

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Dr Moulay Tahar de Saida
Faculté des sciences et technologie
Département de chimie



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de licence
Spécialité : Génie des procédés
Option : Gestion et Valorisation des Déchets

Thème

**Etude physico-chimique des métaux lourds par
l'hydratation du ciment**

Soutenu publiquement le : 01/07/2013

Par :

M^r. Merah Mostefa
M^r. Kaoudj Nabil

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------------------|-----------------------|--------------|
| Président de jury | Mr | D. Hadji |
| Examineur | Mr | F. Choumane |
| Examinatrice | M^{em} | F. Zaoui |
| Encadreur | Mr | A. Guendouzi |

Année universitaire 2012/2013

Remerciement

Avant tous nous tenons à remercier "Allah".

A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre rapporteur M_r guendouzi.A. Pour l'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce travail.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Et enfin, que nos chers parents et familles.

Merah Mostefa

Kaoudj Nabil

Dédicace

Dieu me suffit, quel excellent protecteur

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes très chers parents qui ont été toujours à mes coté pour soutenir et m'encourager.
- Mes très chers frères.
- Toute ma famille
- Mes amies et mes collègues du travail
- A toute la promotion génie des procédés.

Nabil

Dédicace

Dieu me suffit, quel excellent protecteur

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes très chers parents qui ont été toujours à mes coté pour soutenir et m'encourager.
- Mes très chers frères: ABDELKADER, et ma sœur FADILA.
- Toute ma famille
- Mes amies : Nabil, Zoubir, Nacéra ...
- A toute la promotion génie des procédés.

MUSTAFA

LISTE DES MATIÈRES

Introduction générale

CHAPITRE 1 : Généralités sur le ciment

1 Généralité

| | |
|---|----|
| 1.1 Présentation de la société des ciments de Saida | 09 |
| 1.2 Historique | 10 |
| 1.3 Définition du ciment portland | 10 |
| 1.4 Définition du clinker | 10 |
| 1.5 Les différents types de ciments | 10 |
| 1.6 Classification des ciments | 11 |
| 1.6.1 Spécification chimiques | 12 |
| 1.6.2 Spécifications mécaniques | 13 |

CHAPITRE 2: Technologie du ciment

| | |
|---|----|
| 2.1 Matières premières et ajouts | 15 |
| 2.1.1 Matières premières | 15 |
| 2.1.2 Les Ajouts | 15 |
| 2.2 Fabrication du ciment | 17 |
| 2.2.1 L'extraction | 18 |
| 2.2.2 Le séchage et le broyage | 18 |
| 2.2.3 La cuisson | 18 |
| 2.2.4 le broyage | 19 |
| 2.2.5 les expéditions | 20 |
| 2.3 Hydratation du Ciment | 23 |
| 2.3.1 Définition de l'hydratation | 23 |
| 2.3.2 Hydratation du C_3S : (l'alite et la bélite) : | 23 |
| 2.3.3 Hydratation de C_3A : (la célérité) | 23 |
| 2.3.6 Structure et évolution physico-chimique de la pâte de ciment | 25 |
| 2.3.7 Influence du rapport Eau/Ciment sur les processus d'hydratation | 26 |

CHAPITRE 3: Les Métaux Lourds

| | |
|---|----|
| 3.1 Les Métaux Lourds | 28 |
| 3.1.1 Introduction | 28 |
| 3.1.2 Définition des métaux lourds : | 28 |
| 3.2 Caractéristiques des métaux lourds : | 28 |
| 3.2.1 Caractéristiques du plomb | 28 |
| 3.2.2 Caractéristiques de zinc : | 29 |
| 3.3 Utilisation des métaux lourds | 29 |
| 3.3.1 Utilisation du plomb | 29 |
| 3.3.2 Utilisation du zinc | 30 |
| 3.4 Les métaux lourds dans l'environnement : | 30 |
| 3.4.1 Les métaux lourds dans l'eau : | 31 |
| 3.4.2 Métaux lourds dans la pile | 31 |
| 3.5 Les émissions atmosphériques des métaux lourds | 31 |
| 3.6 Le recyclage des métaux lourds : | 32 |
| 3.6.1 Le recyclage du plomb | 32 |
| 3.6.2 Le recyclage de zinc | 32 |
| 3.7 Procédé de stabilisation solidification des déchets : | 32 |

CHAPITRE 4 : Méthode d'investigation

| | |
|---|----|
| 4.1 Analyse chimique | 35 |
| 4.1.1 Fusion alcaline | 35 |
| 4.1.2 Détermination de l'oxyde de silice | 35 |
| 4.1.3 Détermination de la chaux | 35 |
| 4.1.4 Dosage de l'oxyde de magnésium | 36 |
| 4.1.5 Dosage de l'oxyde de fer | 36 |
| 4.1.6 Dosage de l'oxyde d'aluminium | 36 |
| 4.1.7 Détermination de la perte au feu | 36 |
| 4.1.8 Détermination de la chaux libre | 36 |
| 4.2 Analyse physicochimique | 37 |
| 4.2.1 La spectrométrie par fluorescence | 37 |
| 4.3 Analyse physiques | 38 |
| 4.3.1 Détermination des résistances mécaniques | 38 |
| 4.3.2 Les résistances mécaniques..... | 40 |
| 4.3.2.1 Résistance à la flexion | 40 |
| 4.3.2.2 Résistance à la compression | 41 |
| 4.3.3 Détermination du temps de prise..... | 41 |
| 4.3.3 Détermination du temps de début de prise | 41 |
| 4.3.4 Détermination du temps de fin de prise | 41 |
| 4.3.4 Détermination de la consistance normalisée..... | 42 |
| 4.3.5 Détermination de la Finesse..... | 44 |
| 4.3.6 Détermination de l'expansion | 44 |

CHAPITRE 5 : Résultats et Discussions

| | |
|--|----|
| 5 Introduction..... | 47 |
| 5.2 Préparation des échantillons | 47 |
| 5.3 Analyse chimique | 47 |
| 5.3.1 Composition chimique des matières premières | 47 |
| 5.3.2 Composition chimique des ajouts | 47 |
| 5.3.3 Composition chimique du clinker et des ciments | 47 |
| 5.4 Essai physique et mécaniques | 48 |
| 5.4.1 Résistances mécaniques | 49 |
| 5.4.1.1 Ciment aux pouzzolanes | 49 |
| 5.4.1.2 Ciment au calcaire | 51 |
| 5.3.2 Finesse des ciments produits | 53 |
| 5.3.3 Délai de prise | 53 |
| 5.3.4 L'expansion et la consistance | 53 |
| 5.3.5 Lixiviation des matrices cimentaires | 53 |
| 5.3.6 Discussion et interprétation | 54 |
| Conclusion Générale | 62 |
| Annexe | 64 |
| Bibliographie | 69 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 2.1 : Calcaire | 16 |
| Figure 2.2 : Argile..... | 16 |
| Figure 2.3 : Minerais de fer..... | 16 |
| Figure 2.4 : pouzzolane..... | 17 |
| Figure 2.5 : Gypse..... | 17 |
| Figure 2.6 : Etapes de la cuisson du cru de cimenterie | 19 |
| Figure 2.7 : Structure et évolution physico-chimique de la pâte de ciment..... | 25 |
| Figure 2.8 : Influence du rapport Eau/Ciment sur les processus d'hydratation | 26 |
| Figure 4.8 : Malaxeur | 39 |
| Figure 4.9 : L'appareil Vicat | 43 |
| Figure 4.10 : L'armoire humide | 43 |
| Figure 4.11 : L'appareil Blaine | 44 |
| Figure 4.12 : Aiguilles de Chatelier | 45 |
| Figure 4.13 : bain marie | 45 |
| Figure 5.11 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la compression du ciment aux pouzzolanes | 55 |
| Figure 5.12 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la flexion du ciment aux pouzzolanes..... | 55 |
| Figure 5.13 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la comprissions du ciment au calcaire..... | 56 |
| Figure 5.14 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la flexion du ciment au calcaire..... | 56 |
| Figure 5.15 : Influence du taux de $ZnSO_4$ sur la résistance à la compression du ciment aux pouzzolanes | 58 |
| Figure 5.16 : Influence du taux de $ZnSO_4$ sur la résistance à la flexion du ciment aux pouzzolanes | 58 |
| Figure 5.17 : Influence du taux de $ZnSO_4$ sur la résistance à la compression du ciment au calcaire | 59 |
| Figure 5.18 : Influence du taux de $ZnSO_4$ sur la résistance à la flexion du ciment au calcaire..... | 59 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1.1 : Propriétés chimiques des différents ciments..... | 12 |
| Tableau 1.2 : propriété mécaniques des différents types de ciment | 13 |
| Tableau 5.1 : Composition chimique des matières premières | 47 |
| Tableau 5.2 : Composition chimique des ajouts | 47 |
| Tableau 5.3 : Composition chimique du clinker et des ciments obtenus | 48 |
| Tableau 5.4 : composition chimique de clinker | 48 |
| Tableau 5.5 : Résistances mécaniques à court terme | 49 |
| Tableau 5.6 : Résistances mécaniques à moyen terme | 49 |
| Tableau 5.7 : Résistances mécaniques à long terme | 49 |
| Tableau 5.8 : Résistances mécaniques à court terme | 50 |
| Tableau 5.9 : Résistances mécaniques à moyen terme | 50 |
| Tableau 5.10 : Résistances mécaniques à long terme | 50 |
| Tableau 5.11 : Résistances mécaniques à court terme | 51 |
| Tableau 5.12 : Résistances mécaniques à moyen terme | 51 |
| Tableau 5.13 : Résistances mécaniques à long terme | 51 |
| Tableau 5.14: Résistances mécaniques à court terme | 52 |
| Tableau 5.15: Résistances mécaniques à moyen terme | 52 |
| Tableau 5.16: Résistances mécaniques à long terme | 52 |
| Tableau 5.17 : finesse de la mouture | 53 |
| Tableau 5.18 : Début et fin de prise des ciments | 53 |
| Tableau 5.19 : l'expansion et la consistance des ciments | 53 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| Formule complète | Formule abrégée | Appellation courante |
|---|--|--|
| H ₂ O | H | Eau |
| CaO | C | Chaux |
| SiO ₂ | S | Silice |
| Al ₂ O ₃ | A | Alumine |
| Fe ₂ O ₃ | F | Oxyde ferrique |
| Na ₂ O, K ₂ O | N, K | Alcalis |
| MgO | M | Magnésie |
| CaSO ₄ | Cs | Sulfate de Calcium (Anhydrite) |
| CaSO ₄ . 2H ₂ O | Cs H ₂ | Sulfate de calcium (Gypse) |
| 3CaO. Al ₂ O ₃ | C3A | Aluminate tricalcique |
| 4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF | Aluminoferrite tétracalcique |
| 3CaO. SiO ₂ | C ₃ S | Silicate tricalcique |
| 2CaO. SiO ₂ | C ₂ S | Silicate bicalcique |
| CaO libre | | Chaux libre |
| MgO | | Périclase |
| 3CaO. 2SiO ₂ . 3H ₂ O | C ₃ S ₂ H ₃ | Silicate de calcium hydraté (Tobermorite) |
| 4CaO. Al ₂ O ₃ . 13H ₂ O | C ₄ AH ₁₃ | Aluminate de calcium hydraté |
| 3CaO. Al ₂ O ₃ . 6H ₂ O | C ₃ AH ₆ | |
| 3CaO. Al ₂ O ₃ . CaSO ₄ . 31H ₂ O | C ₃ AC ₃ H ₃₁ | Sulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite) |
| Ca(OH) ₂ | CH | Chaux hydratée |

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux lourds en général des éléments métalliques naturels sont présents dans tous les compartiments de l'environnement.

Le pouvoir public à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Une liste de métaux à surveiller varie selon les milieux considérés :

Emissions atmosphériques, rejets dans l'eau règles sur l'émondage des boues ou mise en décharge.

Le recyclage par filière est très important pour protéger l'environnement de ces métaux lourds. Les filières les mieux organisées sont celles où les masses à traiter sont les plus importantes.

Nous citons Parmi les méthodes de traitement, la solidification/stabilisation qui nécessite l'emploi des liants hydrauliques.

L'objectif de cette étude est d'exploiter cette méthode de fabrication du ciment en utilisant les ciments produits par la cimenterie de Saida

Les métaux lourds que nous avons choisis sont le plomb (Pb) et le (Zn) très abondants dans les déchets surtout les piles électrochimiques et tout système électronique. Pour cela, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations

Pour mener à bien ce travail, nous avons premièrement étudié l'influence des métaux lourds soient les polluants dans notre cas les caractéristiques physiques du ciment hydraté. Ensuite, nous avons déterminé les propriétés physiques et mécaniques du ciment hydraté par une eau polluée que nous avons par la suite comparée à celles du ciment hydraté avec une eau pure. Afin de voir si le ciment produit par la cimenterie de Saida est un candidat pour la solidification des déchets, nous avons lixivié les éprouvettes de ciments à long terme. Cette étude a été effectuée sur du ciment aux ajouts soit pouzzolanes et calcaire afin de voir l'influence de la nature de l'ajout.

Les résultats obtenus par les analyses chimiques et physiques nous ont permis de tirer une conclusion générale et des recommandations pour la cimenterie.

Chapitre 1

Généralité

Présentation de la société des ciments de Saïda

Localisation

La cimenterie est implantée sur le territoire de la commune d'Oum-Djerane, Daira de HASSASNA, Wilaya de Saïda à une altitude de 1100 M. Elle est située à 20 Kilomètres de la commune de Saïda.

Le terrain de l'usine d'une superficie de 31 est 40 Hectares est à moitié occupé par les installations de production.

Principaux Inputs- Environnement

CALCAIRE

Le gisement de calcaire est situé à 2 km de la cimenterie, les réserves de calcaire prospectées sont estimées à 140 millions de tonnes.

Besoin annuel : 521 700 Tonnes (durée de vie : 233 ans).

Argiles

Le gisement d'argile est situé à 25 km de l'usine. Ses réserves sont estimées à 20 millions de tonnes.

Besoin annuel : 173 900 Tonnes (durée de vie : 78 ans).

Grés

Les grés existent en sous couches dans le gisement d'argile situé à 25 Km de l'usine (Ain El Hadjar), les réserves sont estimées à 2.4 millions de tonnes.

