Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, les variations de $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ et E_{Ab-Wo} ont été de 10%-18% et 15-17% respectivement.

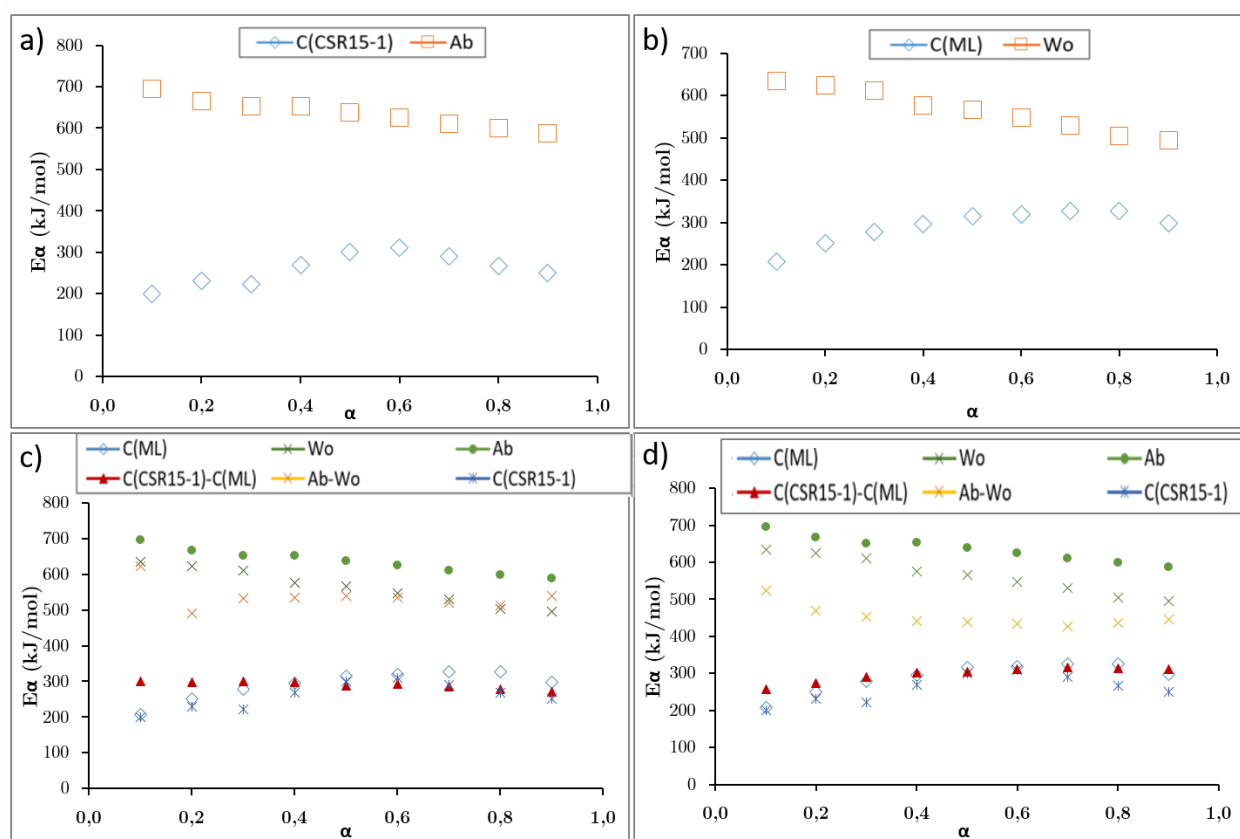


FIGURE 4.5.3 – Distributions de l'énergie d'activation E en fonction de α de chaque pseudo-composant de : a) CSR15-1; b) MEL FAB ML B40; c) ML4CSR15-1 B30 et d) ML8CSR15-1 B20

Dans la littérature plusieurs travaux comme [245, 247, 246, 248, 243, 244, 242, 69, 90, 261, 32, 31] ont étudié les mécanismes du frittage des minéraux argileux à base de kaolinite. Ainsi que la compréhension des étapes du frittage des cendres volantes ou des verres a été rapportée dans plusieurs articles [50, 119, 167, 187, 206, 211, 249, 317]. Ces travaux ont constitué la base de la compréhension de l'étude actuelle.

Le travail de Reyes Lopez et al. [261] a montré que les énergies d'activation liées au frittage par flux visqueux de la porcelaine ont été de 200-500 kJ/mol. En effet, l'auteur a montré que durant la première étape du frittage de la porcelaine entre 400°C et 600°C, la valeur de E a été de 253 kJ/mol. Cette phase peut correspondre à la phase de la déshydroxylation de la kaolinite et la décomposition de la calcite. Ce qui est cohérent

avec notre cas, les valeurs des énergies d'activation correspondant à la décomposition de la calcite $E_{C(CSR15-1)}$, $E_{C(ML)}$ et $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ ont été de 259,5-299,2 kJ/mol.

Au-delà de la décarbonatation, la densification de différents type des minéraux argileux a été étudié par Amoros et al. [31]. Ce travail a montré que le mécanisme du frittage d'un mélange argileux contenant des éléments alcalins (Na, K) est associé à la dissolution des phases cristallines. Ainsi que le mécanisme du frittage est divisé en trois étapes : la dissolution de l'albite, la formation de wollastonite et la dissolution-précipitation progressive de wollastonite dans la masse fondue de l'albite. Les énergies d'activation correspondantes à chaque pseudo-composants pour des vitesse de chauffes de 1 à 10°C/min ont été de 750 kJ/mol et 550 kJ/mol pour la dissolution de l'albite et l'interaction entre l'albite et le wollastonite. Ce qui est en cohérence avec les valeurs de E_{Ab} et E_{Ab-Wo} trouvées dans notre étude (tableau.4.4 et 4.5).

Il a aussi été remarqué que l'augmentation du taux d'incorporation du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à une diminution de l'énergie d'activation de $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ et E_{Ab-Wo} . Ce qui prouve que les interactions entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 permettent d'accélérer les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR15-1. L'énergie d'activation liée à la déformation de wollastonite n'a pas été rapportée dans la littérature. Cependant, la formation de l'anorthite à partir de wollastonite a beaucoup été discutée [244, 288, 249, 298].

4.5.3 Détermination de la fonction modèle par Master plots

La figure (4.5.4) présente les fonctions modèles expérimentales de chaque pseudo-composant calculées à l'aide de l'équation 4.4.22 et comparées aux fonctions modèles théoriques (tableau. 4.1).

Les mécanismes des déformations liées à la décomposition des pseudo-composants C(CSR15-1), C(ML) et C(CSR15-1)-C(ML) ont été décrits par les fonctions d'ordre $F_{Or1,5}$, F_{Or2} et $F_{Or1,5}$, respectivement (fig. 4.5.4 a), b) et c)). Les fonctions de type order-based sont des fonctions semi-empiriques dans la cinétique de solid-state qui décrivent un seul mécanisme réactionnel. Cependant, les fonctions d'ordre supérieure à 3 peuvent être combinées à des réactions de diffusion ou de création des nouvelles phases cristallines [244, 224]. Ce qui signifie que la première étape du frittage du CSR15-1, MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR15-1 est contrôlée par la réaction chimique de décarbonatation de la calcite qui est la suivante (réaction. 4.5.1) :



Pour le CSR15-1 et le mélange MEL FAB ML B40, les deuxièmes étapes du frittage ont été contrôlée par la création de l'albite et la formation de wollastonite, respectivement. Les deux mécanismes de la déformation de l'albite Ab et de wollastonite Wo ont été décrits par la fonction KJMA1 (fig. 4.5.4). Il s'agit d'une fonction modèle décrivant la formation d'une nouvelle phase cristalline en présence d'un flux visqueux [247, 276, 135].

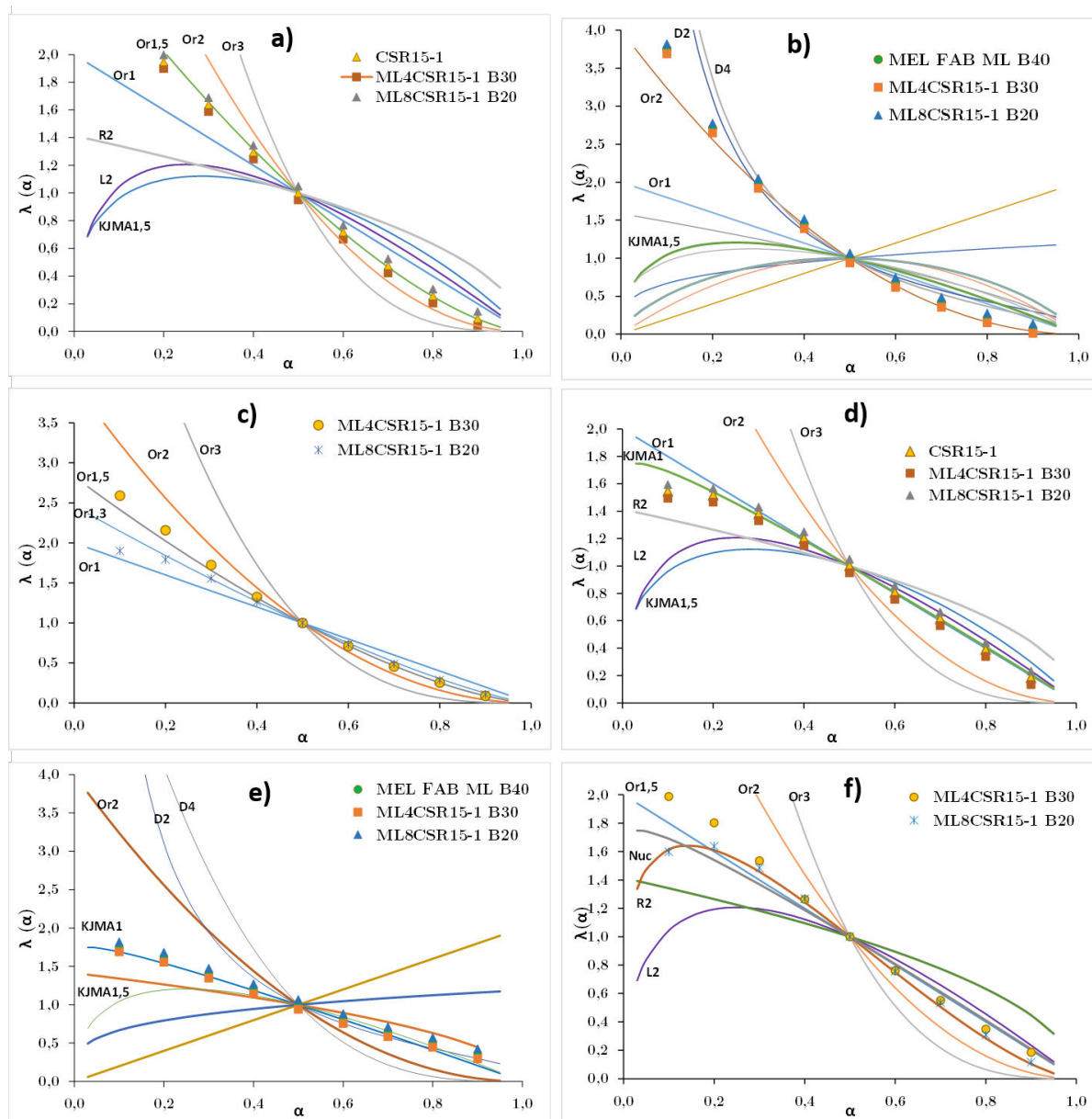


FIGURE 4.5.4 – Comparaison des fonctions modèles expérimentales et théoriques en fonction de pseudo-composant : a) C(CSR15-1); b) C(ML); c) C(CSR15-1)-C(ML); d) Ab; e) Wo et f) Ab-Wo

TABLE 4.4 – Paramètres cinétiques de la déformation du CSR15-1 et MEL FAB ML B40 pour les trois vitesses de chauffe 2, 5 et 10°C/min

Composants	Paramètres	CSR15-1	MEL FAB ML B40
C(CSR15-1)	E(kJ/mol)	259,5	-
	A(min ⁻¹)	6,8x10 ²⁴	-
	F-Modèle	F _{Or1,5}	-
Ab	E(kJ/mol)	636,1	-
	A(min ⁻¹)	2,0x10 ²⁷	-
	F-Modèle	F _{KJMA1}	-
C(ML)	E(kJ/mol)	-	290,6
	A(min ⁻¹)	-	2,6x10 ¹¹
	F-Modèle	-	F _{Or2}
Wo	E(kJ/mol)	-	593,1
	A(min ⁻¹)	-	1,0x10 ²⁴
	F-Modèle	-	F _{KJMA1}

TABLE 4.5 – Paramètres cinétiques de la déformation de ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 pour les trois vitesses de chauffe 2, 5 et 10°C/min

Composants	Paramètres	ML4CSR15-1 B30	ML8CSR15-1 B20
C(CSR15-1)	E(kJ/mol)	260,5	261,0
	A(min ⁻¹)	4,0x10 ²⁴	4,5x10 ²⁴
	F-Modèle	F _{Or1,5}	F _{Or1,5}
C(ML)	E(kJ/mol)	288,4	289,5
	A(min ⁻¹)	6,1x10 ¹⁰	2,9x10 ¹¹
	F-Modèle	F _{Or2}	F _{Or2}
C(CSR15-1)-C(ML)	E(kJ/mol)	299,2	297,1
	A(min ⁻¹)	2,6x10 ²²	7,6x10 ¹⁰
	F-Modèle	F _{Or1,5}	F _{Or1,5}
Ab	E(kJ/mol)	635,5	634,2
	A(min ⁻¹)	1,6x10 ²⁷	1,4x10 ²⁶
	F-Modèle	F _{KJMA1}	F _{KJMA1}
Wo	E(kJ/mol)	590,2	591,8
	A(min ⁻¹)	7,0x10 ²²	2,8x10 ²⁴
	F-Modèle	F _{KJMA1}	F _{KJMA1}
Ab-Wo	E(kJ/mol)	536,2	451,6
	A(min ⁻¹)	2,3x10 ¹⁴	5,2x10 ¹⁸
	F-Modèle	F _{NUC}	F _{NUC}

Concernant les mélanges ML/CSR15-1, la formation de la phase visqueuse d'albite a correspondu à la deuxième étape du frittage. Ensuite, la formation de wollastonite provenant de la matrice argileuse ML a été repérée comme troisième étape du frittage. Et enfin comme dernière étape de densification, la dissolution-précipitation progressive de wollastonite dans la masse fondue de l'albite a été enregistrée. Pour la déformation de l'interaction Ab-Wo, elle a été décrite à l'aide d'une nouvelle fonction $F_{NUC} = \alpha \times (1 - \alpha)^{1,5}$, qui a été déterminée en utilisant la régression des moindres carrés non linéaires et le solveur dans le logiciel Excel pour ajuster les données expérimentales en minimisant le paramètre

d'écart calculé à l'aide de l'équation 4.4.18. Cette fonction F_{NUC} est une fonction basée sur le modèle Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (tableau. 4.1) montrant la formation accélérée d'une nouvelle phase cristalline en raison de la présence d'une phase liquide. Ce qui est en accord avec les travaux de Amoros et al. [31] et ceux de Ptáček et al. [248, 247].

4.6 Conclusion

Les travaux de ce chapitre ont été focalisés sur le développement d'une approche basée sur des variations dimensionnelles à l'aide de l'analyse ATM afin de comprendre toutes les étapes du frittage des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR15-1 et du CSR15-1. Les paramètres apparents de ce modèle cinétique de type multi-step ont été déterminés en combinant les méthodes du model-free (iso-conversion), de la déconvolution de Fraser-Suzuki (FS) et de la méthode de master-plots. Le modèle développé a montré une bonne corrélation avec les données expérimentales, avec une déviation inférieure à 6,6%.

Les résultats ont montré que l'augmentation du taux d'incorporation de 4%.m à 8%.m du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à une diminution de l'énergie d'activation de $E_{C(CSR15-1)-C(ML)}$ et E_{Ab-Wo} de 299,2 kJ/mol à 297,1 kJ/mol et de 536,2 kJ/mol à 451,6 kJ/mol, respectivement, ce qui prouve que les interactions entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 permettent d'accélérer les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR15-1 à l'aide de la création de la phase visqueuse provenant de l'albite.

Les mécanismes du frittage du CSR15-1 et le mélange MEL FAB ML B40 ont été contrôlés par la décarbonatation de la calcite et la création des phases cristallines en présence d'un flux visqueux. Le mécanisme du frittage des mélanges ML/CSR15-1 est divisé en quatre étapes : la décarbonatation de la calcite provenant de la matrice argileuse ML et du CSR15-1, la dissolution de l'albite, la formation de wollastonite et la dissolution-précipitation progressive de wollastonite dans la masse fondue de l'albite. L'interaction entre le CSR15-1 et la matrice ML a conduit à l'apparition de la viscosité au cours du frittage. Des fonctions type F_{KJMA1} et F_{NUC} décrivant les mécanismes de formation des phases cristallines en présence d'un flux visqueux ont été enregistrées pour les déformations liées aux transformations physico-chimiques de ML/CSR15-1 au cours du frittage.

Les résultats de cette étude sont originaux vu qu'à l'heure actuelle les modèles cinétiques du frittage développés dans la littérature sont basés sur des hypothèses limitantes comme n'étudier qu'une seule étape du frittage ou encore considérer des hypothèses géométriques qui ne prennent pas en compte toutes les variations dimensionnelles des matériaux à base d'argile au cours du traitement thermique.

Chapitre 5

Suivi du module d'élasticité et du comportement dilatométrique sous charge des mélanges argileux/CSR lors d'un premier cycle thermique

5.1 Introduction

Suite aux résultats des analyses thermomécaniques ATM (chapitre 3) et du modèle cinétique du frittage (chapitre 4), l'ajout du CSR15 ou CSR28 au sein de la matrice argileuse ML a montré une accélération de la densification du mélange ML/CSR. Cette accélération est liée à la création des phases visqueuses provenant de l'interaction des minéraux argileux et les éléments alcalins du CSR (K et Na) en particulier pour le CSR15. L'objectif de ce chapitre est de compléter ces résultats avec une quantification de cette viscosité lors de la cuisson du matériau et d'évaluer les comportements mécaniques des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30 et ML4CSR15-1 B30 qui sont liés aux différentes transformations physico-chimiques mises en œuvre au cours de la cuisson. Cela permet de mieux comprendre le comportement thermomécanique du matériau argileux seul ou avec incorporation du CSR15 ou du CSR28.

Des suivis de comportements mécaniques sont réalisés lors d'un premier cycle thermique pour les mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30 et ML4CSR15-1 B30. Premièrement, le suivi des variations du module de Young E des mélanges argileux en fonction de la température est effectué. Ensuite, un essai de dilatométrie sous différents niveaux de charge est réalisé dans l'objectif de déterminer les caractéristiques des flux visqueux qui sont présents durant le frittage des mélanges argileux.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude sont des matériaux supposés homogènes et isotropes et sont : le mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40, la matrice argileuse ML incorporée de 4%.m du CSR15-1 désignée ML4CSR15-1 B30 et de 4%.m du CSR28-1 désignée ML4CSR28-1 B30, respectivement. Leurs compositions élémentaires ont été

présentées dans le chapitre 2.

5.2.2 Mesures du module de Young

Le suivi de l'évolution du module de Young E des matériaux argileux en fonction de la température a été réalisé à l'aide d'un analyseur de résonance HT650 de la marque IMCE utilisé suivant la norme ASTM E1876-09 [17]. L'objectif de cette analyse est d'évaluer le comportement mécanique du matériau argileux lié aux différentes transformations physico-chimiques mises en œuvre au cours de la cuisson.

L'analyse vibratoire consiste à solliciter une éprouvette montée en mode flexion avec une excitation vibratoire (fig. 5.2.1). Ensuite, la réponse de l'éprouvette à cette sollicitation vibratoire est enregistrée sous forme d'un signal temporel à l'aide d'un microphone. Le microphone couvre une gamme allant de 20 Hz à 50 kHz, l'énergie d'impact peut être réglée et le support isole l'échantillon de toute vibration extérieure. Les fréquences sonores enregistrées sont analysées par les transformées de Fourier et assimilées aux fréquences propres de l'échantillon. Ensuite, à travers une connaissance de la masse et des dimensions de l'échantillon une valeur du module de Young E est calculée suivant l'équation. 5.2.1. Il faut réaliser au moins successivement cinq mesures de fréquence avec moins d'un pourcent de variation pour calculer la valeur de E .

$$E = 0,9465 \left(\frac{m \cdot f_f^2}{e} \right) \left(\frac{L}{l^3} \right) c_T \quad (5.2.1)$$

Où m est la masse de l'échantillon, f_f est la fréquence fondamentale de résonance, L est la longueur de l'échantillon, l est sa largeur, e est son épaisseur et c_T est un coefficient de correction.

Les analyses vibratoires ont été réalisées sur des éprouvettes de 60mm×30mm×5mm, des formulations suivantes : MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30 et ML4CSR15-1 B30. Les éprouvettes ont été introduites dans un four afin d'évaluer le module de Young (E) au cours d'un cycle thermique. Le cycle appliqué a été de : 30°C-1040°C suivi d'un palier isotherme de 60 minutes et puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante ; à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 2°C/min et sous air.

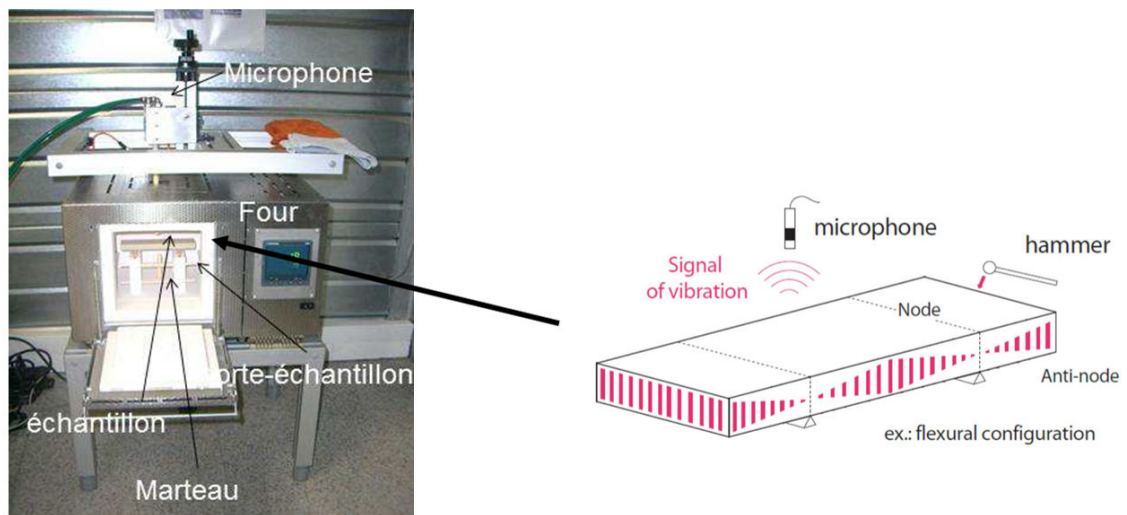
5.2.3 Essai de dilatométrie

5.2.3.1 Généralité - modèles rhéologiques

Dans la littérature [185, 323, 320, 108], plusieurs travaux ont été appuyés sur des modèles rhéologiques permettant d'expliquer les résultats des tests mécaniques (flexion, compression, traction,...). Ces modèles rhéologiques sont basés sur des éléments mécaniques : un ressort, un amortisseur et un patin frottant [81, 257, 216, 100, 99]. Les lois fondamentales du comportement rhéologique du matériau étudié peuvent être schématisées au moyen de ces modèles rhéologiques.

Les modèles simples, c'est-à-dire les modèles qui simulent un seul comportement rhéologique, comme : élasticité, viscosité et plasticité ont été présentés dans la littérature par un ressort, un amortisseur et un patin frottant, respectivement.

A l'aide de l'assemblage en série ou en parallèle de ces éléments mécaniques, des comportements complexes des matériaux réels peuvent être modélisés. Les règles d'assemblage sont les suivantes :



Montage RFDA HT650 (IMCE)

FIGURE 5.2.1 – Configuration de l'analyse vibratoire de l'éprouvette au sein du four (mode flexion)

- en série, les déformations des éléments s'additionnent alors que les contraintes sur chaque élément sont équivalentes ;

- en parallèle, les déformations sont égales alors que les contraintes s'additionnent.

Deux modèles ont été distingués et qui sont les plus employés pour qualifier le comportement viscoélastique des matériaux qui sont le modèle de Maxwell et celui de Kelvin-Voigt [30, 307, 274, 323].

— Modèle de Maxwell

Le modèle Maxwell décrit le comportement viscoélastique d'un matériau fluide (fig. 5.2.3). En effet, il est constitué d'un ressort et d'un amortisseur assemblés en série comme ce qui est présenté dans la figure 5.2.2.



FIGURE 5.2.2 – Configuration du modèle de Maxwell [185]

Le modèle de Maxwell est décrit mathématiquement selon l'équation suivante :

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{E_1}{\eta}\sigma(t) = E_1 \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (5.2.2)$$

Où $\sigma(t)$ est la contrainte et $\varepsilon(t)$ est la déformation qui sont définies selon les équations suivantes 5.2.3 et 5.2.4 :

$$\sigma(t) = \eta \frac{d\varepsilon_3(t)}{dt} = E_1 \varepsilon_1(t) \quad (5.2.3)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1(t) + \varepsilon_3(t) \quad (5.2.4)$$

Où $\varepsilon_1(t)$ et $\varepsilon_3(t)$ sont les déformations du ressort et de l'amortisseur à l'instant t , η est la viscosité de l'amortisseur et E_1 présente l'élasticité du ressort.

Lors de l'essai de fluage en compression la contrainte appliquée est maintenue constante à σ_{f0} . Pour cela, la déformation d'un matériau qui suit la loi de Maxwell est une droite dont la pente est a . L'équation de la déformation $\varepsilon(t)$ est définie ainsi en fonction de a , comme suit :

$$\varepsilon(t) = at + c \quad (5.2.5)$$

Avec c est une constante et a est défini selon l'équation 5.2.6 :

$$a = \frac{\sigma_{f0}}{\eta} \quad (5.2.6)$$

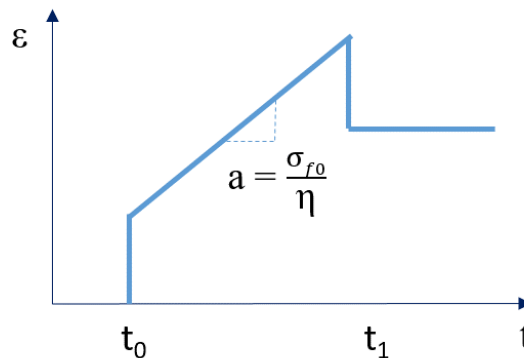


FIGURE 5.2.3 – Représentation graphique d'un essai en fluage d'un matériau répondant au modèle de Maxwell

— Modèle de Kelvin-Voigt

Le modèle de Kelvin-Voigt lui permet de décrire le comportement viscoélastique d'un matériau solide (fig. 5.2.5). En effet, il est constitué d'un ressort et d'un amortisseur assemblés en parallèle comme ce qui est présenté dans la figure 5.2.4.

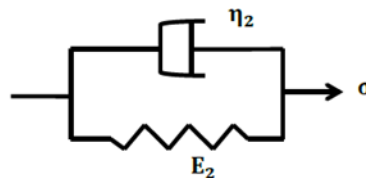


FIGURE 5.2.4 – Configuration du modèle de Kelvin-Voigt [185]

Pour la cas d'un matériau répondant au modèle de Kelvin-Voigt, sa contrainte s'écrit selon l'équation 5.2.7 :

$$\sigma(t) = \eta_2 \frac{d\varepsilon_2(t)}{dt} + E_2 \varepsilon_2(t) \quad (5.2.7)$$

Où η_2 est la viscosité de l'amortisseur, E_2 présente l'élasticité du ressort et ε_2 est la déformation des deux éléments rhéologiques.

Pendant le test de fluage en compression, la déformation suit une loi exponentielle avec une valeur asymptotique correspondant à la déformation maximale du ressort E_2 , selon l'équation suivante 5.2.8 :

$$\varepsilon(t) = c_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{KV}}\right) + \frac{\sigma_{f0}}{E_2} \quad (5.2.8)$$

Où c_2 est une constante et τ_{KV} est le temps de relaxation du modèle de Kelvin-Voigt.

Plusieurs méthodes basées sur les modèles rhéologiques décrits ci-dessus ont été utilisées pour caractériser les propriétés rhéologiques du matériau. Le principe de base de toutes les méthodes est de mesurer la corrélation de la contrainte en fonction de la déformation ou l'inverse. Pour cette étude, un essai de dilatométrie sous différents niveaux de charge est adapté afin de quantifier la viscosité des mélanges argileux/CSR à 950°C .

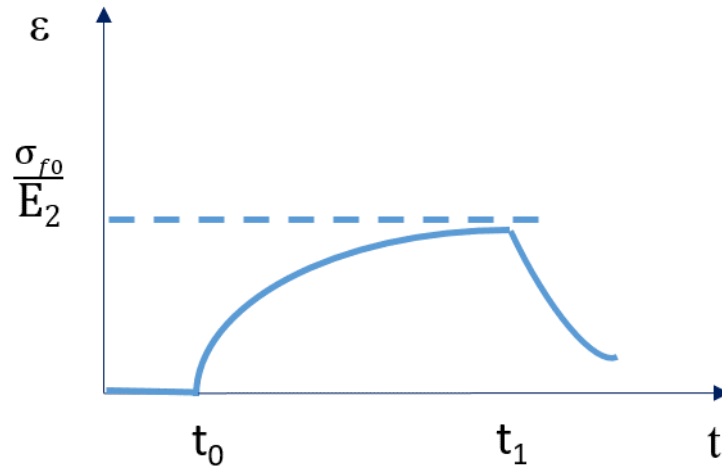


FIGURE 5.2.5 – Représentation graphique d'un essai en fluage d'un matériau répondant au modèle de Kelvin-Voigt

5.2.3.2 Conditions opératoires et hypothèses de l'essai de dilatométrie

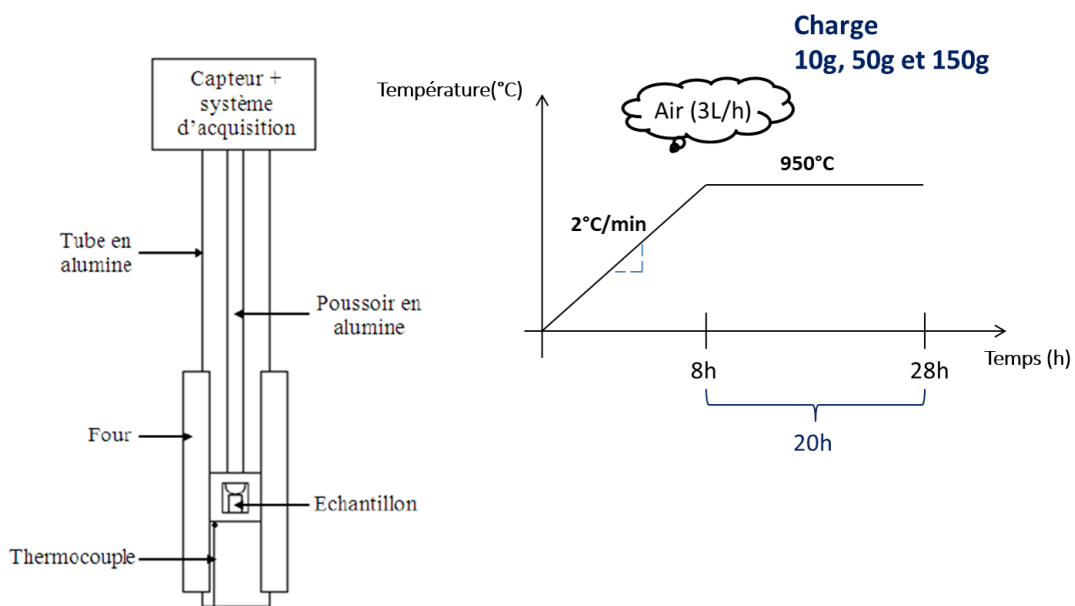
Le dispositif de l'analyse thermomécanique (ATM) décrit dans les chapitres 3 et 4 a été utilisé pour réaliser les essais de dilatométrie sous différents niveaux de charge. En effet, l'essai a été effectué à l'aide de l'appareil TMA Setsys 16/18 de SETARAM (fig. 5.2.6). Comme pour les analyses ATM, les échantillons sont supposés homogènes et isotropes et ils ont été de forme cylindrique de 13mm de hauteur et de 6mm de diamètre. Trois campagnes d'analyses ont été réalisées sur les mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30. Une première campagne en appliquant la même charge que pour les analyses ATM faites précédemment qui est une charge de 10g, dans l'objectif de compléter les résultats du modèle cinétique du frittage (chapitre 4). Et deux autres

campagnes en appliquant les charges de 50g et 150g pour étudier l'effet de la charge sur le comportement viscoélastique de ces mélanges argileux.

