

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université
Tlemcen Algérie

de Tlemcen



تلمسان

جامعة

تلمسان الجزائر

Faculté des Sciences Département de Chimie

Laboratoire de Recherche
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale

MEMOIRE DU MASTER ACADEMIQUE EN CHIMIE

Option : Chimie Physique et Analytique

**Sujet : Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse
Physico-chimique et Applications**

Soutenu par **MEBARKI Henen** le 11 Septembre 2013

Membres de Jury :

Président:	LARABI Lahcène	Professeur	Université Tlemcen
Examineur:	DAHMANI Bénamar	Professeur	Université Tlemcen
Examineur:	HAREK Yahia	Professeur	Université Tlemcen
Encadreur:	BELHACHEMI Boucif	Maître de Conférences	Université Tlemcen
Invité:	DAHMANE Otmane	Chef Département Contrôle et qualité	Cimenterie Béni-Saf

Année Universitaire 2012/2013

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

♥ *Mon papa qui est mon modèle dans cette vie, et ma mère qui est ma meilleure amie pour leurs soutiens et leurs efforts fournis durant mes études et surtout de leurs patiences à supporter, car c'est grâce à DIEU LE PUISSANT puis à eux que j'ai pu terminer mon mémoire ; ♥*

♥ *Mes frères Mohammed et Adel; ♥*

♥ *Ma sœur Nabahet, et à toute ma famille et surtout les proches ; ♥*

♥ *Toutes mes amies spécialement, mes très véritables copaines : Noria, Naïma, Nadia; ♥*

♥ *Toute ma promotion. ♥*

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf. C'est avec un grand et profond respect que je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé et qui ont collaboré à la réalisation de ce mémoire de Master et plus particulièrement mon encadreur **Mr BELHACHEMI Boucif Maître de conférences** qui m'a tant soutenu, et qui a apporté son soutien, son aide et ses conseils au cours de ce travail et aussi pour les compléments de réflexion qu'il a proposé à la lecture de cet écrit.

Je tiens aussi à présenter mes sincères remerciements à :

- **Mr LARABI Lahcène** Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen-Algérie qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider du jury.
- **Mrs les examinateurs ; Professeur HAREK Yahia et Professeur DAHMANI Bénamar** d'avoir accepté d'examiner ce travail et l'invité **Mr DAHMANE Otmane** (cimenterie de Béni-Saf) pour ses précieux conseils.

Mes plus vifs remerciements vont à :

- Aux responsables des laboratoires ADE (Algérienne des Eaux) d'Aïn-Témouchent et de Tlemcen ainsi que le personnel et particulièrement : **Melle MEBARKI Naïma, Mme MEBARKI Hayet, Mr AMAR BENSABER;**
- A tous les laborantins de SCIBS et ADE (Algérienne des Eaux) d'Aïn-Témouchent et de Tlemcen pour leur disponibilité, leur soutien technique et leur bonne humeur dont je garderai un très bon souvenir.
- A **Mr DAHMANI Bénamar** Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaïd ainsi qu'au responsable du laboratoire « Microscope Electronique à Balayage (MEB) » pour m'avoir permis de réaliser une partie de mes analyses.
- Au chef du laboratoire de la cimenterie de Zahana qui a apporté son aide pour faire l'analyse spectrométrie de fluorescence X.
- Aux responsables de l'usine de la cimenterie de Béni-Saf dont nous citons **Mrs DAHMANE Otmane et CHIKH Miloud** pour leur collaboration, au personnel du laboratoire et enfin à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