Minerai de Fer :

Il provient de la mine de fer de ROUINA (AIN-DEFLA) distante de 300 Km de l'unité.

Besoin annuel : 6 956 Tonnes.

Gypse

Il provient de la plâtrière de FLEURUS et OGGAZ située à 200 km de l'unité.

1.2 Historique :

Les ciments hydrauliques furent inventés par les égyptiens puis améliorés par les civilisations suivantes en utilisant de la chaux. Plus tard les grecs d'Italie la renforcèrent avec des cendres pouzzolaniques, usage repris par les romains, jusqu'à l'époque moderne.

Le ciment est un liant souvent chaux, additionnée d'adjuvant comme les tuiles, des briques concassées.

Il ne prend son acception contemporaine qu'au XIX siècle, lorsque *Louis Vicat* identifie le phénomène d'hydraulicité des chaux en 1817 et celle des ciments.

La recherche sur l'hydraulicité des chaux a commencé à la fin du XXIIIe siècle pour aboutir vers 1840 avec la fabrication des ciments modernes.

En 1796, *James Parker* a découvert sur l'île de Sheppey en grande Bretagne, le ciment prompt qu'il baptisa commercialement ciment romain. Ce ciment obtient par la suite de 1820 à 1920 environ, une grande réputation et sert à fabriquer des pierres pour ne rien devoir aux anglais.

Le français Louis Vicat découvre en 1817 le principe d'hydraulicité des chaux, concernant la proportion d'argiles et la température de cuisson.

En 1824, l'Anglais *Joseph Aspdin* pose un brevet pour ce qu'il appelle commercialement le ciment portland (car la couleur de son ciment ressemblait aux célèbres pierres des carrières de la péninsule de « Portland » situées sur la Manche. C'est un produit similaire à celui de Vicat encore que son brevet est imprécis. Mais il faut attendre 1840, la découverte des principes d'hydraulicité des ciments lents dits ciments Portland toujours par *Louis Vicat*.

1.3 Définition du ciment portland :

Le ciment portland est un ciment artificiel obtenu par la cuisson proche de l'état de fusion de 1450° C 20% calcaire et 20% d'argile mélangés intimement.

1.4 Définition du clinker :

Le clinker est le composé principal du ciment. C'est le produit de la cuisson des constituants du ciment. A la sortie du four et avant broyage, le clinker se présente sous forme de nodules durs et cristallisés, de teinte grise foncé pour le clinker de ciment habituel.

1.5 Les différents types de ciments :

Il existe plusieurs types de ciment, on peut citer :

1.5.1 Le ciment portland (CEM1) :

Ce ciment est composé du seul clinker. Parmi les ciments portland, il faut signaler le ciment blanc qui permet de réaliser des produits et bétons esthétiques et décoratifs.

1.5.2 Le ciment portland composé (CEM II) :

Ce ciment est composé de clinker broyé avec soit : Des laitiers de hauts fourneaux, des fumées de silice, des pouzzolanes, des cendres volantes, des schistes calcinés ou calcaire.

1.5.3 Le ciment de hauts fourneaux (CEM III) :

Ce ciment se présente comme un mélange de clinker broyé avec le laitier granulé de haut fourneau

1.5.4 Le ciment pouzzolanique (CEM IV) :

Ce ciment est composé d'un mélange de clinker et de pouzzolane.

1.5.5 Le ciment composé (CEM V) :

Ce type de ciment est composé de clinker broyé avec des cendres volantes et du laitier de haut fourneau ajouté à part égale.

1.6.6 Le ciment spécial :

Plusieurs types de ciments spéciaux offre une meilleure résistance aux sulfates, ayant des teneurs limitées en aluminat tricalcique et en ions sulfure. Ces ciments sont utilisés pour la fabrication de béton soumis à des conditions d'exploitation particulièrement agressives.

1.6 Classification des ciments :

Les différents types de ciments sont classés suivant leurs spécifications chimiques et mécaniques.

1.6.1 Spécification chimiques :

Le tableau 1.1 présente les exigences chimiques des différents types de ciments.

Tableau 1.1 : Propriétés chimiques des différents ciments.

| Propriété | Essai de référence | Type de ciment | Classe de résistances | Exigence % |
|--|--------------------|---|-------------------------------|-------------|
| Perte au feu | NA 235 | CPA CEM I CHF CEM III CLK CEM III | Toutes classes | ≤ 5.0 |
| Oxyde de magnésium (MgO) | NA 2185 | CPA CEM I | Toutes classes | ≤ 5.0 |
| Résidu insoluble | NA 236 | CPA CEM I CHF CEM III CLK CEM III | Toutes classes | ≤ 5.0 |
| Sulfate (SO ₃) Limite supérieure | NA 237 | CPA CEM I | 32.5 | ≤ 3.5 |
| | | CPA CEM I | 32.5 R | |
| | | CPZ CEM IV CLC CEM V | 42.5 | ≤ 4.0 |
| | 42.5R | | | |
| | | | 52.5 | |
| | | | 52.5R | |
| | | CHF CEM III | Toutes classes | |
| chlorures | NA 5038 | Tous types | Toutes classes Sauf 52.5 R | \leq |
| | | | 52.5R | ≤ 0.05 |

1.6.2 Spécifications mécaniques :

Les propriétés mécaniques des ciments dont les types et classes de résistance figurent respectivement aux colonnes 3 et 4 du tableau précédent sont données selon des classes appropriées dans el tableau 1.2 :

Tableau 1.2 : propriété mécanique des différents types de ciment

| Classe | Résistance à la compression (N/mm ²) | | | | Temps de début de prise (min) | Expansion (mm) |
|--------|--|---------------|--|-------|-------------------------------|----------------|
| | Résistance au jeune âge | | Résistance normal | | | |
| | 2 jours Li | 7 jours Li | 28 jours Li Ls | | | |
| 32.5 | - | - | ≥ 32.5 | ≥52.5 | ≥ 90 | ≥ 10 |
| 32.5 | ≥ 13.5 | - | | | | |
| 42.5 | ≥ 12.5 | - | ≥42.5 | ≥62.5 | | |
| 42.5R | ≥ 20 | - | | | | |
| 52.5 | ≥ 20 | - | ≥52.5 | - | ≥ 60 | |
| 52.5R | ≥ 30 | - | | | | |

Li : limite inférieure.

Ls : limite supérieure.

Chapitre 2

Technologie Du Ciment

2.1 Matières premières et ajouts :

Les matières premières de cimenterie se trouvent principalement dans la formation géologique, quelconque, contenant : la chaux, la silice, l'aluminate et l'oxyde fer.

En pratique, les possibilités sont beau coup plus limites car on est obligé de choisir, pour des raisons évidentes des matières premières facile à extraire, à traiter et à combiner.

On peut utiliser aussi comme matière d'ajout d'autres matériaux naturels tels que le gypse, la pouzzolane et des matériaux sous produits de l'industrie tels que le laitier de hauts fourneaux.

2.1.1 Matières premières :

2.1.1.1 Les calcaires :

Ce sont les roches sédimentaires les plus utilisées par l'homme. Les calcaires peuvent avoir des duretés très différentes, les résistances à la compression peuvent aller de 300 à 1800kg.

2.1.1.2 Les argiles : (figure 2.2) :

Elles sont très répandues dans la nature, se sont des roches détritiques : les éléments proviennent de la destruction des roches anciennes.

Les argiles sont constituées essentiellement de silice, d'alumine et d'oxyde de fer.

2.1.1.3 Minerais de fer : (figure 2.3)

Le minerai de fer est plus au moins perméable à l'eau. C'est une roche lourde généralement de couleur rouge brique. Il est utilisé comme matière de correction.

2.1.2 Les Ajouts :

2.1.2.1 La pouzzolane : (figure 2.4)

C'est une roche éruptive, de couleur noire ou rouge exceptionnellement grise. Elle a la propriété intéressante de se combiner à la chaux libérée par le ciment durant son durcissement, mais elle augmente aussi le retrait.

2.1.2.2 Les gypses : (figure 2.5)

Le gypse est un sulfate de calcium doublement hydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C'est l'ion SO_4^{-2} qui joue le rôle de régulateur de prise.

En fait, tous les autres sulfates naturels sont plus chers que le gypse et de plus, ils risquent de colorer le ciment.



Figure 2.1 : Calcaire



Figure 2.2 : Argile



Figure 2.3 : Minerais de fer



Figure 2.4 : pouzzolane



Figure 2.5 : Gypse

2.2 Fabrication du ciment : Schéma 2.2

La fabrication du ciment se distingue en cinq étapes majeures :

1. L'extraction et la préhomogénéation.
2. Le séchage et broyage.
3. La cuisson.
4. Le broyage (la zone du ciment).
5. Les expéditions.

Le schéma (1) montre le déroulement des étapes pour la fabrication du ciment à voie sèche et à voie humide.

2.2.1 L'extraction :

Elle consiste à extraire du calcaire et de l'argile à partir des carrières naturelles. Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique. La roche est acheminée par des dumpers et ou des bandes transporteuses vers un atelier de concassage. Les matières premières doivent être dosées, et mélangées de façon à obtenir une composition régulière dans le temps.

La phase pré homogénéisation consiste à créer dans un hall, un mélange homogène en disposant la matière en couches horizontales superposées, puis en la reprenant verticalement.

2. 2.2 Le séchage et le broyage :

Pour favoriser les réactions chimiques ultérieures, les matières premières doivent être séchées et broyées, très finement dans des broyeurs à boulets

2.2.3 La cuisson :

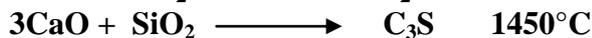
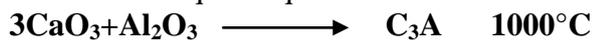
La cuisson se fait à une température voisine de 145°C dans un four rotatif. Ce dernier est un long cylindre tournant de 1,5 à 3 tours/min, il est généralement incliné. La matière chemine lentement et se combine en venant à la rencontre de la source de chaleur.

Pour améliorer le bilan thermique, on utilise un échangeur thermique qui préchauffe le cru à environ 800°C.

A la sortie du four, un refroidisseur à grille permet d'assurer la trempe des nodules incandescents (température 100°C). Tout au long de la cuisson, un ensemble de réactions se déroule. La décarbonatation du carbonate de calcium (Calcaire) donne la chaux :



Les réactions qui se déroulent lors de la cuisson sont données suivant la température.



Le produit obtenu à la sortie est appelé le *clinker*. Ce dernier est déversé dans les chaînes trainâtes vers les silos de stockage.

Dons, on peut résumer le déroulement de la cuisson en quatre étapes illustrée dans la figure suivante (figure 2.6)

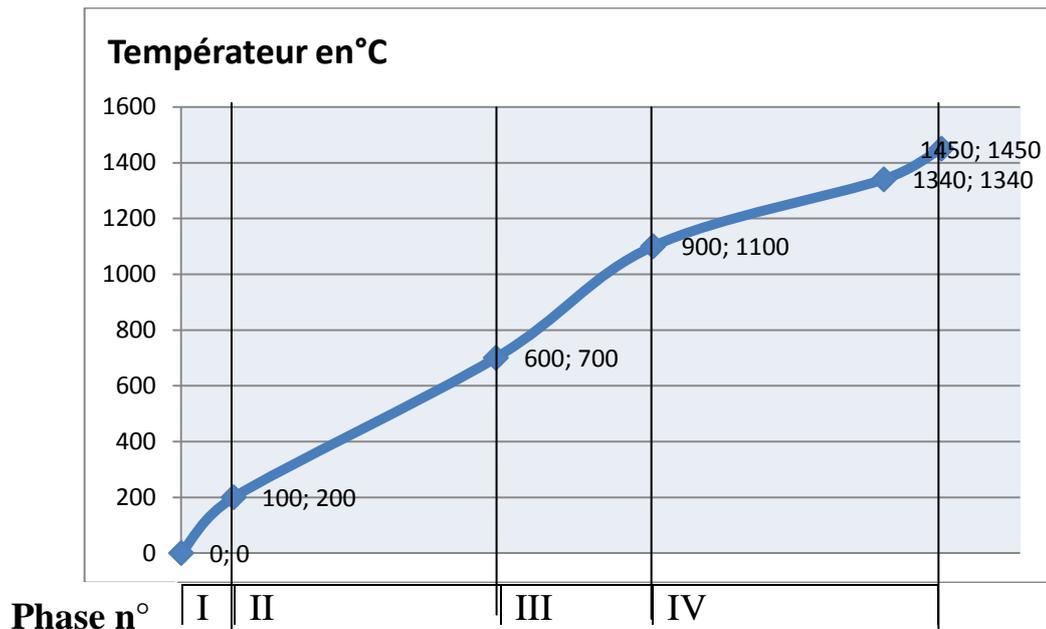


Figure 2.6 : Etapes de la cuisson du cru de cimenterie

Stade **I** : Evaporation de l'eau

Stade **II** : préchauffage.

Stade **III** : décarbonatation et calcination : libération de l'anhydride carbonique (CO_2) et volatilisation des alcalins entre 900 et 1100°C.

Stade **IV** : Clinkérisation.

L'opération de clinkérisation est caractérisée par deux points particuliers :

- vers 1340°C et en phase liquide. (C) s'associe à (A+F) pour composer le C_4AF et le C_3A
- vers 1450°C et au sein de la phase liquide des aluminates, (C) s'associe à (s), sans fusion, pour former C_2S qui lui-même se transforme plus ou moins complètement en C_3S suivant composition de la matière crue

2.2.4 Le broyage :

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets c'est également lors du broyage que l'on ajoute au clinker le gypse et la pouzzolane.

La matière broyée sera principalement acheminée par aéroglistisseurs vers les silos de stockage du ciment

2.2.5 Les expéditions :

Le ciment est stocké dans des silos avec une capacité de 5000 T chacun.

Les ciments quittent l'usine en sac ou en Vrac. Les sacs contiennent généralement 50 kg de ciment. Ces différentes étapes que nous avons énumérées peuvent être visualisées dans le **schéma (2.2)**.