Pour toutes ces analyses, la charge a été appliquée à l'aide d'un palpeur sur l'échantillon placé dans un creuset en alumine. Le débit d'air a été fixé à 3L/h, la vitesse de chauffe a été de 2°C/min et avec un cycle de chauffe de 30°C-950°C suivi d'un palier isotherme de 20h.

Le choix de la température de 950°C a été basé sur les résultats du modèle cinétique du frittage qui ont montré que dans cette zone de température le frittage du matériau argileux est contrôlé par la présence des flux visqueux. Nous supposons que les variations dimensionnelles de l'échantillon au cours de ce palier isotherme à 950°C sont principalement influencées par la variation de la charge appliquée et donc permettent de tracer la courbe de déformation liée au comportement viscoélastique du matériau argileux.

Les analyses ont été répétées deux fois et une bonne répétabilité des mesures de déformation a été enregistrée (erreur < 0,05 %). Comme l'échantillon est d'une forme cylindrique de diamètre 6mm et de hauteur de 13mm, la surface de contact où la charge est appliquée est de $S = 2,82 \times 10^{-5} \text{m}^2$.



Dispositif du dilatomètre TMA

FIGURE 5.2.6 – Description du dilatomètre TMA et cycle thermique appliqué pour l'essai de dilatométrie sous différents niveaux de charge

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Suivi du module de Young

Les évolutions des modules de Young (E) au cours d'un premier cycle thermique des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 sont présentées en

figure (fig. 5.3.1). Les zones de températures relatives au changement de l'évolution de E ont été distinguées comme suit :

— **Pendant la chauffe**

L'évaporation de l'eau colloïdale entre 100°C et 200°C (zone A) a conduit à une augmentation de E. Ensuite, entre 500°C et 700°C (zone B) la déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite et illite) accompagnée du passage par le point quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) ont eu lieu. Ces changements minéralogiques n'ont contribué à aucun effet significatif sur la valeur de E. Au delà de la zone de la déshydroxylation, les mélanges argileux ont subi d'autres réactions principalement celle de la décarbonatation de la calcite entre 700°C et 850°C (zone C). Comme ce qui a été discuté dans les chapitres précédents, la réaction de décarbonatation a donné lieu à un dégagement de CO₂ et elle a été suivie par un début du rapprochement des particules. Il s'agit de la première étape du frittage des mélanges argileux [220], ce qui a conduit à une augmentation de E pour les trois mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 (fig. 5.3.1).

Après la phase de décarbonatation, les mélanges argileux ont connu une densification qui s'accompagne d'une baisse progressive de la porosité sous l'effet de la diffusion et du rapprochement des particules. Ce qui a été montré à l'aide des analyses ATM dans les chapitres précédents (chapitre 3 et 4). En plus, le mélange ML4CSR15-1 B30 a montré une création des phases visqueuses à base des éléments alcalins (K et Na), comme l'albite (NaAlSi₃O₈) (voir DRX du chapitre 3). Ces phases visqueuses permettent d'accélérer la densification du matériau entre 850°C et 1040°C (zone D). Dans cette zone (D), les trois mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 ont montré une augmentation significative des valeurs de module de Young (E).

— **Pendant le refroidissement**

Au cours de la chauffe, les mélanges argileux ont subi des transformations minéralogiques comme la formation de l'albite (NaAlSi₃O₈) pour le ML4CSR15-1 B30 et la formation de l'orthose (KAlSi₃O₈) pour MEL FAB ML B40 et ML4CSR28-1 B30. Ces phases se solidifient au cours du refroidissement en phases vitreuses [220, 304, 150, 53]. Ce qui a permis aux mélanges argileux de maintenir leur rigidité entre 1040°C et 600°C (fig. 5.3.1). A des températures inférieures à 600°C et en particulier au cours de la transformation allotropique du quartz ($\beta \rightarrow \alpha$), les valeurs de E ont fortement diminué pour les trois mélanges argileux MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30. La diminution de E a continué jusqu'à la fin du cycle du refroidissement en conservant la même tendance entre les trois mélanges. A la fin de l'essai, les valeurs de E ont été enregistrées à : $E_{ML4CSR15-1 B30} = 17,5$ GPa, $E_{ML4CSR28-1 B30} = 15,2$ GPa et $E_{MEL FAB ML B40} = 13,7$ GPa.

Cette tendance au niveau des évolutions de E entre les trois mélanges est en cohérence avec les résultats des essais mécaniques réalisés à l'aide de la flexion trois points dans le chapitre 3. Les contraintes à la rupture (σ) de ML4CSR15-1 B30, ML4CSR28-1 B30 et MEL FAB ML B40 ont été de 15,0 MPa, 13,1 MPa et 10,2 MPa, respectivement. En effet, le mélange ML4CSR15-1 B30 est le plus résistant mécaniquement par rapport aux mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR28-1 B30.

Pour compléter la compréhension de l'évolution de E, des analyses MEB ont été réalisées après application de ce premier cycle thermique aux mélanges argileux. La figure (fig. 5.3.2) présente des images MEB des MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30. Les images MEB ont montré des décohésions au niveau des interfaces avec les particules de quartz et la présence des microfissures. Ces observations permettent une meilleure identification des mécanismes d'endommagement qui sont à l'origine de la chute

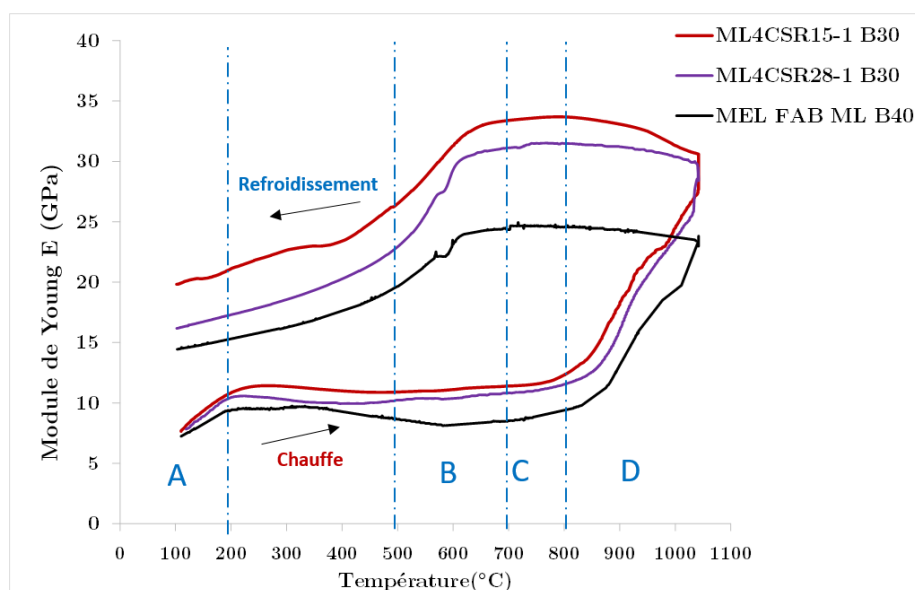


FIGURE 5.3.1 – Évolutions du module de Young E des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 lors d'un premier cycle thermique

du module de Young lors du refroidissement, à partir du point quartz.

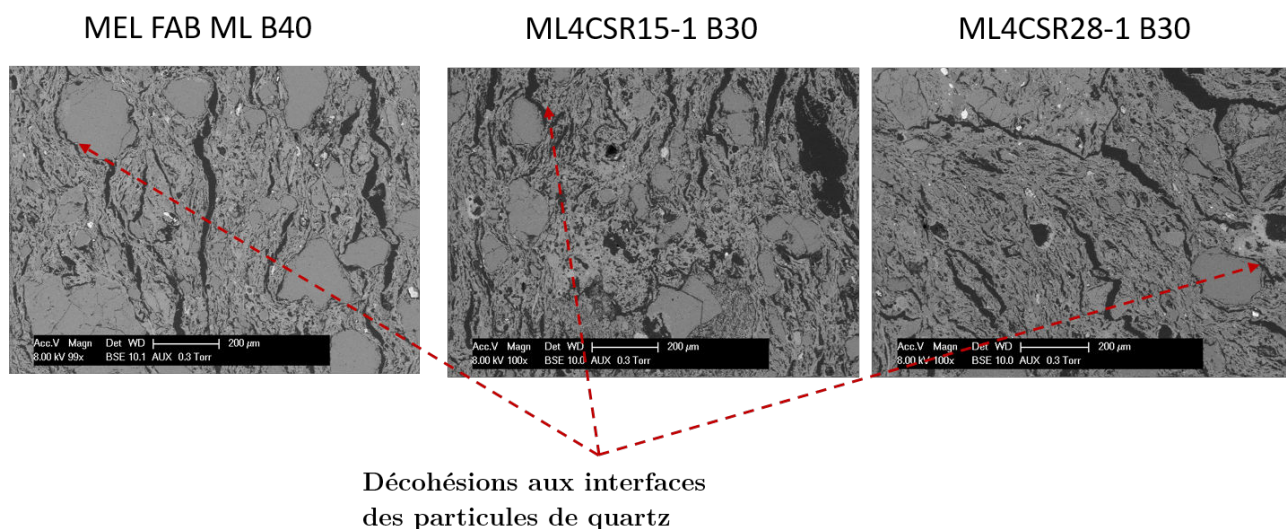


FIGURE 5.3.2 – Images MEB après le cycle thermique de l'essai de module de Young, des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30

5.3.2 Essais de dilatométrie sous charge

5.3.2.1 Calcul de la viscosité η

Les courbes des essais de dilatométrie durant le palier isotherme à 950°C et sous une charge constante de 10g des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 sont présentées en figure 5.3.3.

Les courbes sont considérées comme liées à un comportement de type fluage, en deux parties : un fluage primaire et un fluage secondaire [268, 304, 185]. Du début de l'essai et jusqu'à un temps de $t = 10\text{h}$, les comportements des trois mélanges argileux sont très similaires à celui décrit par le modèle de Kelvin-Voigt (fig. 5.2.5). Ensuite, au delà de $t \geq 10\text{h}$, les courbes ont un comportement équivalent à celui du modèle de Maxwell (fig. 5.2.3). Ce qui montre que les mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 sont des matériaux dont le comportement peut être décrit à la fois par les modèles de Kelvin-Voigt et de Maxwell.

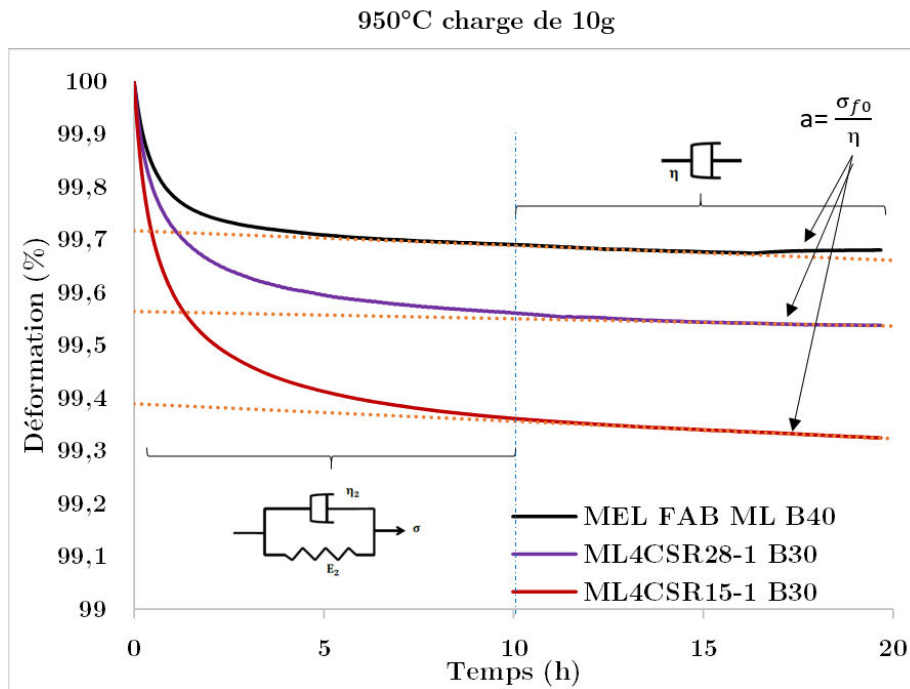


FIGURE 5.3.3 – Courbes de dilatométrie sous une charge de 10g pour les échantillons de MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 à 950°C

A l'aide des courbes de dilatométrie (à $t \geq 10\text{h}$) et de l'application du modèle de Maxwell, l'ordre de grandeur de la viscosité des mélanges argileux a été déterminé. En effet, la pente quasi-linéaire du fluage à 10g a été calculée à l'aide de l'équation 5.2.6. Les valeurs de la viscosité (η) ont été déterminées pour MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 et elles sont regroupées dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Valeurs de la viscosité η des mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30

	Charge (g)	σ_{f0} (Pa)	η (Pa.s)	R^2
MEL FAB ML B40	10	3546	$4,56 \times 10^9$	0,98
ML4CSR15-1 B30			$3,87 \times 10^9$	0,99
ML4CSR28-1 B30			$9,12 \times 10^9$	0,96

Les valeurs de η des trois mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 sont du même ordre de grandeur, 10^9 Pa.s, ce qui est une valeur typique pour les

matériaux d'argile silicatée, des verres fondus ou des grès [80, 228, 323]. Les trois mélanges argileux ont présenté une viscosité élevée à la température de 950°C. Le mélange ML4CSR15-1 B30 a présenté la valeur de viscosité η la plus basse par rapport à MEL FAB ML B40 et ML4CSR28-1 B30 ($\eta_{ML4CSR15-1 B30} < \eta_{MEL FAB ML B40} < \eta_{ML4CSR28-1 B30}$). Ceci confirme que l'ajout du CSR15 au sein de la matrice ML a conduit à une interaction entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques du CSR15 afin de former des phases visqueuses au cours du frittage [53, 169]. L'ajout du CSR28 au sein de la matrice ML a montré aussi une viscosité élevée, du même ordre de grandeur (10^9 Pa.s) et supérieure à celle du ML4CSR15-1 B30. Cela peut être lié à la présence de l'orthose ($KAlSi_3O_8$) au sein du mélange ML/CSR28, comme ce qui a été montré dans les analyses DRX (chapitre 3).

5.3.2.2 Effet de la charge

La figure 5.3.4 présente les courbes de dilatométrie, durant le palier isotherme à 950°C, des trois mélanges en appliquant des charges de 10g, 50g et à 150g respectivement. Les mêmes comportements des mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 ont été enregistrés pour les charges de 10g, 50g et 150g. Les courbes de dilatométrie ont montré des comportements très similaires à celui de Kelvin-Voigt jusqu'à un temps de $t=10$ h. Et au delà de $t \geq 10$ h, les comportements des trois mélanges ont été proches de celui décrit par Maxwell.

Afin de déterminer les valeur de cette viscosité (η) pour les deux cas de charge, l'équation de Maxwell 5.2.6 a été appliquée permettant de quantifier la pente des courbes (fig. 5.2). Les valeurs de η pour les trois mélanges argileux pour une charge de 10g, 50g et 150g sont regroupées dans le tableau 5.2.

Pour le cas de 50g et 150g, les valeurs de η des trois mélanges argileux/CSR ont été du même ordre de grandeur (10^{10} Pa.s) (tableau. 5.2). L'augmentation de la charge a conduit à une augmentation de la viscosité η des trois mélanges argileux. Cela signifie que les mélanges argileux sont des matériaux rhéoépaississants montrant qu'aux faibles augmentations de charge, le flux visqueux peut combler les vides entre les particules de façon à entièrement lubrifier les interfaces entre particules [150, 44]. Le mélange ML4CSR15-1 B30 a ainsi présenté la valeur de viscosité la plus basse parmi celles des trois mélanges argileux, elle a été de $1,64 \times 10^{10}$ Pa.s et $1,91 \times 10^{10}$ Pa.s pour une charge de 50g et 150g, respectivement. En effet, $\eta_{ML4CSR15-1 B30} < \eta_{MEL FAB ML B40} < \eta_{ML4CSR28-1 B30}$ pour les trois charge 10g, 50g et 150g.

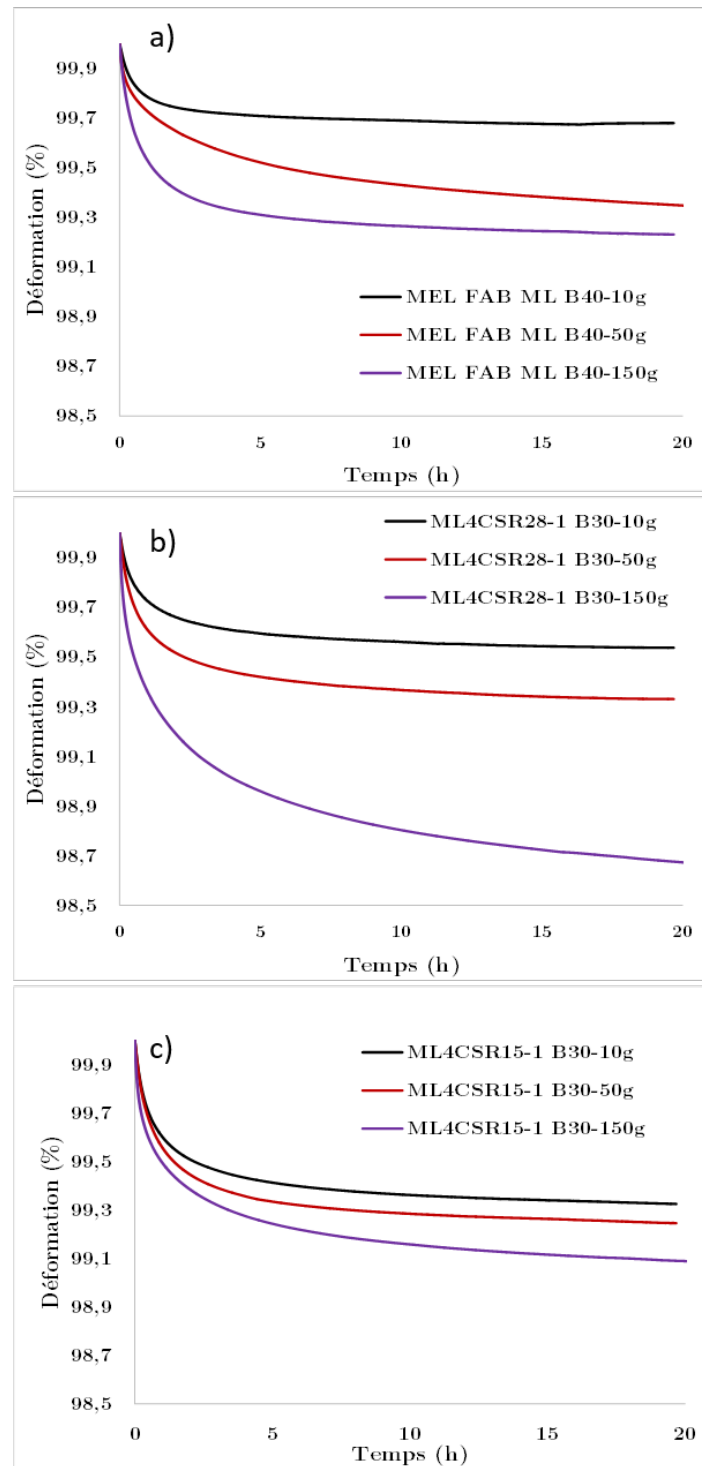


FIGURE 5.3.4 – Courbes de dilatométrie sous les charges de 10g, 50g et 150g des mélanges : a) MEL FAB ML B40, b) ML4CSR28-1 B30 et c) ML4CSR15-1 B30 à 950°C

TABLE 5.2 – Valeurs de la viscosité η des mélanges : MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30, avec des charges de 10g, 50g et 150g

	Charge (g)	σ_{f0} (Pa)	η (Pa.s)	R^2
MEL FAB ML B40	10	3546	4,56x10 ⁹	0,98
ML4CSR15-1 B30			3,87x10 ⁹	0,99
ML4CSR28-1 B30			9,12x10 ⁹	0,96
MEL FAB ML B40	50	17730	1,99x10 ¹⁰	0,97
ML4CSR15-1 B30			1,64x10 ¹⁰	0,99
ML4CSR28-1 B30			3,04x10 ¹⁰	0,96
MEL FAB ML B40	150	53191	2,49x10 ¹⁰	0,99
ML4CSR15-1 B30			1,91x10 ¹⁰	0,99
ML4CSR28-1 B30			3,61x10 ¹⁰	0,99

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude du comportement mécanique des mélanges argileux a été réalisée lors d'un premier cycle thermique. L'objectif est de suivre les variations du module de Young E des mélanges argileux en fonction de la température et de déterminer les caractéristiques des flux visqueux qui sont présents durant le frittage des mélanges argileux sans et avec incorporation de CSR. Trois mélanges argileux ont été étudiés : MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30. Cette étude a conduit aux conclusions suivantes :

- Suivi du module de Young E : les évolutions du module de Young E des trois mélanges au cours de chauffe-refroidissement ont montré la même tendance. Au cours de la chauffe, les différentes transformations physico-chimiques, principalement la décarbonatation et la densification, ont permis l'augmentation de E . Cependant, au cours du refroidissement et à des températures inférieures à 600°C, les valeurs de module de Young E ont fortement diminué en raison de la transformation allotropique du quartz ($\beta \rightarrow \alpha$). Cette transformation a conduit à des décohésions observées à l'aide du MEB aux niveaux des particules de quartz et à la création des microfissures. A la fin de l'essai, les valeurs de E ont été enregistrées à : $E_{ML4CSR15-1 B30} = 17,5$ GPa, $E_{ML4CSR28-1 B30} = 15,2$ GPa et $E_{MEL FAB ML B40} = 13,7$ GPa.
- Essais de dilatométrie à 950°C : les trois mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR15-1 B30 et ML4CSR28-1 B30 ont montré des comportements très similaires aux ceux des matériaux viscoélastiques répondant aux modèles de Kelvin-Voigt (à $t < 10$ h) et de Maxwell (à $t \geq 10$ h). Les essais de dilatométrie ont ainsi montré que l'augmentation de la charge appliquée a conduit à une augmentation de la viscosité des trois mélanges argileux. Ce qui signifie que les flux vitreux des trois matériaux ont un

comportement rhéoépaississant. Le mélange ML4CSR15-1 B30 a toujours montré la plus basse viscosité par rapport aux mélanges MEL FAB ML B40 et ML4CSR28-1 B30. Ce résultat est en cohérence avec les résultats du modèle cinétique du frittage des mélanges ML/CSR15-1 qui a été développé dans le chapitre 4.

Chapitre 6

Émissions des gaz lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR

6.1 Introduction

Les résultats des chapitres précédents ont montré que l'ajout des CSR au sein des matrices argileuses a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des produits finaux. Au cours des étapes de production des produits de terre cuite, les matières premières (mélange argileux, sable et le CSR) subissent plusieurs transformations physico-chimiques permettant d'obtenir les propriétés finales souhaitées. Cependant, les étapes du séchage et de la cuisson sont responsables des émissions de gaz comme : CO₂, CO, HCl. Ainsi l'utilisation des CSR contenant de polluants peut provoquer des problèmes environnementaux. Dans ce chapitre, nous étudions l'impact environnemental de l'incorporation du CSR15 et CSR28 dans les matrices argileuses ML et MC.

L'industrie des matériaux de construction à base d'argile est soumise de réglementation environnementale spécialement au niveau des émissions de gaz et la consommation d'énergie au cours de la cuisson des mélanges argileux [79, 126]. Dans la littérature, nombreux travaux ont étudié les émissions de gaz provenant de la cuisson des produits de terre cuite incorporant des co-produits [137, 79, 139, 252, 253, 129, 138, 269]. Les composés les plus étudiés dans le secteur des céramiques sont le chlore (HCl) et le dioxyde de carbone (CO₂) [79]. Certains de ces travaux ont été réalisés à l'échelle industrielle, mais la plupart d'entre eux ont été simulés à l'échelle laboratoire. La majorité des résultats ont montré que les émissions en CO₂ ont été liées à la forte teneur en carbone dérivé de certaines matières argileuses. En effet, les émissions provenant de la décomposition thermique de carbonate de calcium (CaCO₃) varient en fonction de leurs teneurs dans la matière première : 62 kg de CO₂/t pour les carreaux créamiques, 15 kg de CO₂/t pour les carreaux émaillés et 1kg de CO₂/t pour les carreaux de porcelaine [137]. Le secteur des matériaux céramiques est obligé de faire des efforts pour réduire les émissions de CO₂ afin de respecter ses engagements environnementaux pour la période 2013-2020 [126].

Parmi les solutions proposées, il y a l'utilisation d'autres types de combustibles moins polluants [200] ; ou l'utilisation de nouvelles formulations de matières premières [61, 62, 213, 79]. Peng et al. [232] a montré que le remplacement du charbon comme combustible par le gaz naturel a permis de réduire les émissions de CO₂. Le développement des mélanges argileux incorporant des déchets non contaminants a aussi été étudié [213, 79]. En effet, l'étude de Gonzalez et al. [137] a montré que l'ajout de 30%.m de schiste dans la matrice argileuse riche en carbonate de calcium (CaCO₃) a conduit à une réduction de 40%

d'émission de CO₂ au cours de la cuisson. L'incorporation d'autres types de co-produits organiques ont permis de réduire les émissions de CO₂ dans l'étape de cuisson de mélange argileux/co-produits organiques [269, 284, 34, 87, 86, 96].

Dans notre étude, l'incorporation du CSR15 ou du CSR28 contenant initialement une teneur en chlore et des teneurs en métaux lourds non négligeables nécessite une étude environnementale au niveau des émissions de gaz au cours de la cuisson (CO₂, CO et HCl,...). Une évaluation de la mobilité des métaux restants dans les mélanges argileux/CSR après cuisson à l'aide des tests de lixiviation a également été réalisée.

Plusieurs travaux ont étudié les tests de lixiviation des mélanges argileux incorporant des co-produits d'origine inorganiques ou organiques [120, 29, 184, 252, 253, 38, 196]. Les résultats de lixiviation ont montré une mobilité des éléments comme le sélénium (Se) et l'antimoine (Sb) [79, 184, 293]. Cependant, aucun risque environnemental n'a été révélé pour l'utilisation des co-produits, en raison de leurs faibles taux d'incorporation (< 10%.m) dans la matrice argileuse.

Dans cette étude, nous intéresserons à analyser les émissions de gaz lors de l'oxydation à l'échelle laboratoire des mélanges argileux/CSR et les CSR seuls comparés aux émissions des mélanges standards (MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20), respectivement. Une étude de distribution des composants chlorés sera ainsi réalisée expérimentalement et par un calcul d'équilibre thermodynamique à l'aide d'une simulation sur le logiciel FactSage V.6.3. Finalement, deux méthodes de tests de lixiviation seront appliquées sur les mélanges argileux/CSR après leur cuisson afin d'évaluer la stabilité des métaux restants au sein des matrices argileuses.

6.2 Matériels et méthodes

6.2.1 Matières premières

Les compositions chimiques des matières premières utilisées pour cette étude environnementale sont présentées dans les tableaux (tableau. 6.1, 6.2 et 6.3) concernant : CSR28, CSR15, MEL FAB ML B40, MEL FAB MC B20. Des mélanges argileux/CSR suivants ont aussi été étudiés : ML8CSR28-1 B20, ML8CSR15-1 B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0.

6.2.2 Schéma du réacteur à lit fixe et conditions opératoires

La figure 6.2.1 montre la configuration expérimentale utilisée pour la réalisation des tests de l'oxydation. Il s'agit d'un réacteur sous forme de tube avec un diamètre intérieur de 20 mm, placé dans un four électrique. Pour chaque test d'oxydation, une masse de 5g a été placée dans un creuset en alumine. Chaque échantillon a été chauffé à 5°C/min jusqu'à 1000°C, puis a été maintenu à cette température pendant 10 min. Le débit d'air a été fixé tout au long de l'oxydation à une valeur de 42 mL/min. A la sortie du réacteur, deux bulleurs ont été placés. Le premier bulleur contenant 100 mL d'eau distillée (eau de qualité 1 selon la norme EN 15408 [9]) sert à capter le chlore volatilisé lors de l'oxydation. Ce bulleur a été analysé par la suite à l'aide de la chromatographie ionique de type DIONEX ICS-3000 afin de quantifier le chlore volatilisé (HCl, KCl, ...) lors de l'oxydation. Le deuxième bulleur contenant 100 mL d'isopropanol a été utilisé afin d'éliminer les particules fines et les phases condensables produites lors de l'oxydation. A la fin, la totalité du gaz produit lors de l'oxydation (gaz permanent) a été collectée dans un sac en Tedlar et

TABLE 6.1 – Composition élémentaire d'inorganiques des CSR28 et CSR15 à l'état sec

	CSR28	CSR15
Éléments majoritaire (%.m.sec)		
Si	1,00	6,96
Ca	3,35	3,17
Al	0,99	1,13
Mg	0,22	0,60
Fe	0,24	1,19
K	0,14	0,50
Ti	0,14	0,22
Éléments minoritaires (mg/kg.sec)		
Sn	843	2201
Na	394	957
P	200	300
Zn	106	111
Mn	78	165
Cr	77	74
Ni	46	39
Cu	45	48
Sb	45	28
As	39	40
V	28	38
Pb	27	27
Tl	20	22
Cd	13	13
Co	0	9
Hg	<0,1	<0,3

a été analysée à l'aide de l'analyseur par micro-chromatographie à gaz (MyGC SRA-instruments).

Le volume de l'azote récupéré dans le sac (V_{N_2}) est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 6.2.1) :

$$V_{N_2} = Q_{N_2} \times t \quad (6.2.1)$$

Où : t = durée de remplissage du sac (min); Q_{N_2} = débit d'azote (mL/min)

Le volume total du gaz récupéré dans le sac est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 6.2.2) :

$$V_{total} = \frac{V_{N_2}}{x_{N_2}} \quad (6.2.2)$$

Où : x_{N_2} = vol% d'azote dans le sac

A partir de ces deux équations nous déduisons la valeur du volume d'espèce gazeuse, comme suit (équation. 6.2.3) :

$$V_i = V_{total} \times x_i \quad (6.2.3)$$

x_i = vol% d'espèces dans gaz.

TABLE 6.2 – Analyse élémentaire et immédiate des CSR28 et CSR15 à l'état sec

CHNS-O et chlore (%.m.sec)			CSR28	CSR15	
	CSR28	CSR15			
			Teneur en humidité (%.m.sec)	2,5	1,5
C	46,2	18,5	Teneur en cendres (%.m.sec)	17,3	65,7
H	6,2	2,5	Teneur en biomasse (%.m.sec)	54,8	34,3
N	0,6	1,0	Teneur en matières volatiles (%.m.sec)	74,6	24,3
S	0,1	1,8	Teneur en carbone fixe (%.m.sec)	8,1	10,0
O	30,2	29,0	PCI (MJ/kg)	24,5	2,1
Cl	0,3	0,1			

TABLE 6.3 – Composition élémentaire de MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20

	Al ₂ O (%.m)	SiO ₂ (%.m)	Fe ₂ O ₃ (%.m)	CaO (%.m)	K ₂ O (%.m)	Na ₂ O (%.m)	MgO (%.m)
MEL FAB ML B40	14,2	46,4	8,7	4,7	4,2	0,3	1,6
MEL FAB MC B20	16,1	45,6	8,4	7,8	4,2	0,2	1,3

Ainsi le pourcentage massique de chaque espèce gazeuse par rapport à la masse initiale de l'échantillon (Y_i) est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 6.2.4) :

$$Y_i = \frac{(V_i \times \rho_i)}{m_{initial}} \times 100\% \quad (6.2.4)$$

Où : ρ_i est la masse volumique de l'espèce gazeuse à la pression et la température atmosphériques (g/mL).