RESUME	8
INTRODUCTION GENERALE	10
CHAPITRE I. PROCEDES DE FABRICATION DU CIMENT	13
1. Constituants de base du ciment	14
1.1. Matières premières.....	14
1.1.1. Calcaire.....	14
1.1.1.1. Calcaire dur.....	14
1.1.1.2. Calcaire mou (craie).....	14
1.1.2. Argile.....	14
1.1.3. Les éléments argileux calcaires.....	15
1.2. Matériaux de correction.....	15
1.2.1. Minerai de fer (Fe_2O_3).....	15
1.2.2. Bauxite.....	15
1.2.3. Le calcaire sableux.....	15
1.2.4. Sable.....	15
1.2.5. Le gypse.....	15
1.3. Les matières secondaires : Ajouts.....	16
1.3.1. Pouzzolane.....	16
1.3.2. Le laitier.....	16
1.3.3. Les cendres volantes.....	16
1.3.4. Les schistes calcinés.....	17
1.3.5. Fumées de silice.....	17
1.3.6. Fillers.....	17
1.4. Produit semi-fini.....	17
1.4.1. Alite.....	18
1.4.2. Bélite.....	18
1.4.3. Les aluminates tricalciques et les alumino-ferrites calciques.....	19
2. Méthodes de fabrication du ciment	20
2.1. Principe de fabrication.....	20
2.2. Fabrication du ciment par voie humide.....	21
2.3. Fabrication du ciment par voie semi-humide.....	21
2.4. Fabrication du ciment par voie semi-sèche.....	21
2.5. Fabrication du ciment par voie sèche.....	22
2.5.1. Carrière.....	22
2.5.1.1. Extraction.....	22
2.5.1.2. Concassage.....	22
2.5.2. Pré-homogénéisation.....	23
2.5.3. Broyage cru.....	24
2.5.4. Homogénéisation.....	25
2.5.5. Filtration.....	25
2.5.6. Préchauffage.....	25
2.5.7. Four rotatif.....	25
2.5.8. Refroidisseur.....	27
2.5.9. Stockage du clinker.....	28

2.5.10. Broyage du clinker.....	29
2.5.11. Stockage.....	29
2.5.12. Expédition.....	30
3. Classification normalisée des ciments.....	30
CHAPITRE II. METHODES D'ANALYSE ET CONTROLE DE QUALITE.32	
1. Méthodes chimiques.....	33
1.1. Attaque par fusion alcaline.....	33
1.2. Attaque par acide.....	33
1.2.1. Dosage pour la détermination des oxydes.....	33
1.2.1.1. Détermination de l'oxyde de calcium (CaO).....	33
1.2.1.2. Détermination de l'oxyde de magnésium (MgO).....	34
1.2.1.3. Détermination de l'oxyde de fer (Fe ₂ O ₃).....	34
1.2.1.4. Détermination de l'oxyde de l'alumine (Al ₂ O ₃).....	35
1.2.2. Détermination de la silice (SiO ₂).....	35
1.2.3. Détermination de la chaux libre (CaO _L).....	36
1.2.4. Détermination de la perte au feu (PAF).....	36
1.2.5. Détermination du pourcentage de SO ₃	36
1.2.6. Détermination des résidus insolubles.....	37
1.2.7. Détermination de la teneur des alcalins (K ₂ O et Na ₂ O).....	37
2. Méthodes physiques.....	38
2.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode Blaine.....	38
2.1.1. But.....	38
2.1.2. Principe.....	38
2.1.3. Appareillage.....	38
2.1.4. Mode opératoire.....	38
2.2. Mesure de la densité.....	39
2.2.1. But.....	39
2.2.2. Mode opératoire.....	39
2.3. Détermination du pourcentage des refus.....	40
2.3.1. But.....	40
2.3.2. Mode opératoire.....	40
2.4. La consistance normale.....	41
2.4.1. Définition.....	41
2.4.2. Pâte normale.....	41
2.4.3. Préparation de la pâte.....	41
2.4.4. Vérification de la consistance normale.....	42
2.5. Essais de prise.....	42
2.5.1. Définition.....	42
2.5.2. Principe de l'essai.....	42
2.5.3. Début de prise.....	42
2.5.4. Fin de prise.....	42
2.6. Prismètre automatique multiple.....	43
2.7. Essais d'expansion.....	43
2.7.1. Définition.....	43
2.7.2. Mode opératoire.....	44
2.8. Essais mécaniques (flexion-compression).....	44
2.8.1. Définition.....	44
2.8.2. Préparation de mortier normal.....	44