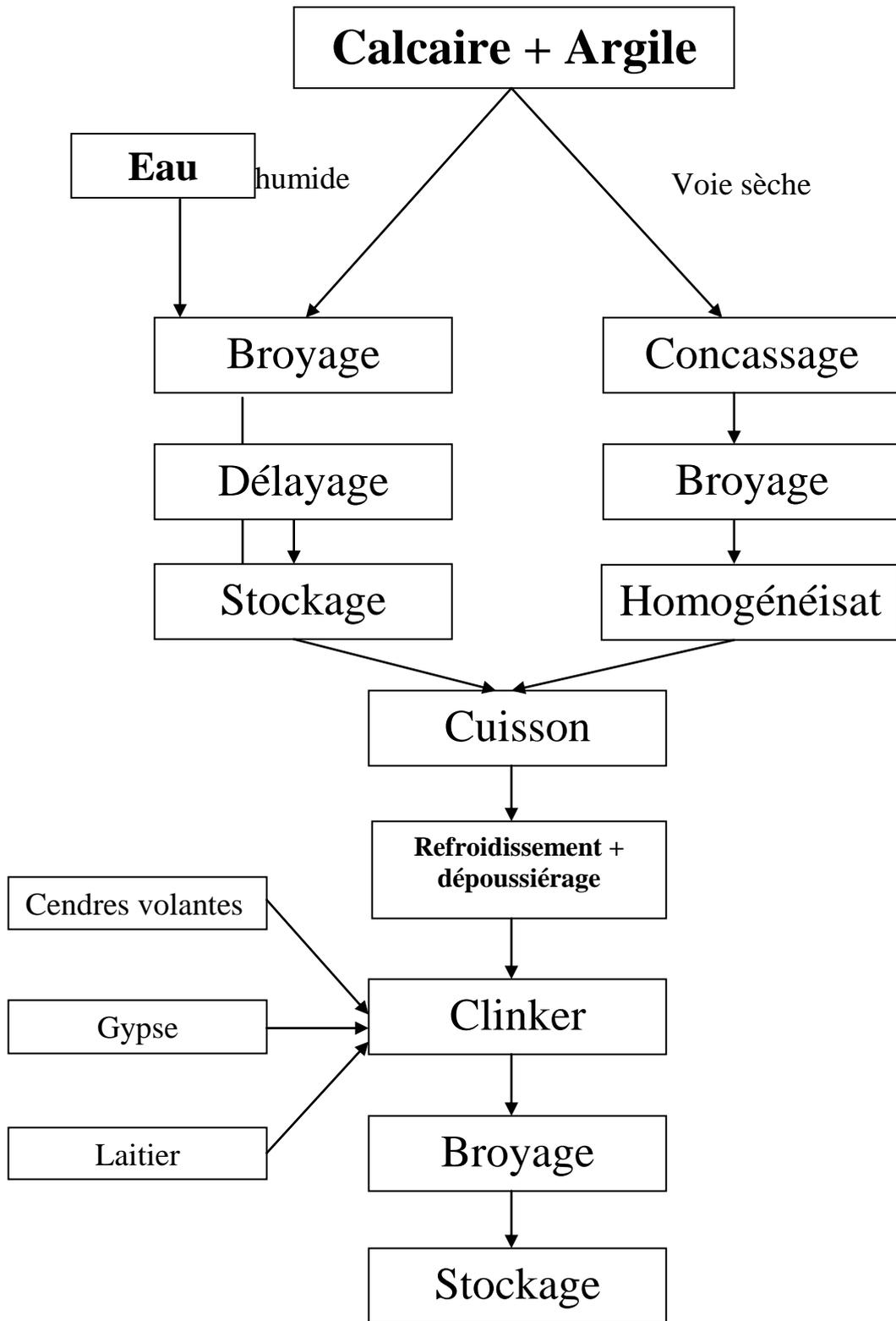


Schéma 2.1 : Schéma explicite des étapes de fabrication du ciment

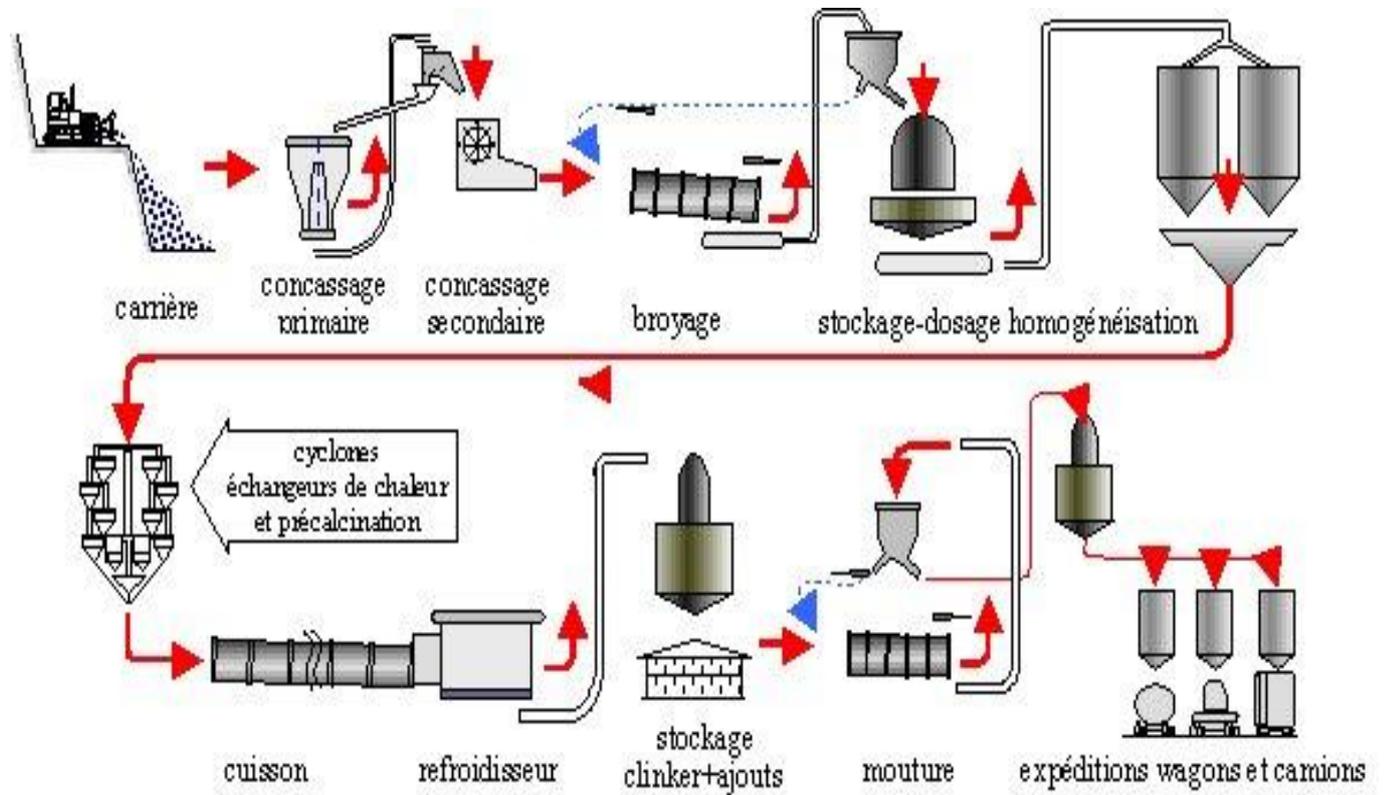


Schéma2.2 : chaîne technologique de la fabrication du ciment

2.3 Hydratation du Ciment :

2.3.1 Définition

C'est l'action de l'eau sur un corps anhydre ou partiellement anhydre donnant un corps hydraté cristallisé.

L'effet de l'hydratation sur le ciment est d'augmenter la compacité en matière solide, par fixation d'une proportion d'eau croissante. Cette compacité représente un facteur primordial de la résistance mécanique. L'hydratation du ciment consiste essentiellement en la formation de silicate de calcium hydraté.

2.3.2 Hydratation du C_3S : (l'alite et la bélite) :

L'hydratation du C_3S est une réaction solide liquide qui présente différentes phases que l'on détecte en mesurant la température de la pâte du ciment car ces réactions chimiques sont exothermiques.



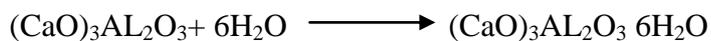
Le produit de la réaction d'hydratation soit ($CaOSi_2O_7$) est le composé essentiel qui donne la résistance au ciment. Ce minéral est appelé Tobernorite.

La portlandite $Ca(OH)_2$ est un élément faible, il se décompose à $400^\circ C$ environ pour donner naissance à la chaux vive. C'est la raison pour laquelle le ciment portland ne peut pas être utilisé à une température supérieure à $400^\circ C$.

Cet hydroxyde de chaux pourra être fixé par les laitiers ou les pouzzolanes donnant un corps hydraulique.

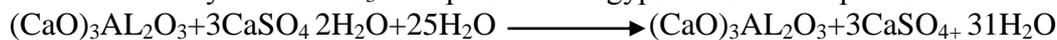
2.3.3 Hydratation de C_3A : (la célité)

Si on hydrate le C_3A seul, la réaction se fait très rapidement. la réaction du C_3A en présence d'eau :



2.3.3.1 Hydratation C_3A en présence du gypse :

La réaction d'hydratation C_3A en présence du gypse en solution peut s'écrire de la façon suivante :



Gel ettringite

Le précipité est appelé « gel ettringite » se cristallise sous forme d'aiguille. Se fait sur deux étapes

1^{ère} étape :

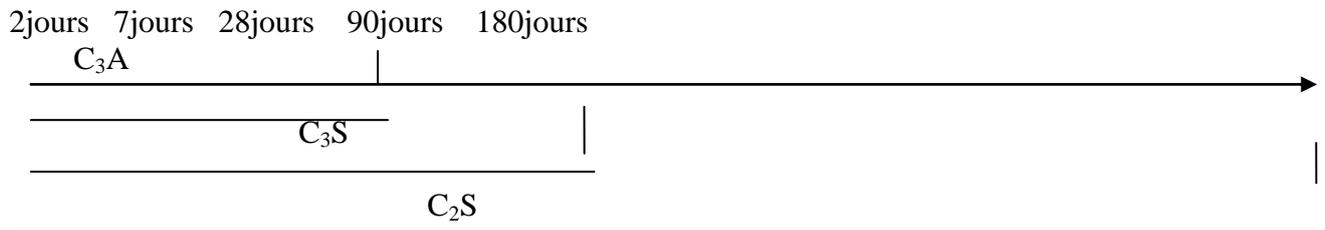
- dissolution du gypse soluble.
- formation des ions Ca^{+2} , SO_4^{2-}

2^{ème} étape :

- réaction des ions Ca^{+2} , SO_4^{2-} avec C_3A pour former un gel appelé : ettringite $(CaO)_3 Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$.
- ce gel est imperméable. Son rôle est de bloquer soit de retarder la réaction. C'est pour cela que le gypse est appelé retardataire de prise.

2.3.4 Pourcentage d'eau fixé en fonction du temps :

- la célérité : à le pourcentage d'eau le plus élevé, (80% se trouve fixé à 2jours)
- L'alite : 40% de son eau se trouve fixée à 2 jours et 35% à 7 jours.
- la bélite : 10% de son eau se trouve fixée à 2 jours, 15% à 7 jours, 75% à 28jours.

**2.3.5 Ordre de l'hydratation :**

- le C₃A s'hydrate le premier, apporte les résistances à court terme.
- le C₃S s'hydrate le deuxième, apporte les résistances à moyen terme.
- le C₂S s'hydrate le dernier, apporte les résistances à long terme

2.3.6 Structure et évolution physico-chimique de la pâte de ciment (Figure 2.7)

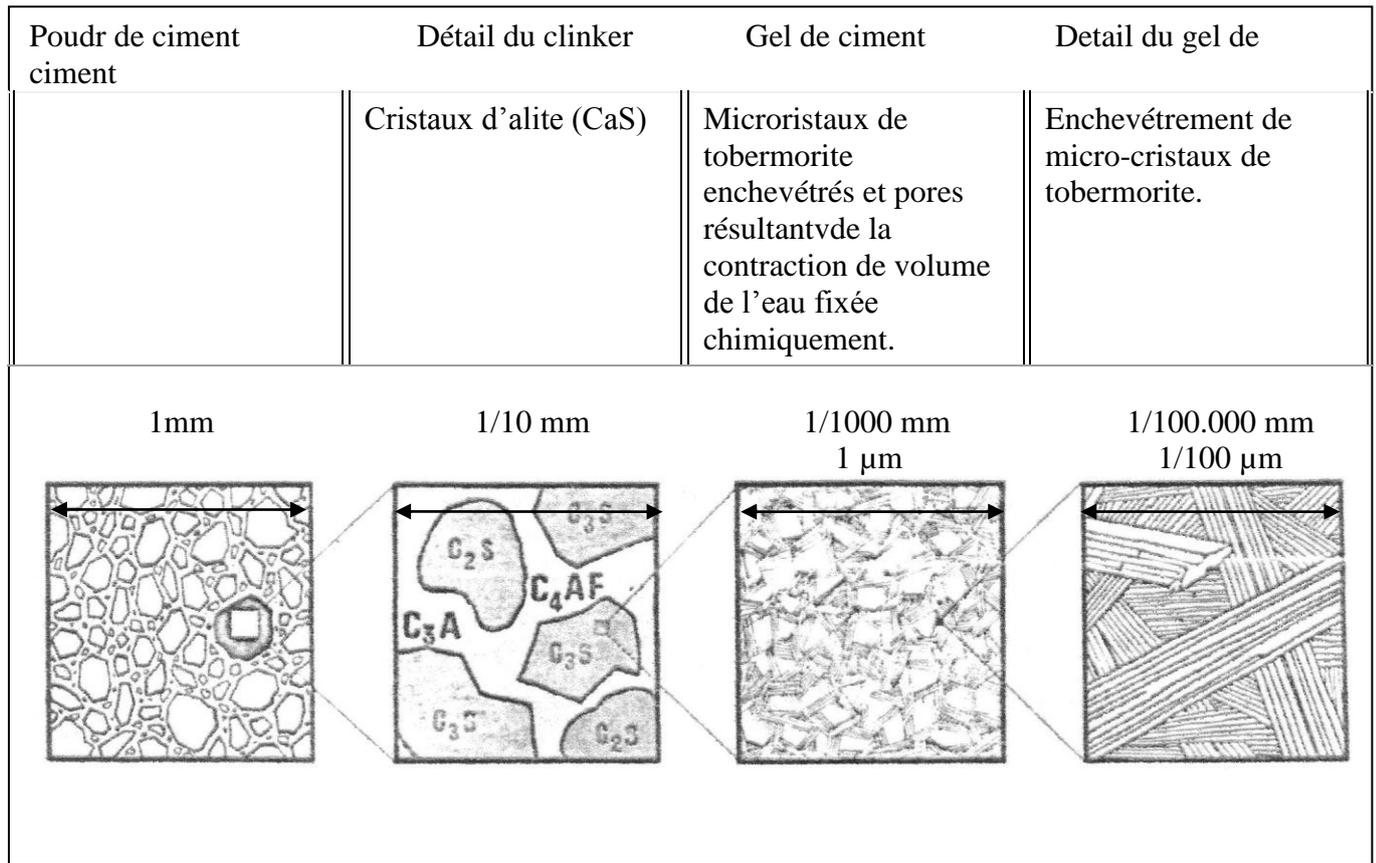


Figure 2.7

2.3.7 Influence du rapport Eau/Ciment sur les processus d'hydratation :

Nous exposons ici l'importance du rapport eau/Ciment (E/C) sur la structure de pâte ciment soit en illustrant le phénomène par la figure 2.8

| E/C | Structure de pâte de ciment durcie | Illustration |
|-------------|---|--------------|
| 0,25 | Hydratation complète : seuls subsistent les pores de gel dispersés dans la masse du gel | |
| < 0,25 | Hydratation incomplète d'où affaiblissement de la résistance par interruption, de la continuité du réseau hydraté | |
| < 0,25 | résistances ne sont pas anormales | |
| 0,25 à 0,55 | Il y a excès d'eau ; des capillaires se forment et se groupent en poches fermées | |
| > 0,55 | Il y a excès d'eau et les capillaires communiquent entre eux Ces capillaires déforment fortement le réseau hydraté et sont donc responsables des chutes de résistance observées lorsque croit le E/C. | |