Le pourcentage massique du gaz produit lors de l'oxydation de l'échantillon est donné alors par la somme des pourcentages massiques de chaque espèce gazeuse, selon l'équation :

$$Y_{gaz} = \sum_{i=0}^{i=n} Y_i \times V_{total} \quad (6.2.5)$$

Où n = nombre d'espèces gazeuses.

Le pourcentage du résidu solide a été calculé à l'aide de la masse initiale et la masse finale de l'échantillon, respectivement (équation. 6.2.6) :

$$Y_{résidu-solide} = \frac{m_{final} - m_{creuset}}{m_{initial} - m_{creuset}} \times 100\% \quad (6.2.6)$$

Pour estimer le pourcentage de la partie condensable, la différence entre le pourcentage du gaz et celui du résidu solide a été calculée (équation. 6.2.7) :

$$Y_{condensable} = 100\% - Y_{gaz} - Y_{résidu-solide} \quad (6.2.7)$$

6.2.3 Distribution du chlore

6.2.3.1 Simulation d'équilibre thermodynamique : FactSage V.6.3

L'objectif de cette étude thermodynamique est de déterminer la spéciation des métaux restants dans le résidu solide après l'oxydation de CSR et des mélanges argileux/CSR, respectivement. Ainsi, cette analyse peut compléter et expliquer la distribution des métaux

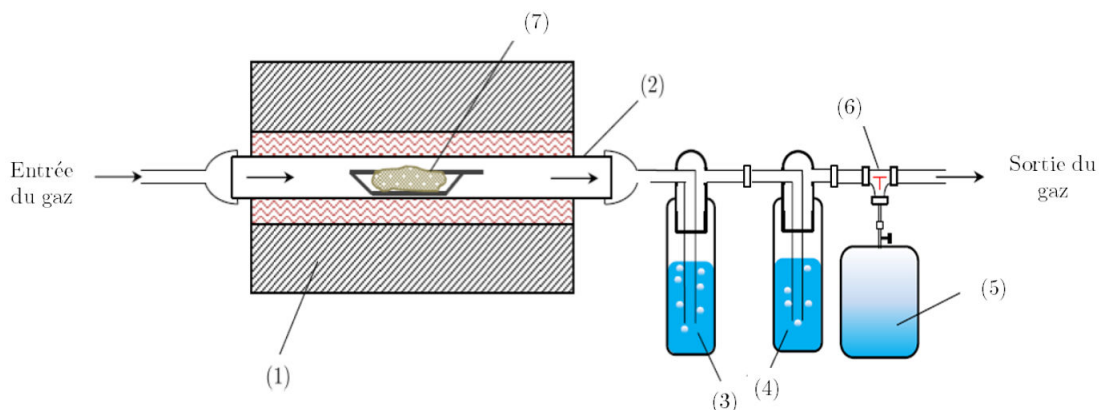


FIGURE 6.2.1 – Configuration expérimentale : (1) four horizontal ; (2) réacteur ; (3) barboteur d'eau distillée ; (4) bulleur d'isopropanol ; (5) sac de gaz en Tedlar ; (6) vanne trois voies ; (7) creuset de l'échantillon

analysée expérimentalement. Pour notre cas, nous nous intéresserons à la distribution du chlore volatilisé (dans le gaz) et celui non-volatilisé (dans le résidu solide ou dans la partie condensable).

Le calcul d'équilibre thermodynamique a été basé sur l'approche de minimisation d'énergie libre totale de Gibbs. La simulation d'équilibre thermodynamique a été réalisée à l'aide du logiciel FactSage V.6.3 incluant la base de donnée développée dans le travail de Said et al. [267].

L'approche à l'équilibre considère le système de réaction comme système fermé et les phénomènes d'interaction des mélanges sont négligés. Toutes ces hypothèses pouvant être limitantes pour prédire toutes les spéciations formées lors de l'oxydation des CSR et les mélanges argileux/CSR.

6.2.3.2 Analyse MEB-EDS

L'analyse à la microscopie électronique à balayage (MEB) combinée au détecteur auxiliaire Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) a été réalisée, pour les résidus solides du CSR et les mélanges argileux/CSR après oxydation. L'objectif de cette analyse est l'obtention des informations sur la morphologie et l'identification des éléments restants dans les échantillons après l'oxydation, principalement le chlore. Cette caractérisation a été effectuée à l'aide de l'appareil XL30 ESEM de la marque FEI.

6.2.4 Évaluation du comportement environnemental à l'aide du test de lixiviation

Le test de lixiviation permet de prédire le comportement environnemental à long terme d'une matrice contenant des polluants [98, 299]. En effet, la méthode de lixiviation évalue la stabilité des polluants initialement présents dans une matrice. Les protocoles adoptés pour les tests de lixiviation dans notre étude, ont été détaillés dans les normes NF EN 12457-2 (10L/kg) et NF EN 12457-1 (2L/kg) [2, 3]. La figure 6.2.2 résume les étapes principales de ces tests :

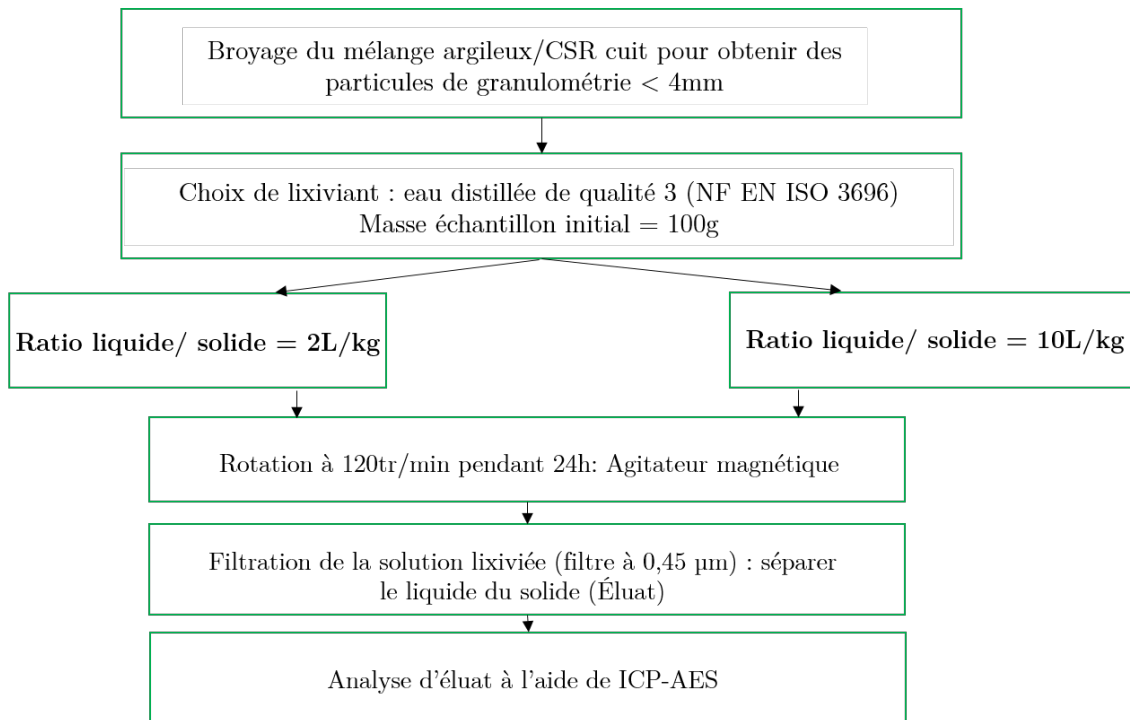


FIGURE 6.2.2 – Protocoles du test de lixiviation selon les normes EN 12457-2 (10L/kg) et EN 12457-1 (2L/kg) [3, 2]

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Composition du gaz, résidu solide et condensable

Les pourcentages des composants produits lors de l'oxydation ont été calculés à l'aide des équations développées ci-dessus (équation. 6.2.5, 6.2.6 et 6.2.7). La figure (fig. 6.3.1) présente les pourcentages du gaz, du résidu solide et de la partie condensable provenant de l'oxydation du CSR28 et du CSR15.

Le pourcentage du résidu solide provenant de l'oxydation du CSR28 a été de l'ordre de 13,5%.m. Cela est en accord avec sa teneur en cendres qui est de 17,3%.m.sec (tableau. 6.2). Le CSR15, lui présente une forte teneur en cendres ce qui explique bien les 52,7%.m du résidu solide produit de son oxydation.

La partie du gaz et celle des condensables produits pendant l'oxydation du CSR28 sont de 51,5%.m et 35%.m, respectivement. Cela est dû à la teneur en matières volatiles et celle en biomasse du CSR28 élevées de 74,6%.m.sec et 54,8%.m.sec, respectivement (tableau. 6.2). Pour le CSR15, la partie du gaz et celle des condensables restent plus faibles que celle du résidu solide. Ce qui est expliqué par sa teneur en cendres très élevée de 65,7%.m.sec (tableau. 6.2). Le pourcentage du gaz produit et celui de la partie condensable de l'oxydation du CSR15 ont été de 34,6%.m et 12,7%.m, respectivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature [259, 260, 208].

L'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein des matrices argileuses ML et MC a été étudiée. La figure (fig.6.3.2 a) et b)) présente les pourcentages du gaz, du résidu solide et de la partie condensable provenant de l'oxydation des mélanges MEL FAB ML B40, ML/CSR, MEL FAB MC B20 et MC/CSR, respectivement.

L'oxydation du MEL FAB ML B40 a généré un pourcentage du résidu solide de 92,1%.m.

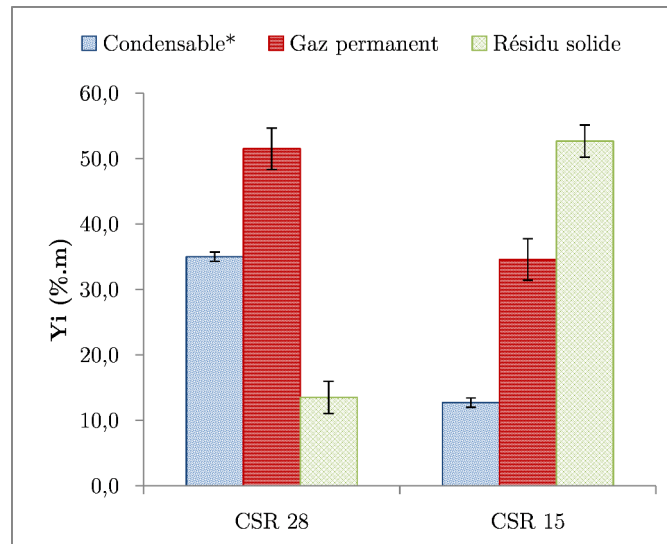


FIGURE 6.3.1 – Composition des produits de l'oxydation des CSR : gaz permanent, résidu solide et la partie condensable (* par différence)

Cela correspond bien au résultat de l'analyse thermogravimétrique (Chapitre 3), la perte de masse observée à la fin de l'oxydation du MEL FAB ML B40 a été de 7,1%. La part produite en gaz et celle des condensables ont été de 2%.m et de 5,9%.m, respectivement.

La même tendance a été observée pour le MEL FAB MC B20 dont l'oxydation a généré un fort pourcentage du résidu solide (89,4%.m). Ainsi, les quantités de gaz et des condensables ont été de 3,8%.m et 6,8%.m, respectivement.

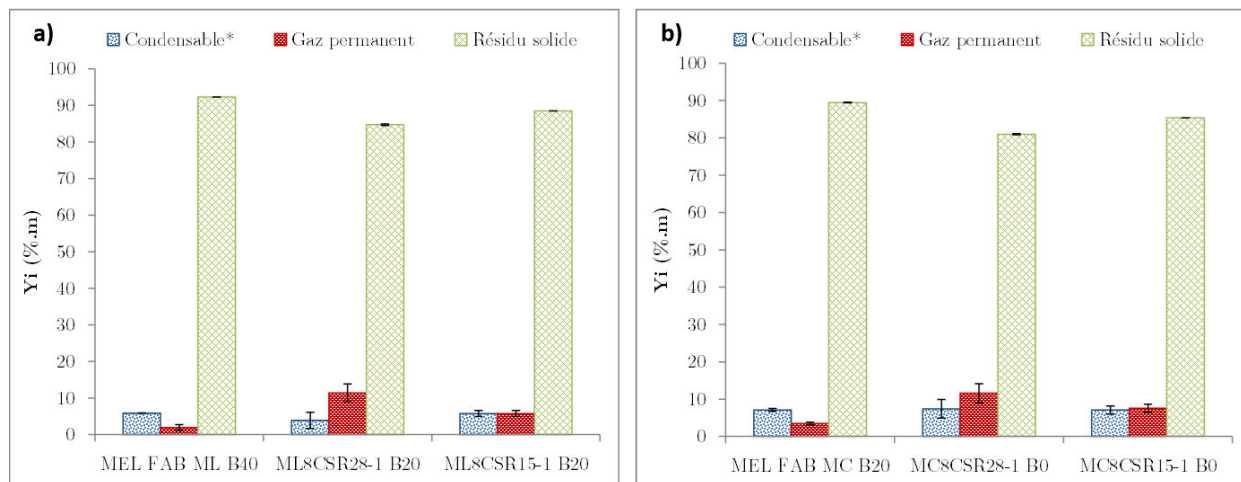


FIGURE 6.3.2 – Composition des produits de l'oxydation de : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20; b) MEL FAB MC B20, MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0 (* par différence)

La figure (fig.6.3.2 a)) présente une comparaison des pourcentages du gaz, du résidu solide et de la partie des condensables provenant de l'oxydation des mélanges MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20. Les trois mélanges ont montré la même tendance, des fortes teneurs en résidu solide ont été enregistrées (92,1%.m, 84,7%.m et 88,5%.m, respectivement). Le mélange ML8CSR15-1 B20 a présenté un pourcentage du résidu solide plus important que celui du mélange ML8CSR28-1 B20, cela est dû au fait

que le CSR15 contient plus d'éléments inorganiques que le CSR28 (tableau. 6.2).

La différence de l'impact de l'ajout du CSR28 ou CSR15 au sein de la matrice ML a été remarquée au niveau du pourcentage de gaz et celui de la partie condensable. Le CSR28 contient une forte teneur en biomasse (54,8%.m.sec), ce qui a conduit à une production en gaz importante lors de son oxydation (fig. 6.3.1). Par conséquent, l'ajout du CSR28 au sein de la matrice argileuse ML a entraîné une augmentation en gaz produit de l'oxydation du mélange ML8CSR28-1 B20. La part produite en gaz et celle des condensables de l'oxydation du mélange ML8CSR28-1 B20 ont été de 11,4 %.m et de 3,9%.m, respectivement.

Le CSR15 présente une faible teneur en biomasse (34,4%.m.sec) par rapport au CSR28 (54,8%.m.sec) (tableau. 6.2), ce qui explique les faibles pourcentages en gaz et condensables produits durant l'oxydation du mélange ML8CSR15-1 B20 (5,8%.m et 5,8%.m, respectivement).

Les mêmes tendances ont été montrées concernant l'oxydation des mélanges MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0 (fig. 6.3.2 b)). L'ajout du CSR28 ou du CSR15 a conduit à une diminution du résidu solide produit et à une augmentation des pourcentages en gaz et ceux des condensables. Pour le mélange MC8CSR28-1 B0, la partie de gaz a présenté 11,6%.m. Un pourcentage en gaz de 7,6%.m a été enregistré pour MC8CSR15-1 B0. La teneur en résidu solide a diminué par rapport à celle du mélange MEL FAB MC B20. En effet, la figure (fig.6.3.2 b)) a montré une valeur de 81%.m et de 85,3%.m des résidus solides pour les mélanges MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0, respectivement.

6.3.2 Pourcentage massique d'espèce gazeuse

La composition du gaz produit lors de l'oxydation des CSR et des mélanges argileux/CSR a été déterminée à l'aide de l'analyseur micro-chromatographie à gaz (MyGC SRA-instruments).

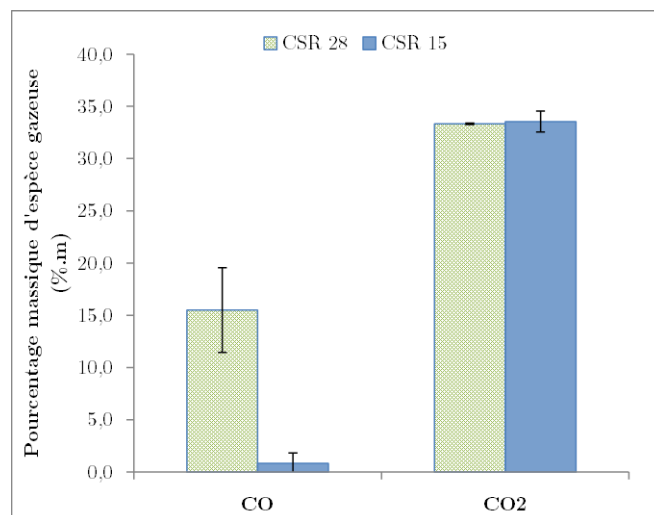


FIGURE 6.3.3 – Pourcentage massique d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des CSR28 et CSR15

Les pourcentages massiques d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des CSR a été calculée à l'aide de l'équation (équation.6.2.4). La figure 6.3.3 présente les pourcentages massiques des gaz majoritaires et le tableau 6.4 présente ceux des gaz minoritaires.

Les gaz majoritaires produits lors de l'oxydation des deux CSR sont le CO₂ et le CO (fig. 6.3.3). Les pourcentages massiques de CO₂ ont présenté des valeurs très proches, 33,4%.m et 33,5%.m pour le CSR28 et le CSR15, respectivement. Cette formation de CO₂ est produite du fait de la dégradation des groupes carbonyle (C=O) et de ceux carboxyle (COOH) présents dans la partie biomasse de chaque CSR [143]. Les pourcentages massiques de CO produits par chaque CSR ont été différents. Le CSR28 a présenté un CO (%.m) de 19,5%.m et le CSR15 quand à lui, il a présenté que 0,8%.m. Cette grande différence peut être liée à la teneur initiale en carbone de CSR. En effet, le CSR15 et le CSR28 présente 18%.m en carbone et 46,2%.m en carbone, respectivement (tableau. 6.2). Mais aussi, le CO produit est le résultat de la scission de liaisons éther (R-O-R') [72], indiquant que les groupes éther sont dominants dans le CSR28 vu sa composition en papiers (chapitre 2). En plus du temps de séjour des gaz dans le réacteur qui est relativement court (7,5 à 8 min). Cela n'est donc pas favorable pour transformer le CO en CO₂.

Quelques traces de H₂ (0,05-0,10%.m) et CH₄ (0,07-0,28%.m) ont également été détectées (tableau. 6.4). D'autres hydrocarbures (C₂- C₄) ont été produits en très faibles concentrations, à part l'éthylène (C₂H₄) qui a présenté des concentrations de l'ordre de 0,02%.m et de 0,23%.m pour le CSR15 et le CSR28, respectivement. Les hydrocarbures (C₂ - C₄) sont très souvent observés dans la composition des gaz produits lors de la décomposition thermique de la biomasse et des déchets plastiques. Ces résultats sont bien en accord avec les études réalisées dans la littérature [48, 49, 143, 197].

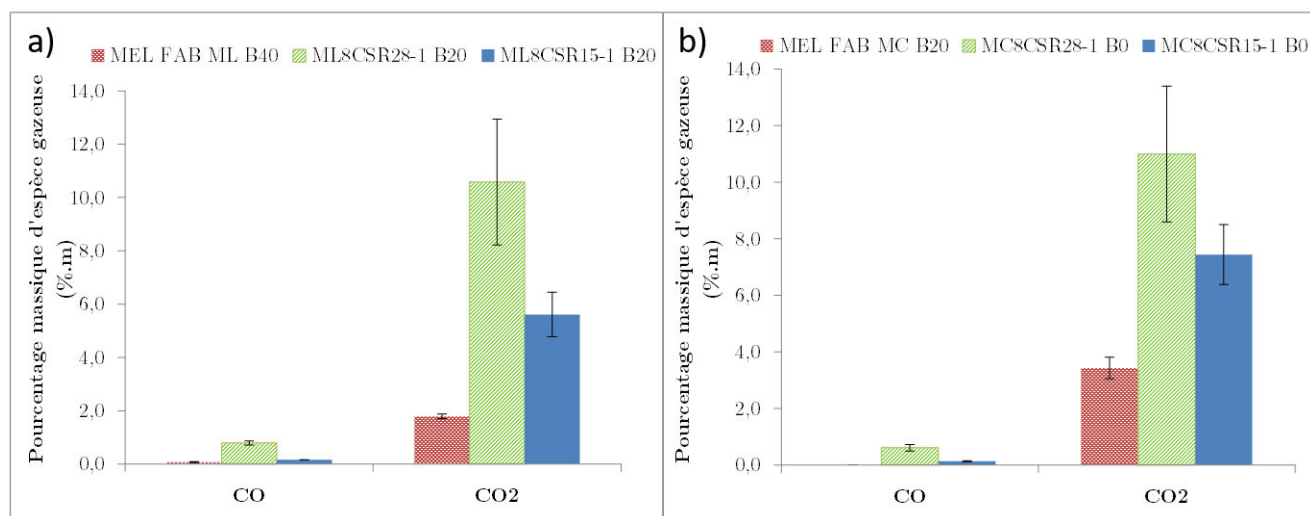


FIGURE 6.3.4 – Pourcentage massique d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation de : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 ; b) MEL FAB MC B20 ; MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0

La figure (fig. 6.3.4a)) présente une comparaison des pourcentages massiques d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation de MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Comme ce qui a été observé pour l'oxydation des CSR, les gaz majoritaires sont le CO₂ et le CO.

La dégradation thermique du mélange MEL FAB ML B40 a donné lieu à une décarbonatation entre 700°C et 800°C (chapitre 3). Cette décarbonatation a libéré du CO₂ selon la réaction (réaction. 6.3.1) :



L'ajout du CSR28 et CSR 15 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à une augmentation des pourcentages massiques de CO₂ et de CO lors de l'oxydation des mélanges ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Cela est liée à la décomposition des groupes carbonyle et de celle carboxyle provenant des CSR qui conduisent à un dégagement de CO et CO₂ [72], comme le montre la figure 6.3.3 . Le CSR28 contient plus de biomasse que le CSR15 (tableau. 6.2), cela explique ainsi le pourcentage important de CO₂ produit lors de l'oxydation du mélange ML8CSR28-1 B20 (10,6%.m) par rapport à celui provenant de l'oxydation du mélange ML8CSR15-1 B20 (5,6%.m).

Les pourcentages massiques d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des mélanges MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0 sont présentés dans la figure (fig.6.3.4 b)). La même tendance que les mélanges ML/CSR a été observée. L'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice argileuse MC a conduit à une augmentation de la production de CO₂ et de CO. Des fortes concentrations en CO₂ (7,44-10,99%.m) et CO (0,13-0,60%.m) ont été enregistrées pour les mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0, respectivement.

L'ajout du CSR28 ou CSR15 au sein des matrices argileuses ML ou MC a montré une augmentation des émissions de CO₂ et de CO provenant de la partie biomasse des CSR.

Quelques traces de H₂, CH₄ et des hydrocarbures C_xH_y ont été détectées lors de l'oxydation des mélanges argileux/CSR (tableau. 6.5). L'éthylène C₂H₄ comme produit direct de la réaction β-scission des chaînes hydrocarbonées présente le composé principal des fractions gazeuses en traces. La génération de C₂H₆ et autres aromatiques complexes peut être dû aux réactions secondaires ayant lieu avec un temps de séjour important du char produit (100 min) [197, 143, 49, 48].

TABLE 6.4 – Pourcentages massiques de H₂, CH₄ et les hydrocarbures C_xH_y produits lors de l'oxydation des CSR

	pourcentage en (%.m)					
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
CSR28	0,10	0,28	0,23	0,15	0,24	0,14
CSR15	0,05	0,07	0,02	0,02	-	-

TABLE 6.5 – Pourcentages massiques de H₂, CH₄ et les hydrocarbures C_xH_y produits lors de l'oxydation de mélange argileux/CSR

	pourcentage en (ppm)			
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
MEL FAB ML B40	-	-	17	-
ML8CSR28-1 B20	71	124	71	49
ML8CSR15-1 B20	22	-	52	12
MEL FAB MC B20	15	-	-	-
MC8CSR28-1 B0	31	20	54	22
MC8CSR15-1 B0	20	-	62	0

6.3.3 Distribution du chlore

Le tableau 6.6 présente le Cl(%m) produit de l'oxydation des CSR de mélanges argileux standards et des mélanges argileux/CSR, respectivement. La distribution du Cl a été

séparée en deux types, la partie du Cl détectée par la chromatographie ionique nommée $Cl_{volatilisé}(\%.m)$ et supposée en état gazeux, et l'autre partie du Cl non détectée par la chromatographie ionique nommée $\%Cl_{non-volatilisé}(\%.m)$.

D'après les valeurs du tableau 6.6, le $Cl_{volatilisé}$ pour les CSR15 et CSR28 a été de 0,0019%.m et 0,043%.m, ceci présente 2% et 14% du $Cl_{initial}$ respectif. Ce qui signifie qu'une grande partie en Cl produits lors de l'oxydation des CSR15 et CSR28 n'a pas été vaporisée.

Les autres mélanges argileux/CSR ont également montré dans le tableau (tableau. 6.6), que plus que 50%.m du Cl produits a été en phase solide ou condensable ($Cl_{non-volatilisé}(\%.m)$). Ce qui signifie que le Cl produit a été présent soit sous forme solide ou sous forme condensée ou les deux. Plusieurs auteurs donnent des hypothèses [325, 326, 327, 230, 155] que le Cl peut être condensé dans la conduite de la sortie du réacteur ou au niveau de ses parois.

Un calcul d'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de minimisation d'énergie libre totale de Gibbs est donc nécessaire pour mieux comprendre la distribution d'espèces chlorées au cours de l'oxydation des mélanges.

— Simulation FactSage

Le calcul d'équilibre thermodynamique a été réalisé par une simulation à l'aide du logiciel FactSage V.6.3 incluant une base de données développée par Said et al. [267]. Dans notre étude, nous avons choisi de faire la simulation sur les échantillons suivants : CSR15, CSR 28, ML8CSR28-1 B20, ML8CSR15-1 B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0. Les données initiales de la simulation ont été fixées comme suit :

- 5g d'échantillon initial avec sa composition élémentaire présente dans le tableau (tableau. 6.7) et 40%.m de O_2
- Intervalle de température de 200°C à 1000°C
- Pression du réacteur fixée à 1atm

Les distributions d'espèces chlorées en fonction de la température du CSR28 et du CSR15 sont présentées en figure (fig. 6.3.5 a) et b)), respectivement.

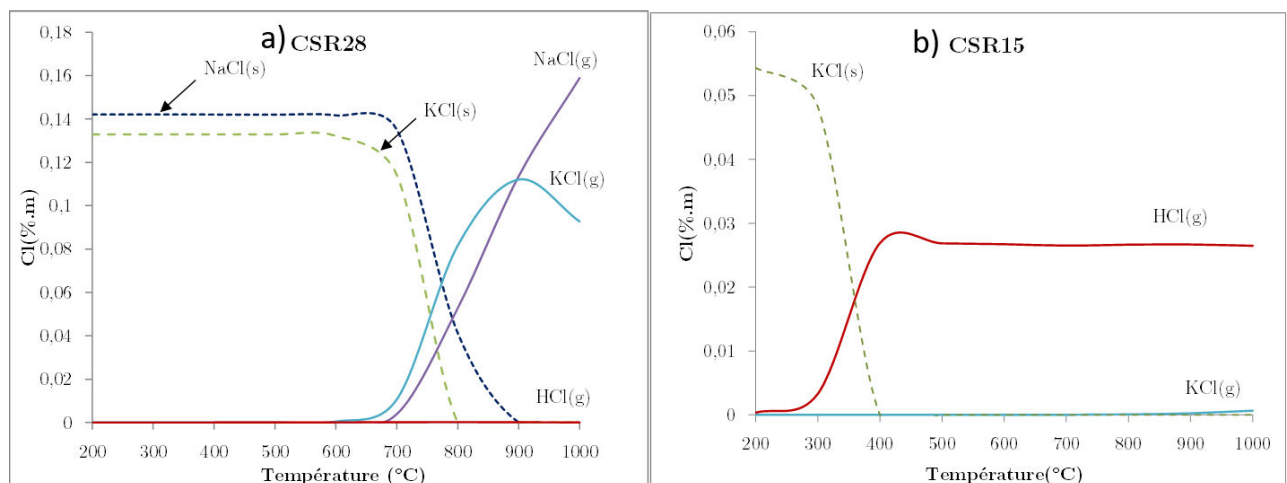


FIGURE 6.3.5 – Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) CSR28 et b) CSR15

Pour le cas du CSR28, la volatilisation du chlore a été lente à cause de la présence des chlorures inorganiques dans la fraction biomasse du CSR28 (principalement NaCl(s) et KCl(s)). A 600°C, les calculs d'équilibre thermodynamique ont montré la présence de 0,11%.m et 0,13%.m de KCl(s) et NaCl(s), respectivement. Au-dessus de 600°C, la phase

TABLE 6.6 – Composition d'espèces chlorées produites lors de l'oxydation de CSR et mélange argileux/CSR

	$Cl_{initial}$ (% .m)	$Cl_{volatilisé}$ (% .m)	$\frac{Cl_{volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)	$Cl^*_{non-volatilisé}$ (% .m)	$\frac{Cl_{non-volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)
CSR15	0,1	0,0019	2	0,0981	98
CSR28	0,3	0,043	14	0,257	83
	$Cl_{initial}$ (ppm)	$Cl_{volatilisé}$ (ppm)	$\frac{Cl_{volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)	$Cl^*_{non-volatilisé}$ (ppm)	$\frac{Cl_{non-volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)
MEL FAB MC B20	41	18	43	23	56
MEL FAB ML B40	86	15	17	71	82
ML8CSR15-1 B20	156	15	9	141	90
ML8CSR28-1 B20	240	19	8	221	92
MC8CSR15-1 B0	150	24	16	126	84
MC8CSR28-1 B0	270	31	11	239	88

* $Cl_{non-volatilisé}$ (% .m) est déduit par différence entre le $Cl_{initial}$ (% .m) dans l'échantillon et le $Cl_{volatilisé}$ (% .m)

TABLE 6.7 – Compositions initiales des CSR et de chaque mélange pour le calcul FactSage

	CSR28	CSR15	ML8CSR28-1 B20	ML8CSR15-1 B20	MC8CSR28-1 B0	MC8CSR15-1 B0
Éléments en (%.m)						
Si	1,00	6,96	42,78	43,26	42,05	42,52
Ca	3,35	3,17	4,62	4,61	7,51	7,50
Al	0,99	1,13	13,16	13,17	14,92	14,93
Mg	0,22	0,60	1,56	1,59	1,23	1,26
Fe	0,24	1,19	8,04	8,11	7,82	7,89
P	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
K	0,14	0,50	3,93	3,95	3,89	3,92
Ti	0,14	0,22	0,01	0,02	0,01	0,02
C	46,20	18,50	3,69	1,48	3,69	1,48
H	6,20	2,50	0,49	0,2	0,49	0,20
N	0,60	1,00	0,04	0,08	0,04	0,08
S	0,10	1,80	0,01	0,14	0,01	0,14
O	30,20	29,00	2,41	2,32	2,41	2,32
Cl	0,30	0,10	0,02	0,01	0,02	0,01
Éléments en (ppm)						
Sn	843	2201	67	176	6	176
Na	394	957	3159	3204	2055	2100
Zn	106	111	8	8	8	888
Mn	78	165	6	13	6	13
Cr	77	74	6	5	6	5
Ni	46	39	3	3	3	3
Cu	45	48	3	3	3	3
Sb	45	28	3	2	3	2
As	39	4	3	3	3	3
V	28	38	2	3	2	3
Pb	27	27	2	2	2	2
Tl	2	22	1	1	1	1
Cd	13	13	1	1	1	1
Co	9	9	0,7	0,7	0,7	0,7
Hg	0,1	0,3	0,008	0,024	0,008	0,024

solide chlorée (NaCl(s) et KCl(s)) a commencé à diminuer. A 1000°C , des bonnes fractions du KCl(s) et du NaCl(s) ont été transformées en phase gazeuse ($0,16\%.\text{m}$ de NaCl(g) et $0,09\%.\text{m}$ de KCl(g)). Ce résultat est bien en accord avec la littérature [208, 231].