3.	Spectrométrie de fluorescence X.....	45
3.1.	Définition.....	45
3.2.	Principe.....	46
3.3.	Application en cimenterie.....	46
CHAPITRE III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....		47
1.	Analyse physico-chimique de l'eau de conservation.....	48
2.	Analyse des clinkers et ciments.....	48
2.1.	Par voie chimique.....	49
2.2.	Par fluorescence X.....	50
3.	Composition minéralogique des clinkers.....	50
3.1.	Par voie chimique.....	50
3.2.	Par fluorescence X.....	51
4.	Analyse physique et mécanique.....	51
4.1.	Essais physiques sur les ciments.....	51
4.2.	Analyse granulométrique par tamisage à sec du sable.....	52
4.3.	Essais mécaniques sur les mortiers.....	53
CHAPITRE IV. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.....		55
1.	La courbe granulométrique du sable.....	56
2.	Analyse de l'eau de conservation.....	56
3.	Analyse chimique.....	57
4.	Analyse physique.....	58
5.	Résistances des mortiers à la flexion et à la compression.....	59
5.1.	Résistances des mortiers conservés dans l'eau de robinet.....	59
5.2.	Résistances des mortiers conservés dans l'eau de mer.....	61
5.3.	Comparaison des résistances à la compression et à la flexion dans les différents milieux de conservations.....	62
6.	Observation visuelle des éprouvettes et analyse par MEB.....	64
6.1.	Comparaison entre les éprouvettes des différents milieux de conservation.....	64
6.2.	Les résultats de MEB des éprouvettes immergées dans l'eau de mer.....	65
CONCLUSION GENERALE.....		67
BIBLIOGRAPHIE.....		69
LES ANNEXES		
	ANNEXE I.....	73
	ANNEXE II.....	76
	ANNEXE III.....	78
	ANNEXE IV.....	79
	ANNEXE V.....	81
	ANNEXE VI.....	92
	ANNEXE VII.....	96

ABREVIATIONS

C₃S : Silicate tricalcique dénommé (alite), sa formule chimique est 3CaO, SiO₂.

C₂S : Silicate bi-calcique ou (bélite), sa formule chimique est 2CaO, SiO₂.

C₃A : Aluminates tricalciques ou (célite), sa formule chimique est 3CaO, Al₂O₃.

C₄AF : Ferro-aluminates tétra-calcique, de formule chimique est 4CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃.

E.D.T.A : Ethylène diamine tétra acétique.

PAN : Peroxyde azotique naphthol indicateur coloré de l'oxyde d'alumine.

PAF : Perte au feu.

SSB : Surface spécifique Blaine.

XRF : La spectrométrie de Fluorescence X (SFX ou FX) ou en anglais X Ray Fluorescence (XRF).

NTU : Unité de Turbidité Néphalométriques (UTN) en anglais Nephelometric Turbidity Unit.

TA : Titre Alcalimétrie.

TAC : Titre Alcalimétrie complet.

TH : Dureté totale.

TCa : Dureté calcique (Ca²⁺ en mg/L).

TMg : Dureté magnésique (Mg²⁺ en mg/L).

RI : Résidus insolubles.

E/C : Le rapport (eau/ ciment).

R_i : Pourcentage des refus cumulés.

T_i : Pourcentage des tamisats cumulés.

Mc : Masse des refus cumulés (g).

m_i : Masse des refus (g).

d_i : Ouverture des tamis (mm).

EDX : Spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X.

MEB : Microscope électronique à balayage.

V : Les cendres volantes siliceuses.

W : Les cendres volantes calciques.

LES FIGURES

Figure 1.1 : La pouzzolane de Béni-Saf.

Figure 1.2 : Nodules de clinker de Béni-Saf de taille environ 20 mm.

Figure 1.3 : Polymorphes du silicate di-calcique (C₂S) en fonction de la température [12].

Figure 1.4 : Micrographie de clinker montrant ses quatre phases cristallines principales [11]

Figure 1.5 : Schéma de fabrication du ciment par voie humide [1].

Figure 1.6 : L'extraction avec les engins dans la carrière de Béni-Saf.

Figure 1.7 : Concassage des matières premières.

Figure 1.8 : La pré-homogénéisation roues-pelles [14].

Figure 1.9 : La technique de la pré-homogénéisation [1].

Figure 1.10 : Le broyage cru de la cimenterie de Béni-Saf.

Figure 1.11 : Le filtre à manche de cimenterie de Béni-Saf

Figure 1.15 : Le principe du four rotatif [12].