Chapitre 3

Les Métaux Lourds

3.1 Les Métaux Lourds :

3.1.1 Introduction :

Les métaux lourds, rejetés en concentration mesurable via les sources canalisées de l'aciérie, des chaînes d'agglomération et, dans une moindre mesure, des installations de combustion, sont le plomb (Pb), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu). Ces métaux lourds étant essentiellement présents dans les poussières, ils sont extraits des fumées en même temps que celles-ci dans les installations de dépoussiérage des différentes unités de production.

3.1.2 Définition des métaux lourds :

Un métal lourd désigne un élément de la table périodique ayant un poids atomique élevé et un poids spécifique supérieur à 5 (densité supérieure à 5000 kg/m³). Ces métaux lourds comprennent certains éléments nutritifs ainsi que des métaux potentiellement polluants/toxiques pour les végétaux et les animaux (plomb, Cadmium, etc.).

Certains engrais phosphatés peuvent contenir des métaux lourds provenant du phosphate naturel. La plupart des oligo-éléments métalliques (Fe, Mo, Mn, Ni, Cu et Zn) sont aussi des métaux lourds. Par conséquent, tous les métaux lourds ne sont pas toxiques, tout spécialement quand ils sont présents dans les limites admissibles.

Un métal lourd est donc un élément chimique d'une partie mal définie des éléments de la table périodique qui présentent des propriétés métalliques. Il comprend principalement les métaux de transition, des métalloïdes, les lanthanides et les actinides. De nombreuses définitions ont été proposées, dont certaines sont basées sur la densité, d'autres sur le numéro atomique ou le poids atomique, et d'autres encore sur les propriétés chimiques ou de toxicité.

Selon le contexte, les métaux lourds peuvent inclure des éléments plus légers que le carbone et peuvent exclure certains métaux les plus lourds. Les métaux lourds sont présents naturellement dans l'écosystème avec de grandes variations dans la concentration.

3.2 Caractéristiques des métaux lourds :

3.2.1 Caractéristiques du plomb :

Parmi les métaux lourds, on peut distinguer le plomb, il ne se détruit pas. Il se transporte, change de forme chimique, mais ne se détruit pas.

Il a une conductivité électrique élevée, qui explique son utilisation dans de nombreuses industries. Ses caractéristiques chimiques sont les suivantes :

| | |
|--------------------------|-------------------------|
| Masse atomique | 270 |
| Masse volumique | 11.35 g/cm ³ |
| Température de fusion | 327°C |
| Température d'ébullition | 1740°C |
| Symbole chimique | Pb |
| Minerai d'origine | Galène |

3.2.2 Caractéristiques de zinc :

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2.

Le nom dérive du mot Zinke en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée.

Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

Ses caractéristiques chimiques sont les suivantes :

| | |
|--------------------------|-------------------|
| masse atomique | 65.37 |
| masse volumique | g/cm ³ |
| température de fusion | 419°C |
| température d'ébullition | 920°C |
| symbole chimique | Zn |
| minerai d'origine | blende |

3.3 Utilisation des métaux lourds

3.3.1 Utilisation du plomb :

Les principales utilisations se présentent comme suit :

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. La métallurgie a connu son apogée sous l'empire romain, lorsque le plomb était utilisé pour la production de la monnaie, les canalisations, la vaisselle... ce phénomène peut être parfaitement suivi par l'analyse des glaces polaires. La révolution industrielle a entraîné de nouvelles utilisations massives et une augmentation exponentielle depuis un siècle tout en se transformant radicalement. Pendant la première moitié du siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures. Dans la seconde moitié du siècle, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. Cette utilisation est aujourd'hui prohibée. La production mondiale du plomb est estimée à 6000 tonnes dont 72% est utilisée dans la fabrication des batteries et accumulateurs.

Le plomb dans l'essence :

Le plomb est ajouté à l'essence depuis les années 1920 ; pour deux raisons. Il sert à lubrifier les soupapes des moteurs et surtout a un rôle d'antidétonant, en évitant que le mélange air essence n'explose trop tôt. Cette caractéristique est symbolisée par << l'indice d'octane >>. Avec l'évolution des moteurs à essence, la demande en indice d'octane a augmenté et l'additif de plomb est devenu de plus en plus nécessaire. Le plomb représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement.

La production mondiale de plomb pour la production d'additifs aux carburants automobiles n'a cessé d'augmenter jusqu'au milieu des années 70, pour atteindre alors 380.000 tonnes de rejets par an.

Le plomb dans la peinture :

Les métaux lourds, au premier rang desquels le plomb, ont été utilisés de façon massive dans les peintures jusque dans les années 60. Ils répondaient à toutes les caractéristiques recherchées : la décoration en offrant des couleurs vives et stables, et la protection, d'abord des bois et boiseries. Puis des constructions en acier.

3.3.2 Utilisation du zinc :

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS)

Le principale utilisation du zinc et la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47% du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc.

Les alliages ou l'on ajoute parfois du zinc, consomment 19% du zinc.

Les alliages de zinc pour pièces moulées représentent 14% de sa consommation, les produits chimique, 9% et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11%

3.4 Les métaux lourds dans l'environnement :

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles.

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés

Émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

A) Le plomb :

Le plomb, est classé parmi les métaux lourds toxiques, mais surtout, il présente une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. Tandis que tous les autres ont utilité dans le processus biologique-certains métaux (les oligoéléments) sont même indispensables à la vie (le fer, le cuivre, le nickel, le chrome...), le métal cité est un élément uniquement toxique.

B) Le zinc :

Issues de la combustion du charbon et du fuel lourd, les émissions de zinc sont également dues à des procédés industriels appartenant à la métallurgie des ferreux et des non ferreux, ainsi qu'à l'incinération des déchets. Des progrès substantiels ont été réalisés dans le secteur de la sidérurgie depuis la période d'observation. Ce secteur représente néanmoins plus de 60% des émissions de zinc en 1997 contre près de 20% pour l'incinération des déchets.

Les émissions devraient rester stables aux cours des prochaines années, bien que légèrement supérieures au niveau le plus bas atteint vers 1995, du fait principalement de l'intensité accrue de certaines activités

3.4.1 Les métaux lourds dans l'eau :

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour trois raisons : pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau, que permet de refroidir les installations, et pour les possibilités de rejets des effluent industriels. Pendant des dizaines d'années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles. Même si les principaux établissements industriels se sont dotés de stations d'épuration spécifiques, l'essentiel des rejets sont des rejets directs parfois appelés «rejets naturels ». En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux, de la mer-a longtemps été »l'exutoire » qui permettait d'évacuer ces déchets.

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles.

D'ailleurs, de petites quantités en proportion sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau.

L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. la nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée

3.4.2 Métaux lourds dans la pile :

La pile n'est pas un produit dangereux pour l'utilisateur, mais ses inconvénients, liés à la toxicité de certains de ses composants, apparaissent en fin de vie, au moment de l'élimination. Ces éléments contaminent les sols et réduisent les possibilités de valorisation et de recyclage des déchets.

Le mercure et le cadmium justifient des mesures particulières, non seulement parce qu'ils sont les deux principaux constituants toxiques des piles, mais aussi parce qu'ils compromettent l'ensemble de la filière de recyclage de piles, si difficile à mettre en place.

3.5 Les émissions atmosphériques des métaux lourds : (figure 3.5)

Le taux d'émission atmosphérique totale des métaux lourds soit le plomb et le zinc est exposé dans le tableau suivant ainsi que la part des déchets dans l'émission industrielle

| | Emissions totales en tonnes (a) | Emissions industrielles totales (b) | Traitement des déchets (C) | Part des déchets dans émissions totales (c/a) | Part des déchets dans émissions industrielles (c/b) |
|------------------|--|--|-----------------------------------|--|--|
| plomb(Pb) | 1190 | 357.5 | 72.7 | 6.1% | 20.3% |
| zinc (Zn) | 1505 | 1456.7 | 272.3 | 18.1% | 18.7% |

(figure 3.5) Les émissions atmosphériques des métaux lourds

3.6 Le recyclage des métaux lourds :

Présentation générale :

Il n'y a pas de recyclage des métaux lourds en général, mais un recyclage par filière. Les filières les mieux organisées sont évidemment celles où les masses à traiter sont les plus importantes. Ces filières sont cependant fragiles.

Les principales filières sont passées en revue. Chacune présente quelques-unes des difficultés particulières du recyclage des métaux lourds. L'une de ces difficultés concerne l'incertitude sur l'avenir des filières.

En effet, pour lutter contre les effets des métaux lourds, la solution radicale et la plus simple est d'en interdire l'usage, c'est-à-dire d'empêcher un usage à la source. Cette initiative a pour effet de stopper le recyclage, puisqu'il ne peut y avoir de recyclage que sur une matière qui est encore utilisée.

La seule annonce d'une possible interdiction suffit à bloquer tout projet de tout investissement dans le domaine du recyclage puisque l'industriel n'est pas sûr de conserver la ressource.

3.6.1 Le recyclage du plomb :

Les batteries représentent 70% de l'utilisation du plomb aujourd'hui. Cela donne une idée de l'importance de l'enjeu de recyclage.

En effet contrairement aux autres principaux métaux lourds (mercure et cadmium), le plomb n'est pas menacé dans ses usages. Sur une longue période, la baisse de consommation en plomb est certes considérable. Les principaux secteurs ont renoncé totalement soit l'essence ou presque totalement dans les peintures.

L'utilisation du plomb n'est pas compromise, au moins dans les deux principaux secteurs actuels : les batteries de plomb, et les verres techniques (écrans de TV ou d'ordinateurs) pour lesquels il n'y a pas de possibilité de substitution à l'horizon de 10 ans.

Techniquement, le plomb récupéré peut être recyclé. 80% du plomb recyclé provient des automobiles qui représentent un gisement considérable.

3.6.2 Le recyclage de zinc :

Le zinc est le constituant le plus précieux de la poussière des fours électriques et il peut être récupéré, soit sous forme de métal, soit sous forme d'oxyde de zinc. Le recyclage peut être effectué soit par l'utilisation de la poussière entière dans les engrais et les aliments des animaux, de son recyclage dans les fours électriques à arc et dans la fabrication du verre. On envisage également l'acheminement de la poussière des fours électriques à arc vers des décharges spéciales, en tant que déchet dangereux.

3.7 Procédé de stabilisation solidification des déchets :

Certains éléments peuvent tellement inhiber les réactions d'hydratation que la résistance minimale à la compression ne pourra jamais être atteinte.

Une forte perturbation des réactions d'hydratation et de la structure de la matrice solidifiée ne signifie pas nécessairement que l'inertage du déchet soit défectueux. le but final de l'inertage est l'immobilisation des contaminants, parfois au détriment de la résistance physique. mais une résistance mécanique minimale doit être assurée, de même il ne faut pas oublier que les attaques chimiques de l'environnement peuvent détériorer complètement la matrice solidifiée (liaison de la résistance du déchet inerte et sa dissolution dans la nature). Beaucoup axent leur choix d'une technique d'inertage sur des tests physiques, le risque est de faire un choix non-environnemental du fait des interactions »lixiviation des contaminants/résistance de la matrice solidifiée »

D'autres accélèrent la prise (Cr^{3+} , Fe^{3+} , hydroxydes, nitrates, sulfates), d'autre l'inhibent (Cu, Ni, Zn, Pb, chlorures, cyanures, orthophosphates) (+ synergie), il n'y a pas de lien avec l'efficacité de l'inertage par la suite.

Principe

Les procédés de stabilisation/solidification des déchets reposent sur le principe de la réduction des rejets toxique par ajouts de réactifs solides ou liquides. Ils permettent la solidification du déchet en solidifiâtes (masse solide) permettant d'une part de faciliter sa manutention et, d'autre part, de limiter au maximum la dispersion du déchet dans l'environnement.

Ils conduisent également à la stabilisation des espèces polluantes présentes dans le déchet (réduction de la mobilité). Le piégeage des espèces polluantes telles que les métaux lourds ou métalloïdes dépend de mécanismes d'interactions physiques et /ou chimiques complexes entre le déchet et le ciment.

Chapitre 4

Méthode d'investigation

4.1 Analyse chimique :

Les concentrations des différents oxydes présents dans les produits finis, ainsi que dans les matières premières et ajouts sont déterminées par analyse chimique soit dosage volumique ou dosage gravimétrique.

4.1.1 Fusion alcaline :

Afin d'effectuer une fusion alcaline, on doit suivre les étapes suivantes :

On prend 1g de matière à analyser finement broyée après l'avoir étuvée dans un creuset en platine. On lui ajoute 3g de fondant (Na_2CO_3) et on mélange énergétiquement le tout. Ensuite, on introduit le creuset dans le four à 1000°C pour une durée de 30 min.