Concernant le CSR15, 25% du chlore initial présent sous forme de KCl(s) a été transformé en phase gazeuse sous forme de HCl(g) ($0,025\%.\text{m}$) au-delà de 500°C . Ce qui est bien en accord avec le travail de Van lith et al. [306] qui a montré que la libération du chlore dans les combustibles de biomasse à des températures plus basses ($<500^\circ\text{C}$) est probablement régie par la réaction des chlorures métalliques comme KCl(s) . Cette liaison se crée aussi avec des groupes carboxyles ou d'autres sites apparaissant dans le résidu solide (char) pendant la pyrolyse. Tandis que, pour des températures plus élevées ($700\text{--}850^\circ\text{C}$) et sous les mêmes conditions, la vaporisation du chlore peut être régie par le comportement du chlorure métallique KCl(g) . Ces résultats sont bien en accord avec plusieurs études dans la littérature [230, 231, 49, 208, 315, 189].

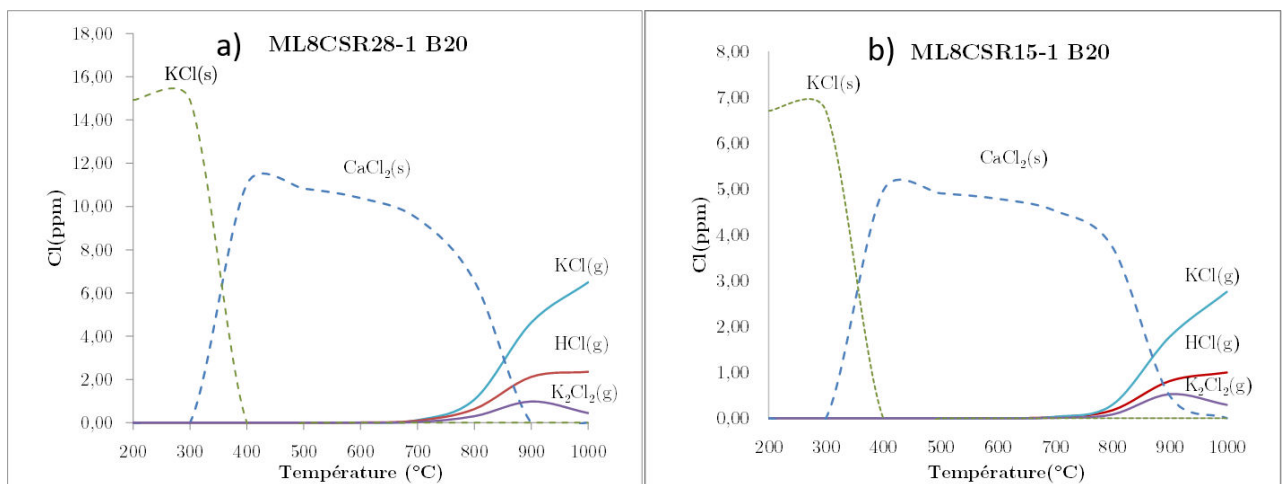


FIGURE 6.3.6 – Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) ML8CSR28-1 B20 et b) ML8CSR15-1 B20

Les distributions d'espèces chlorées des mélanges ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température sont présentées dans la figure (fig. 6.3.6 a) et b)). A 200°C , le chlore a été présent sous forme de KCl(s) . De 300°C à 700°C , pour les deux mélanges ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, le chlore a été associé au calcium et formé quelques traces de $\text{CaCl}_2(\text{s})$. Ceci peut être lié à la décomposition d'une partie de CaCO_3 en présence du HCl(g) pour produire $\text{CaCl}_2(\text{s})$ selon la réaction (réaction.6.3.3) [237, 187]. Cette réaction est lente en raison de son faible potentielle énergie chimique ΔG_c qui augmente de -30 à 0 kJ/mol entre 25°C à 800°C [107]. Tandis que, l'autre partie de CaCO_3 se décompose pour former le CaO et le dioxyde de carbone selon la réaction. 6.3.2.

A partir de 700°C , le chlore se décompose en quelques traces de KCl(g) , HCl(g) et $\text{K}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ pour les deux mélanges ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Les sels inorganiques se volatilisent à des températures plus élevées (au-dessus de 800°C) et évoluent partiellement vers HCl(g) ou restent dans la matrice argileuse en raison des effets du frittage [189]. Plusieurs études ont indiqué que l'évolution du HCl dans le gaz produit a été affectée par une série de paramètres et qui a conduit à la diminution du HCl dans la phase gazeuse avec l'équilibre entre le chlore et les métaux alcalins comme le potassium [55, 54, 78, 178, 292, 315].

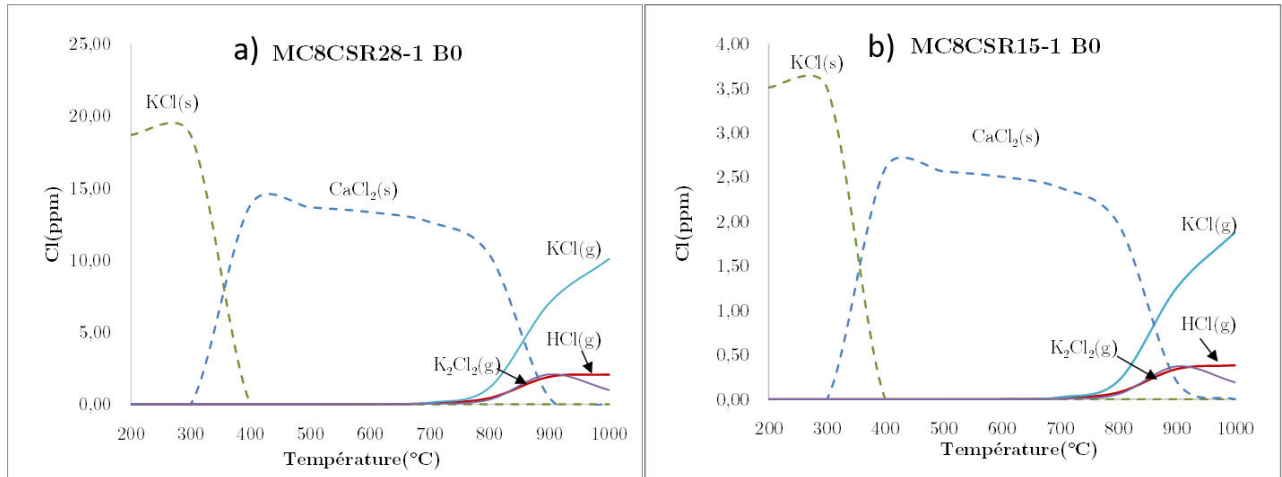
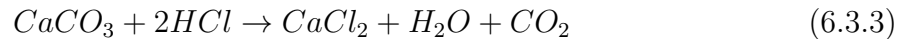


FIGURE 6.3.7 – Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) MC8CSR28-1 B0 et b) MC8CSR15-1 B0

La figure (fig. 6.3.7 a) et b)) présente les distributions d'espèces chlorées à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température des mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0. La même tendance des mélanges ML/CSR a été observée. Entre 200°C et 400°C, le KCl(s) a été majoritairement présent. Au-delà de 400°C, et comme pour les mélanges ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, les deux mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0 ont montré la présence de CaCl₂(s) en quelques traces (réaction. 6.3.3). Des travaux dans la littérature comme [190, 189] ont montré qu'à des températures inférieures à 700°C, le chlore organique et inorganique des CSR se transforment partiellement en HCl(g) pendant l'oxydation ou la pyrolyse. Autres études [292, 315] ont également suggéré que l'augmentation de KCl(g) dans le gaz a été liée à l'équilibre KCl/HCl, mais plus significativement à la quantité du potassium disponible dans le milieu réactionnel. A des températures supérieures de 700°C, les carboxylates ont été dégradés et la formation de KCl(g) a été favorisée (fig. 6.3.7).

Les calculs d'équilibre thermodynamique ont révélé que le Cl dans les mélanges argileux/CSR a été présent sous forme solide CaCl₂(s) à des températures inférieures à 900°C. La libération du Cl en phase gazeuse (KCl(g) et HCl(g)) a été presque complète à 1000°C, quelle que soit la composition des résidus solides. Autres composants chlorés n'ont pas pu être calculé, cela signifie qu'ils ont été amenés à se condenser dans la partie refroidie du réacteur. Ce qui confirme que la majorité du Cl_{non-volatilisé} analysé expérimentalement se trouve sous forme condensée. Ces résultats sont bien en accord avec ceux trouvés dans la littérature [230, 280, 155, 315].

Cependant, cette procédure du calcul d'équilibre thermodynamique demande des améliorations au niveau de la base de données qui ne tient pas en compte des composants en phase liquide. Ainsi, les prédictions quantitatives d'espèces chlorées calculées sont basées sur les hypothèses que toutes les réactions sont en équilibre, aucun gradient de température et de composition n'apparaît. Cependant sur une échelle qualitative, de bons

accords ont été trouvés entre les prévisions du calcul thermodynamique et les résultats expérimentaux.

— **Analyse MEB-EDS**

L'objectif des analyses du MEB couplé à la spectrométrie EDS est de réaliser une analyse qualitative de la composition élémentaire des fractions solides après l'oxydation à 1000°C. Les résultats obtenus sont présentés en figure 6.3.8.

L'image MEB du résidu solide du CSR28 a montré un ensemble de plusieurs particules d'une morphologie hétérogène (figure. 6.3.8 a)). La plupart des particules sont entourées par des dépôts brillants correspondant à des éléments métalliques. Les principaux mécanismes impliquant la formation des cendres des CSR sont la vaporisation, la condensation et la coagulation/agglomération [292]. Les métaux alcalins et les chlorures contenus les CSR se vaporisent partiellement lors de l'oxydation pour former HCl(g), KCl(g) et NaCl(g). Des auteurs comme Strand et al. [285] Wu et al. [318] ont montré que la condensation de ces vapeurs en particules conduit à la formation d'agglomérats très fins et hétérogènes.

La cartographie EDS de la zone (a) de la surface observée (figure.6.3.8 a)) a montré la présence des différents éléments, principalement C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K et Ca. Ceci explique que le chlore restant dans le résidu solide de CSR28 après oxydation devrait être associé aux métaux alcalins comme le sodium (Na) et le potassium (K) et les alcalino-terreux comme le calcium (Ca).

Ce résultat est bien en cohérence avec la simulation FactSage (section.6.3.3) qui a montré la présence de NaCl(s) et KCl(s) dans le CSR28 jusqu'à des températures de 800°C et 900°C (figure. 6.3.5a)), respectivement.

L'observation au MEB du mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 6.3.8 b)) a montré à la fois une coalescence des pores dû à la densification des particules inorganiques et aussi une porosité dû à la dégradation thermique de la partie organique du CSR15. Le mélange ML8CSR28-1 B20 a montré une structure plus homogène et poreuse que celle du mélange ML8CSR15-1 B20.

L'analyse chimique de la zone (a) du mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 6.3.8 b)) a repéré la présence d'éléments comme C, O, Fe, Mg, Al, Si, S, Cl et Ca. Cela signifie que le chlore restant dans le solide peut être associé au calcium afin de former du CaCl₂(s). De l'autre côté, la distribution élémentaire de la zone (a) du mélange ML8CSR28-1 B20 (fig. 6.3.8 c)) a montré la présence de C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K et Ca. Ce qui se traduit par une association possible du chlore avec le Ca et/ou le K. Cette distribution du chlore a été confirmée par les résultats du calcul d'équilibre thermodynamique simulé sur FactSage. Les résultats de la simulation FactSage (voir section. 6.3.3) ont prouvé que le chlore a été présent sous forme de CaCl₂(s) dans le mélange ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, jusqu'à une température de 1000°C et 900°C respectivement.

Le mélange MC8CSR28-1 B0 (fig. 6.3.8 d)) a montré une morphologie plutôt homogène avec la présence des zones brillantes sur la surface des particules regroupées. L'analyse EDS a repéré la présence des différents éléments comme C, O, Al, Si, S, Cl, K et Ca. De son côté, le mélange MC8CSR15-1 B0 a une morphologie plus poreuse avec des légers contrastes de couleur sur la surface des particules observées dans la figure (fig. 6.3.8 e)). La distribution d'éléments par EDS de la zone (a) des particules observées par le MEB a montré la présence de C, O, Mg, Al, Si, S, S, Cl et Ca. Le chlore peut être donc associé à K ou à Ca à l'état solide. Ces résultats sont bien en accord avec les résultats de la simulation FactSage (voir section. 6.3.3).

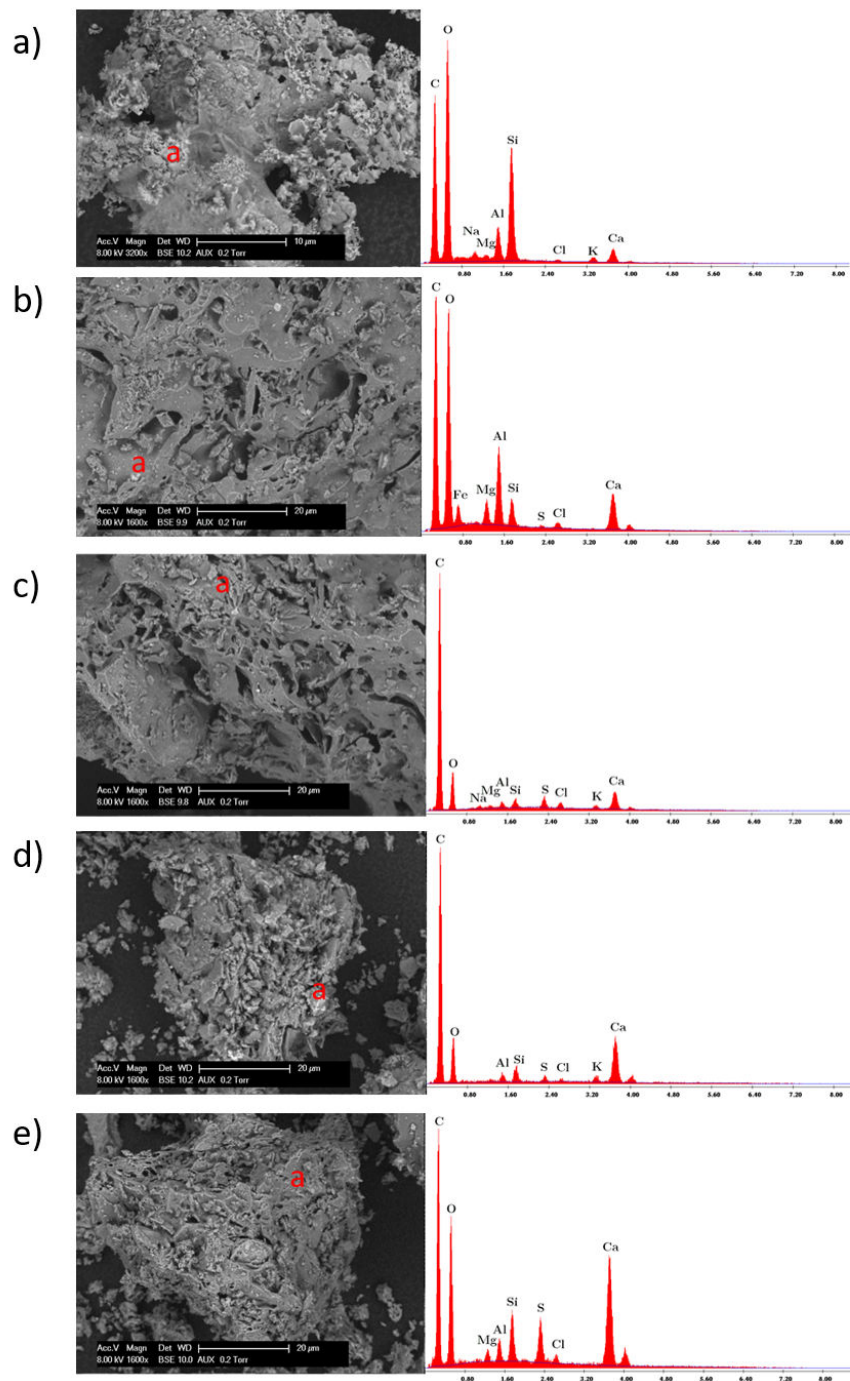


FIGURE 6.3.8 – MEB-EDS (zone a) de fraction solide de : a) CSR28 b) ML8CSR15-1 B20 c) ML8CSR28-1 B20 d) MC8CSR28-1 B0 e) MC8CSR15-1 B0 après oxydation

6.3.4 Évaluation du comportement environnemental à l'aide du test de lixiviation

Des tests de lixiviation à l'équilibre ont été effectués sur des échantillons cuits du mélange argileux/CSR et des mélanges standards afin d'évaluer la libération d'espèces potentiellement toxiques lors de leur élimination dans un site d'enfouissement ou pour simuler le cas de la pluie une fois les matériaux argileux/CSR seront utilisés sur les façades des bâtiments. Les tests de lixiviation ont été effectués en utilisant deux rapports liquides/solides différents ($L/S = 2$ et 10) tels qu'il a été décrits dans la section 6.2.4.

Les résultats ont été comparés aux critères établis par l'Union Européenne (UE) pour différents types des scénarios des déchets non dangereux [1, 252, 253]. Les tableaux (tableau 6.8 et 6.9) montrent les résultats expérimentaux obtenus pour les deux rapports liquide/solide (10 et $2L/kg$), respectivement.

Pour les deux méthodes de lixiviation, les résultats ont montré l'absence de Hg, dans les solutions lixiviées. Les éléments As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni et Pb ont montré une mobilité mais leurs valeurs respectives restent inférieures aux valeurs limites acceptées par la directive européenne [1]. Cependant, pour le test à $10L/kg$, le Sb et Se ont présenté des valeurs supérieures aux celles acceptées, en particulier le Se. Ces résultats sont en accord avec le travail de Terzic et al. [293]. Concernant le test à $2L/kg$, les résultats ont été en accord avec ceux trouvés pour le test à $10L/kg$. Sauf, pour la teneur en Sb qui a été d'une valeur se situant au niveau de la limite acceptée [184]. D'autres travaux dans la littérature [184, 121, 293] ont montré que les matériaux argileux ont présenté une mobilité significative au niveau de Sb lors des tests de lixiviation à $10 L/kg$. En effet, des valeurs en Sb sont souvent supérieures à la limite des déchets non dangereux ou inertes [1].

Dans la littérature plusieurs résultats de différents tests de lixiviation sur un même matériau ont montré le bon accord entre les tests de caractérisation de base et de conformité [305, 299]. Parmi les tests de caractérisation de base (voir tableau 1.4 chapitre 1), il est à noter que le test de percolation NF CEN/TS 14405 [4] est celui le plus utilisé. L'essai consiste à placer les matériaux à étudier dans des colonnes où ils sont soumis à une percolation par l'eau déminéralisée. Les concentrations sont mesurées sur sept fractions différentes jusqu'à l'obtention d'un ratio L/S de $10 L/kg$, cette valeur de L/S étant couramment choisie pour représenter la situation à long terme en pratique. Ainsi, la présentation des résultats obtenus en cumulé (ppm cumulé) pour le test de percolation pour un L/S de $10 L/kg$ peuvent être comparés à ceux du test de lixiviation selon la norme EN 12457-2 [3].

Le guide méthodologique d'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières-version provisoire de 2010 [273] propose des valeurs seuils pour la concentration de chaque percolat ainsi que pour le relargage cumulé total à un L/S de $10 L/kg$. Compte tenu du fait que l'essai de percolation n'a pas été réellement réalisé, seuls les résultats de relargage cumulé pour un L/S de $10 L/kg$ qui peuvent être comparés à ceux obtenus à l'aide du test de lixiviation réalisé selon la norme EN 12457-2. En effet, dans le tableau 6.8 les valeurs seuils à respecter par 100% des échantillons proposées par le guide sont présentées et comparées aux valeurs de chaque élément lixivié selon la norme EN 12457-2.

Concernant les résultats de comparaison, les éléments As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb ont toujours montré une mobilité avec des valeurs respectives qui restent inférieures aux valeurs limites du guide de référence [273]. En revanche pour tous les mélanges sans ou avec CSR, les quantités relarguées des éléments comme Mo, Sb et Se sont supérieures aux seuils fixés (tableau 6.8). Cependant les quantités relarguées de Mo, Sb et Se se situent

TABLE 6.8 – Concentrations des éléments lixiviés étudiés lors des tests de lixiviation à 10L/kg (EN 12457-2) des mélanges argileux/CSR comparées aux valeurs limitées proposées par Official Journal of the European Communities [1] et à celles du guide méthodologique [273]

Valeur limite* (ppm)	Quantité relarguée cumulée à L/S=10L/kg ⁽¹⁾	MEL FAB ML B40 (ppm)	ML8CSR28-1 B20 (ppm)	ML8CSR15-1 B20 (ppm)	MEL FAB MC B20 (ppm)	MC8CSR28-1 B0 (ppm)	MC8CSR15-1 B0 (ppm)
As	2	0,36	0,39	0,33	0,55	0,48	0,34
Ba	100	0,96	0,93	1,26	0,89	1,35	1,37
Cd	1	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
Cr	10	0,55	0,63	0,98	0,73	0,92	1,23
Cu	50	0,62	0,65	0,62	0,60	0,64	0,61
Hg	0,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	10	1,99	2,26	2,59	2,32	2,75	2,57
Ni	10	0,47	0,47	0,48	0,46	0,48	0,47
Pb	10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09
Sb	0,7	0,85	0,87	0,88	0,88	0,90	0,86
Se	0,5	2,46	2,51	2,54	2,54	2,63	2,50
Zn	50	0,05	0,08	0,03	0,04	0,03	0,03

*Official Journal of the European Communities [1]

⁽¹⁾ Les valeurs à respecter pour 100% des échantillons selon : SETRA, Guide méthodologique - Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières - évaluation environnementale [273]

TABLE 6.9 – Concentrations des éléments lixivies étudiés lors des tests de lixiviation à 2L/kg (EN 12457-1) des mélanges argileux/CSR

	Valeur limite *(ppm)	MEL FAB (ppm)		ML8CSR28-1 (ppm)		ML8CSR15-1 (ppm)		MEL FAB (ppm)		MC8CSR28-1 (ppm)		MC8CSR15-1 (ppm)	
		ML B40	B20	B20	B20	MC B20	B0	B0	B0	B0			
As	0,4	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Ba	30	0,28	0,28	0,40	0,25	0,72	0,95						
Cd	0,6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr	4	0,20	0,09	0,29	0,09	0,11	0,09	0,11	0,11	0,09	0,09	0,09	0,09
Cu	25	0,15	0,15	0,14	0,12	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13
Hg	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	5	0,83	0,69	0,78	0,33	0,34	0,35						
Ni	5	0,10	0,11	0,10	0,10	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sb	0,2	0,19	0,17	0,17	0,18	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18
Se	0,3	0,54	0,50	0,52	0,52	0,50	0,52	0,50	0,50	0,52	0,52	0,52	0,52
Zn	25	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

*Official Journal of the European Communities [1]

dans la gamme des déchets non dangereux [98]. Ceci ne bloquerait pas le processus pour pouvoir valider la valorisation des CSR comme additif au sein de la matrice argileuse mais entraînerait uniquement le passage au niveau 2 de la méthodologie proposée [299, 98]. Ce qui pourrait annihiler la possibilité de valorisation des CSR comme additifs au sein des mélanges argileux serait le dépassement des valeurs seuils qui correspondent exactement aux valeurs proposées par la directive européenne [1].

Après avoir comparé les résultats du test de lixiviation pour les mélanges standards MEL FAB ML B40, MEL FAB MC B20 et les mélanges argileux/CSR, aucun risque environnemental n'a été révélé pour l'application de CSR comme additif au sein de la matrice argileuse (ML ou MC) dans l'industrie des matériaux de construction [293, 252, 253, 120].

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact environnemental de l'ajout des CSR au sein de la matrice argileuse a été étudié. Des analyses d'émissions de gaz (CO_2 , CO , $\text{C}_x\text{H}_y, \dots$) lors de la cuisson des mélanges standards, des CSR et des mélanges argileux/CSR dans un réacteur à lit fixe, ont été réalisées respectivement. Ainsi, une étude expérimentale sur la distribution d'espèces chlorées lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR a été réalisée. Cette étude a été complétée par une simulation d'équilibre thermodynamique qui a été effectuée à l'aide du logiciel FactSage V.6.3. Finalement, des tests de lixiviation des mélanges standards et des mélanges argileux/CSR ont été aussi réalisés. Cette étude environnementale a donné les conclusions suivantes :

- L'ajout du CSR15 ou du CSR28 au sein des matrices ML et MC a conduit à une augmentation de CO_2 et de CO .
- L'analyse expérimentale de la distribution d'espèces chlorées lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR a montré que plus que 50%.m du chlore n'a pas été capté en phase gazeuse ($\text{Cl}_{\text{volatilisé}}$). Le chlore produit lors de l'oxydation des mélanges argileux/CSR a été considéré soit sous forme solide soit sous forme condensée. Un calcul d'équilibre thermodynamique et une analyse MEB-EDS ont été réalisés pour compléter l'analyse de la distribution du chlore. Les résultats de ces analyses ont montré qu'une grande fraction du chlore a été présentée sous forme de $\text{CaCl}_2(\text{s})$ dans les mélanges argileux/CSR à des températures inférieures à 700°C . Entre 700°C et 1000°C , le chlore a été libéré sous forme de $\text{KCl}(\text{g})$ et $\text{HCl}(\text{g})$.
- Des tests de lixiviation ont été réalisés en utilisant des rapports liquide/solide de 2L/kg et 10L/kg selon les normes NF EN 12457-1 (2L/kg) et NF EN 12457-2 (10L/kg) [2, 3]. Les résultats de lixiviation des mélange standards MEL FAB ML B40, MEL FAB MC B20 et les mélanges argileux/CSR n'ont montré aucun risque environnemental pour l'utilisation de CSR comme additif au sein de la matrice argileuse ML ou MC.

L'incorporation de CSR dans la matrice argileuse n'a montré aucun impact environnemental notable. En effet, l'ajout du CSR permet de diminuer la quantité de la matière argileuse au sein des mélanges argileux/CSR, ce qui réduit les émissions du CO_2 provenant de la décarbonatation du CaCO_3 . Une étude du bilan énergétique au niveau de l'étape de la cuisson des mélanges argileux/CSR fera l'objectif du prochain chapitre.

Chapitre 7

Bilan énergétique de la cuisson des mélanges argileux/CSR

7.1 Introduction

Le procédé de fabrication des produits de terre cuite est très énergivore en énergie thermique, principalement par la combustion du gaz naturel [201, 207, 126, 127]. Cette combustion produit des rejets atmosphériques de CO₂, qui est le gaz à effet de serre principal du réchauffement climatique dont les émissions font l'objet d'une surveillance et de restrictions internationales (chapitre 1).

Dans l'objectif de produire un matériau argileux qui répond aux caractéristiques techniques souhaitées, l'étape de cuisson doit fournir suffisamment de chaleur pour donner lieu aux différentes transformations physico-chimiques nécessaires au développement du matériau (chapitre 3). Cela rend l'étape de la cuisson la plus consommatrice du point de vue énergétique. A des températures élevées, le matériau subit des transformations physico-chimiques qui peuvent être à la fois exothermiques et endothermiques. La composition des matières premières joue un rôle très important, non seulement dans les émissions de gaz durant la combustion (chapitre 6), mais aussi dans la consommation d'énergie dans cette étape. Les quantités des carbonates, de la matière organique et d'autres matières premières des mélanges argileux influencent la quantité d'énergie nécessaire pour mettre en œuvre ces transformations physico-chimiques [207, 269, 122].

De nombreux travaux dans la littérature ont porté sur les évolutions des propriétés techniques, les comportements environnementaux et énergétiques lors de la cuisson des produits de terre cuite traditionnels [47, 66, 112, 191, 236, 200, 223, 232]. Mais peu d'études ont été consacrées à l'énergétique des transformations physico-chimiques des matières premières des mélanges argileux [191, 122, 269]. L'objectif de cette étude est de déterminer la quantité d'énergie consommée par les transformations physico-chimiques qui se développent pendant la cuisson des mélanges argileux, c'est-à-dire la chaleur de réaction. Cette chaleur de réaction constitue une fraction relativement faible (5-20%) de l'énergie globale requise pour la cuisson des produits de terre cuite [200]. Actuellement dans l'industrie céramique, cette chaleur de réaction est la seule qui ne peut pas être récupérée, contrairement par exemple à la chaleur des fumées qui est récupérable à l'aide d'échangeurs thermiques [122, 200, 279].

Dans ce chapitre nous focalisons notre étude sur la quantification des chaleurs des réactions mises en œuvre lors de la cuisson du mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 et la comparer à celles des matrices argileuses ML incorporées de 4%.m-

8%.m de CSR28 et 4%.m-8%.m de CSR15. Une étude sur les émissions de CO₂ provenant de la décomposition de la matière première de ces mélanges argileux sera ainsi réalisée. L'objectif est de comprendre l'impact de l'ajout du CSR28 et CSR15 dans la matrice argileuse ML sur le bilan énergétique.

La méthodologie de cette étude est basée sur notre travail récent [269] sur la quantification des émissions de CO₂ et de l'énergie thermique économisée lors de la cuisson des mélanges argileux incorporant des déchets agricoles.

7.2 Matériels et méthodes

7.2.1 Matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude sont : MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR28-1 B30, ML8CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30, leurs compositions élémentaires et celles du CSR15 et du CSR28 ont été présentées dans le chapitre 2.

7.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les chaleurs des réactions des mélanges argileux MEL FAB ML B40 et ML/CSR ont été déterminées au laboratoire en utilisant un appareil NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus®. L'appareil permet de quantifier le flux de chaleur échangé par l'échantillon en (mW) en fonction de la température tout au long un cycle thermique avec une erreur de 5-10% [146].

La calibration de l'appareil est réalisée à l'aide d'un disque de saphir d'une épaisseur et d'une capacité calorifique (C_p) connues, qui n'a subi aucune transformation physico-chimique significative d'un point de vue énergétique dans la plage de température d'essai. L'échantillon à analyser doit se présenter sous la forme d'une poudre fine homogène et de granulométrie inférieure à 100µm et de masse d'environ 80 mg. L'échantillon du mélange MEL FAB ML B40 ou des mélanges argileux/CSR à analyser et l'échantillon standard ont été placés dans des creusets en platine et soumis à une montée en température de 30°C à 1100°C, à une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les traitements thermiques ont été réalisés dans une atmosphère d'air et d'argon protecteur avec un débit de 35 mL/min.

7.2.3 Émissions de CO₂

Dans le chapitre 3, les analyses ATG-ATD des mélanges ML/CSR (chapitre 3, 3.3.1) ont montré que la décomposition thermique du CSR a eu lieu entre 200°C et 500°C et la décarbonatation de la matrice argileuse associée à la décomposition d'éléments inorganiques du CSR ont été enregistrées entre 700°C et 800°C. Ces réactions sont les principales réactions chimiques responsables des émissions de CO₂.

Dans cette étude, nous utilisons ainsi le même réacteur et les mêmes conditions opératoires présentés auparavant dans le chapitre 6, section 6.3.2. Chaque échantillon des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR d'une masse de 5g a été chauffé à 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec un débit d'air de 42 mL/min. Cependant pour cette étude, la collection des sacs des gaz permanents produits lors de l'oxydation des mélanges MLE FAB ML B40 et des mélanges ML/CSR a été divisée en deux étapes : de la température ambiante jusqu'à 500°C (sac 1) et de 500°C jusqu'à 1000°C (sac 2). Ensuite,

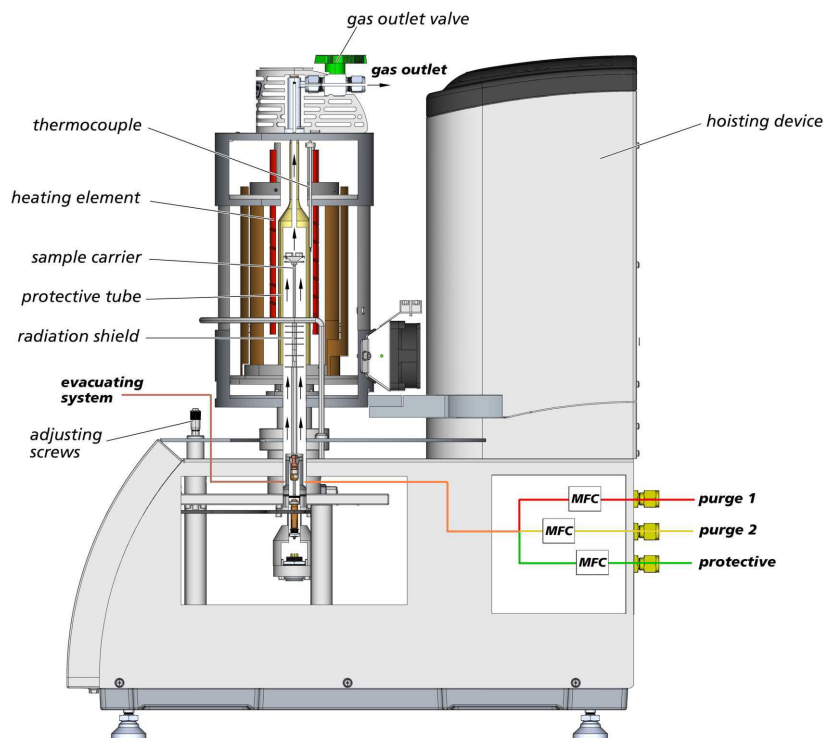


FIGURE 7.2.1 – Schéma de l'appareil NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus®

les deux sacs de gaz ont été analysés à l'aide de l'analyseur par micro-chromatographie à gaz (MyGC SRA-instruments).