Après le retrait de l'échantillon du four, on laisse refroidir le creuset ensuite on le met dans une capsule en porcelaine et on dissout le contenu dans 10ml d'HCl 50% et 5ml HClO_4 puis on verse le tout dans la capsule qui doit être mise sur bain de sable jusqu'à séchage total de la solution.

On laisse la capsule se refroidir et on ajoute 10 ml d'HCl 50% sur le contenu puis on dilue avec de l'eau distillée.

On filtre par filtre rapide sur une fiole à 500ml.

On lave bien le filtre avec de l'eau distillée chaude puis on complète le volume jusqu'à 500ml et on mélange la solution qui sert à la détermination des oxydes.

4.1.2 Détermination du taux silice SiO_2 :

On met le filtre récupéré dans un creuset en platine bien propre calciné et taré p_1 et on le place dans le four à 1000°C pendant 30 min.

Après calcination, on laisse le creuset refroidir dans un dessiccateur puis on pèse p_2

Le taux de silice est donné selon l'expression suivante :

$$\% \text{SiO}_2 = (p_1 - p_2) \times 100$$

4.1.3 Détermination de la chaux CaO :

On prend 50ml de la solution. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine. On ajoute ensuite quelques gouttes de NH_4OH à 50% jusqu'à l'apparition de la couleur jaune.

On ajoute 15ml de TEA (Tri Ethanol Amine pur), 40ml de NaOH (2N) et quelques gouttes de l'indicateur de CaO.

On dose par l'EDTA (acide Ethylène Diamine Tétracétique) jusqu'à l'apparition de la coloration bleu clair.

L'expression du taux de la chaux est donné par :

$$\% \text{CaO} = V (\text{ml}) \text{ EDTA} \times \text{facteur}(\text{CaO})$$

V (ml) EDTA : volume lu sur la burette.

4.1.4 Dosage de l'oxyde de magnésium MgO :

On prend 50ml de la solution, on ajoute quelques gouttes d'héliantine, ensuite quelques gouttes de NH_4OH à 50% jusqu'à l'apparition de la coloration jaune.

On ajoute 30ml de TEA, 10ml de NH_4OH pur puis on ajoute quelques gouttes d'indicateur de MgO et on dose par l'EDTA jusqu'au virage de la couleur.

Le taux de MgO est donné par :

$$\% \text{MgO} = V \text{ (ml) EDTA} \times \text{facteur (MgO)}$$

4.1.5 Dosage de l'oxyde de fer Fe_2O_3

On prend 100ml de la solution. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromophénol, la solution devient jaune.

Ensuite, on ajoute quelques gouttes de NH_4OH jusqu'au virage de la couleur bleu, puis on ajoute 20ml de HCl à 0.1N, 15ml de solution tampon $\text{pH}=1.5$ et l'indicateur de fer.

On chauffe à 45°C puis on dose par l'EDTA.

Le taux de Fe_2O_3 est calculé comme suit :

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = V \text{ (ml) EDTA} \times \text{facteur (Fe}_2\text{O}_3\text{)},$$

4.1.6 Dosage de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 :

On prend la même solution qui a servi au dosage du fer. On ajoute quelques gouttes d'acétate d'ammonium jusqu'à l'apparition de la couleur bleu.

On ajoute ensuite 5ml d'acide acétique CH_3COOH et quelques gouttes de PAN et de complèxonate de cuivre.

On chauffe jusqu'à ébullition et après on dose par l'EDTA.

Le taux de Al_2O_3 est donné par :

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = V \text{ (ml) EDTA} \times \text{facteur(Al}_2\text{O}_3\text{)}$$

4.1.7 Détermination de la perte au feu (PAF) :

On pèse dans un creuset préalablement calciné et taré, 1g de matière à analyser p_1 . On place le creuset couvert dans le four à 1000°C .

Après 5 min de chauffage, on retire le couvercle et on laisse dans le four pendant 10min supplémentaire.

On met ensuite le creuset dans le dessiccateur, puis on pèse p_2 .

La perte au feu est exprimée par :

$$\text{PAF} = (p_1 - p_2) \times 100.$$

4.1.8 Détermination de la chaux libre CaO_L :

4.1.8.1 Définitions :

La chaux libre est la chaux non combinée lors de la cuisson du ciment.

Elle est due à un cru mal dosé ou à un taux de chaux CaO en excès.

Elle se produit dans les cas suivant :

- * une mauvaise cuisson.
- * un refroidissement lent.
- * une mauvaise finesse.

4.1.8.2 Procédure :

On pèse 0.5g de la matière à analyser. On ajoute 25ml de solvant (glycérine-alcool).

On ajoute quelques gouttes de phénol phtaléine. On ferme l'erglene avec un bouchon traversé par un tube de verre pour condenser la plus grande partie de l'alcool.

On chauffe sur un bain de sable jusqu'à apparition d'une couleur rose.

On dose ensuite par l'acétate d'ammonium jusqu'à disparition de la couleur rose.

On poursuit l'alternance de ces opérations : ébullition- addition d'acétate d'ammonium jusqu'à ce que la coloration rose ne réapparaisse plus.

On calcule :

$$\% \text{CaO}_L = V \text{ ml } (\text{CH}_3\text{COONH}_4) \times \text{facteur CaO}.$$

V ml ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) Volume de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ titré.

4.1.9 Détermination de l'anhydre sulfurique SO_3 :

On prend un bécher de 400ml contenant 100ml d'eau distillée. On ajoute 1g de l'échantillon, ensuite on ajoute 25ml d'HCl à 50%.

On met à ébullition en agitant jusqu'à dissolution et on filtre sur filtre rapide.

Pour enlever les insolubles, on ajoute 20ml de solution de BaCl_2 10%, ensuite on port à ébullition pour accélérer la réaction.

Puis on filtre sur filtre à filtration lente. On lave à l'eau chaude jusqu'à disparition des chlorures et on place le filtre avec son résidu dans un creuset en platine préalablement lavé et séché et on pèse p_1 .

Ensuite, on calcine au four pendant 15min et on laisse dans un dessiccateur, puis on pèse p_2 .

Soit :

$$\text{SO}_3 = (p_1 - p_2) \times \frac{M \text{ BaSO}_4}{M \text{ SO}_3} \times 100$$

M BaSO_4 = 233,33 g/mole

M SO_3 = 80g/mole

4.2 Analyse physicochimique :

4.2.1 La spectrométrie par fluorescence X :

4.2.1.1 Principe :

Cette méthode sert à identifier et à doser tous les éléments chimiques dans leurs combinaisons les plus diverses.

L'échantillon à analyser est irradié par des rayons X de haute intensité.

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

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

4.2.1.2 préparations de l'échantillon :

Il existe deux méthodes de préparation soit par pastillage soit par la confection d'une perle
Dans notre cas, nous avons préparé l'échantillon sous forme de pastille.

4.2.1.3 Préparation d'une pastille :

Les étapes à suivre afin de préparer une pastille sont les suivantes :
Peser 12g de matière à analyser avec précision.

Mettre cette matière dans le broyeur, lui ajouter soit des pastilles de broyage soit du TEA (Tri Ethanol Amine).

- Broyer la matière pendant un temps précis.
- Enfin de l'opération du broyage, récupérer toute la matière.
- Introduire la matière broyée dans une pastilleuse pendant 30s sous une force de 20 Tonnes.
- Sécher la pastille obtenue dans une étuve pendant 15min.
- Récupérer la pastille ainsi séchée pour analyser par spectrométrie de fluorescence x.

4.3 Essais physiques :

4.3.1 Détermination des résistances mécaniques :

4.3.1.1 Principe :

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

4.3.1.2 Appareillages : Malaxeur : (figure 4.8)

Le malaxeur doit comporter essentiellement un récipient et un batteur.



Figure 4.8 Malaxeur

Moules :

Les moules doivent comporter trois compartiments horizontaux permettant la préparation simultanée de trois éprouvettes prismatiques de 40mm x 40mm x 160mm.

Appareil a chocs :

La table a chocs permet d'obtenir le serrage du mortier normal dans des moules normalisés.

Les prismes de mortier ainsi obtenus permettront de tester la résistance du ciment ainsi que son retrait.

Machine d'essai de résistance à la flexion :

La machine d'essai pour la détermination de la résistance à la flexion doit permettre à la flexion d'appliquer des charges jusqu'à 10KN

Machine d'essai de résistance à la compression :

Elle doit pouvoir fournir une augmentation de charge de 2400 N/s 200 N/s.

Mode opératoire :

Afin de déterminer les caractéristiques mécaniques du ciment, on doit confectionner des mortiers de constitution suivante :

Constituants du mortier :

- 450g de ciment dont on veut étudier les propriétés.
- 225g d'eau. (50% masse de ciment)
- 1350 g de sable normalisé (300% masse de ciment)

4.3.1.3 Malaxage du mortier :

On verse l'eau dans le récipient et on introduit le ciment.

On met alors immédiatement le malaxeur en marche à petite vitesse et après 30s, on introduit régulièrement tout le sable (pendant les 30s suivantes). On met le malaxeur à sa vitesse la plus grande et on continue à mélanger pendant 30s supplémentaires.

On arrête le malaxeur. On enlève au moyen d'une raclette en caoutchouc tout le mortier adhérent aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le milieu de celui-ci.

On reprend ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60s.

4.3.1.4 Préparation des éprouvettes :

- Les éprouvettes doivent être moulées immédiatement après la préparation du mortier. Le moule et sa hausse sont fermement fixés à la table à chocs.

On introduit en une ou plusieurs fois, avec une cuillère convenable, la première de deux couches de mortier dans chaque compartiment de moule, directement à partir du récipient de malaxage. Ensuite, on sert la première couche de mortier par 60 chocs

On introduit la seconde couche de mortier et on sert à nouveau par 60 chocs

On retire avec précaution le moule de la table à chocs et on ôte la hausse.

On enlève immédiatement l'excès de mortier avec une règle métallique plate.

4.3.1.5 Démoulage des éprouvettes :

- Le démoulage, pour les essais à 24h, se fait au plutôt 20min avant l'essai.

- Le démoulage, pour les essais au-delà de l'échange de 24h, est effectué entre 20h et 24h après le démoulage.

4.3.1.6 Age des éprouvettes pour les essais de résistance mécanique :

On compte l'âge des éprouvettes à partir du moment du malaxage du ciment et de l'eau, jusqu'au début de l'essai.

Les essais de résistance à différents âges sont réalisés dans les limites suivantes :

- 2 jours \pm 30 min
- 7 jours \pm 2h
- 28 jours \pm 8h

4.3.2 Les résistances mécaniques :

4.3.2.1 Résistance à la flexion :

- On place le prisme dans un dispositif de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci,

On applique la charge verticalement par le rouleau de chargement sur la face latérale opposée du prisme et on l'augmente sans à-coups à raison de 50N/s, jusqu'à rupture.

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

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

$$R_f = \frac{1,5*F_r*L}{B^3}$$

Où :

R_f : la résistance à la flexion, en newtons par millimètre carré.

B : le coté de la section carrée du prisme, en millimètres.

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

L : la distance entre les appuis, en millimètres.

4.3.2.2 Résistance à la compression :

- On contre chaque demi-prisme latéralement par rapport aux plateaux de la machine de presse longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte à faux par rapport aux plateaux ou aux plaques auxiliaires d'environ 10mm.

On augmente la charge sans à-coups à la vitesse de 2400 N/s 200 N/s durant toute la durée d'application de la charge jusqu'à la rupture.

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

$$R_c = F_c/1600$$

Où :

R_c : la résistance à la compression, en newtons par millimètre carré.

F_c : la charge maximale à la rupture, en newtons.

1600 est la surface des plateaux ou des plaques auxiliaires, en millimètres carrés.

4.3.3 Détermination du temps de prise

Principes

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

Modes opératoires :

4.3.4 Détermination du temps de début de prise :

On règle l'appareil Vicat (figure 4.9) muni au préalable de l'aiguille jusqu'à la plaque de base et par ajustement du repère au zéro de l'échelle.

On remplit un moule Vicat de pâte de consistance.

On place le moule rempli ainsi que sa plaque de base dans la salle ou dans l'armoire humide

(figure 4.10), les placer au-dessous de l'aiguille de l'appareil Vicat.

On abaisse l'aiguille avec précaution jusqu'à ce qu'elle arrive au contact de la pâte.

On lâche rapidement les parties mobiles et on laisse l'aiguille pénétrer verticalement dans la pâte.- On effectue la lecture de l'échelle à la fin de la pénétration.

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

4.3.5 Détermination du temps de fin de prise :

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

On conserve l'éprouvette entre les essais de pénétration dans une salle humide.

On enregistre, à 15 min près, le temps mesuré depuis l'instant zéro, au bout duquel l'aiguille ne pénètre pour la première fois qu' 05 mm dans l'éprouvette comme temps de fin de prise du ciment.

4.3.6 Détermination de la consistance normalisée

Principe :

La pâte de ciment de consistance normalisée a une résistance spécifiée à la pénétration d'une sonde normalisée. L'eau nécessaire à une telle pate est déterminée par des essais de pénétration sur pate à quantités d'eau différentes.

Mode Opérateur :

Malaxage de la pâte de ciment :

On pèse 500g de ciment, on y ajoute 150 ml d'eau.

La fin de cette opération comme temps zéro. On note

Le malaxeur est mis en route immédiatement à vitesse lente pendant 90s.

On arrête la machine pendant 15s pour gratter le malaxeur.

Le temps total du fonctionnement du malaxeur doit être de 3 min

Remplissage du moule :

On introduit immédiatement la pâte dans le moule. On enlève l'excès de pate par un mouvement de va-et-vient, de manière à laisser la pâte remplir le moule avec une surface supérieure lisse.

Essai de pénétration :

On règle l'appareil Vicat muni au préalable de la sonde par abaissement de celle-ci jusqu'à la plaque de base et par ajustement du repère au zéro de l'échelle. On relève la sonde en position d'attente.

On place le moule et la plaque de base aussitôt après arasement de la pâte dans l'axe de la sonde de l'appareil Vicat

On abaisse la sonde avec précaution jusqu'à ce qu'elle arrive au contact de la pâte.

On lâche alors rapidement les parties mobiles et on laisse la sonde pénétrer verticalement au centre de la pâte. La libération de la sonde doit avoir lieu 4 min après l'instant zéro.