Pour ces analyses, nous considérons les émissions de CO_2 suivantes :

- les émissions de CO_2 récupérées dans le sac 1 proviennent de la décomposition de la matière organique du CSR (200°C - 500°C),
- et les émissions de CO_2 récupérées dans le sac 2 sont liées à la décarbonatation de la matrice argileuse ML et les différentes interactions entre les éléments inorganiques du CSR et la matrice argileuse ML (500°C - 1000°C).

Le volume de l'azote (V_{iN_2}) récupéré dans chaque sac (i) est calculé à l'aide de l'équation suivante 7.2.1 :

$$V_{iN_2} = Q_{N_2} \times t_i \quad (7.2.1)$$

Où t_i = temps du remplissage du sac (i) en min et Q_{N_2} = débit d'azote en mL/min.

Le volume total du gaz récupéré ($V_{i\text{total}}$) dans chaque sac (i) est calculé à l'aide de l'équation suivante 7.2.2 :

$$V_{i\text{total}} = \frac{V_{iN_2}}{x_{iN_2}} \quad (7.2.2)$$

Où x_{iN_2} = vol% d'azote dans le sac (i).

A partir de ces deux équations (7.2.1 et 7.2.2) nous déduisons la valeur du volume du CO_2 dans chaque sac (i) à l'aide de l'équation suivante 7.2.3 :

$$V_{i\text{CO}_2} = V_{i\text{total}} \times x_{i\text{CO}_2} \quad (7.2.3)$$

Où : $x_{i\text{CO}_2}$ = vol% du CO_2 dans le sac (i).

Le pourcentage massique du CO_2 par rapport à la masse initiale de l'échantillon est

calculé pour chaque plage de température (Y_{iCO_2}) comme suit :

$$Y_{iCO_2} = \frac{(V_{iCO_2} \times \rho_{CO_2})}{m_{initial}} \times 100\% \quad (7.2.4)$$

Où : ρ_{CO_2} est la masse volumique du CO_2 à la pression et la température atmosphériques en g/mL et $m_{initial}$ est la masse initiale de l'échantillon en g.

7.3 Résultats et discussion

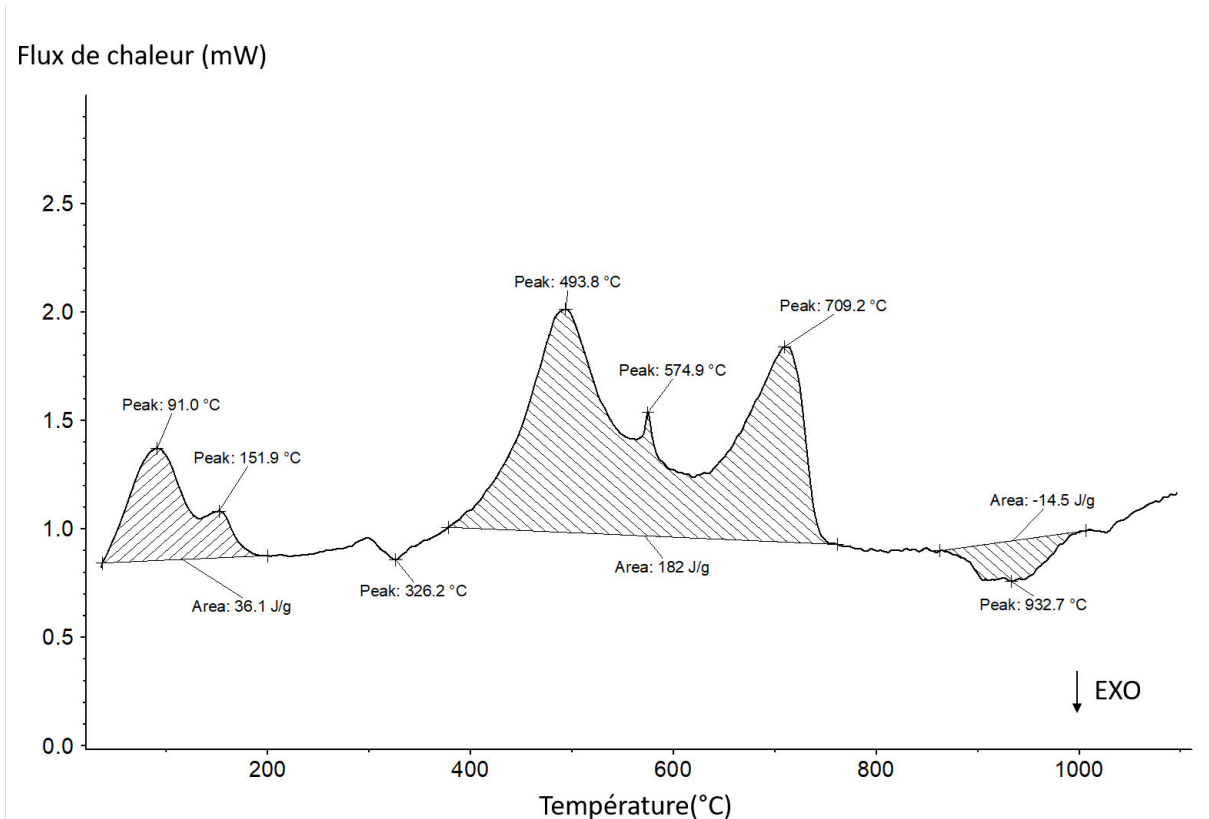
Les figures 7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5 présentent les courbes des flux de chaleur du mélange argileux MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR15-1 et ML/CSR28-1. Ces courbes présentent le flux de chaleur en fonction de la température incluant les pics liés à chaque transformation physico-chimique mise en œuvre au cours du chauffage du matériau. Les transformations physico-chimiques observées dans les mélanges argileux étudiés, ainsi que la plage de température et la chaleur échangée de chaque transformation physico-chimique sont présentées dans les tableaux (7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5) en dessous des évolutions des flux de chaleur en fonction de la température. La plage de température correspond à chaque transformation physico-chimique dépend fortement du choix de la ligne de base d'intégration [128, 202]. Pour cela, les lignes de base des courbes présentées ont été corrigées par soustraction d'un essai en blanc (essai sans échantillon). Cependant, des écarts entre les calculs thermodynamiques basés sur les valeurs des enthalpies des réactions et ceux basés sur les mesures DSC peuvent être remarqués [122, 149, 148].

7.3.1 Analyse DSC du mélange MEL FAB ML B40

La figure (7.3.1) montre que plusieurs transformations physico-chimiques ont eu lieu au sein du mélange MEL FAB ML B40 de la température ambiante jusqu'à 1100°C. Les transformations les plus importantes ont été : la déshydratation, le réarrangement microstructural de la matrice argileuse ML, la transformation allotropique du quartz- α en quartz- β , la déshydroxylation des minéraux argileux (illite et kaolinite) et la décarbonatation.

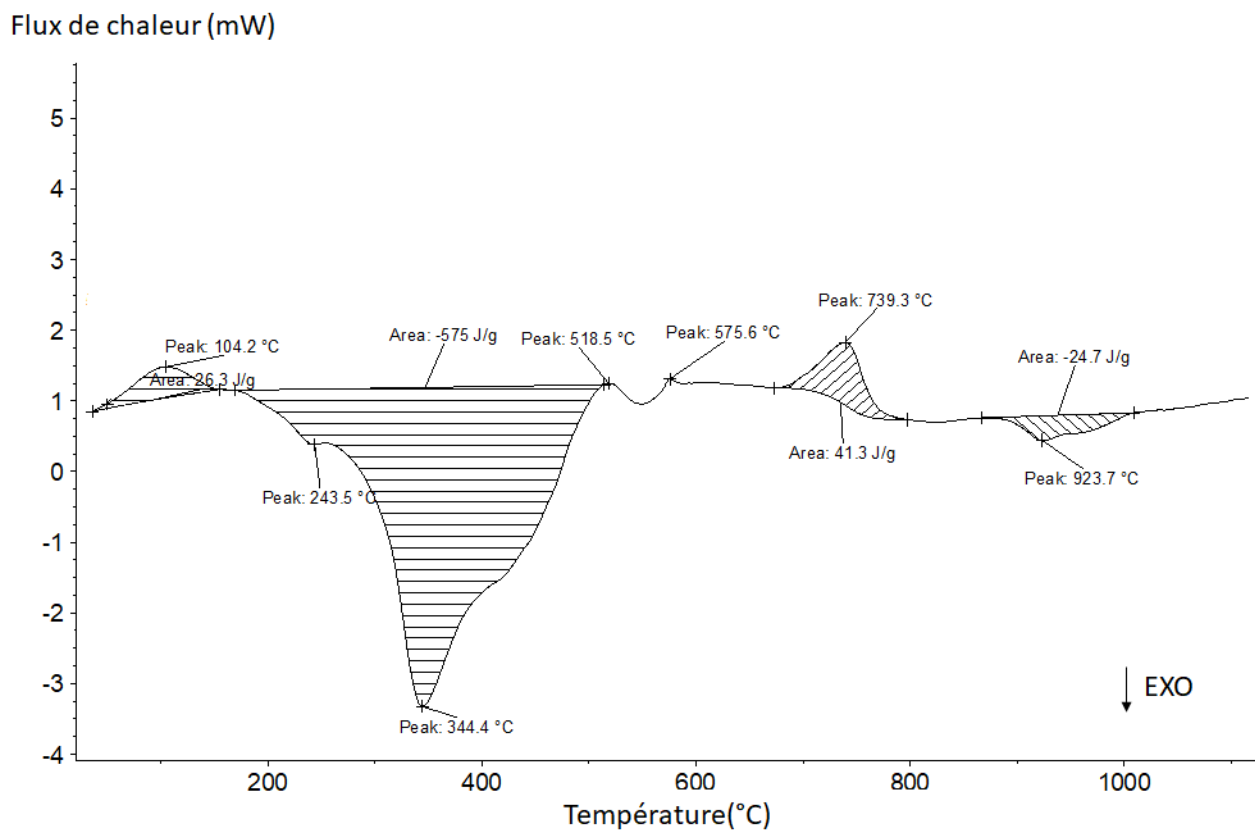
Dans la zone de 876°C à 1012°C, le matériau subit des variations dimensionnelles importantes liées au frittage et à la formation des phases cristallines stables. Ces transformations physico-chimiques continuent à se développer afin d'atteindre la densification maximale du matériau. Comme ce qui a été déjà discuté dans les analyses thermomécaniques (ATM) du chapitre 3.

Les quantifications des chaleurs échangées lors de chaque transformation physico-chimique présentées dans le tableau (fig. 7.3.1) ont montré que la déshydratation, la déshydroxylation des minéraux argileux et la décarbonatation sont les principales réactions endothermiques, avec des valeurs d'énergie de 36,1 et de 182,0 kJ/kg du mélange argileux pour la déshydratation et la déshydroxylation accompagnée de la décarbonatation, respectivement. La chaleur totale de réaction dépend donc principalement de ces trois transformations physico-chimiques.



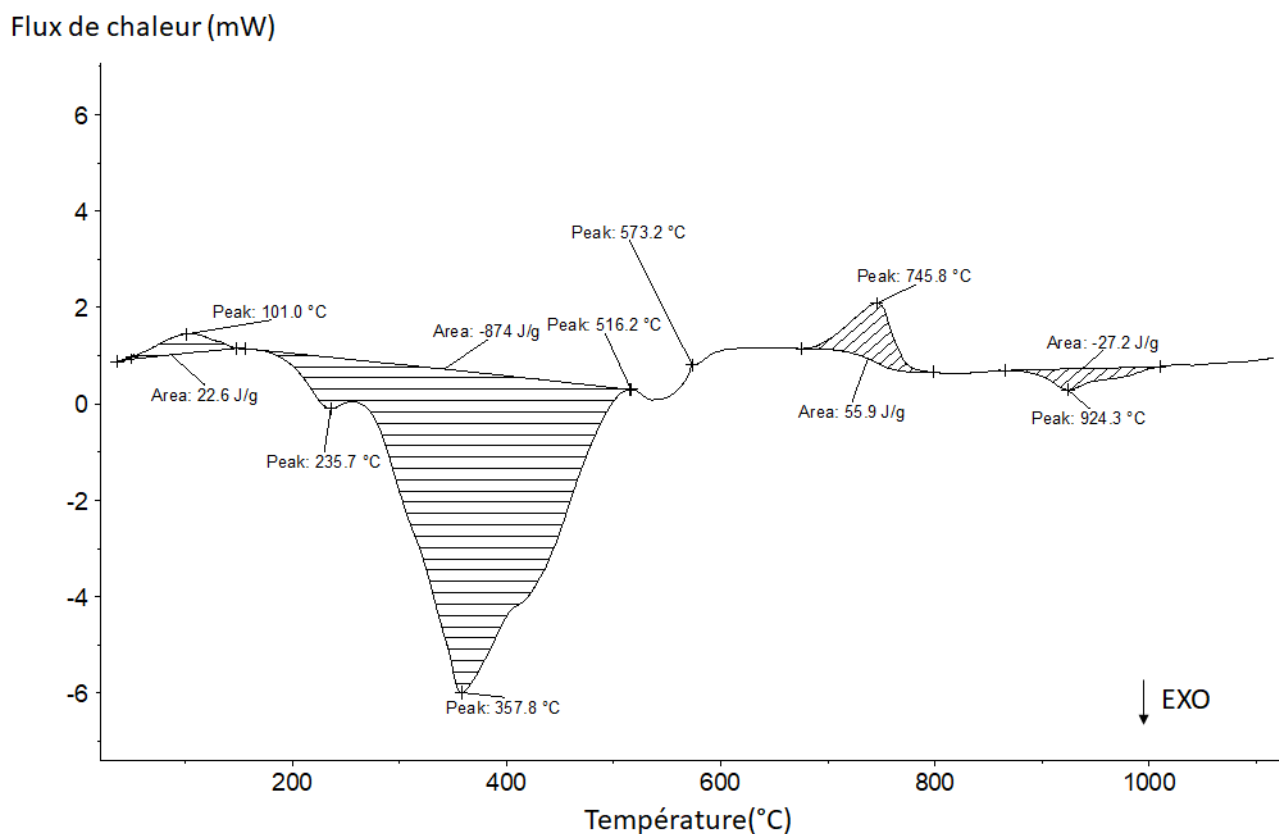
Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
41-204	91 et 152	Déshydratation	36,1
400- 785	494 et 575	Déshydroxylation des minéraux argileux et point quartz ($\alpha \rightarrow \beta$)	182,0
	710	Décarbonatation	
876-1012	933	Densification	-14,5

FIGURE 7.3.1 – Transformations physico-chimiques du MEL FAB ML B40 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	104	Déshydratation	26,3
188-518	244 et 344	Décomposition de la matière organique	-575,0
675-810	739	Décarbonatation	41,3
876-1012	924	Densification	-24,7

FIGURE 7.3.2 – Transformations physico-chimiques du ML4CSR28-1 B30 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	101	Déshydratation	22,6
188-516	236 et 358	Décomposition de la matière organique	-874,0
675-810	746	Décarbonatation	55,9
876-1012	924	Densification	-27,2

FIGURE 7.3.3 – Transformations physico-chimiques du ML8CSR28-1 B20 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC

7.3.2 Analyse DSC des mélanges argileux ML/CSR

Les figures (7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5) présentent les évolutions des flux de chaleur en fonction de la température, ainsi que les tableaux des calculs des chaleurs échangées

lors des transformations physico-chimiques mises en œuvre durant le chauffage des mélanges ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

Les tendances des courbes sont similaires. De 30°C à environ 800°C, les transformations physico-chimiques enregistrées sont : la déshydratation, le réarrangement microstructural de la matrice argileuse ML accompagné de la décomposition thermique de la matière organique provenant du CSR28 et du CSR15, la transformation allotropique du quartz- α à quartz- β , la déshydroxylation des minéraux argileux (illite et kaolinite) et la décarbonatation.

Dans la zone de 800°C à 1100°C, l'ajout du CSR28-1 ou du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse influence les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR (chapitre 3 et 4). Ces transformations physico-chimiques liées aux différentes interactions entre le CSR et les minéraux argileux de la matrice ML ont conduit à une augmentation des valeurs des chaleurs liées à la densification du matériau. En effet, la valeur de la chaleur de la densification du mélange MEL FAB ML B40 a été inférieure à celles des mélanges ML/CSR28-1 ou ML/CSR15-1 (les tableaux des figures 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5).

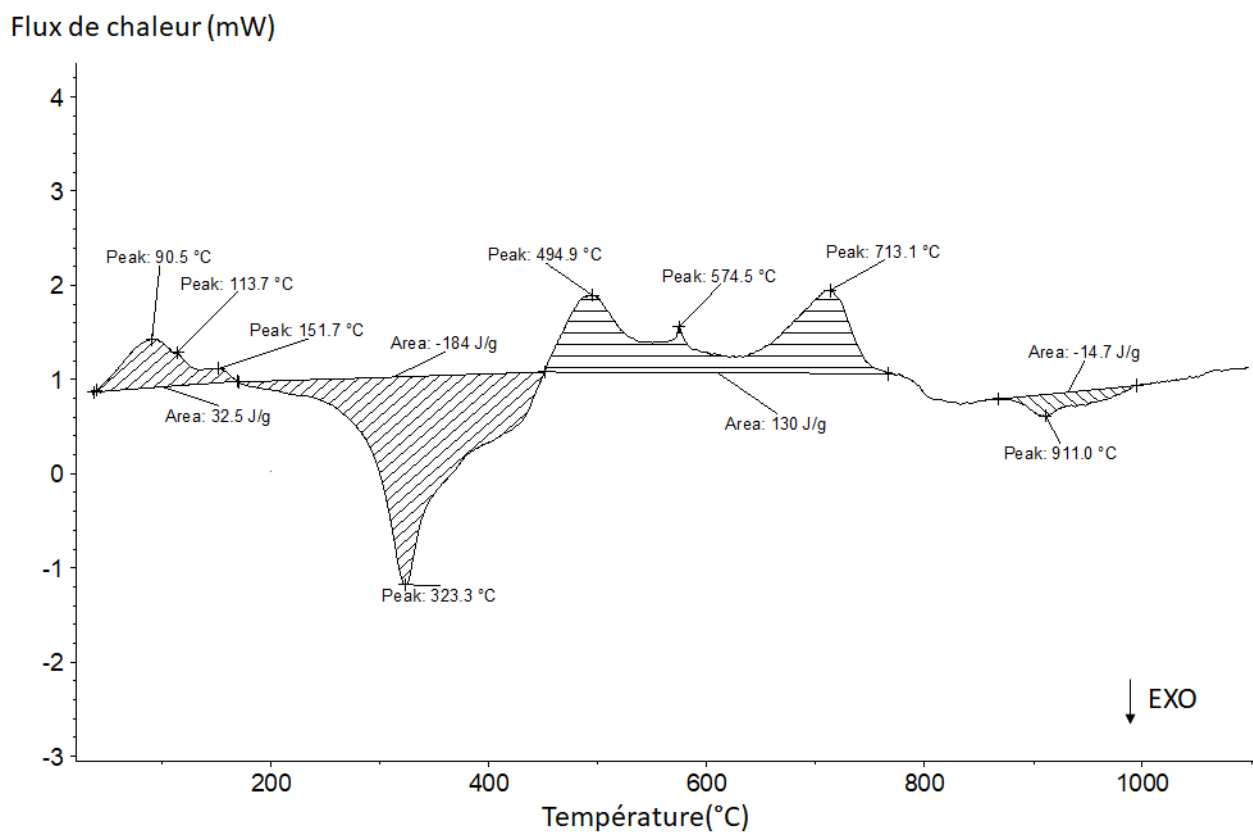
Les quantifications des chaleurs échangées lors de chaque transformation physico-chimique présentées dans les tableaux (fig. 7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5) dépendent fortement du choix de la ligne de base d'intégration [202, 128]. Pour les mélanges ML/CSR28 et le mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 7.3.5), la déshydratation et la décarbonatation sont les principales réactions endothermiques (fig. 7.3.2 et 7.3.3). Cependant pour le mélange ML4CSR15-1 B30, la réaction de déshydroxylation a été aussi enregistrée comme une réaction endothermique (fig. 7.3.4).

L'ajout du CSR28-1 ou du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a augmenté la teneur en matière organique dans les mélanges argileux ML/CSR et donc la combustion de la matière organique a été le principal processus exothermique. En général, la chaleur totale des réactions mises en œuvre lors du chauffage des mélanges ML/CSR dépend principalement de ces trois transformations physico-chimiques : la déshydratation, la décarbonatation et la décomposition thermique de la matière organique du CSR.

7.3.3 Estimation de la quantité d'énergie économisée

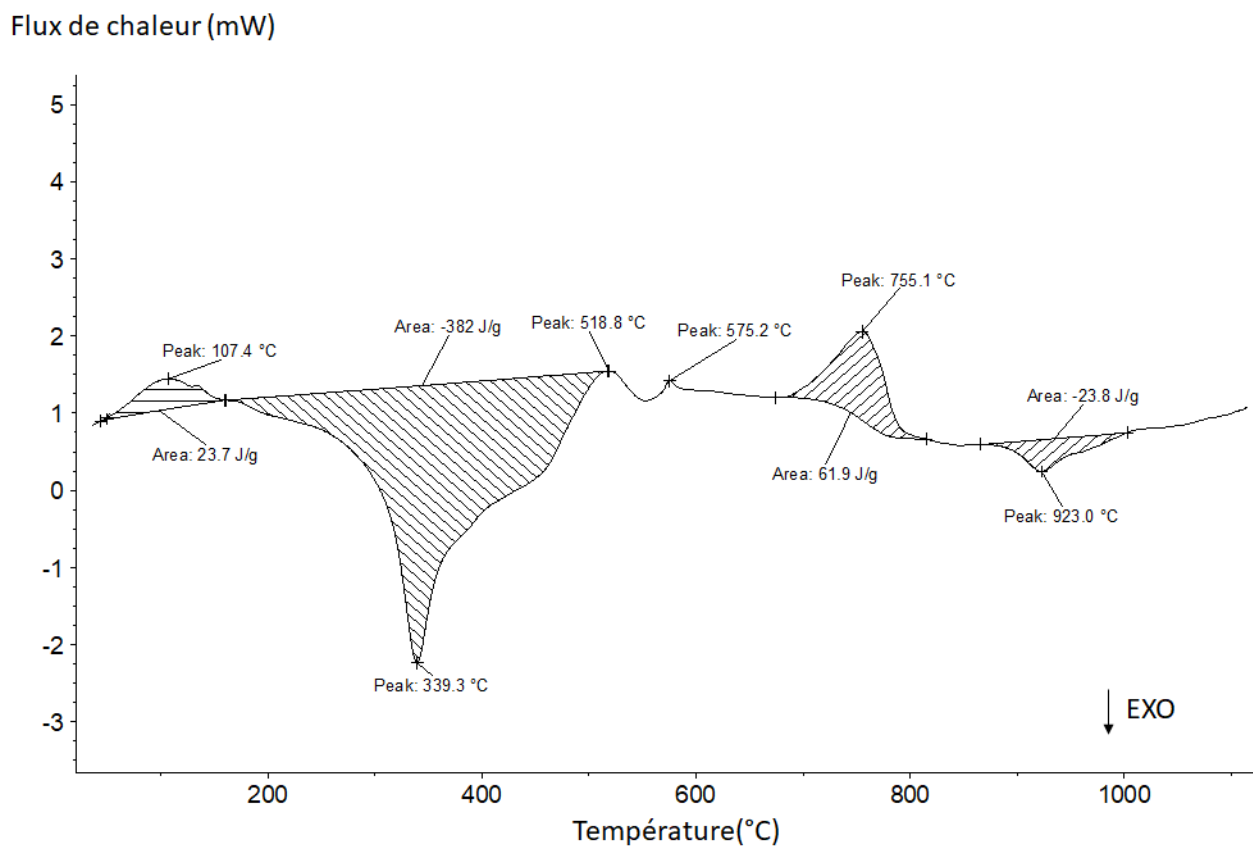
Dans un four industriel de fabrication des produits de terre cuite, l'énergie thermique nécessaire (Q_N) pour la cuisson des briques est estimée à 2556 kJ/kg du mélange argileux [200, 269] (chapitre 1). Cette énergie thermique nécessaire (Q_N) prend en compte la chaleur absorbée lors de la transformation des matières argileuses durant la cuisson (déshydratation, déshydroxylation et décarbonatation). Cette chaleur absorbée, désignée Q_A , correspond à la chaleur totale des réactions endothermiques produites lors de la cuisson du mélange MEL FAB ML B40 ou des mélanges ML/CSR.

L'ajout du CSR28-1 ou du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à un dégagement de chaleur lors de la cuisson des mélanges ML/CSR. Cette chaleur dégagée Q_D correspond à la réaction exothermique provenant de la décomposition thermique de la matière organique initialement présente dans les CSR et de la densification liée aux différentes interactions entre les éléments inorganiques du CSR et la matrice argileuse ML.



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	90 et 114	Déshydratation	32,5
188-450	323	Décomposition de la matière organique	-184,0
450-775	495	Déshydroxylation des minéraux argileux et point quartz ($\alpha \rightarrow \beta$)	130,0
	574		
	713	Décarbonatation	
876-1000	911	Densification	-14,7

FIGURE 7.3.4 – Transformations physico-chimiques du ML4CSR15-1 B30 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	107	Déshydratation	23,7
188-518	339	Décomposition de la matière organique	-382,0
675-810	755	Décarbonatation	61,9
876-1012	923	Densification	-23,8

FIGURE 7.3.5 – Transformations physico-chimiques du ML8CSR15-1 B20 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC

TABLE 7.1 – Quantités d'énergie économisée pour la cuisson des mélanges argileux ML/CSR en comparaison avec le mélange MEL FAB ML B40

	Chaleur absorbée Q_A (kJ/kg du mélange argileux)	Chaleur dégagée Q_D (kJ/kg du mélange argileux)	Quantité d'énergie économisée en (%)
MEL FAB ML B40	218,1	14,5	-
ML4CSR28-1 B30	67,6	599,7	29,3
ML8CSR28-1 B20	78,5	901,2	40,7
ML4CSR15-1 B30	162,5	198,7	9,9
ML8CSR15-1 B20	85,6	405,8	21,1

La chaleur absorbée Q_A et celle dégagée Q_D produites lors de la cuisson du mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR ont été utilisées afin d'estimer la quantité d'énergie thermique économisée selon l'équation suivante 7.3.1 [269] :

$$\text{Quantité d'énergie économisée (\%)} = \frac{Q_{A(ML)} - Q_{A(ML/CSR)} + Q_{D(ML/CSR)}}{Q_N} \times 100\% \quad (7.3.1)$$

Où :

$Q_{A(ML)}$ est la chaleur totale absorbée liée aux réactions endothermiques du mélange MEL FAB ML B40 en (kJ/kg du mélange argileux),

$Q_{A(ML/CSR)}$ est la chaleur totale absorbée liée aux réactions endothermiques d'un mélange ML/CSR en (kJ/kg du mélange argileux),

$Q_{D(ML/CSR)}$ est la chaleur totale dégagée liée aux réactions exothermiques d'un mélange ML/CSR en (kJ/kg du mélange argileux),

Q_N est l'énergie thermique nécessaire pour la cuisson des produits de terre cuite en (kJ/kg du mélange argileux), sa valeur de 2556 kJ/kg est donnée par le travail de Mezquita et al. [201].

Les résultats sur les quantités d'énergie économisée lors de la cuisson des mélanges argileux sont présentés dans le tableau 7.3.1. Les résultats ont montré que l'ajout du CSR28-1 au sein de la matrice ML a conduit à une économie d'énergie thermique importante. Pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, des apports énergétiques de 532,1 et 822,7 kJ/kg du mélange argileux ont été générés ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 29,3% et 40,7%, respectivement. Cela est lié à la réaction exothermique de dégradation thermique de la biomasse contenue dans le CSR28 (54,8%.m.sec, voir chapitre 2) et à la diminution d'énergie absorbée provenant des transformations physico-chimiques de la matrice argileuse ML. L'ajout du CSR15-1 a aussi généré des apports énergétiques de 36,2 et 320,2 kJ/kg du mélange argileux ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 9,9% et 21,1% pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

Dans un four industriel, l'énergie fournie par le gaz naturel est calculée à partir du pouvoir calorifique supérieur (PCS) du gaz naturel à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_{\text{gaz naturel}} = PCS \times C_{\text{gaz naturel}} \quad (7.3.2)$$

Où : $Q_{\text{gaz naturel}}$ est l'énergie consommée par le combustible (kW), PCS est le pouvoir

calorique supérieur du gaz naturel ($\text{kWh}/\text{m}^3(\text{n})$) et C_{gaz} est la consommation normale du gaz ($\text{m}^3(\text{n})/\text{h}$).

Pour une fabrication des produits de terre cuite à l'échelle industrielle avec une cadence de 13,3 t/h, la consommation du gaz naturel et son pouvoir calorifique supérieur sont de $C_{\text{gaz}} = 435 \text{ m}^3(\text{n})/\text{h}$ et $\text{PCS}_{(\text{gaz naturel})} = 11,69 \text{ kWh}/\text{m}^3(\text{n})$. Selon l'équation 7.3.2, l'énergie fournie par le gaz naturel pour la fabrication du mélange de fabrication standard MEL FAB ML B40 est $Q_{\text{gaz naturel}} = 5,08 \text{ MW}$.

Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice argileuse ML, la consommation du gaz naturel dans le four industriel peut être compensée en partie par l'apport énergétique lié à la décomposition thermique des CSR au cours de la cuisson (tableau 7.1).

En supposant que le prix actuel du gaz naturel est de 21 euro/MWh et le nombre d'heures annuelles du travail dans l'industrie des produits de terre cuite est de 8064 h [200], les coûts annuels du gaz naturel consommé pour la fabrication des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 peuvent être estimés et sont présentés dans le tableau 7.2.

TABLE 7.2 – L'énergie fournie par le gaz naturel et le coût annuel du gaz naturel consommé pour la fabrication des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR

	$Q^*_{\text{gaz naturel}}(\text{MW})$	Coût annuel du gaz naturel consommé (keuro/an)
MEL FAB ML B40	5,08	860
ML4CSR28-1 B30	3,60	609
ML8CSR28-1 B20	3,01	509
ML4CSR15-1 B30	4,57	773
ML8CSR15-1 B20	4,00	677

* l'énergie fournie par le gaz naturel avec une cadence de 13,3 t/h

Les résultats du tableau 7.2 ont montré que l'énergie fournie par le gaz naturel a diminué de 5,08 MW pour le mélange standard MEL FAB ML B40 à des valeurs de 3,60 MW, 3,01 MW, 4,57 MW et 4,00 MW pour les mélanges ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Cela a conduit à une économie au niveau du coût annuel du gaz naturel consommé qui a diminué de 860 keuro/an à 609 keuro/an, 509 keuro/an, 773 keuro/an et 677 keuro/an pour les mélanges ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

Les deux CSR peuvent être considérés comme des combustibles pour la cuisson des mélanges ML/CSR pouvant réduire la consommation du gaz naturel dans les fours industriels. L'utilisation du CSR comme additif dans la matrice argileuse ML permet ainsi de diminuer la quantité massique de la matière argileuse ML. Cela peut aussi être bénéfique pour réduire les émissions de CO_2 provenant de la décarbonatation de la calcite présente dans la matrice argileuse, ce qui représente 10% des émissions totales de CO_2 au cours de la fabrication des produits de terre cuite [200, 207, 127, 201].

Cette estimation de la chaleur dégagée ou absorbée au cours de la cuisson des mélanges argileux peut être utilisée dans des études de simulation énergétique et d'optimisation des formulations des matières premières, dans des études énergétiques industrielles, par exemple pour établir des bilans énergétiques ou estimer l'efficacité des fours, ainsi que

dans des études environnementales comme les évaluations du cycle de vie et les mesures des émissions de CO₂.

7.3.4 Émissions de CO₂

La figure 7.3.6 présente les pourcentages massiques de CO₂ calculés à l'aide de l'équation (7.2.4) dans les deux plages de température de 200°C-500°C et de 500°C-1000°C. La totalité des émissions de CO₂ produites lors de la cuisson du mélange MEL FAB ML B40 ont été enregistrées entre 500°C et 1000°C avec une valeur de 1,79%.m. Cela est lié à la réaction de la décarbonatation de la calcite présente au sein de la matrice argileuse ML.

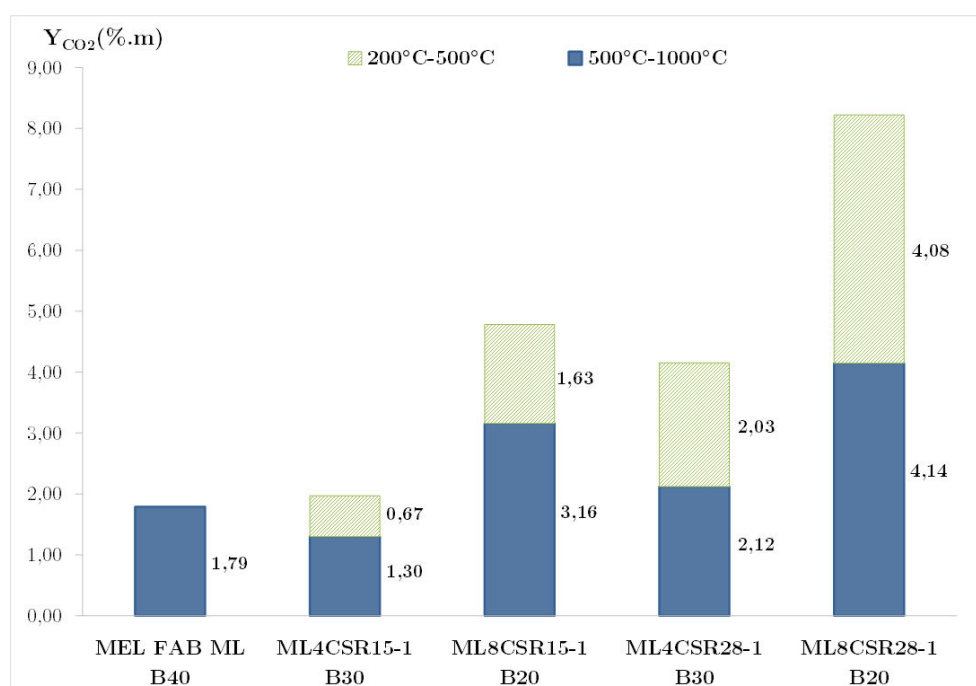


FIGURE 7.3.6 – Pourcentages massiques de CO₂ produits lors de l'oxydation du mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR entre 200°C-500°C et 500°C-1000°C

L'ajout du CSR15-1 et du CSR28-1 au sein de la matrice argileuse ML a augmenté le pourcentage massique totale de CO₂. Entre 200°C et 500°C, les pourcentages de CO₂ provenant de la décomposition de la matière organique du CSR ont été de 0,67%.m, 1,63%.m, 2,03%.m et 4,08%.m pour les mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Dans la plage de température de 500°C à 1000°C, les pourcentages massiques de CO₂ pour les mélanges ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20 ont ainsi augmenté (fig. 7.3.6). Malgré la diminution de la quantité massique de la matrice argileuse ML qui a conduit à la diminution des émissions de CO₂ provenant de la décarbonatation de la calcite, l'ajout du CSR au sein de la matrice argileuse ML a conduit à des fortes interactions entre les éléments inorganiques du CSR15-1 et la matrice argileuse ML qui produisent des émissions de CO₂ non négligeables. Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, les émissions de CO₂ entre 500°C et 1000°C ont été de 1,30%.m, 3,16%.m, 2,12%.m et 4,14%.m, respectivement.

TABLE 7.3 – Pourcentages massiques de CO₂ total, CO₂ libéré entre 200°C et 500°C et CO₂ libéré entre 500°C et 1000°C pour les mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR

	CO ₂ total (%.m)	CO ₂ (200–500°C) (%.m)	R ₁ (%) ¹	CO ₂ (500–1000°C) (%.m)	R ₂ (%) ²
MEL FAB ML B40	1,79	-	-	1,79	100
ML4CSR15-1 B30	1,97	0,67	34,0	1,30	65,9
ML8CSR15-1 B20	4,78	1,63	34,1	3,16	66,1
ML4CSR28-1 B30	4,15	2,03	48,9	2,12	51,0
ML8CSR28-1 B20	8,22	4,08	49,6	4,14	50,3

$${}^1R_1 = \frac{CO_{2(200^{\circ}C-500^{\circ}C)}}{CO_{2\text{ total}}} \times 100\% \text{ et } {}^2R_2 = \frac{CO_{2(500^{\circ}C-1000^{\circ}C)}}{CO_{2\text{ total}}} \times 100\%$$

Le tableau 7.3 montre les pourcentages de CO₂, ainsi que les rapports de CO₂ produit lors de la cuisson des mélanges argileux MEL FAB ML B40 et ML/CSR entre 200°C et 500°C (R₁) et celui entre 500°C et 1000°C (R₂). Les rapports R₁ des mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20 ont été de 34,0%, 34,1%, 48,9% et 49,6%, respectivement. Ce qui correspond en partie aux taux de biomasse du CSR15 et CSR28 qui sont de 34,3%.m.sec et 54,8%.m.sec, respectivement (tableau. 2.5chapitre 2). Ces émissions de CO₂ des mélanges ML/CSR entre 200°C et 500°C pourraient être partiellement considérées comme étant de nature organique et donc renouvelables.

TABLE 7.4 – Facteurs d’émission du CO₂ libéré entre 200°C et 500°C et du CO₂ libéré entre 500°C et 1000°C

	facteur d’émission du CO ₂ (200°C–500°C) (g de CO ₂ / kg du mélange argileux)	facteur d’émission du CO ₂ (500°C–1000°C) (g de CO ₂ / kg du mélange argileux)
MEL FAB ML B40	-	17,9
ML4CSR15-1 B30	6,7	13,0
ML8CSR15-1 B20	16,3	31,6
ML4CSR28-1 B30	20,3	21,2
ML8CSR28-1 B20	40,8	41,4

Le tableau 7.4 regroupe les facteurs d’émission du CO₂ entre 200°C et 500°C et aussi entre 500°C et 1000°C. Il s’agit des indicateurs environnementaux associés aux transformations de la matière première des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR qui peuvent être intégrés dans la base de données des analyses du cycle de vie de la fabrication des produits de terre cuite utilisant les CSR comme additifs. L’application de ce type des pratiques dans l’industrie céramique peut contribuer aux bénéfices économiques, sociaux et environnementaux dans le cycle de vie en utilisant des ressources partiellement renouvelables comme les CSR et ayant un apport énergétique non négligeable lors de la cuisson des produits de terre cuite.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre une étude des quantifications des chaleurs des réactions et des émissions de CO₂ provenant des transformations physico-chimiques des matières premières des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR mises en œuvre lors de la cuisson a été réalisée. L'analyse DSC a permis de déterminer l'énergie nécessaire pour la cuisson de ces mélanges, d'identifier les principales transformations physico-chimiques mises en œuvre lors de la cuisson et de quantifier l'énergie impliquée pour chaque transformation. L'étude a aussi établi la différence entre les émissions de CO₂ provenant de la décomposition thermique de la matière organique du CSR (200°C-500°C) et celles provenant de la décarbonatation de la calcite (matrice argileuse ML) et les interactions entre les éléments inorganiques du CSR et la matrice argileuse ML (500°C-1000°C).

Les chaleurs absorbées ou dégagées lors de la cuisson du mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR ont été comparées. Cette comparaison a montré que la chaleur de réaction dépend fortement de la composition des mélanges argileux. La déshydratation, la déshydroxylation et la décarbonatation sont les principales réactions endothermiques dans la matrice argileuse ML. Avec l'ajout du CSR28-1 ou CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML, une réaction exothermique provenant de la décomposition thermique de la matière organique du CSR a été ajoutée.

Une estimation de la quantité d'énergie économisée pour le cas de l'ajout du CSR28-1 et CSR15-1 dans la matrice argileuse ML a été réalisée. Les résultats ont montré que l'ajout du CSR28-1 au sein de la matrice argileuse ML a enregistré des apports énergétiques de 532,1 et 822,7 kJ/kg du mélange argileux ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 29,3% et 40,7% pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, les apports énergétiques générés ont été de 36,2 et 320,2 kJ/kg du mélange argileux, ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 9,9% et 21,1%, respectivement.

Les résultats des émissions de CO₂ ont montré que l'ajout des CSR aux mélanges argileux à base de ML a conduit à une augmentation des émissions de CO₂. En effet, des pourcentages massiques de CO₂ ont été enregistrées à 34,0%, 34,1%, 48,9% et 49,6% pour les mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Cependant, cette augmentation de CO₂ peut être partiellement considérée de nature organique et donc renouvelable. Des estimations des facteurs d'émission du CO₂ dans le plages de température de 200°C-500°C et de 500°C-1000°C ont été aussi déterminées.

Ces estimations des chaleurs des réactions et les facteurs d'émissions du CO₂ peuvent être intégrées comme des indicateurs environnementaux dans la base de données pour l'analyse du cycle de vie de l'industrie céramique, pour les cas où les CSR sont utilisés comme matière première. Des études de simulation énergétique et d'optimisation des formulations des matières premières peuvent ainsi utiliser ces données.

Conclusion générale et perspectives

Le travail de ces trois ans de thèse s'est inscrit dans le cadre du projet LabCom RESPECTc financé par l'ANR et qui s'est déroulé dans une étroite collaboration entre le centre de recherche RAPSODEE, UMR CNRS 5302 et le partenaire industriel TERREAL. Ce travail est consacré aux trois objectifs principaux suivants : 1) l'étude expérimentale des propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des formulations mélanges argileux/Combustibles Solides de Récupération (CSR) lors de la cuisson, 2) le développement d'un modèle cinétique basé sur les variations dimensionnelles du mélange argileux (sans ou avec CSR) afin de mieux comprendre les mécanismes du frittage, 3) l'étude environnementale des mélanges argileux/CSR lors de la cuisson, principalement, les émissions de gaz, l'évaluation du comportement environnemental des matériaux à l'aide des tests de lixiviation et le bilan énergétique.

L'état de l'art de ce travail a montré que la valorisation d'un co-produit, comme le CSR qui est à la fois riche en matière organique et inorganique, comme additif dans les formulations mélanges argileux/CSR peut améliorer les deux performances mécaniques et thermiques des produits de terre cuite. C'est dans cette optique que les deux CSR, CSR28 et CSR15, ont été choisis comme additifs pour améliorer les produits issus des deux gisements de mélange argileux désignés MC et ML de TERREAL. Le CSR28 présente une teneur en biomasse de 54,8%.m.sec, un pouvoir calorifique inférieur (PCI) élevé de 24,5 MJ/kg et une teneur en chlore de 0,3%.m.sec. Le CSR15 est un refus de production de CSR28, avec un PCI très faible de 2,1 MJ/kg, une teneur en cendres très élevée de 65,7%.m.sec et une faible teneur en chlore (0,1%.m.sec).

Sur le volet du développement des nouvelles formulations des mélanges argileux/CSR, les étapes de dosage des matières premières (mélanges argileux, sable et CSR) et de la mise en forme par extrusion ont montré que l'ajout de CSR15 ou CSR28 au sein des deux matrices argileuses MC et ML a conduit à une diminution de la teneur en sable (B) et une augmentation de la quantité d'eau de façonnage par rapport aux mélanges standards. En effet, l'ajout de 4%.m de CSR est équivalent à une diminution de 10%.m du sable (B) dans les mélanges argileux/CSR. En conséquence, cela a entraîné une augmentation de la quantité d'eau de façonnage dans la pâte argileuse afin d'ajuster la pression d'extrusion entre 7,5 et 8 bars pour tous les mélanges argileux/CSR. Une fois mises en forme, les plaquettes des mélanges argileux/CSR ont été séchées d'une manière progressive et lente. Puis une étude paramétrique et comparative a été réalisée sur la relation entre la composition des matières premières, la microstructure, les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des formulations mélanges argileux/CSR. L'influence des paramètres comme la nature, le taux d'incorporation des CSR, la granulométrie des CSR et la nature de la matrice argileuse sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR a été étudiée entre 30°C et 1100°C.

L'étude de l'influence de la nature et le taux d'incorporation de CSR a été réalisée pour les deux matrices argileuses MC et ML avec l'ajout de CSR15 et CSR28 broyés à 1mm

(CSR15-1 et CSR28-1). L'ajout de 4 à 8%.m de CSR15-1 ou de 4 à 8%.m CSR28-1 au sein des deux matrices argileuses ML ou MC a conduit à une diminution de la conductivité thermique (λ). Cela est toujours lié à l'augmentation du taux de porosité total (ε_T) des mélanges argileux/CSR en raison de la décomposition thermique des matières organiques présentes dans le CSR. L'évolution de la résistance mécanique (σ) des mélanges argileux/CSR lors de la cuisson est associée à la création des phases liquides au cours du frittage thermique et à la taille et la distribution des pores créés. Ces phases liquides proviennent des différentes interactions entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques de CSR. Les résultats ont montré que l'ajout de CSR15-1 dans la matrice ML a conduit à la création d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) à partir de 900°C et cela a permis d'accélérer la densification des mélanges ML/CSR15-1. Ainsi, la dégradation thermique du CSR15-1 au sein de la matrice ML a conduit à une création des macropores de taille entre 1 et 5 μm et de morphologie régulière. Cela a conduit à une augmentation de la résistance mécanique (σ) des mélanges argileux/CSR15-1. En effet, à une température de cuisson de 950 °C la résistance mécanique (σ) du mélange standard à base de ML a augmenté de 10,2 MPa à des valeurs de (σ) de 15 MPa et 13,2 MPa pour le mélange ML avec l'ajout de 4%.m et de 8%.m de CSR15-1, respectivement.

L'ajout de 4-8%.m CSR15-1 ou 4-8%.m CSR28-1 dans la matrice MC a montré une diminution à la fois de (σ) et de (λ). La teneur en calcite élevée de la matrice MC a conduit à un fort dégagement de CO_2 et donc à une augmentation du taux de porosité total (ε_T) lors de la cuisson des mélanges MC/CSR. A 920°C, les valeurs de (λ) ont été de 0,71, 0,64 et 0,50 W/m.K pour le mélange standard à base de MC et les mélanges MC avec l'ajout de 8%.m de CSR15-1 et CSR28-1, respectivement.

A l'issue de cette étude, la formulation du mélange ML avec l'ajout de 4%.m de CSR15-1 a été choisie comme l'une des meilleures formulations permettant d'améliorer à la fois les propriétés thermiques et mécaniques. A une température de 950°C, les valeurs de (σ) et de (λ) ont été de 15 MPa et 0,72 W/m.K pour le mélange de 4%.m de CSR15-1 dans la matrice argileuse ML. L'étude a été ensuite focalisée sur la comparaison de ce mélange de 4%.m de CSR15-1 dans la matrice argileuse ML avec les autres formulations des mélanges argileux/CSR. L'étude de l'effet de la granulométrie de CSR a montré que l'utilisation du CSR15 broyé à 2mm (CSR15-2) au sein de la matrice ML et à une température de cuisson de 950°C a conduit à une augmentation de (σ) de 10,2 MPa pour le mélange standard à base de ML à une (σ) de 13,1 MPa pour le mélange ML avec l'ajout de 4%.m de CSR15-2. Par conséquent, la dégradation thermique de CSR15-2 a créé un réseau poreux de taille plus grande que celui créé par le CSR15-1 et donc à 950°C et avec la même teneur de 4%.m de CSR15 la valeur de (σ) du mélange ML avec l'ajout de CSR15-1 reste supérieure à celle du mélange ML avec l'ajout de CSR15-2. Il a également été montré que l'utilisation d'une matrice argileuse contenant 50%.m de MC et 50%.m de ML ne présente pas d'avantage pour les performances mécaniques et thermiques par rapport aux mélanges argileux à base de ML ou de MC.

Cette étude paramétrique a prouvé que la compréhension des évolutions de la conductivité thermique (λ) et de la résistance mécanique (σ) a une forte relation avec les transformations physico-chimiques, minéralogiques et microstructurales mises en œuvre lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR.

Dans la deuxième partie du travail, l'étude a été consacrée au développement d'un modèle cinétique du frittage basé sur les variations dimensionnelles des matériaux entre 650°C et 1000°C, à partir de l'analyse thermomécanique (ATM) des mélanges argileux ML sans ou avec l'ajout de CSR15-1. L'objectif est de comprendre le mécanisme du frittage mis

en jeu. Le modèle cinétique développé a été de type multi-step basé sur une approche du model-free combinée aux déconvolutions de Fraser-Suzuki (FS) et la méthode master plots pour déterminer la fonction modèle décrivant les mécanismes du frittage. Les résultats ont montré que l'augmentation du taux d'incorporation du CSR15-1 de 4%.m à 8%.m au sein de la matrice ML a conduit à des fortes interactions entre la matrice argileuse ML et le CSR15-1 par la création des phases liquides entre l'albite (Ab) et la wollastonite (Wo). En effet, les énergies d'activation des pseudo-composants liés aux interactions entre l'albite et la wollastonite (E_{Ab-Wo}) ont diminué de 536,2 à 451,6 kJ/mol pour des mélanges ML avec l'ajout de 4%.m et de 8%.m de CSR15-1, respectivement. A l'aide de la méthode master-plots, les interactions entre la matrice ML et le CSR15-1 ont été démontré contrôlées par la fonction de type KJMA de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov qui décrit le mécanisme de formation de la phase cristalline (wollastonite) en présence des flux visqueux (albite).

Le travail a été poursuivi par une étude du comportement mécanique des mélanges argileux sans ou avec l'ajout de CSR lors d'un premier cycle thermique. L'objectif a été de mieux comprendre l'influence des différentes transformations physico-chimiques mises en œuvre lors de la cuisson des mélanges argileux sur l'évolution de module de Young E. De plus, les essais de dilatométrie sous différents niveaux de charge ont permis de déterminer les caractéristiques des flux visqueux qui sont présents durant le frittage des mélanges argileux (sans ou avec CSR). Dans cette partie, trois mélanges ont été étudiés : mélange standard à base de ML, mélange ML avec l'ajout de 4%.m de CSR15-1 et de celui de 4%.m de CSR28-1. Les résultats ont montré que les transformations physico-chimiques comme la décarbonatation et la densification mises en œuvre lors du cycle de chauffe des trois mélanges argileux ont conduit à une augmentation du module de Young E. Par contre, lors du cycle de refroidissement, la transformation allotropique du quartz- β au quartz- α a entraîné une décohésion aux niveaux des interfaces des particules de quartz et la création des microfissures et ceci a donc conduit à une dégradation des valeurs de E. A la fin du cycle de cuisson, les valeurs de E enregistrées ont été de 13,7, 15,2 et 17,5 GPa pour les trois mélanges : mélange standard à base de ML, mélange ML avec l'ajout de 4%.m de CSR15-1 et de celui de 4%.m de CSR28-1, respectivement.

Les essais de dilatométrie sous différents niveaux de charge ont montré que les comportements des trois mélanges correspondent aux comportements des matériaux visco-élastiques. La quantification de la viscosité (η) a été déterminée à l'aide du modèle du Maxwell. Le mélange ML avec l'ajout de 4%.m de CSR15-1 a toujours montré la plus basse viscosité par rapport aux deux mélanges : le mélange standard à base de ML et celui de ML avec l'ajout de 4%.m de CSR28-1.

La troisième partie de ce travail a été consacrée à l'étude environnementale des mélanges argileux/CSR lors de la cuisson. Des émissions des gaz critiques tels que le CO₂, le CO ont été analysées lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR dans un réacteur à lit fixe. Puis, une étude expérimentale sur la distribution des espèces chlorées lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR a été réalisée. Cette étude a été complétée par une simulation d'équilibre thermodynamique qui a été effectuée à l'aide du logiciel FactSage V.6.3. Enfin, des tests de lixiviation ont été effectués sur des mélanges argileux/CSR après leur cuisson. Les résultats ont montré que l'ajout de CSR15-1 et CSR28-1 au sein des deux matrices argileuses MC et ML a conduit à une augmentation des émissions de CO₂ et de CO. Des pourcentages massiques de CO₂ ont été enregistrés à 5,6 ; 10,6 ; 7,4 et 10,9%.m pour les mélanges à base de ML avec l'ajout de 8%.m de CSR15-1 et CSR28-1 et des mélanges à base de MC avec l'ajout de 8%.m de CSR15-1 et CSR28-1, respectivement. L'analyse expérimentale de la distribution d'espèces chlorées lors de la cuisson des mé-

langes argileux/CSR a montré que plus que 50%.m du chlore n'a pas été capté en phase gazeuse ($Cl_{volatilisé}$). Le chlore produit lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR a été considéré soit sous forme solide soit sous forme condensée. Il a également été prouvé par simulation d'équilibre thermodynamique qu'une grande fraction du chlore existe sous forme de $CaCl_2(s)$ dans tous les mélanges argileux/CSR à des températures inférieures à 700°C. Entre 700 et 1000°C, le chlore a été libéré sous forme de $KCl(g)$ et $HCl(g)$. Enfin, l'évaluation du comportement environnemental à l'aide des tests de lixiviation des mélanges argileux avec l'ajout de CSR15 et CSR28 n'a montré aucun risque environnemental pour l'utilisation des CSR comme additifs au sein des matrices argileuses ML et MC.

L'étude a été poursuivie par la réalisation d'un bilan énergétique lors de la cuisson des mélanges argileux ML sans ou avec l'ajout du CSR (ML/CSR). Pour cette raison, une étude a été réalisée sur les quantifications des chaleurs de réactions et des émissions de CO_2 provenant des transformations physico-chimiques des matières premières mises en œuvre lors de la cuisson des mélanges argileux ML sans ou avec l'ajout du CSR (ML/CSR). Les résultats ont montré que les ajouts de 8%.m de CSR28-1 et CSR15-1 dans la matrice argileuse ML ont généré des apports énergétiques de 822,7 et 320,2 kJ/kg du mélange argileux, ce qui correspond à une économie d'énergie très importante de 40,7% et 21,1%, respectivement. Concernant les émissions de CO_2 , l'ajout de 8%.m de CSR28-1 ou de CSR15-1 dans la matrice argileuse ML a conduit à une augmentation des émissions de CO_2 entre 200°C et 500°C provenant de la décomposition des matières organiques de ces mélanges dont une partie pourrait être considérée comme renouvelable grâce à la partie biogénique présente dans ces CSR. Enfin, les estimations des chaleurs des réactions et les facteurs d'émission du CO_2 calculés peuvent être intégrées comme des indicateurs environnementaux dans la base des données pour l'analyse du cycle de vie de l'industrie céramique, pour les cas où les CSR sont utilisés comme matières premières. Des études de simulation énergétique et d'optimisation des formulations des matières premières peuvent ainsi utiliser ces données.

Perspectives

A l'issue de ce travail, les résultats obtenus ont mis en évidence la pertinence de la valorisation des CSR comme additifs au sein des mélanges argileux. Les matériaux développés sont respectueux de l'environnement et ils présentent des améliorations aux niveaux des performances mécaniques et thermiques.

Les travaux réalisés ouvrent plusieurs perspectives :

- Un ajustement de la plasticité des mélanges argileux/CSR a été réalisé à l'échelle laboratoire en modifiant les teneurs en sable (B) et la quantité d'eau de façonnage. L'ajout de 8%.m de CSR dans le mélange à base de MC a permis de remplacer entièrement le sable (B) dans la formulation. Cela conduit à un gain économique non négligeable lié à l'extraction du sable (B). Cependant, une optimisation des formulations mélanges argileux/CSR est nécessaire pour la fabrication des mélanges argileux/CSR à l'échelle industrielle afin d'éviter, par exemple, l'écoulement de la matière à la sortie de l'extrudeuse. Cela signifie qu'une étude d'équilibre rhéologique de la pâte argileuse mélangée de CSR est indispensable pour optimiser les paramètres comme la teneur en sable (B), l'eau de façonnage, la consistance de la pâte argileuse dans les formulations des mélanges argileux/CSR.
- Dans ce travail, des co-produits hétérogènes de type CSR ont été utilisés comme des additifs au sein des mélanges argileux ML et MC. Ceci ouvre la perspective de la valorisation d'autres co-produits issus des activités industrielles, urbaines et agricoles pour le développement des produits de terre cuite compétitifs. Spécialement,

l'utilisation des déchets comme le CSR15 est intéressante car ils ne sont pas encore valorisés et qui contiennent des éléments inorganiques (K, Na, Ca, . . .) pouvant interagir avec les minéraux argileux afin de produire des flux vitreux au cours de la cuisson. La formation des flux vitreux permet d'accélérer la densification des mélanges argileux/co-produit et donc cela peut conduire à une baisse de la température usuelle de cuisson des mélanges argileux standards.

- Dans une autre perspective, l'étude des propriétés mécaniques et thermiques et leurs relations avec les transformations physico-chimiques mises en œuvre lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR devrait être complétée par la compréhension de l'évolution des microstructures et des comportements thermomécaniques. Dans cette optique, l'étude des différents types de défauts générés dans les mélanges argileux/CSR est envisageable, en différenciant ceux qui sont génériques au procédé de fabrication de produit à ceux spécifiquement liés aux transformations physico-chimiques des mélanges argileux/CSR.
- Le modèle cinétique développé décrit bien les mécanismes du frittage des mélanges argileux ML/CSR15-1. Il est possible de l'appliquer sur les autres mélanges argileux/CSR ou co-produits. Il est aussi envisageable de compléter ce modèle cinétique et l'étude de dilatométrie sous différents niveaux de charge par des essais expérimentaux à l'aide du microscope à haute température (HSM) afin d'observer la création des flux vitreux à haute température. Cette étude supplémentaire à l'aide de HSM devrait tracer la courbe de la viscosité effective des flux vitreux en fonction de la température et la comparer à celle obtenue par un modèle basé sur l'équation de Krieger pour les suspensions colloïdales concentrées comme dans les travaux de Amoros et al. [31, 32].
- Les émissions de gaz comme le CO_2 et le CO ont augmenté avec l'ajout de CSR au sein des deux matrices argileuses ML et MC. Cela a été montré lié à la décomposition thermique de la teneur en biomasse présente au sein de CSR. Une étude complémentaire de la mesure du carbone biogénique (C^{14}) de CSR serait intéressante afin de quantifier les pourcentages massiques de CO_2 de nature renouvelable. Cela permettrait de calculer le facteur d'émission CO_2 associé à la décomposition du carbone biogénique, ce qui serait intégré la base des données des analyses de cycle de vie pour l'industrie céramique utilisant les CSR comme additifs.
- Le bilan énergétique réalisé au niveau de la cuisson des mélanges argileux/CSR a permis de quantifier expérimentalement à l'aide des analyses DSC les chaleurs de réactions liées aux transformations physico-chimiques mises en œuvre des matières premières. Dans la même optique, une estimation de ces chaleurs de réaction en utilisant une méthode analytique basée sur les données minéralogiques des mélanges argileux/CSR avant et après la cuisson déterminées par Rietveld et les enthalpies de formation des bases des données thermodynamiques serait complémentaire pour avoir une comparaison entre les deux méthodes analytique et expérimentale.
- Une étude à l'échelle industrielle permettrait de projeter les méthodologies développées dans ce travail à grande échelle. Cela pourrait être focalisé sur la qualité des produits argileux avec l'ajout de CSR, principalement, les propriétés mécaniques et thermiques. Une autre perspective s'ouvre sur l'identification et la quantification de tous les critères environnementaux et économiques intervenant dans la production des produits de terre cuite qui utilisent les CSR comme additifs afin de réaliser une étude d'analyse de cycle de vie complète (de l'extraction des matières premières jusqu'à l'obtention du produit de terre cuite final).

Production scientifique

Publications scientifiques

1. E.DAOUK, R.SANI, D.PHAM MINH, A.NZIHOU, « Thermo-conversion of solid recovered fuels under inert and oxidative atmospheres : gas composition and chlorine distribution », *Fuel*, 225, 54-61, 2018.
2. P.M.NIGAY, R.SANI, T.CUTARD, A.NZIHOU, « Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives », *Materials Science and Engineering : A*, 708, 375-382, 2017.
3. R.SANI, A.NZIHOU, « Production of clay ceramics using agricultural wastes : Study of properties, energy savings and environmental indicators », *Applied Clay Science*, 146, 106-114, 2017.

Conférences internationales

1. R.SANI, D.PHAM MINH, A.NZIHOU, T.CUTARD, « Sintering of ceramic materials using Refused Derived Fuel (RDF) : A non-isothermal kinetic model », 13th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Osaka, 2017 (Oral presentation).
2. R.SANI, E.DAOUK, D.PHAM MINH, A.NZIHOU, T.CUTARD, « Influence of the nature of chlorine-containing compounds on the formation of HCl in syngas during the thermo-conversion of Refused Derived Fuels », 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelone, 2017 (Oral presentation).
3. R.SANI, D.PHAM MINH, A.NZIHOU, E.WEILAND, J.F.LAMBERT, « Energy savings and environmental indicators for the production of innovative clay bricks », 6th International conference on engineering for waste and biomass valorization, Albi, 2016 (Flash and Poster presentation).
4. 6th conference on Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC), Cologne, 2015 (assisté).

Bibliographie

- [1] Official Journal of the European Communities. Council decision of 10 december 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16, 2002.
- [2] NF EN 12457-1. Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 1 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité), 2002.
- [3] NF EN 12457-2. Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : Essai en bâchée unique avec un rapport L/S de 10l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité), 2002.
- [4] NF CEN/TS 14405. Caractérisation des déchets – essai de comportement à la lixiviation – Essai de percolation à écoulement ascendant, CEN TC 292, March 2002.
- [5] NF EN 15359. Combustibles solides de récupération - Spécifications et classes, 2011.
- [6] NF EN 15402. Combustibles solides de récupération Détermination de la teneur en composés volatils, 2011.
- [7] NF EN 15403. Combustibles solides de récupération - Détermination de la teneur en cendres, 2011.
- [8] NF EN 15407. Combustibles solides de récupération Méthodes pour la détermination de la teneur en carbone (C), en hydrogène (H) et en azote (N), 2011.
- [9] NF EN 15408. Combustibles solides de récupération - Méthodes pour la détermination de la teneur en soufre (S), en chlore (Cl), en fluor (F) et en brome (Br), 2011.
- [10] NF EN 15410. Combustibles solides de récupération -Méthodes de détermination de la teneur en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si et Ti), 2011.
- [11] NF EN 15411. Combustibles solides de récupération - Méthodes de détermination de la teneur en éléments à l'état de traces (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V et Zn), 2012.
- [12] NF EN 15413. Combustibles solides de récupération - Méthode de préparation des échantillons de laboratoire 15413, 2011.
- [13] NF EN 15414-3. Combustibles solides de récupération Détermination de l'humidité par la méthode de séchage à l'étuve, 2011.
- [14] NF EN 15440. Combustibles solides de récupération - Méthode de détermination de la teneur en biomasse, 2011.