On effectue la lecture de l'échelle à la fin de la pénétration.

On enregistre la lecture de l'échelle, qui indique la distance entre la face inférieure de la sonde et la plaque de base, conjointement avec la teneur en eau de la pâte exprimée en pourcentage de la masse du ciment

On répète l'essai avec des pates ayant des teneurs en eau différentes jusqu'à ce qu'il s'en trouve une donnant une distance de 6.1 mm entre la sonde et la plaque de base.



Figure 4.9 L'appareil Vicat



Figure 4.10:L'armoire humide

4.3.5 Détermination de la Finesse

Principe :

La finesse du ciment est mesurée sous forme de surface massique en observant le temps mis par une quantité fixée d'air pour traverser un lit de ciment compacté à des dimensions et une porosité spécifiées.

Dans des conditions normalisées, la surface massique du ciment, est proportionnelle au temps nécessaire à une quantité d'air donné pour traverser un lit de ciment compacté. Le nombre et la distribution des dimensions des pores individuels du lit spécifié sont fixés par les dimensions des particules de ciment qui déterminent aussi le temps de passage de l'air.

Mode opératoire :

Avant de mesurer la finesse d'un ciment, il faut calibrer l'appareil blaine (figure 11), pour déterminer le volume de ciment et la constante de l'appareil. Ensuite, on procède à la détermination de la masse volumique du ciment à mesurer.



Figure 4.11 :L'appareil Blaine

4.3.6 Détermination de l'expansion

On remplit le moule d'expansion avec la pâte de consistance normalisée. On met la plaque de verre. Et on arase la surface du moule. Ensuite, on couvre l'échantillon d'une autre plaque de verre. On conserve les aiguilles de Chatelier dans un milieu humide à 20°C pendant 24h (Figure 4.12). Ensuite, on les enlève et on marque l'écartement entre les deux aiguilles (A).

- Enfin, on chauffe les aiguilles de Chatelier dans un bain marie (figure 4.13) (T° 100°C) pendant 3h.
- On marque l'écartement entre les deux aiguilles. (B)

$$\text{Expansion} = B - A$$



Figure 4.12 : Aiguilles de Chatelier



Figure 4.13 : bain marie

Chapitre 5

Résultats et Discussions

5.1 Introduction

L'étude que nous avons effectuée s'est déroulée en sa totalité dans la cimenterie de Saida.

5.2 Préparation des échantillons :

Les échantillons sur lesquels s'est effectué l'ensemble des analyses se présentent sous forme de mélange ciment ajout. Le choix de la nature de l'ajout est porté sur la pouzzolane et le calcaire.

Echantillons №01 : 14% ajout (pouzzolane) et 86% mélange broyé (clinker **82%** et **4%** gypses).

Echantillons №02 : 14% ajout (calcaire) et 86% mélange broyé (clinker 82% et **4%** gypses).

5.3 Analyse chimique :

Les matières premières, les ajouts ainsi que les ciments produit ont été analysés afin d'obtenir leur composition chimique.

5.3.1 Composition chimique des matières premières

Les compositions chimiques des différentes matières utilisées sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 5.1 Composition chimique des matières premières

| Matières | Composition chimique% | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | PAF |
| Matières calcaire | 1.86 | 1.08 | 0.56 | 50.02 | 0.57 | - | 41.86 |
| argile | 50.76 | 12.56 | 5.12 | 10.8 | 2.02 | - | 14.20 |

5.3.2 Composition chimique des ajouts :

Tableau 5.2 Composition chimique des ajouts

| Matières | Composition chimique% | | | | | | |
|------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | PAF |
| Pouzzolane | 41.50 | 15.04 | 6.38 | 19.98 | 3.46 | 0.92 | 09.38 |
| Calcaire | 1.86 | 1.08 | 0.56 | 50.02 | 0.57 | - | 41.86 |

5.3.3 Composition chimique du clinker et des ciments obtenus :

Les résultats des analyses chimiques sur le clinker et les ciments obtenus sont représentés dans le tableau 5.3.

Etant donné que les alcalis sont présents sous forme de trace, leur dosage a été effectué au moyen de la spectrométrie de fluorescence X, vu la difficulté d'avoir des résultats crédibles par analyse chimique.

Tableau 5.3 : composition chimique du clinker et des ciments produit par la cimenterie de Saida

| Composition | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | PAF | Na ₂ O | K ₂ O | CaOI |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------|-------------------|------------------|------|
| Matières | | | | | | | | | | |
| Clinker | 21.08 | 5.26 | 3.08 | 65.61 | 1.01 | 0.19 | 1 | 0.121 | 1.474 | 1.15 |
| Echantillon n°01 | 24.73 | 6.96 | 3.85 | 55.20 | 1.49 | 2.09 | 3.16 | 0.205 | 1.275 | 1.04 |
| Echantillon n02 | 18.58 | 5.29 | 2.65 | 61.60 | 1.11 | 2.10 | 6.95 | 0.158 | 0.895 | 0.39 |

5.3.4 Calcul de la composition minéralogique :

Afin de déterminer les teneurs des différentes phases dans le clinker synthétisés (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), nous avons utilisé la méthode de Bogue qui est appliquée à la cimenterie de SAIDA.

Cement Portland normal:

$$\% C_3S = 4.07 (CaO - CaO_L) - 2.85 SO_3 - 7.65 SiO_2 - 6.72 Al_2O_3 - 1.43 Fe_2O_3 .$$

$$\% C_2S = 2.87 SiO_2 - 0.75 C_3S.$$

$$\% C_3A = 2.65 Al_2O_3 - 1.69 Fe_2O_3.$$

$$\% C_4AF = 3.04 Fe_2O_3.$$

Les résultats des calculs de la composition minéralogique sont représentés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : composition chimique de clinker

| composition minéralogique | C_3S | C_2S | C_3A | C_4AF |
|---------------------------|--------|--------|--------|---------|
| clinker | 61.87 | 13.91 | 8.77 | 9.30 |

5.3.5 Hydratation des échantillons :

Nous avons hydraté les ciments synthétisés soit échantillon n°1, échantillon n°2 par des solutions contenant des métaux lourds soit le plomb et le zinc.

Pour cela nous avons préparé deux solutions contenant chacune un polluant à différentes concentrations (10g/l, 20g/l et 30g/l).

Ces concentrations soit assurées par le nitrate de plomb et le sulfate de zinc. Afin de mener à bien notre étude, nous avons aussi procédé à l'hydratation des ciments synthétisés par de l'eau pure.

Ces pâtes sont prises comme témoin.

5.4 Essai physique et mécaniques :

Les résultats des essais physiques et mécaniques sont les suivants :

5.4.1 Résistances mécaniques :

Chaque échantillon a été hydraté par différentes solutions et sa résistance à la compression et à la flexion a été mesurée.

5.4.1.1 Ciment aux pouzzolanes

Les résultats mécaniques obtenus à court terme pour une durée de 2 jours sont données dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Résistances mécaniques à court terme :

| Echantillon | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|----------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°01 | $PbNO_3$ | Eau pure | 39.12 | 151.5 |
| | | 10 | 31.33 | 122.5 |
| | | 20 | 25.06 | 106.5 |
| | | 30 | 23.04 | 95 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 7 jours sont données dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Résistances mécaniques à moyen terme

| Echantillon | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°01 | PbNO ₃ | Eau pure | 55.45 | 252 |
| | | 10 | 63.67 | 217.5 |
| | | 20 | 56.25 | 243 |
| | | 30 | 55.57 | 274 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 28 jours sont données dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Résistances mécaniques à long terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°01 | PbNO ₃ | Eau pure | 61.72 | 380.1 |
| | | 10 | 68.84 | 393 |
| | | 20 | 71.76 | 339 |
| | | 30 | 83.98 | 433 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 2 jours sont données dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Résistances mécaniques à court terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°01 | ZnSO ₄ | Eau pure | 40.12 | 161.5 |
| | | 10 | 48.57 | 211.5 |
| | | 20 | 31.51 | 120 |
| | | 30 | 21.63 | 80 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 7 jours sont données dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Résistances mécaniques à moyen terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°01 | Zn SO ₄ | Eau pure | 54.45 | 262 |
| | | 10 | 68.14 | 340.5 |
| | | 20 | 64.47 | 282 |
| | | 30 | 61.57 | 236.5 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 28 jours sont données dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Résistances mécaniques à long terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°01 | Zn SO ₄ | Eau pure | 62.72 | 370.1 |
| | | 10 | 75.96 | 435 |
| | | 20 | 64.75 | 386.75 |
| | | 30 | 66.62 | 286.20 |

5.4.1.2 Ciment au calcaire

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 2 jours sont données dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 : Résistances mécaniques à court terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°02 | PbNO ₃ | Eau pure | 34.27 | 141.33 |
| | | 10 | 27.43 | 118.5 |
| | | 20 | 24.55 | 95 |
| | | 30 | 21.03 | 97 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 7 jours sont données dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Résistances mécaniques à moyen terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°02 | PbNO ₃ | Eau pure | 53.05 | 228 |
| | | 10 | 45.49 | 252.25 |
| | | 20 | 46.00 | 261.3 |
| | | 30 | 48.83 | 270.5 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 28 jours sont données dans le tableau 5.13.

Tableau 5.13 : Résistances mécaniques à long terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°02 | PbNO ₃ | Eau pure | 73.6 | 400.3 |
| | | 10 | 74.77 | 336.5 |
| | | 20 | 79.84 | 368 |
| | | 30 | 82.34 | 415.08 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 2 jours sont données dans le tableau 5.14.

Tableau 5.14: Résistances mécaniques à court terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°02 | Zn SO ₄ | Eau pure | 35.27 | 131.33 |
| | | 10 | 36.83 | 136.5 |
| | | 20 | 27.57 | 128.5 |
| | | 30 | 28.32 | 98 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 7 jours sont données dans le tableau 5.15.

Tableau 5.15: Résistances mécaniques à moyen terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°02 | Zn SO ₄ | Eau pure | 52.05 | 228 |
| | | 10 | 58.42 | 256.5 |
| | | 20 | 65.84 | 262 |
| | | 30 | 48.78 | 308.55 |

Les résistances mécaniques obtenues à court terme pour une durée de 28 jours sont données dans le tableau 5.16.

Tableau 5.16: Résistances mécaniques à long terme

| Echantillons | Polluant | Concentration g/l | Résistance mécanique | |
|------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| | | | A la flexion/bars | A la compression/bars |
| Echantillon n°02 | Zn SO ₄ | Eau pure | 71.6 | 400.3 |
| | | 10 | 81.99 | 352.5 |
| | | 20 | 79.16 | 411 |
| | | 30 | 72.39 | 412.5 |

5.3.2 Finesse des ciments produits

Le tableau 5.17 donne la finesse de chaque échantillon.

Tableau 5.17 : finesse de la mouture

| | |
|------------------|------------------------------------|
| Echantillon | SSB (surface spécifique de Blaine) |
| Echantillon n°01 | 3900 |
| Echantillon n°02 | 3780 |

Le ciment aux pouzzolanes présente une plus grande finesse

5.3.3 Délai de prise :

Afin de voir la performance de nos ciments, nous avons procédé à l'analyse des délais de prise.

Tableau 5.18 : Début et fin de prise des ciments

| Ciment aux ajouts | Début de prise (mn) | Fin de prise (mn) |
|-------------------|---------------------|-------------------|
| Avec polluant | 360 | - |
| Sans polluant | 145 | 215 |

Les polluants inhibent le phénomène de prise.

5.3.4 L'expansion et la consistance :

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5.19

Tableau 5.19 : l'expansion et la consistance des ciments

| Ciment aux ajouts | Expansion (mn) | Consistance (%) E/C |
|-------------------|----------------|---------------------|
| Avec polluant | 00 | 26.8 |
| Sans polluant | 01 | 29.0 |

La quantité d'eau exigée pour avoir une pate consistante est moins importante en présence du polluant

5.3.5 Lixiviation des matrices cimentaires :

L'essai de lixiviation est définie par la norme française NF-31-210 (1992) comme étant l'extraction liquide- solide, dans des conditions définies, d'un échantillon solide par une solution aqueuse. La lixiviation lui, constitue le milieu chimique agressif de l'essai de lixiviation.

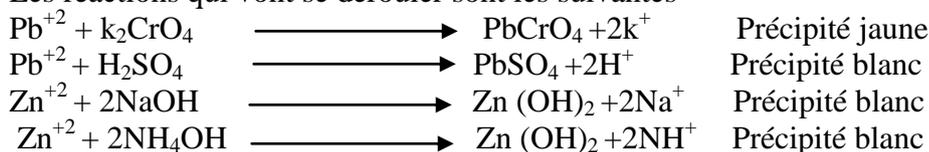
5.3.5.1 Mode opératoire :

Nous avons volontairement choisi des conditions de lixiviation (eau distillée acidifiée) soit un milieu acide assuré par HCl de pH = 4.

Nous introduisons les éprouvettes cassées à long terme dans un milieu acide et nous les laissons pendant 2jours. Ensuite l'échéance terminée, nous testons s'il y a eu diffusion des métaux lourds dans le milieu extérieur.

Pour cela, nous allons faire une analyse qualitative du milieu extérieur en utilisant les réactifs spécifiques à chaque métal lourd.

Les réactions qui vont se dérouler sont les suivantes



5.3.6 Discussion et interprétation :

5.3.6.1 Influence du taux de plomb sur l'hydratation de ciment aux pouzzolanes :

A partir de la figure 11, nous remarquons que la résistance à la compression des ciments hydratés avec l'eau polluée à court terme, diminue.

Par contre cette résistance à moyen terme commence à augmenter par rapport à celle obtenue lors de l'hydratation du ciment avec de l'eau pure.

A long terme, la valeur de la résistance à la compression est élevée comparée à celle du ciment hydraté en l'absence du polluant

Nous constatons que lorsque la concentration du plomb dans l'eau augmente, la résistance à la compression à 2 jours diminue. Or la résistance à long terme est très élevée lorsque le taux de plomb augmente

A partir de la figure 5.12, la résistance à la flexion à long terme augmente lorsque nous augmentons le plomb. Mais celle-ci commence à diminuer à court terme. Aussi nous pouvons constater que lorsque le taux de plomb augmente, la résistance augmente.