- [15] NF EN 15442. Combustibles solides de récupération - Méthodes d'échantillonnage, 2011.
- [16] NF EN 15443. Combustibles solides de récupération - Méthodes de préparation des échantillons de laboratoire, 2011.
- [17] ASTM E 1876. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, 2015.
- [18] Directive 2003/87/EC. Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 establishing a scheme for greenhouse gas emission allowance trading within the Community and amending Council Directive 96/61/EC.
- [19] IPPC. (2007). IPPC. (2007). Reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry.
- [20] Directive 2009/29/EC. Directive 2009/29/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 2003/87/EC so as to improve and extend the greenhouse gas emission allowance trading scheme of the Community., 2009.
- [21] Directive 2010/75/EU. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control).
- [22] COM (2011). COM(2011)112, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, in : A Roadmap for Moving to a Competitive Low Carbon Economy in 2050. Brussels,, March 2011.
- [23] Directive 2012/27/EU. Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency.
- [24] E.S. et al. Abdrakhimova. Ceramic composition for production of the lightweight brick, 2012.
- [25] Aeslina Abdul Kadir, Mohd IkhmalHaqem Hassan, Noor Amira Sarani, Ahmad Shayuti Abdul Rahim, and Nasuha Ismail. Leachability of Quarry Dust Waste Incorporated into Fired Clay Brick using TCLP. *Indian Journal of Science and Technology*, 10(8) :1–4, February 2017.
- [26] Rafael Aguilar, Mijaíl Montesinos, and Santiago Uceda. Mechanical characterization of the structural components of Pre-Columbian earthen monuments : Analysis of bricks and mortar from Huaca de la Luna in Perú. *Case Studies in Construction Materials*, 6 :16–28, June 2017.
- [27] Safer Ahmad, Yaseen Iqbal, and Raz Muhammad. Effects of coal and wheat husk additives on the physical, thermal and mechanical properties of clay bricks. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(3) :131–138, May 2017.
- [28] R. Alonso-Santurde, A. Coz, J.R. Viguri, and A. Andrés. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry : Green and core sand in clay bricks. *Construction and Building Materials*, 27(1) :97–106, February 2012.
- [29] Rebeca Alonso-Santurde, Alberto Coz, Natalia Quijorna, Javier R. Viguri, and Ana Andrés. Valorization of Foundry Sand in Clay Bricks at Industrial Scale : Environmental Behavior of ClaySand Mixtures. *Journal of Industrial Ecology*, 14(2) :217–230, March 2010.

- [30] A.F.M.S. Amin, A. Lion, S. Sekita, and Y. Okui. Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear : Experimental identification and numerical verification. *International Journal of Plasticity*, 22(9) :1610–1657, September 2006.
- [31] J.L. Amorós, E. Blasco, A. Moreno, and M.P. Gómez-Tena. Sintering of raw glazes for floor and porcelain tiles : A non-isothermal kinetic model. *Ceramics International*, 42(14) :16169–16179, November 2016.
- [32] J.L. Amorós, M.P. Gómez-Tena, A. Moreno, E. Blasco, S. Cook, and M. Galindo. Dissolution, Crystallisation, and Sintering of a Raw Matt Glaze for Porcelain Tiles. *Advanced Materials Research*, 704 :132–140, June 2013.
- [33] Andrés Anca-Couce, Anka Berger, and Nico Zobel. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel*, 123 :230–240, May 2014.
- [34] Michael Anderson, Mark Elliott, and Celia Hickson. Factory-scale proving trials using combined mixtures of three by-product wastes (including incinerated sewage sludge ash) in clay building bricks. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(3) :345–351, March 2002.
- [35] Laila Aouba, Cécile Bories, Marie Coutand, Bernard Perrin, and Hervé Lemerrier. Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses : Cases of Olive Stone Flour and Wheat Straw residues. *Construction and Building Materials*, 102 :7–13, January 2016.
- [36] S Bailliez and A Nzihou. The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 98(1-2) :141–152, March 2004.
- [37] J. Balasubramanian, P.C. Sabumon, John U. Lazar, and R. Ilangovan. Reuse of textile effluent treatment plant sludge in building materials. *Waste Management*, 26(1) :22–28, January 2006.
- [38] G Bantsis, C Sikalidis, M Betsiou, T Yioultsis, and A Bourliva. Ceramic building materials for electromagnetic interference shielding using metallurgical slags. *Advances in Applied Ceramics*, 110(4) :233–237, May 2011.
- [39] Luisa Barbieri, Fernanda Andreola, Isabella Lancellotti, and Rosa Taurino. Management of agricultural biomass wastes : Preliminary study on characterization and valorisation in clay matrix bricks. *Waste Management*, 33(11) :2307–2315, November 2013.
- [40] Luisa Barbieri, Anna Corradi, and Isabella Lancellotti. Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(10) :1637–1643, 2000.
- [41] Tania Basegio, Felipe Berutti, Andrea Bernardes, and Carlos Pérez Bergmann. Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13) :2251–2259, 2002.
- [42] M. Serhat Baspinar, Ismail Demir, and Mehmet Orhan. Utilization potential of silica fume in fired clay bricks. *Waste Management & Research*, 28(2) :149–157, February 2010.
- [43] D. Bernache-Assollant and J.P. Bonnet. Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 2 : frittage en phase liquide, 2005.

- [44] Didier Bernache-Assollant and Jean-Pierre Bonnet. *Frittage : aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [45] Didier Bernache-Assollant and Jean-Pierre Bonnet. *Frittage : aspects physico-chimiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [46] E. Bernardo, J. Doyle, and S. Hampshire. Sintered feldspar glass–ceramics and glass–ceramic matrix composites. *Ceramics International*, 34(8) :2037–2042, December 2008.
- [47] Enrico Bernardo, Marco De Lazzari, Paolo Colombo, Alejandro Saburit Llaudis, and Francisco Javier García-Ten. Lightweight Porcelain Stoneware by Engineered CeO₂ Addition. *Advanced Engineering Materials*, 12(1-2) :65–70, February 2010.
- [48] C. Berrueco, D. Montané, B. Matas Güell, and G. del Alamo. Effect of temperature and dolomite on tar formation during gasification of torrefied biomass in a pressurized fluidized bed. *Energy*, 66 :849–859, March 2014.
- [49] C. Berrueco, J. Recari, S. Abelló, X. Farriol, and D. Montané. Experimental Investigation of Solid Recovered Fuel (SRF) Gasification : Effect of Temperature and Equivalence Ratio on Process Performance and Release of Minor Contaminants. *Energy & Fuels*, 29(11) :7419–7427, November 2015.
- [50] Joseph J. Biernacki, Anil K. Vazrala, and H. Wayne Leimer. Sintering of a class F fly ash. *Fuel*, 87(6) :782–792, May 2008.
- [51] N. Bilgin, H.A. Yeprem, S. Arslan, A. Bilgin, E. Günay, and M. Marşoglu. Use of waste marble powder in brick industry. *Construction and Building Materials*, 29 :449–457, April 2012.
- [52] Hanifi Binici, Orhan Aksogan, and Tahir Shah. Investigation of fibre reinforced mud brick as a building material. *Construction and Building Materials*, 19(4) :313–318, May 2005.
- [53] Philippe Blanchart. *Les céramiques silicatées*, 2014.
- [54] Marc Bläsing and Michael Müller. Investigations on the influence of steam on the release of sodium, potassium, chlorine, and sulphur species during high temperature gasification of coal. *Fuel*, 94 :137–143, April 2012.
- [55] Marc Bläsing, Mostafa Zini, and Michael Müller. Influence of Feedstock on the Release of Potassium, Sodium, Chlorine, Sulfur, and Phosphorus Species during Gasification of Wood and Biomass Shells. *Energy & Fuels*, 27(3) :1439–1445, March 2013.
- [56] Viktor Bánhidi and László A. Gömze. Improvement of Insulation Properties of Conventional Brick Products. *Materials Science Forum*, 589 :1–6, 2008.
- [57] H. Boerrigter and R. Rauch. Review of applications of gases from biomass gasification. *ECN Biomassa, Kolen en Milieuonderzoek*, 20, 2006.
- [58] N.V. Boltakova, G.R. Faseeva, R.R. Kabirov, R.M. Nafikov, and Yu.A. Zakharov. Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015. *Waste Management*, November 2016.
- [59] C. Bories. *Etude des caractéristiques d'un porogène d'origine biosourcée et mécanismes mis en oeuvre pour l'obtention d'une brique de construction micro-poreuse à haute performance thermique et mécanique*. PhD thesis, Université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.

- [60] Cecile Bories, Laila Aouba, Emeline Vedrenne, and Gerard Vilarem. Fired clay bricks using agricultural biomass wastes : Study and characterization. *Construction and Building Materials*, 91 :158–163, 2015.
- [61] Cecile Bories, Marie-Elisabeth Borredon, Emeline Vedrenne, and Gerard Vilarem. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents : A review. *Journal of Environmental Management*, 143 :186–196, October 2014.
- [62] Cecile Bories, Emeline Vedrenne, Anne Paulhe-Massol, Gerard Vilarem, and Caroline Sablayrolles. Development of porous fired clay bricks with bio-based additives : Study of the environmental impacts by Life Cycle Assessment (LCA). *Construction and Building Materials*, 125 :1142–1151, October 2016.
- [63] M.F. Brigatti, E. Galan, and B.K.G. Theng. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*, volume 1, pages 19–86. Elsevier, 2006.
- [64] J.M. Cai and S.Y. Chen. Weibull mixture model for isoconversional kinetic analysis of biomass oxidative pyrolysis.
- [65] Laurent Caner. *PHYLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2011.
- [66] O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, and P. Blanchart. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, 27(5) :517–522, 2001.
- [67] CCAC. Mitigating black carbon and other pollutants from brick production. Climate and Clean Air Coalition. September 2015.
- [68] Bachir Chemani and Halima Chemani. Effect of adding sawdust on mechanical-Physical properties of ceramic bricks to obtain lightweight building material. In *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, page 1655. World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET), 2012.
- [69] C. Y. Chen, G. S. Lan, and W. H. Tuan. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics international*, 26(7) :715–720, 2000.
- [70] Yongliang Chen, Yimin Zhang, Tiejun Chen, Yunliang Zhao, and Shenxu Bao. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings. *Construction and Building Materials*, 25(4) :2107–2111, April 2011.
- [71] Zhihua Chen, Mian Hu, Xiaolei Zhu, Dabin Guo, Shiming Liu, Zhiquan Hu, Bo Xiao, Jingbo Wang, and Mahmood Laghari. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 192 :441–450, September 2015.
- [72] Kun Cheng, William T. Winter, and Arthur J. Stipanovic. A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. *Polymer Degradation and Stability*, 97(9) :1606–1615, September 2012.
- [73] Kung-Yuh Chiang, Ping-Huai Chou, Ching-Rou Hua, Kuang-Li Chien, and Chris Cheeseman. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3) :76–82, November 2009.
- [74] Kung-Yuh Chiang, Ping-Huai Chou, Ching-Rou Hua, Kuang-Li Chien, and Chris Cheeseman. Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3) :76–82, November 2009.

- [75] A.W. Coats. *Nature*, 1964.
- [76] 2011b. COM. COM, 2011b. 112 Final. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. A Roadmap for Moving to a Competitive Low Carbon Economy in 2050., 2011.
- [77] 2014. 21 Final COM. COM, 2014. 21 Final. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Energy Prices and Costs in Europe.
- [78] José Corella, José M. Toledo, and Gregorio Molina. Performance of CaO and MgO for the hot gas clean up in gasification of a chlorine-containing (RDF) feedstock. *Bioresource Technology*, 99(16) :7539–7544, November 2008.
- [79] M. Coronado, T. Blanco, N. Quijorna, R. Alonso-Santurde, and A. Andrés. Types of waste, properties and durability of toxic waste-based fired masonry bricks. In *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*, pages 129–188. Elsevier, 2015. DOI : 10.1016/B978-1-78242-305-8.00007-3.
- [80] Luc COURARD. *Matériaux de construction*. PhD thesis, UNIVERSITE DE LIEGE Faculté des Sciences Appliquées, 2012.
- [81] G. J. Creus. *Viscoelasticity — Basic Theory and Applications to Concrete Structures*, volume 16 of *Lecture Notes in Engineering*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986. DOI : 10.1007/978-3-642-82686-3.
- [82] G. Cultrone, E. Sebastián, and M.J. de la Torre. Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives. *Construction and Building Materials*, 19(1) :39–48, February 2005.
- [83] Giuseppe Cultrone, Carlos Rodriguez-Navarro, Eduardo Sebastian, Olga Cazalla, and Maria Jose De La Torre. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, 13(3) :621–634, 2001.
- [84] Giuseppe Cultrone, Eduardo Sebastián, Kerstin Elert, Maria José de la Torre, Olga Cazalla, and Carlos Rodriguez-Navarro. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(3) :547–564, March 2004.
- [85] J. A. Cusidó, L. V. Cremades, and M. González. Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes. *Waste management*, 23(3) :273–280, 2003.
- [86] J.A. Cusidó, L.V. Cremades, C. Soriano, and M. Devant. Incorporation of paper sludge in clay brick formulation : Ten years of industrial experience. *Applied Clay Science*, 108 :191–198, May 2015.
- [87] Joan A. Cusidó and Cecilia Soriano. Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics. *Waste Management*, 31(6) :1372–1380, June 2011.
- [88] A.K. Das, R. Chakraborty, M.L. Cervera, and M. Guardia. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, 42 :1007–1030, 1995.
- [89] Paolo De Filippis, Benedetta de Caprariis, Marco Scarsella, and Nicola Verdone. Double Distribution Activation Energy Model as Suitable Tool in Explaining Biomass and Coal Pyrolysis Behavior. *Energies*, 8(3) :1730–1744, March 2015.

-
- [90] Jeff de Hosson and Ronald Popma. Sintering characteristics of nano-ceramic coatings. In *Defect and Diffusion Forum*, volume 218, pages 51–66. Trans Tech Publ, 2003.
- [91] Commission Decision. Commission Decision of 24 December 2009 determining, pursuant to Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council, a list of sectors and subsectors which are deemed to be exposed to a significant risk of carbon leakage.
- [92] Ismail Demir. An investigation on the production of construction brick with processed waste tea. *Building and Environment*, 41(9) :1274–1278, September 2006.
- [93] Ismail Demir. Effect of organic residues addition on the technological properties of clay bricks. *Waste Management*, 28(3) :622–627, January 2008.
- [94] Ismail Demir and Mehmet Orhan. Reuse of waste bricks in the production line. *Building and Environment*, 38(12) :1451–1455, December 2003.
- [95] Ismail Demir, M. Serhat Baspınar, and Mehmet Orhan. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. *Building and Environment*, 40(11) :1533–1537, November 2005.
- [96] M. Devant, J.A. Cusidó, and C. Soriano. Custom formulation of red ceramics with clay, sewage sludge and forest waste. *Applied Clay Science*, 53(4) :669–675, October 2011.
- [97] Martina Di Gianfilippo, Giulia Costa, Iason Verginelli, Renato Gavasci, and Francesco Lombardi. Analysis and interpretation of the leaching behaviour of waste thermal treatment bottom ash by batch and column tests. *Waste Management*, 56 :216–228, October 2016.
- [98] Moussa DIA. *Traitement et Valorisation de Sédiments de Dragage Phosphatés en Technique Routière*. PhD thesis, Université d’ARTOIS, Mines Douai, 2013.
- [99] Xiang Ding, Guangqing Zhang, Bo Zhao, and Yan Wang. Unexpected viscoelastic deformation of tight sandstone : Insights and predictions from the fractional Maxwell model. *Scientific Reports*, 7(1), December 2017.
- [100] Mahmut Dogan, Ahmed Kayacier, Ömer Said Toker, Mustafa Tahsin Yilmaz, and Safa Karaman. Steady, Dynamic, Creep, and Recovery Analysis of Ice Cream Mixes Added with Different Concentrations of Xanthan Gum. *Food and Bioprocess Technology*, 6(6) :1420–1433, June 2013.
- [101] Eduardo A. Domínguez and Rosa Ullman. ‘Ecological bricks’ made with clays and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, 11(2-4) :237–249, December 1996.
- [102] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and I. Venturi. Orimulsion fly ash in clay bricks—part 2 : technological behaviour of clay/ash mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(11) :1737–1747, 2002.
- [103] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and I. Venturi. Orimulsion fly ash in clay bricks—part 2 : technological behaviour of clay/ash mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(11) :1737–1747, 2002.
- [104] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, and C. Zanelli. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Management*, 29(6) :1945–1951, June 2009.
- [105] Michele Dondi, Francesca Mazzanti, Paolo Principi, Mariarosa Raimondo, and Giorgio Zanarini. Thermal conductivity of clay bricks. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 16(1) :8–14, 2004.

- [106] C. D. Doyle. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, 6(24) :639–642, 1962.
- [107] W. Duo, J. Ps K. Sevil, N. F. Kirkby, and R_ Clift. Formation of product layers in solid-gas reactions for removal of acid gases. *Chemical Engineering Science*, 49(24) :4429–4442, 1994.
- [108] Jean-Sébastien Dupuy. *Identification des propriétés mécaniques de matériaux composites par analyse vibratoire*. PhD thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2008.
- [109] Fayçal El Fgaier, Zoubeir Lafhaj, and Christophe Chapiseau. Use of clay bricks incorporating treated river sediments in a demonstrative building : Case study. *Construction and Building Materials*, 48 :160–165, November 2013.
- [110] Medhat S. El-Mahllawy. Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. *Construction and Building Materials*, 22(8) :1887–1896, August 2008.
- [111] D. Eliche-Quesada, F.A. Corpas-Iglesias, L. Pérez-Villarejo, and F.J. Iglesias-Godino. Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 34 :275–284, September 2012.
- [112] D. Eliche-Quesada, C. Martínez-García, M.L. Martínez-Cartas, M.T. Cotes-Palomino, L. Pérez-Villarejo, N. Cruz-Pérez, and F.A. Corpas-Iglesias. The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Applied Clay Science*, 52(3) :270–276, May 2011.
- [113] D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo, F.J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, and F.A. Corpas-Iglesias. Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick. *Fuel Processing Technology*, 103 :166–173, November 2012.
- [114] C.B. Emrullahoglu Abi. Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials*, 59 :195–203, May 2014.
- [115] J.E. Enrique, A. Blasco, E. Monfort, and G. Mallol. Improving energy efficiency in single-deck kilns by optimization of the process variables. *Cfi/Ber. DKG*, 72(5) :255–260, 1995.
- [116] EWC. The European waste catalogue. Environmental protection agency., 2002.
- [117] K.C.P. Faria, R.F. Gurgel, and J.N.F. Holanda. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, 101 :7–12, June 2012.
- [118] Anaïs Farrugia. *Relations procédé-microstructure-comportement de composites à matrice vitrocéramique mis en ø euvre par voie liquide*. PhD thesis, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux, 2013.
- [119] M.J. Fernández Llorente and J.E. Carrasco García. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel*, 84(14-15) :1893–1900, October 2005.
- [120] C. Fernández-Pereira, J.A. de la Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva, and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 90(1) :220–232, January 2011.

- [121] C. Fernández-Pereira, J.A. de la Casa, A. Gómez-Barea, F. Arroyo, C. Leiva, and Y. Luna. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel*, 90(1) :220–232, January 2011.
- [122] S. Ferrer, A. Mezquita, M.P. Gomez-Tena, C. Machi, and E. Monfort. Estimation of the heat of reaction in traditional ceramic compositions. *Applied Clay Science*, 108 :28–39, May 2015.
- [123] J.H. Flynn and L.A. Wall. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J.Res.Nat. Bur. Stand*, 70(6), 1966.
- [124] Henry L. Friedman. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In *Journal of Polymer Science : Polymer Symposia*, volume 6, pages 183–195. Wiley Online Library, 1964.
- [125] Brent Fultz and James Howe. Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. In *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, pages 1–57. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. DOI : 10.1007/978-3-642-29761-8_1.
- [126] D. Gabaldón-Estevan, E. Criado, and E. Monfort. The green factor in European manufacturing : a case study of the Spanish ceramic tile industry. *Journal of Cleaner Production*, 70 :242–250, May 2014.
- [127] D. Gabaldón-Estevan, A. Mezquita, S. Ferrer, and E. Monfort. Unwanted effects of European Union environmental policy to promote a post-carbon industry. The case of energy in the European ceramic tile sector. *Journal of Cleaner Production*, 117 :41–49, March 2016.
- [128] Patrick K. Gallagher, Michael E. Brown, and Richard B. Kemp, editors. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier, Amsterdam [Netherlands] ; New York, 1998.
- [129] E. Galán, I. Gonzalez, and B. Fabbri. Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. The case study of the Bailen area, Southern Spain. *Atmospheric environment*, 36(34) :5289–5298, 2002.
- [130] R. J. Galán-Arboledas, A. Merino, and S. Bueno. Utilización de nuevas materias primas y residuos industriales para mejorar las posibilidades de uso de los materiales cerámicos del área de Bailén (Jaén). *Materiales de Construcción*, 63(312) :553–568, December 2013.
- [131] J. García-Ten, M.J. Orts, A. Saburit, and G. Silva. Thermal conductivity of traditional ceramics. *Ceramics International*, 36(7) :2017–2024, September 2010.
- [132] Osman Gencel, Mucahit Sutcu, Ertugrul Erdogmus, Vahdettin Koc, Vedat Veli Cay, and Mustafa Sabri Gok. Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite. *Journal of Cleaner Production*, 59 :111–119, November 2013.
- [133] Damien GENDRON. *ÉTUDE ET MODÉLISATION DU FRITTAGE DE PIÈCES MOULÉES PAR INJECTION DE POUDRES MÉTALLIQUES D’ACIER INOXYDABLE ET DE SUPERALLIAGES DE NICKEL*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2001.
- [134] J.L. Gómez Ariza, I. Giráldez, D. Sánchez-Rodas, and E. Morales. Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. *Science of The Total Environment*, 246(2-3) :271–283, February 2000.

- [135] A. Goel, E.R. Shaaban, F.C.L. Melo, M.J. Ribeiro, and J.M.F. Ferreira. Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(24-25) :2383–2391, July 2007.
- [136] Gaurav Goel and Ajay S. Kalamdhad. An investigation on use of paper mill sludge in brick manufacturing. *Construction and Building Materials*, 148 :334–343, September 2017.
- [137] I. González, C. Barba-Brioso, P. Campos, A. Romero, and E. Galán. Reduction of CO₂ diffuse emissions from the traditional ceramic industry by the addition of Si–Al raw material. *Journal of Environmental Management*, 180 :190–196, September 2016.
- [138] I. González, E. Galán, and A. Miras. Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain)—Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values. *Applied Clay Science*, 32(3-4) :153–171, May 2006.
- [139] I. González, E. Galán, A. Miras, and M.A. Vázquez. CO₂ emissions derived from raw materials used in brick factories. Applications to Andalusia (Southern Spain). *Applied Clay Science*, 52(3) :193–198, May 2011.
- [140] Francisco J. Gotor, José M. Criado, Jiri Malek, and Nobuyoshi Koga. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions : The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(46) :10777–10782, November 2000.
- [141] Pierre Gravereau. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. PhD thesis, Sciences Chimiques, 2011.
- [142] Magdalena Lassinantti Gualtieri, Alessandro F. Gualtieri, Silvio Gagliardi, Petra Ruffini, Roberto Ferrari, and Miriam Hanuskova. Thermal conductivity of fired clays : Effects of mineralogical and physical properties of the raw materials. *Applied Clay Science*, 49(3) :269–275, July 2010.
- [143] Sanjana D. Gunasee, Marion Carrier, Johann F. Gorgens, and Romeela Mohee. Pyrolysis and combustion of municipal solid wastes : Evaluation of synergistic effects using TGA-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121 :50–61, September 2016.
- [144] Nidhi Gupta, Vidyadhar V. Gedam, Chandrashekhar Moghe, and Pawan Labhasetwar. Investigation of characteristics and leaching behavior of coal fly ash, coal fly ash bricks and clay bricks. *Environmental Technology & Innovation*, 7 :152–159, April 2017.
- [145] Khondoker Mahbub Hassan, Kensuke Fukushi, Kazi Turikuzzaman, and S.M. Moniruzzaman. Effects of using arsenic–iron sludge wastes in brick making. *Waste Management*, 34(6) :1072–1078, June 2014.
- [146] T. Hatakeyama and Zhenhai (Eds.) Liu. *Handbook of Thermal Analysis*. John Wiley & Sons, Chichester edition, 2000.
- [147] Luciana C.S. Herek, Carla Eponina Hori, Miria Hespagnol Miranda Reis, Nora Diaz Mora, Célia Regina Granhem Tavares, and Rosângela Bergamasco. Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry sludge. *Ceramics International*, 38(2) :951–959, March 2012.

- [148] Tetsuro Hirono and Wataru Tanikawa. Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(1-2) :161–172, July 2011.
- [149] T. J. B. Holland and R. Powell. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids : THERMODYNAMIC DATASET FOR PHASES OF PETROLOGICAL INTEREST. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(3) :333–383, April 2011.
- [150] Nadia Houta. *Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées*. PhD thesis, Université de Limoges, 2015.
- [151] Mian Hu, Zhihua Chen, Shengkai Wang, Dabin Guo, Caifeng Ma, Yan Zhou, Jian Chen, Mahmood Laghari, Saima Fazal, Bo Xiao, Beiping Zhang, and Shu Ma. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Conversion and Management*, 118 :1–11, June 2016.
- [152] S. Iretskaya, A. Nzihou, C. Zahraoui, and P. Sharrock. Metal leaching from MSW fly ash before and after chemical and thermal treatments. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 18(2) :144–148, 1999.
- [153] Zuzana Živcová, Eva Gregorová, and Willi Pabst. Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents. *Processing and Application of Ceramics*, 2(1) :1–8, 2008.
- [154] B Jankovic. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. *Chemical Engineering Journal*, 139(1) :128–135, May 2008.
- [155] Joakim M. Johansen, Jon G. Jakobsen, Flemming J. Frandsen, and Peter Glarborg. Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass. *Energy & Fuels*, 25(11) :4961–4971, November 2011.
- [156] M. M. Jordán, T. Sanfeliu, and C. De la Fuente. Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, 20(1) :87–95, 2001.
- [157] A. Kadir and Abbas Mohajerani. Bricks : an excellent building material for recycling wastes—a review. In *International Conference on Environmental Management and Engineering*, 2011.
- [158] Aeslina Abdul Kadir, Abbas Mohajerani, Felicity Roddick, and John Buckeridge. Density, strength, thermal conductivity and leachate characteristics of light-weight fired clay bricks incorporating cigarette butts. In *Proceedings of World Academy Of Science, Engineering And Technology*, volume 53, page 170, 2009.
- [159] Alexander Karamanov, Lorenzo Arrizza, and Sibel Ergul. Sintered material from alkaline basaltic tuffs. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(4) :595–601, March 2009.
- [160] Alexander Karamanov, Lorenzo Arrizza, Ildiko Matekovits, and Mario Pelino. Properties of sintered glass-ceramics in the diopside–albite system. *Ceramics International*, 30(8) :2129–2135, January 2004.
- [161] Alexander Karamanov and Mario Pelino. Sinter-crystallisation in the diopside–albite system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13) :2511–2517, January 2006.

- [162] Alexander Karamanov and Mario Pelino. Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(3) :555–562, January 2008.
- [163] Alexander Karamanov and Mario Pelino. Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(3) :555–562, January 2008.
- [164] Emilia Karamanova, Georgi Avdeev, and Alexander Karamanov. Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(6) :989–998, June 2011.
- [165] Taner Kavas. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Building and Environment*, 41(12) :1779–1783, December 2006.
- [166] Stefan Kemethmüller, Marcel Hagymasi, Alfons Stiegelschmitt, and Andreas Roosen. Viscous Flow as the Driving Force for the Densification of Low-Temperature Co-Fired Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(1) :64–70, January 2007.
- [167] W. D. Kingery and M. Berg. Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 26(10) :1205, 1955.
- [168] Homer E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11) :1702–1706, 1957.
- [169] Mostafa Kolli. *ELABORATION ET CARACTERISATION THERMOMECHANIQUE DE REFRACTAIRES A BASE DE KAOLIN DD3*. PhD thesis, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF UFAS (ALGERIE), 2008.
- [170] L.V. Korah, P.M. Nigay, T. Cutard, A. Nzihou, and S. Thomas. The impact of the particle shape of organic additives on the anisotropy of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 125 :654–660, October 2016.
- [171] M. Kornmann. *Matériaux de construction en terre cuite – Fabrication et propriétés*. Septima edition, 2005.
- [172] M. Kornmann. *Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication*, 2009.
- [173] K. Koseoglu, M. Polat, and H. Polat. Encapsulating fly ash and acidic process waste water in brick structure. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3) :957–964, April 2010.
- [174] Nikolaos Koukouzas, Chrisovalantis Ketikidis, Grigorios Itskos, Xenophon Spiliotis, Vayos Karayannis, and Georgios Papapolymerou. Synthesis of CFB-Coal Fly Ash Clay Bricks and Their Characterisation. *Waste and Biomass Valorization*, 2(1) :87–94, February 2011.
- [175] Sunil Kumar. A perspective study on fly ash–lime–gypsum bricks and hollow blocks for low cost housing development. *Construction and Building Materials*, 16(8) :519–525, 2002.
- [176] S. Kurama, A. Kara, and H. Kurama. The effect of boron waste in phase and microstructural development of a terracotta body during firing. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(4-5) :755–760, January 2006.
- [177] S. Kurama, A. Kara, and H. Kurama. Investigation of borax waste behaviour in tile production. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3) :1715–1720, January 2007.

- [178] H Kuramochi, W Wu, and K Kawamoto. Prediction of the behaviors of HS and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation. *Fuel*, 84(4) :377–387, March 2005.
- [179] M. Dolores La Rubia-García, África Yebra-Rodríguez, Dolores Eliche-Quesada, Francisco A. Corpas-Iglesias, and Alberto López-Galindo. Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production. *Construction and Building Materials*, 36 :495–500, November 2012.
- [180] Zoubeir Lafhaj, Mazen Samara, Franck Agostini, Linda Boucard, Frédéric Skoczylas, and Guy Depelsenaire. Polluted river sediments from the North region of France : Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials*, 22(5) :755–762, May 2008.
- [181] Gisèle L. Lecomte. *Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite*. PhD thesis, UNIVERSITE DE LIMOGES, 2004.
- [182] G.L. Lecomte-Nana, J.P. Bonnet, and P. Blanchart. Investigation of the sintering mechanisms of kaolin–muscovite. *Applied Clay Science*, 51(4) :445–451, March 2011.
- [183] Leila Lefebvre. *Développement de bioverses poreux pour application à l'orthopédie et à l'ingénierie tissulaire*. PhD thesis, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [184] C. Leiva, C. Arenas, B. Alonso-fariñas, L.F. Vilches, B. Peceño, M. Rodriguez-galán, and F. Baena. Characteristics of fired bricks with co-combustion fly ashes. *Journal of Building Engineering*, 5 :114–118, March 2016.
- [185] Fenglin Liang. *Caractérisation et modélisation du comportement rhéologique des boues résiduaires urbaines concentrées*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2016.
- [186] Xu Lingling, Guo Wei, Wang Tao, and Yang Nanru. Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio. *Construction and Building Materials*, 19(3) :243–247, April 2005.
- [187] Hongyu Liu, Hongxia Lu, Deliang Chen, Hailong Wang, Hongliang Xu, and Rui Zhang. Preparation and properties of glass–ceramics derived from blast-furnace slag by a ceramic-sintering process. *Ceramics International*, 35(8) :3181–3184, December 2009.
- [188] Vorrada Loryuenyong, Thanapan Panyachai, Kanyarat Kaewsimork, and Chatnarong Siritai. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*, 29(10) :2717–2721, October 2009.
- [189] Huagang Lua, Shobha Purushothama, John Hyatta, Wei-Ping Pana, John T. Riley, William G. Lloyd, John Flynnb, and Phil Gillb. Co-firing high-sulfur coals with refuse-derived fuel. In *Presented at the 24th North American Thermal Analysis Society Conference*, volume 10, page 13, 1995.
- [190] Wenchao Ma, Gaston Hoffmann, Mattias Schirmer, Guanyi Chen, and Vera Susanne Rotter. Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3) :489–498, June 2010.
- [191] A. Ernest MacGee. The heat required to fire ceramic bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, 9(4) :206–247, 1926.
- [192] A.T. Machado, F.R. Valenzuela-Diaz, C.A.C. de Souza, and L.R.P. de Andrade Lima. Structural ceramics made with clay and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, 51(4) :503–506, March 2011.