5.3.6.2 Influence du taux de plomb sur l'hydratation du ciment au calcaire :

Sur la figure 5.13, nous remarquons que l'ajout du plomb augmente la résistance à long terme mais celle-ci diminue à court terme

Nous constatons que lorsque nous augmentons la concentration du plomb, la résistance est très élevée.

La figure 5.14 démontre que la résistance à la flexion à long terme augmente lorsque nous hydratons avec de l'eau polluée, mais celle-ci diminue à court terme.

Cette résistance est très élevée pour des concentrations du plomb élevées.

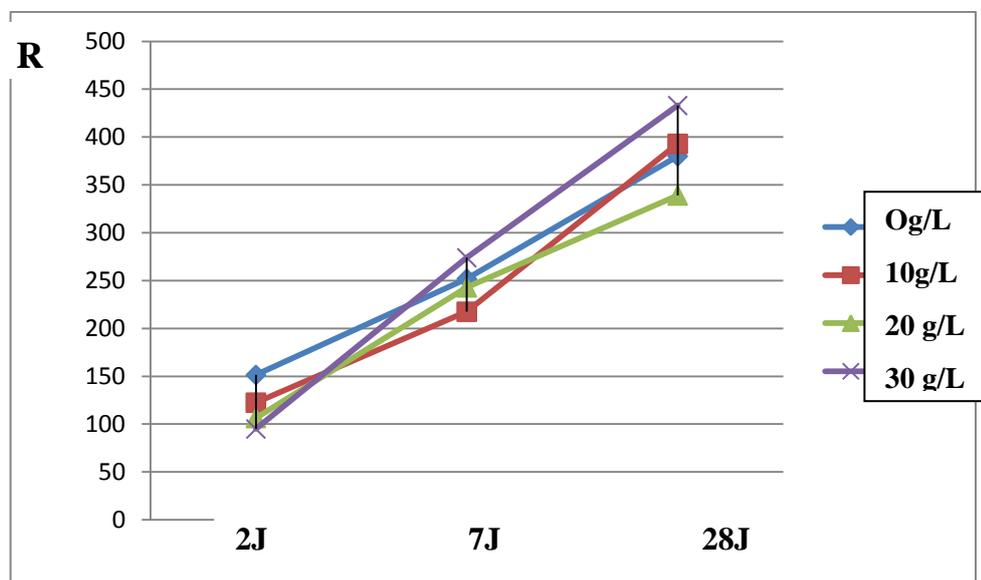


Figure 5.11 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la compression du ciment aux pouzzolanes

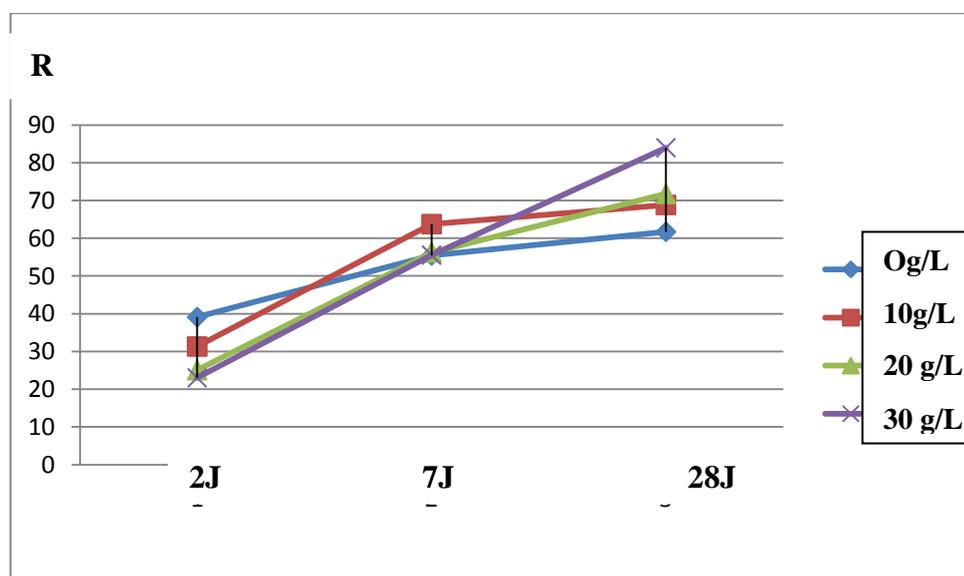
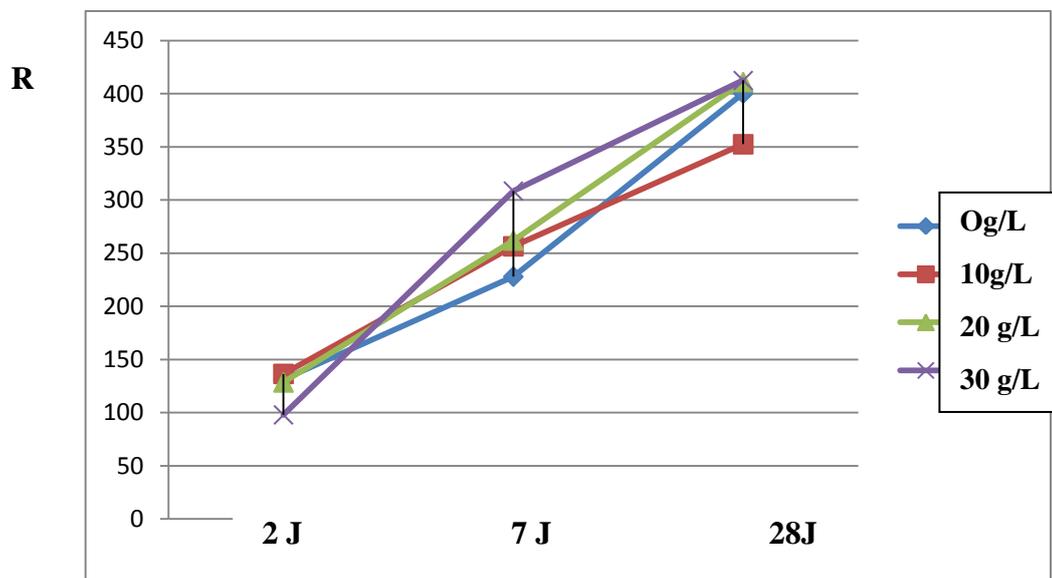
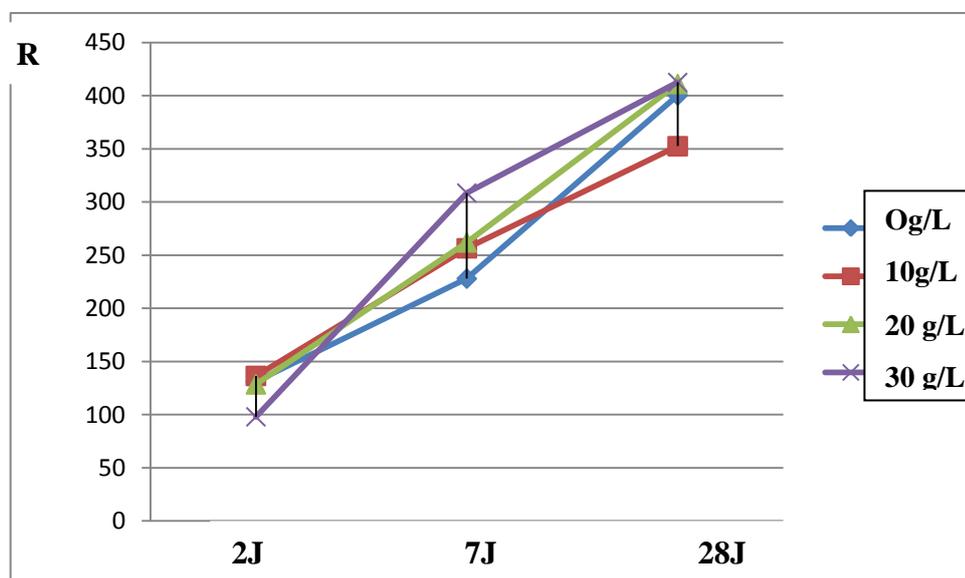


Figure 5.12 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la flexion du ciment aux pouzzolanes**Figure 5.13 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la comprissions du ciment au calcaire****Figure 5.14 : Influence du taux de $PbNO_3$ sur la résistance à la flexion du ciment au calcaire**

5.3.6.3 Influence de taux de Zinc sur l'hydratation du ciment aux pouzzolanes :

Nous constatons à partir de la figure 5.15 que la résistance à la compression augmente lorsque nous introduisons le Zinc dans l'eau d'hydratation.

Cette résistance connaît une baisse, lorsque nous augmentons la concentration du Zinc.

La résistance à la flexion (figure 5.16) évolue de la même manière que la résistance à la compression.

5.3.6.4 Influence de taux de Zinc sur l'hydratation du ciment au calcaire :

La figure 5.17 démontre que la résistance à la compression à court terme a diminué.

Lorsque nous introduisons le polluant, cette résistance est très élevée à moyen terme.

Mais elle est quasiment élevée à long terme. Nous signalons aussi que la concentration élevée du Zinc augmente la résistance à la compression.

La résistance à la flexion (figure 5.18) montre que l'ajout de polluant dans l'eau d'hydratation a une influence faible à long terme. Lorsque nous diminuons le taux de Zinc, la résistance à la flexion augmente.

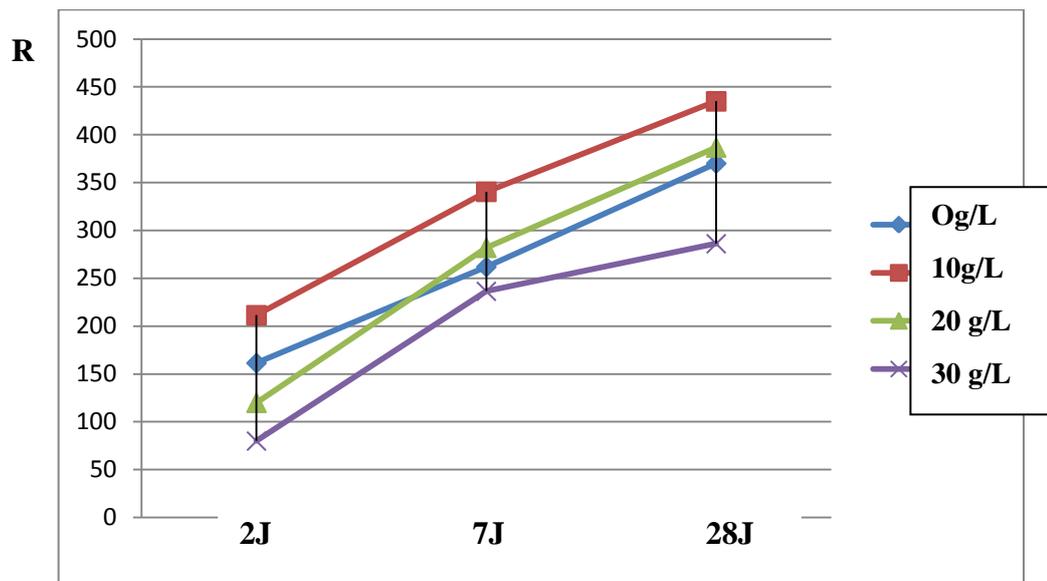


Figure 5.15 : Influence du taux de $ZnSO_4$ sur la résistance à la compression du ciment aux pouzzolanes

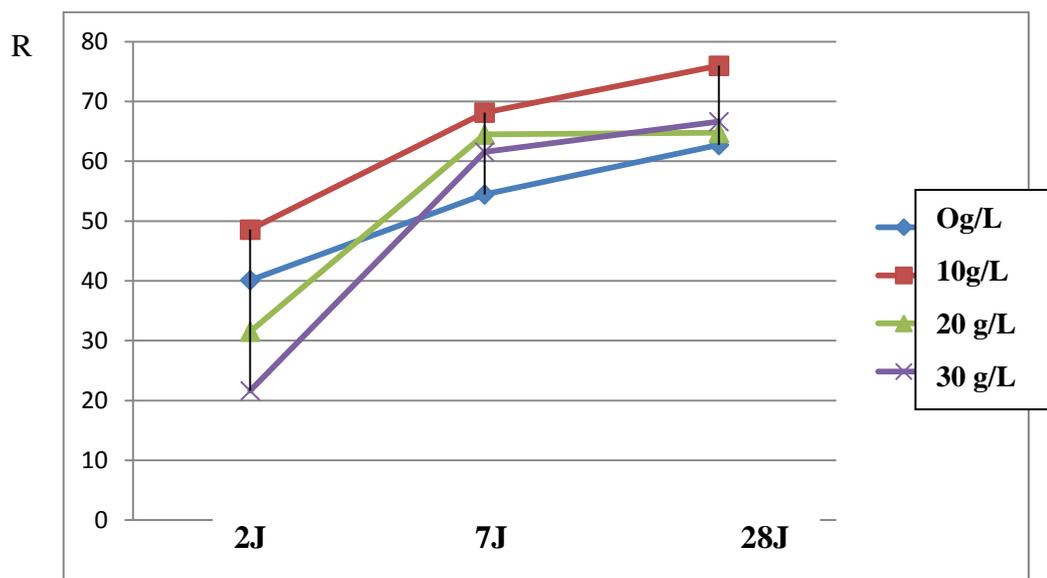


Figure 5.16 : Influence du taux de $ZnSO_4$ sur la résistance à la flexion du ciment aux pouzzolanes

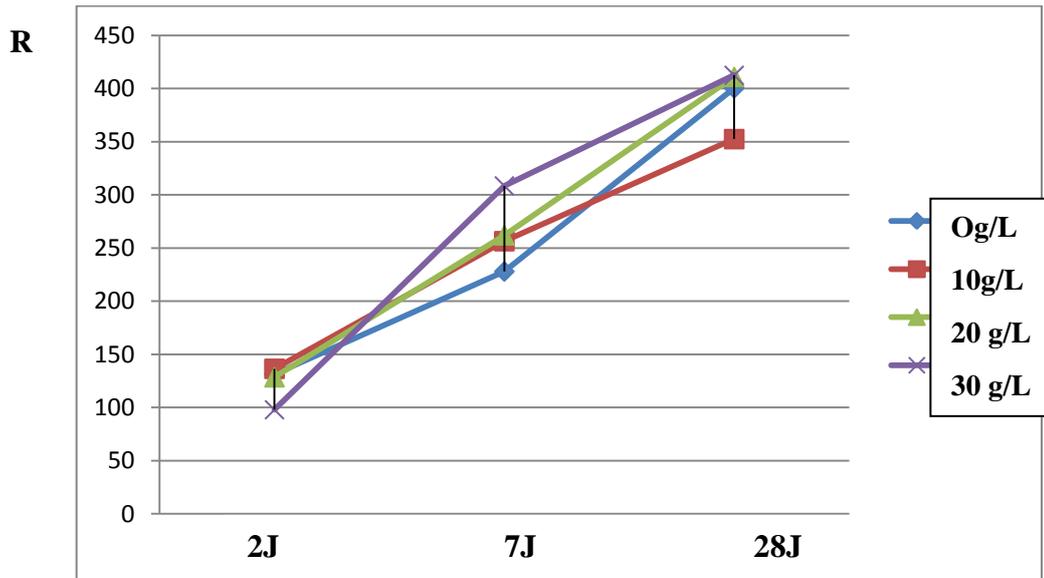


Figure 5.17 : Influence du taux de ZnSO₄ sur la résistance à la compression du ciment au calcaire

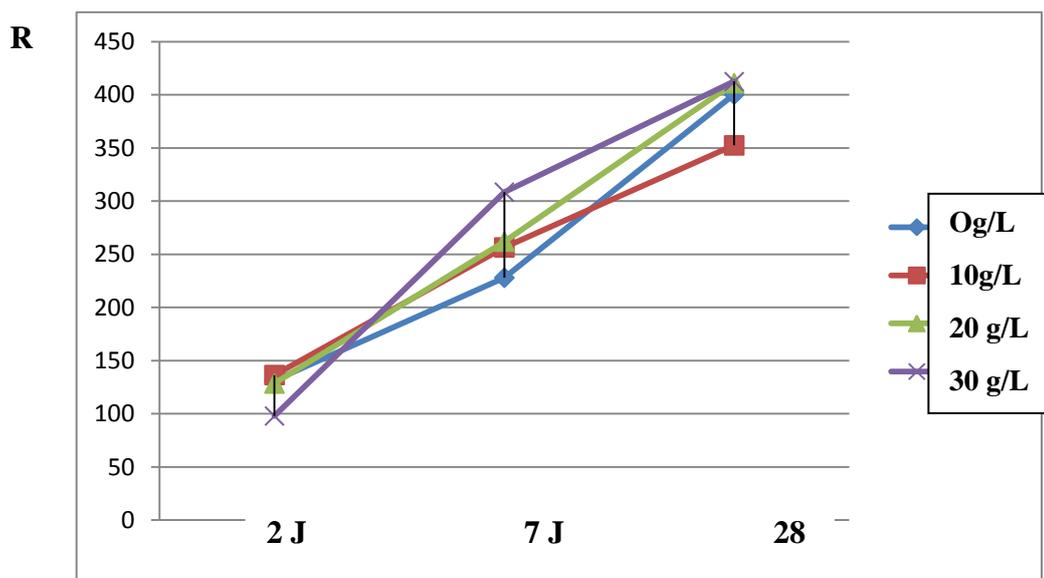


Figure 5.18 : Influence du taux de ZnSO₄ sur la résistance à la flexion du ciment au calcaire

5.3.6.5. Influence de la nature de l'ajout :**Polluant PbNO₃ :**

Nous remarquons que le ciment aux pouzzolanes a une résistance à la compression plus élevée que celle obtenue par le ciment au calcaire. La même observation peut être avancée dans le cas de la résistance à la flexion.

Polluant ZnSO₄ :

Le ciment aux pouzzolanes est plus résistant à la compression que le ciment aux calcaires. Par contre, la résistance à la flexion du ciment au calcaire est élevée par rapport à celle du ciment aux pouzzolanes. Nous remarquons que la surface spécifique SSB du ciment aux pouzzolanes est élevée comparée à celle du ciment au calcaire.

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

La protection de l'environnement est essentielle dans notre vie quotidienne. Pour cela, il faut assurer la diminution du taux de plusieurs rejets qui influencent sur l'environnement, surtout les rejets des métaux lourds (le plomb et le Zinc). Ces dernières sont les deux principaux métaux émis dans l'atmosphère présentant une certaine toxicité pour l'homme et la nature.

Parmi les méthodes utilisées afin d'aboutir à cet objectif, nous avons choisi d'étudier la méthode de stabilisations / solidification.

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler sur le ciment produit par la cimenterie de Saida à différents ajouts soit aux pouzzolanes et au calcaire.

Nous avons préparé différents concentrations d'eau polluée.

Nous pouvons avancer à partir de nos résultats, que les essais mécaniques ont permis de constater que les résistances à la compression et à la flexion sont très élevées lorsqu'on utilise le polluant avec le ciment.

Nous hydratons avec des eaux concentrées en métaux lourds.

Les résistances obtenues avec une eau polluée sont supérieures à celles obtenues avec une eau pure.

Le ciment aux pouzzolanes présente une meilleure résistance par rapport à celle obtenue avec le ciment au calcaire.

Nous concluons ainsi que tant que le taux du Pb est élevé, tant que la résistance augmente. On conclue que le taux de Zinc doit être faible car une concentration élevée diminuera la résistance.

Nous proposons à la cimenterie de Saida d'utiliser les rejets des métaux lourds dans la fabrication du ciment car leurs présences améliorent les caractéristiques mécaniques de leurs produits.

Annexe

Annexe

Solutions à préparer**Modes de préparation des solutions**

Solution **EDTA** (sel disodique dihydrate de l'acide éthylène diamine tétracétique) à environ 0.03 mol/l

Dissoudre **11.17** d'EDTA dans de l'eau distillée et compléter à 1000 ml. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

Solution étalon d'ion calcium à environ 0.01 mol/l

- peser environ 1g de carbonate de calcium (CaCO_3) séché à 200°C, de pureté 99%
-et le déposer dans un bécher d'un verre de montre et introduire avec précaution 10ml environ d'acide chlorhydrique 1...2. Après attaque complète, porter à ébullition de manière à chasser l'anhydride carbonique dissous. Refroidir et amener à 1000ml dans un ballon jaugé.

Le facteur f_D de cette solution est calculé par la formule :

Le facteur f_D :

$$FD = \frac{50. m_4}{100.09. V_3. 0. 03} = 16.65. \frac{m_4}{V_3}$$

OÙ :

m_4 : est la masse de la prise de carbonate de calcium pour préparer la solution étalon d'ions calcium (1g).

V_3 : est le volume de la solution d'EDTA utilisé pour le titrage, en millilitre.

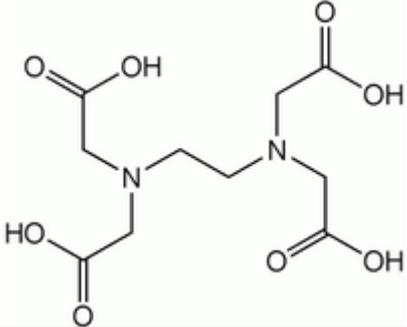
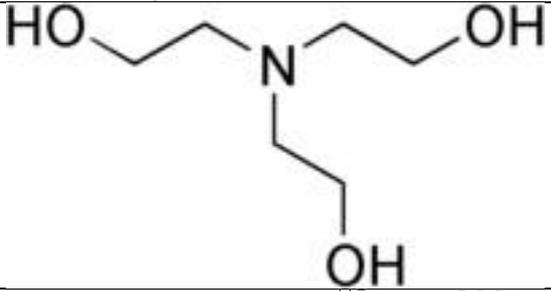
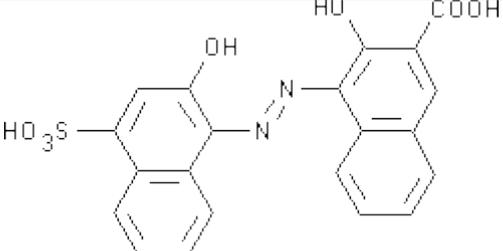
La solution de Triéthanolamine 33%

- 330ml de TEA
- Compléter a 1L avec l'eau distillée
- Agiter

| Solutions à Préparer | Modes de préparation des solutions |
|------------------------------------|---|
| La soude (NaOH) 2N : | <ul style="list-style-type: none"> - Mettre 80g de NaOH dans un Bêcher avec environ 100ml d'eau distillé - Agiter et compléter à 1L avec l'eau distillée. |
| NH ₄ OH 50% | <ul style="list-style-type: none"> - Prendre 50ml de NH₄OH pur + 50ml d'eau distillé - Agiter. |
| Acétate d'ammonium | <ul style="list-style-type: none"> - Mettre dans un bêcher de 400ml, 250g d'acétate d'ammonium (CH₃COONH₄) avec 100ml environ d'eau distillée. - Agiter et compléter à 1L avec l'eau distillée. |
| HCl 0.1N | <ul style="list-style-type: none"> - 8,5ml HCl pur +1000ml d'eau distillée - Agiter. |
| Solution tampon Ph 1.4 | <ul style="list-style-type: none"> - Dissoudre 7,505g d'acide amino-acétique (NH₂CH₂COOH) et 5,850g de chlorure de sodium (NaCl) dans de l'eau distillée et compléter à 1000ml. Amener 300ml de cette solution à 1000ml avec de l'acide chlorhydrique dilué. Mettre dans un bêcher de 400ml 2.25g de sulfate de cuivre (CuSO₄) |
| Solution de complexonate de cuivre | <ul style="list-style-type: none"> - ajouter 150ml d'eau distillée et chauffer légèrement - Transvaser sur fiole jaugée de 250ml -Ajuster et homogénéiser - Prendre 10ml de cette solution, la mettre dans un bêcher de 400ml - Ajouter 10ml de NH₄OH et 0.1g d'indicateur de Murexide -Titrer avec solution d'EDTA 0.03N sur agitateur magnétique jusqu'au virage violet persistant |

$$V_{(EDTA)} = V_0 \times 24$$

| Solution à préparer | Modes de préparation des solutions |
|---|--|
| LE SOLVANT | |
| Détermination du solvant pour dosage de la chaux libre | <ul style="list-style-type: none"> - Mettre dans un bécher de 1000ml 62.5g de BaCl₂ sec - Ajouter 1000ml de glycérine et chauffer jusqu'à dissolution totale du BaCl₂ - Laisser refroidir - Transvaser sur une bonbonne en rinçant - Compléter à 5L avec l'éthanol. - Peser 0,05g de CaO (CaCO₃ calciné à 000°C/30Mn) |
| Détermination du facteur | <ul style="list-style-type: none"> - La mettre dans une fiole de 100 ml - Ajouter 25 ml de solvant plus quelques gouttes de phénol - chauffer sur bain de sable - Titrer avec acétate d'ammonium après Chaque apparition |
| Indicateur de chaux | <ul style="list-style-type: none"> - Dissoudre 0,1g de Patton et Reeder dans 25ml de TEA et 25ml H₂O distillée - Mélanger sur agitateur magnétique. |
| Indicateur de PAN C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O (pyridyl-2-azo) naphthol 2 | <ul style="list-style-type: none"> - Dissoudre 0.1g de PAN dans 100 ml d'éthanol - Mélanger sur agitateur magnétique |
| Indicateur hélianthine | <ul style="list-style-type: none"> -dissoudre 0.005g d'hélianthine dans 100 ml d'H₂O -Mélanger sur agitateur magnétique |
| Vert de naphthol | <ul style="list-style-type: none"> - Dissoudre 0.1g de vert de naphthol dans 50ml de TEA et 50 ml de H₂O -Mélanger sur agitateur magnétique |
| Pourpre de phtaléine | <ul style="list-style-type: none"> - Dissoudre 0.1g de pourpre de phtaléine dans 50ml de TEA et 50ml de H₂O -Mélanger sur agitateur magnétique |
| Indicateur d'MgO | <ul style="list-style-type: none"> - 20ml de pourpre de phtaléine (préparer précédemment) - 15ml de vert de naphthol (préparer précédemment) - 10ml d'hélianthine (préparer précédemment) - Mélanger sur agitateur magnétique - Mettre dans un bécher de 400ml - 25g d'acide salicylique |
| Indicateur de fer | <ul style="list-style-type: none"> -300ml d'H₂O - 7.5ml de NaOH -Mélanger sur un agitateur magnétique |
| Le bleu de Bromophénol | <ul style="list-style-type: none"> Mettre dans un bécher de 400ml -0.1g de bleu de Bromophénol -50ml d'éthanol - mélanger sur agitateur magnétique |

| | |
|--|---|
|  | EDTA (sel disodique dihydrate de l'acide éthylène diamine tétracétique) |
|  | Triéthanolamine |
|  | Patton et Reeder |

Bibliographie

Référence Bibliographique

1. Rapport de stage de formation ingénieur groupe ERCO 2000
 2. Procédé de fabrication du ciment stage de formation CETIM 2000
 3. rapport de stage de laboratoire CETIM 2002
 4. formation d'induction de S.C.I.S
 5. l'effet des minéralisateurs sur la qualité du ciment portland mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle université de Mostaganem 1997.
 6. amélioration des caractéristiques du ciment portland produit par la cimenterie de Saida mémoire de fin d'étude DEUA en chimie industrielle 2004.
 7. influence de mélange calcaire pouzzolane sur les propriétés du ciment produit par la cimenterie de Saida, mémoire de fin d'étude DEUA en chimie industrielle 2005.
 8. JEAN-pierre SCHARFF, chimie industrielle, édition Dunod, 1997
 9. MERIC.j.p « le broyage ciments, Bétons, plâtres , Chaux N° 06/78-715 , 1978-329-334.
 10. flinower. C analyse automatique des ciments et crus de cimenterie, analisis, S 1976, p 227-235.
 11. gaurdin, technologie professionnelle, édition CNDP.
 12. v. alexéev, analyse qualitative, édition MIR, 1980.
 13. norme européenne, méthodes d'essais des ciments C.E.N 1989.
 14. Méthodes d'essais des ciments, norme française AFNOR 1995.
- <http://www.pro-environnement.com/articles>
 - <http://www.cement.ca/cement.nsf/f/EC91D12DE>
 - www.ciments-calcia.fr
 - www.infociments.fr/ciment.html
 - www.chape.vicat.fr/
 - www.vicat.fr/fr/index.html
 - aida.ineris.fr/bref/ciment.htm
 - www.ciment.mr/
 - www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html