- [193] Ebru Mancuhan and Kurtul Kucukada. Optimization of fuel and air use in a tunnel kiln to produce coal admixed bricks. *Applied Thermal Engineering*, 26(14-15) :1556–1563, October 2006.
- [194] Arup Kumar Mandal, Himanshu Ranjan Verma, and O.P. Sinha. Utilization of aluminum plant’s waste for production of insulation bricks. *Journal of Cleaner Production*, 162 :949–957, September 2017.
- [195] Jorge Martín-Márquez, Angeles G. De la Torre, Miguel A. G. Aranda, Jesús Ma Rincón, and Maximina Romero. Evolution with Temperature of Crystalline and Amorphous Phases in Porcelain Stoneware. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1) :229–234, January 2009.
- [196] C. Martínez-García, D. Eliche-Quesada, L. Pérez-Villarejo, F.J. Iglesias-Godino, and F.A. Corpas-Iglesias. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *Journal of Environmental Management*, 95 :S343–S348, March 2012.
- [197] José F. Mastral, César Berruero, and Jesús Ceamanos. Pyrolysis of High-Density Polyethylene in Free-Fall Reactors in Series. *Energy & Fuels*, 20(4) :1365–1371, July 2006.
- [198] Houda Mekki, Michael Anderson, Mourad Benzina, and Emna Ammar. Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3) :308–315, October 2008.
- [199] Romualdo R. Menezes, Heber S. Ferreira, Gelmires A. Neves, Helio de L. Lira, and Heber C. Ferreira. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(7) :1149–1158, 2005.
- [200] Ana Mezquita, Juan Boix, Eliseo Monfort, and Gustavo Mallol. Energy saving in ceramic tile kilns : Cooling gas heat recovery. *Applied Thermal Engineering*, 65(1-2) :102–110, April 2014.
- [201] Ana Mezquita, Eliseo Monfort Gimeno, Enrique Vaquer, S. Ferrer, J. M. Pitarch, M. A. Arnal, and F. Cobo. Reduction of CO₂-emissions in ceramic tiles manufacture by combining energy-saving measures. 2014.
- [202] Michael Michael E. Brown. Handbook of thermal analysis and calorimetry : Principles and Practice, volume 1, 1998.
- [203] Aurélie Michot, David S. Smith, Solange Degot, and Christian Gault. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite : Evolution with thermal treatment. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(14) :2639–2644, October 2008.
- [204] Aurélie Michot, David S. Smith, Solange Degot, and Gisèle L. Lecomte. Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(8) :1377–1382, July 2011.
- [205] Mona S. Mohammed, Abd El-Shafey I. Ahmed, Randa M. Osman, and Ibrahim Khattab. Combinations of organic and inorganic wastes for brick production. *Polymer Composites*, 35(1) :174–179, January 2014.
- [206] Aravind Mohanram, Gary L. Messing, and David J. Green. Densification and Sintering Viscosity of Low-Temperature Co-Fired Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(10) :2681–2689, October 2005.
- [207] E. Monfort, A. Mezquita, R. Granel, E. Vaquer, A. Escrig, A. Miralles, and V. Zaera. Analysis of energy consumption and carbon dioxide emissions in ceramic tile manufacture. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 49 :303–310, 2010.

- [208] Daniel Montané, Sònia Abelló, Xavier Farriol, and César Berrueco. Volatilization characteristics of solid recovered fuels (SRFs). *Fuel Processing Technology*, 113 :90–96, September 2013.
- [209] S Monteiro, F Silva, and C Vieira. Microstructural evaluation of a clay ceramic incorporated with petroleum waste. *Applied Clay Science*, 33(3-4) :171–180, August 2006.
- [210] S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira, M.M. Ribeiro, and F.A.N. Silva. Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. *Construction and Building Materials*, 21(11) :2007–2011, November 2007.
- [211] Nasser Y. Mostafa, Abdallah A. Shaltout, Mohamed S. Abdel-Aal, and A. Elmaghraby. Sintering mechanism of blast furnace slag–kaolin ceramics. *Materials & Design*, 31(8) :3677–3682, September 2010.
- [212] P. Muñoz, M.P. Morales, M.A. Mendivil, M.C. Juárez, and L. Muñoz. Using of waste pomace from winery industry to improve thermal insulation of fired clay bricks. Eco-friendly way of building construction. *Construction and Building Materials*, 71 :181–187, November 2014.
- [213] P. Muñoz V., M.P. Morales O., V. Letelier G., and M.A. Mendivil G. Fired clay bricks made by adding wastes : Assessment of the impact on physical, mechanical and thermal properties. *Construction and Building Materials*, 125 :241–252, October 2016.
- [214] P. Muñoz Velasco, M.P. Morales Ortíz, M.A. Mendivil Giró, and L. Muñoz Velasco. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Construction and Building Materials*, 63 :97–107, July 2014.
- [215] H. Murray. *Applied Clay Mineralogy 1st Edition Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*, volume 2. 2006.
- [216] M.S. Nasser and A.E. James. Degree of flocculation and viscoelastic behaviour of kaolinite-sodium chloride dispersions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 315(1-3) :165–175, February 2008.
- [217] Shekhar Nath, Krishanu Biswas, Kaishi Wang, Rajendra K. Bordia, and Bikramjit Basu. Sintering, Phase Stability, and Properties of Calcium Phosphate-Mullite Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, March 2010.
- [218] Salvador Naya, Ricardo Cao, Ignacio López de Ullibarri, Ramón Artiaga, Fernando Barbadillo, and Ana García. Logistic mixture model versus Arrhenius for kinetic study of material degradation by dynamic thermogravimetric analysis. *Journal of Chemometrics*, 20(3-4) :158–163, March 2006.
- [219] NF EN 15400. Combustibles solides de récupération- Détermination du pouvoir calorifique, 2011.
- [220] Pierre-Marie Nigay. *Etude des transformations microstructurales de mélanges argile/biomasse lors de la cuisson et relations avec les propriétés mécaniques et thermiques*. PhD thesis, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux, 2015.
- [221] P.M. Nigay, T. Cutard, and A. Nzihou. The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. *Ceramics International*, 43(2) :1747–1754, February 2017.

- [222] P.M. Nigay, R. Sani, T. Cutard, and A. Nzihou. Modeling of the thermal and mechanical properties of clay ceramics incorporating organic additives. *Materials Science and Engineering : A*, October 2017.
- [223] Akinshipe O and Kornelius G. Chemical and Thermodynamic Processes in Clay Brick Firing Technologies and Associated Atmospheric Emissions Metrics-A Review. *Journal of Pollution Effects & Control*, 05(02), 2017.
- [224] Eugene A. Olevsky, Veena Tikare, and Terry Garino. Multi-Scale Study of Sintering : A Review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6) :1914–1922, June 2006.
- [225] G.E. Oliveira and J.N.F. Holanda. Oliveira, G. E., & Holanda, J. N. F. (2004). Analise do impacto ambiental causado pela utilizao de residuo solido do sector siderurgico em ceramica vermelha. *Cerâmica*, (50) :185–189.
- [226] Online. <https://www.retsch.fr/fr>, 2017.
- [227] Kurniati Ornam, Masykur Kimsan, La Ode Ngkoimani, and Santi. Study on Physical and Mechanical Properties with Its Environmental Impact in Konawe - Indonesia upon Utilization of Sago Husk as Filler in Modified Structural Fly Ash - Bricks. *Procedia Computer Science*, 111 :420–426, 2017.
- [228] P. Oswald. *Rhéophysique ou comment coule la matière*. Belin edition, 2005.
- [229] Wojciech Panna, Piotr Wyszomirski, and Piotr Kohut. Application of hot-stage microscopy to evaluating sample morphology changes on heating. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(3) :1053–1059, September 2016.
- [230] Anne J. Pedersen, Flemming J. Frandsen, Christian Riber, Thomas Astrup, Søren N. Thomsen, Kasper Lundtorp, and Leif F. Mortensen. A Full-scale Study on the Partitioning of Trace Elements in Municipal Solid Waste Incineration—Effects of Firing Different Waste Types †. *Energy & Fuels*, 23(7) :3475–3489, July 2009.
- [231] Anne Juul Pedersen, Simone C. van Lith, Flemming J. Frandsen, Steinunn D. Steinsson, and Lilian B. Holgersen. Release to the gas phase of metals, S and Cl during combustion of dedicated waste fractions. *Fuel Processing Technology*, 91(9) :1062–1072, September 2010.
- [232] Junxia Peng, Yubo Zhao, Lihua Jiao, Weimin Zheng, and Lu Zeng. CO2 Emission Calculation and Reduction Options in Ceramic Tile Manufacture-The Foshan Case. *Energy Procedia*, 16 :467–476, 2012.
- [233] T. Peters and R. Iberg. Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *American Ceramic Society Bulletin*, pages 503–505, 1978.
- [234] Anita Pettersson, Lars-Erik Åmand, and Britt-Marie Steenari. Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part II : The mobility of metals during phosphorus extraction. *Biomass and Bioenergy*, 32(3) :236–244, March 2008.
- [235] S. Pinto, M. Almeida, A. M. S. Correia, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, and K. Rosenbom. Study on the environmental impact of lightweight aggregates production incorporating cellulose industrial residues. In *Proceedings of International RILEM Conference on the “Use of Recycled Materials in Buildings and Structures”*, RILEM publications SARL, Barcelona (Spain), volume 2, pages 771–777, 2004.
- [236] Alain F. Plante, José M. Fernández, and J. Leifeld. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153(1-2) :1–10, October 2009.
- [237] Sławomir Poskrobko, Danuta Król, and Jan Łach. Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in Combustion and Two-Stage Combustion of Fuels from Waste. *Energy & Fuels*, 26(2) :842–853, February 2012.

- [238] L.A. Pérez-Maqueda, A. Ortega, and J.M. Criado. the use of master plots for discriminating the kinetic model of solid state reactions from a single constant-rate thermal analysis (CRTA) experiment. *Thermochimica Acta*, 277 :165–173, 1995.
- [239] Luis A. Pérez-Maqueda, José Manuel Criado, and Concepción Real. Kinetics of the initial stage of sintering from shrinkage data : simultaneous determination of activation energy and kinetic model from a single nonisothermal experiment. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(4) :763–768, 2002.
- [240] L. Pérez-Villarejo, D. Eliche-Quesada, Fco. J. Iglesias-Godino, C. Martínez-García, and Fco. A. Corpas-Iglesias. Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *Journal of Environmental Management*, 95 :S349–S354, March 2012.
- [241] United Nations Environment Programme. Common Carbon Metric for Measuring Energy Use and Reporting Greenhouse Gas Emissions From Building Operations. 2009.
- [242] Petr Ptáček, Františka Frajkorová, František Šoukal, and Tomáš Opravil. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology*, 264 :439–445, September 2014.
- [243] Petr Ptáček, Magdaléna Křečková, František Šoukal, Tomáš Opravil, Jaromír Havlica, and Jiří Brandštetr. The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Powder Technology*, 232 :24–30, December 2012.
- [244] Petr Ptáček, Tomáš Opravil, František Šoukal, Jaromír Havlica, and Radek Holešinský. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite. *Solid State Sciences*, 26 :53–58, December 2013.
- [245] Petr Ptáček, Tomáš Opravil, František Šoukal, Jaromír Wasserbauer, Jiří Másilko, and Jan Baráček. The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(13-14) :2793–2799, November 2013.
- [246] Petr Ptáček, František Šoukal, Tomáš Opravil, Jaromír Havlica, and Jiří Brandštetr. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique. *Powder Technology*, 208(1) :20–25, March 2011.
- [247] Petr Ptáček, František Šoukal, Tomáš Opravil, Jaromír Havlica, and Jiří Brandštetr. Crystallization of spinel phase from metakaoline : The nonisothermal thermodynamic CRH study. *Powder Technology*, 243 :40–45, July 2013.
- [248] Petr Ptáček, František Šoukal, Tomáš Opravil, Magdaléna Nosková, Jaromír Havlica, and Jiří Brandštetr. The kinetics of Al–Si spinel phase crystallization from calcined kaolin. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(11) :2565–2569, November 2010.
- [249] Juan Qin, Chong Cui, Xiaoyu Cui, Ahmad Hussain, Chuanmeng Yang, and Shihai Yang. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature. *Ceramics International*, 41(4) :5648–5655, May 2015.
- [250] N. Quaranta, M. Caligaris, H. López, M. Unsen, N. Lalla, M. L. Franzoy, M. F. Carrasco, J. Citroni, and M. Avendaño. Addition of polymeric wastes as pore formers in ceramic lightweight bricks. pages 447–458, March 2010.

- [251] Ph. Quevauviller, G. Rauret, J.-F. López-Sánchez, R. Rubio, A. Ure, and H. Muntau. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment*, 205(2-3) :223–234, October 1997.
- [252] N. Quijorna, G. San Miguel, and A. Andrés. Incorporation of Waelz Slag into Commercial Ceramic Bricks : A Practical Example of Industrial Ecology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9) :5806–5814, May 2011.
- [253] Natalia Quijorna, Alberto Coz, Ana Andres, and Chris Cheeseman. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources, Conservation and Recycling*, 65 :1–10, August 2012.
- [254] I.A. Rafukka, B. Onyekpe, and Y. Tijjani. Viability of Some Kano-Nigerian Clays for Refractory Applications. *Applied Mechanics and Materials*, 315 :477–481, April 2013.
- [255] M. A. Rahman. Properties of clay-sand-rice husk ash mixed bricks. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 9(2) :105–108, 1987.
- [256] Jocelyn Ramaroson. *Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques*. PhD thesis, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [257] M. A. Rao, S. F. Kash, H. J. Cooley, and J. Barnard. DESKTOP COMPUTER BASED COLLECTION AND ANALYSIS OF CREEP-COMPLIANCE DATA ON FLUID FOODS. *Journal of texture studies*, 18(4) :405–413, 1987.
- [258] S.P. Raut, R.V. Ralegaonkar, and S.A. Mandavgane. Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste : A review of waste-create bricks. *Construction and Building Materials*, 25(10) :4037–4042, October 2011.
- [259] J. Recari, C. Berrueco, S. Abelló, D. Montané, and X. Farriol. Gasification of two solid recovered fuels (SRFs) in a lab-scale fluidized bed reactor : Influence of experimental conditions on process performance and release of HCl, H₂s, HCN and NH₃. *Fuel Processing Technology*, 142 :107–114, February 2016.
- [260] J. Recari, C. Berrueco, S. Abelló, D. Montané, and X. Farriol. Effect of Bed Material on Oxygen/Steam Gasification of Two Solid Recovered Fuels (SRFs) in a Bench-Scale Fluidized-Bed Reactor. *Energy & Fuels*, July 2017.
- [261] Simon Yobanny Reyes Lopez, Juan Serrato Rodriguez, and Satoshi Sugita Sueyoshi. Determination of the activation energy for densification of porcelain stoneware. *Journal of Ceramic Processing Research*, 12(3) :228–232, 2011.
- [262] M.J. Ribeiro, J.M. Ferreira, and J.A. Labrincha. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. *Ceramics International*, 31(4) :515–519, January 2005.
- [263] M.P. Riccardi, B. Messiga, and P. Duminuco. An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, 15 :393–409, 1999.
- [264] Stefania Rocca, André van Zomeren, Giulia Costa, Joris J. Dijkstra, Rob N.J. Comans, and Francesco Lombardi. Characterisation of major component leaching and buffering capacity of RDF incineration and gasification bottom ash in relation to reuse or disposal scenarios. *Waste Management*, 32(4) :759–768, April 2012.

- [265] Lina María Romero Millán, Fabio Emiro Sierra Vargas, and Ange Nzihou. Kinetic Analysis of Tropical Lignocellulosic Agrowaste Pyrolysis. *BioEnergy Research*, 10(3) :832–845, September 2017.
- [266] Winfried Russ, Heinrich Mörtel, and Roland Meyer-Pittroff. Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Construction and Building Materials*, 19(2) :117–126, March 2005.
- [267] Marwa SAID, Laurent CASSAYRE, Jean-Louis DIRION, Ange NZIHOU, and Xavier JOULIA. Behavior of heavy metals during gasification of phytoextraction plants : thermochemical modelling, 2015.
- [268] François SAINT-ANTONIN. Essais de fluage, 1995.
- [269] R. Sani and A. Nzihou. Production of clay ceramics using agricultural wastes : Study of properties, energy savings and environmental indicators. *Applied Clay Science*, 146 :106–114, September 2017.
- [270] I. Sartori and A. G. Hestnes. Energy use in the life cycle of conventional and low-energy buildings : A review article. *Energy and Buildings*, 39(3) :249–257, March 2007.
- [271] L.M. Schabbach, G. Bolelli, F. Andreola, I. Lancellotti, and L. Barbieri. Valorization of MSWI bottom ash through ceramic glazing process : a new technology. *Journal of Cleaner Production*, 23(1) :147–157, March 2012.
- [272] E.R. Segnit and C.A. Anderson. Scanning electron microscopy of fired illite. *Transactions and Journal of the British Ceramics Society*, 71 :85–88, 1972.
- [273] SETRA. Guide méthodologique - Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières - évaluation environnementale, Collection "Les outils", March 2010.
- [274] P. Sherman. The texture of ice cream 3. Rheological properties of mix and melted ice cream. *Journal of Food Science*, 31(5) :707–716, 1966.
- [275] Pai-Haung Shih, Zong-Zheng Wu, and Hung-Lung Chiang. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management*, 24(10) :1043–1047, January 2004.
- [276] R.A. Silva, S.R. Teixeira, A.E. Souza, D.I. Santos, M. Romero, and J.Ma. Rincón. Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. *Applied Clay Science*, 52(1-2) :165–170, April 2011.
- [277] R.V. Silva, J. de Brito, C.Q. Lye, and R.K. Dhir. The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications : A review. *Journal of Cleaner Production*, 167 :346–364, November 2017.
- [278] R.V. Silva, J. de Brito, C.J. Lynn, and R.K. Dhir. Use of municipal solid waste incineration bottom ashes in alkali-activated materials, ceramics and granular applications : A review. *Waste Management*, 68 :207–220, October 2017.
- [279] K. Sinem, K. Küküçada, and E. Mançuhan. Model-based optimization of heat recovery in the cooling zone of a tunnel kiln. *Appl. Therm.Eng.*, (28) :633–641, 2008.
- [280] Olli Sippula, Terttaliisa Lind, and Jorma Jokiniemi. Effects of chlorine and sulphur on particle formation in wood combustion performed in a laboratory scale reactor. *Fuel*, 87(12) :2425–2436, September 2008.
- [281] Pedro E. Sánchez-Jiménez, Luis A. Pérez-Maqueda, Antonio Perejón, and José M. Criado. Generalized master plots as a straightforward approach for determining the

- kinetic model : The case of cellulose pyrolysis. *Thermochimica Acta*, 552 :54–59, January 2013.
- [282] Radomír Sokolař, Lucie Vodová, and Mikuláš Šveda. Limestone Sludge in the Brick Body. *Advanced Materials Research*, 1000 :158–161, August 2014.
- [283] KRIBI Souhila. Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. page 224.
- [284] V. P. Souza, R. Toledo, J. N. F. Holanda, H. Vargas, and R. T. Faria Jr. Pollutant gas analysis evolved during firing of red ceramic incorporated with water treatment plant sludge. *Cerâmica*, 54(331) :351–355, 2008.
- [285] M. Strand, M. Bohgard, E. Swietlicki, A. Gharibi, and M. Sanati. Laboratory and Field Test of a Sampling Method for Characterization of Combustion Aerosols at High Temperatures. *Aerosol Science and Technology*, 38(8) :757–765, August 2004.
- [286] J. Sutas, A. Mana, and L. Pitak. Effect of Rice Husk and Rice Husk Ash to Properties of Bricks. *Procedia Engineering*, 32 :1061–1067, 2012.
- [287] Mucahit Sutcu and Sedat Akkurt. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International*, 35(7) :2625–2631, September 2009.
- [288] Mucahit Sutcu and Sedat Akkurt. Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(8) :1785–1793, June 2010.
- [289] Roman Svoboda and Jiří Málek. Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2) :1045–1056, February 2013.
- [290] Wacek Swiech. Basic Comparison to Optical Microscopy. 2008.
- [291] Yassine Taha, Mostafa Benzaazoua, Rachid Hakkou, and Mohammed Mansori. Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production. *Minerals Engineering*, 107 :123–138, June 2017.
- [292] Aime Tchabda and Sarma Pisupati. A Review of Thermal Co-Conversion of Coal and Biomass/Waste. *Energies*, 7(3) :1098–1148, February 2014.
- [293] Anja Terzic, Zagorka Radojevic, Ljiljana Milicic, Ljubica Pavlovic, and Zagorka Acimovic. Leaching of the potentially toxic pollutants from composites based on waste raw material. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(3) :373–383, 2012.
- [294] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7) :844–851, June 1979.
- [295] R. Tiskatine, R. Oaddi, R. Ait El Cadi, A. Bazgaou, L. Bouriden, A. Aharoune, and A. Ihlal. Suitability and characteristics of rocks for sensible heat storage in CSP plants. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169 :245–257, September 2017.
- [296] Şerife Tokalioğlu, Şenol Kartal, and Latif Elçi. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413(1-2) :33–40, May 2000.

- [297] R Toledo, D Dossantos, R Fariajr, J Carrio, L Auler, and H Vargas. Gas release during clay firing and evolution of ceramic properties. *Applied Clay Science*, 27(3-4) :151–157, December 2004.
- [298] Karfa Traore, Tibo Simeon Kabre, and Philippe Blanchart. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*, 29(4) :377–383, 2003.
- [299] Christelle Tribout. *Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [300] M Trindade, M Dias, J Coroado, and F Rocha. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing : A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science*, 42(3-4) :345–355, January 2009.
- [301] Paki Turgut and Halil Murat Algin. Limestone dust and wood sawdust as brick material. *Building and Environment*, 42(9) :3399–3403, September 2007.
- [302] Paki Turgut and Bulent Yesilata. Physico-mechanical and thermal performances of newly developed rubber-added bricks. *Energy and Buildings*, 40(5) :679–688, January 2008.
- [303] Aruna Ukwatta and Abbas Mohajerani. Leachate analysis of green and fired-clay bricks incorporated with biosolids. *Waste Management*, 66 :134–144, August 2017.
- [304] Stéphane VALETTE. *Techniques de caractérisation des céramiques*, 2015.
- [305] H.A. Van der Sloot. Horizontal standardization and harmonization of leaching test methods for waste, secondary raw materials, construction materials and (contaminated) soil. *Proceeding, Wascon*, 2003.
- [306] Simone C. van Lith, Peter A. Jensen, Flemming J. Frandsen, and Peter Glarborg. Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2 : Influence of Fuel Composition. *Energy & Fuels*, 22(3) :1598–1609, May 2008.
- [307] Aude Vandenbroucke. *Etude du comportement mécanique pour différentes températures d'un élastomère : caractérisations expérimentale et numérique*. PhD Thesis, Université de Bretagne Sud, 2010.
- [308] B. Velde and A. Meunier. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*,. Springer edition, 2008.
- [309] C. M. F. Vieira and S. N. Monteiro. Incorporation of solid wastes in red ceramics : an updated review. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 14(3) :881–905, 2009.
- [310] S. Vyazovkin. Model-free kinetics : staying free of multiplying entities without necessity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(1) :45–51, 2006.
- [311] Sergey Vyazovkin. Isoconversional Methodology. In *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, pages 27–62. Springer International Publishing, Cham, 2015. DOI : 10.1007/978-3-319-14175-6_2.
- [312] Sergey Vyazovkin, Alan K. Burnham, José M. Criado, Luis A. Pérez-Maqueda, Cristian Popescu, and Nicolas Sbirrazzuoli. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1-2) :1–19, June 2011.

- [313] Sergey Vyazovkin, Konstantinos Chrissafis, Maria Laura Di Lorenzo, Nobuyoshi Koga, Michèle Pijolat, Bertrand Roduit, Nicolas Sbirrazzuoli, and Joan Josep Suñol. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, 590 :1–23, August 2014.
- [314] Zhiqi Wang, Haitao Huang, Haibin Li, Chuangzhi Wu, Yong Chen, and Baoqing Li. HCl Formation from RDF Pyrolysis and Combustion in a Spouting-Moving Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 16(3) :608–614, May 2002.
- [315] X Wei, U Schnell, and K Hein. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. *Fuel*, 84(7-8) :841–848, May 2005.
- [316] Chih-Huang Weng, Deng-Fong Lin, and Pen-Chi Chiang. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 7(3) :679–685, 2003.
- [317] J.L. WOOLFREY and M.J. BANNISTER. Nonisothermal Techniques for studying Initial-Stage Sintering, 1972.
- [318] Hongwei Wu, Terry Wall, Guisu Liu, and Gary Bryant. Ash Liberation from Included Minerals during Combustion of Pulverized Coal : The Relationship with Char Structure and Burnout. *Energy & Fuels*, 13(6) :1197–1202, November 1999.
- [319] I. Yakub, J. Du, and W.O. Soboyejo. Mechanical properties, modeling and design of porous clay ceramics. *Materials Science and Engineering : A*, 558 :21–29, December 2012.
- [320] Sheng-Qi Yang, Peng Xu, and Tao Xu. Nonlinear visco-elastic and accelerating creep model for coal under conventional triaxial compression. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 1(3-4) :109–120, December 2015.
- [321] Akio Yasuhara, Takeo Katami, and Takayuki Shibamoto. Formation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs from Incineration of Various Woods in the Presence of Chlorides. *Environmental Science & Technology*, 37(8) :1563–1567, April 2003.
- [322] Ignacio Zabalza Bribián, Antonio Valero Capilla, and Alfonso Aranda Usón. Life cycle assessment of building materials : Comparative analysis of energy and environmental impacts and evaluation of the eco-efficiency improvement potential. *Building and Environment*, 46(5) :1133–1140, May 2011.
- [323] Chun-yang Zhang, Ping Cao, Cheng-zhi Pu, Jie Liu, and Pi-hua Wen. Integrated identification method of rheological model of sandstone in Sanmenxia bauxite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(6) :1859–1865, June 2014.
- [324] Lianyang Zhang. Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials*, 47 :643–655, October 2013.
- [325] Chunguang Zhou and Weihong Yang. Effect of heat transfer model on the prediction of refuse-derived fuel pyrolysis process. *Fuel*, 142 :46–57, February 2015.
- [326] Hui Zhou, YanQiu Long, AiHong Meng, QingHai Li, and YanGuo Zhang. Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during coprolysis. *Waste Management*, 38 :194–200, April 2015.
- [327] Hui Zhou, AiHong Meng, YanQiu Long, QingHai Li, and YanGuo Zhang. An overview of characteristics of municipal solid waste fuel in China : Physical, chemical composition and heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36 :107–122, August 2014.

- [328] Hiba Zouaoui, Gisele Laure Lecomte-Nana, Mohamed Krichen, and Jamel Bouaziz. Structure, microstructure and mechanical features of ceramic products of clay and non-plastic clay mixtures from Tunisia. *Applied Clay Science*, 135 :112–118, January 2017.

Study of microstructural transformations of clay/Solid Recovered Fuels (SRF) mixtures during firing: relationships between physico-chemical, mechanical and thermal properties

Abstract: The valorization of co-products rich in organic and inorganic materials as additives in formulations based on clay matrix can improve both the mechanical and thermal performances of ceramic materials as well as the energy balance of the manufacturing processes of these products. This study focused on the incorporation of Solid Recovered Fuels (SRF) into the clay ceramics for civil engineering in close collaboration with TERREAL as part of the ANR funded LabCom RESPECTc project.

Firstly, two SRF were selected and used as additives to improve the properties of ceramic materials from to clay mixture deposits named ML and MC from TERREAL. The influence of the nature, the amount of SRF, the grain size of SRF and the nature of clay matrix on the physico-chemical, mechanical and thermal properties of the clay/SRF mixtures were studied between 30°C and 1100°C. In all cases, the addition of SRF into the clay mixture (ML or MC) has enhanced the insulating nature of the ceramic materials by reducing their thermal conductivity. The addition of SRF has also improved the mechanical properties of the ceramic materials, depending on the nature and the amount of SRF added, the rate and the nature (shape, size and distribution) of the porosity created. The study demonstrated that interactions between clay minerals and inorganic elements of SRF have a significant effect on mechanical and thermal properties. The results showed that the addition of 4 wt.% of SRF15-1 containing an ash content of 65.7 wt.% into clay matrix ML led to increase the mechanical strength of the material based on the clay matrix ML of the order of 32%.

Then, a kinetic model of thermal sintering based on the dimensional variations of ceramic materials between 650°C and 1000°C was developed from thermomechanical analysis (TMA) of the clay mixtures (with or without SRF). The main objective is to better understand the mechanism of the thermal sintering involved. The model developed showed a good adequacy with the experimental data. The results showed that the thermal sintering step of these mixtures is carried out by the presence of a liquid phase and that the addition of SRF has accelerated the densification of ceramic materials. This has led to decrease the usual firing temperature of ceramic materials, allowing a significant energy savings.

Finally, an environmental assessment was carried out during the firing of clay/SRF mixtures. This study was particularly focused on the contribution of SRF to the energy balance and impact of critical gas emissions such as CO₂, CO and HCl. The results showed that CO₂ and CO emissions during firing of clay/SRF mixtures increased due to the thermal decomposition of the organic matter of SRF and that less than 50 wt.% of chlorine was converted to HCl (18-31 ppm). The energy balance showed that the addition of SRF into the ML matrix compensates for a significant part of the natural gas usually used as fuel during firing of these ceramic materials. This was reflected by a thermal energy saving and reduction of CO₂ emissions from the decarbonation of the clay matrix.

Keywords: Clay, Solid Refused Fuel, Physico-chemical properties, Mechanical and thermal properties, Sintering, Gas emission, Energy balance.

Étude des transformations microstructurales de mélanges argile/Combustibles Solides de récupération (CSR) lors de la cuisson : relations entre propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques

Résumé : La valorisation des co-produits riches en matières organiques et inorganiques comme additifs dans des formulations à base d'argile peut améliorer à la fois les performances mécaniques et thermiques des produits de terre cuite, de même que le bilan énergétique des procédés de fabrication de ces matériaux. Cette étude a porté sur l'incorporation de combustibles solides de récupération (CSR) dans un mélange de fabrication de produits de terre cuite pour le génie civil en collaboration avec l'entreprise TERREAL, dans le cadre du projet LabCom RESPECTc financé par l'ANR.

Premièrement, deux CSR ont été sélectionnés et utilisés comme additifs pour améliorer les produits issus des deux gisements de mélange argileux nommés ML et MC de TERREAL. L'influence de la nature, du taux d'incorporation des CSR, de la granulométrie des CSR et de la nature de la matrice argileuse sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques des mélanges argileux/CSR a été étudiée entre 30°C et 1100°C. Dans tous les cas, l'ajout de CSR a permis d'améliorer le caractère isolant des produits de terre cuite, en diminuant leur conductivité thermique. L'ajout de CSR a aussi permis d'améliorer les propriétés mécaniques des produits, en fonction du type et du taux de CSR ajouté, du taux et de la nature (forme, taille et distribution) de la porosité créée. L'étude a démontré que les interactions entre les minéraux argileux et les éléments inorganiques des CSR avaient un impact important sur les propriétés mécaniques et thermiques. Les résultats ont montré que l'ajout de 4% en masse du CSR15-1, contenant un taux de cendres de 65,7% en masse, a conduit à une augmentation de la résistance mécanique du matériau à base de la matrice argileuse ML de l'ordre de 32%.

Ensuite, un modèle cinétique du frittage basé sur les variations dimensionnelles des matériaux entre 650°C et 1000°C a été développé à partir de l'analyse thermomécanique (ATM) des mélanges (avec ou sans CSR). L'objectif a été de mieux comprendre les mécanismes du frittage mis en jeu. Le modèle développé a montré une bonne adéquation avec les données expérimentales. Les résultats ont montré que l'étape du frittage thermique de ces mélanges se fait en présence d'une phase liquide et que l'ajout de CSR a permis d'accélérer la densification des matériaux. Cela a conduit à une diminution de la température usuelle de cuisson des produits de terre cuite permettant ainsi un gain énergétique non négligeable.

Finalement, une étude environnementale a été réalisée lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR. Cette étude a particulièrement été focalisée sur la contribution des CSR au bilan énergétique et à l'impact des émissions des gaz critiques tels que le CO₂, le CO et l'HCl. Les résultats ont montré que les émissions de CO₂ et de CO lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR ont augmenté en raison de la décomposition thermique de la matière organique des CSR et que moins de 50% en masse du chlore a été transformé en HCl (18-31 ppm). Le bilan énergétique effectué a montré que l'ajout de CSR au sein des matrices argileuses ML ou MC compense une part non négligeable du gaz naturel usuellement utilisé comme combustible au cours de la cuisson de ces matériaux. Cela s'est traduit par une économie d'énergie thermique et une réduction des émissions de CO₂ provenant de la décarbonatation de la matrice argileuse.

Mots clés: Argile, Combustibles Solides de Récupération, Propriétés physico-chimiques, Propriétés mécaniques et thermiques, Frittage, Émissions gazeuses, Bilan énergétique.