Figure 1.16 : Le refroidisseur à grilles [1].

Figure 1.17: Étape de trempe : sortie du four et passage dans le refroidisseur [1].

Figure 1.18 : Les bulles de stockage du clinker de la cimenterie de Béni-Saf.

Figure 1.19 : Les silos de ciment de la cimenterie de Béni-Saf.

Figure 1.20 : Codification des ciments.

Figure 2.1 : Le perméabilimètre de Blaine.

Figure 2.2 : L'entonnoir.

Figure 2.3 : Un tamis de 90 µ.

Figure 2.4 : Appareil alpine.

Figure 2.5 : L'appareil de Vicat.

Figure 2.6 : Le malaxeur.

Figure 2.7 : L'aiguille de Vicat.

Figure 2.8 : Prismètre automatique multipostes.

Figure 2.9 : Aiguille Lechâtelier.

Figure 2.10 : Chambre humide.

Figure 2.11 : Malaxeur automatique.

Figure 2.12 : Appareil choc.

Figure 2.13 : Moule cubique et prismatique.

Figure 2.14 : Appareil de flexion.

Figure 2.15 : Appareil de compression.

Figure 2.16: Emission de fluorescence X.

Figure 4.1 : La courbe granulométrique du sable.

Figure 4.2 : Comparaison graphique des analyses de l'eau de conservation.

Figure 4.3 : Analyse EDX du ciment de Zahana.

Figure 4.4 : Résistance à la compression en fonction du temps (eau de robinet).

Figure 4.5 : Résistance à la flexion en fonction du temps (eau de robinet).

Figure 4.6 : Résistance à la compression en fonction du temps (eau de mer).

Figure 4.7 : Résistance à la flexion en fonction du temps (eau de mer).

Figure 4.8 : Résistance à la compression en fonction du temps (eau de robinet et eau de mer).

Figure 4.9 : Résistance à la flexion en fonction du temps (eau de robinet et eau de mer).

Figure 4.10 : État d'éprouvette après immersion de 28 jours dans l'eau de mer.

Figure 4.11 : État d'éprouvette après immersion de 28 jours dans l'eau de robinet.

Figure 4.12 : État d'éprouvette après immersion de 100 jours dans l'eau de mer.

Figure 4.13 : L'analyse MEB des quatre ciments.

LES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition du clinker [13].

Tableau 1.2 : Procédés généraux de fabrication du ciment.

Tableau 1.3 : Caractéristiques du four [5].

Tableau 1.4 : Caractéristiques du broyeur à ciment [5].

Tableau 1.5 : Types de ciments et constituants.

Tableau 2.1 : La masse de ciment en fonction du pourcentage de la pouzzolane.

Tableau 3.1 : Analyse physico-chimique de l'eau de robinet et de l'eau de mer (Rachgoun).

Tableau 3.2 : Analyse chimique des quatre (04) clinkers (par voie chimique).

Tableau 3.3 : Analyse chimique des quatre (04) ciments (par voie chimique).

Tableau 3.4 : Analyse chimique des quatre (04) clinkers (par fluorescence X).

Tableau 3.5 : Composition minéralogique des quatre (04) clinkers (par voie chimique).

Tableau 3.6 : Composition minéralogique des quatre (04) clinkers (par fluorescence X).

Tableau 3.7 : Essais physiques des quatre (04) ciments.

Tableau 3.8 : Analyse granulométrique du sable utilisé (masse du sable = 1350 g).

Tableau 3.9 : Résistances à la flexion et à la compression des différents mortiers immergés dans l'eau de robinet.

Tableau 3.10 : Résistances à la flexion et à la compression des différents mortiers immergés dans l'eau de mer (Rachgoun).

Tableau A2.1 : Valeurs de la résistance à la compression des classes de ciments.

Tableau A2.2 : Temps de début de prise des ciments.

Tableau A2.3 : Composition chimique des ciments.

Tableau A3.1 : Les pourcentages des tamisats cumulés (%) des trois types de sable en fonction des diamètres des tamis (mm).

RESUME

RESUME

Les altérations chimiques des mortiers et bétons sont dues essentiellement aux éléments chimiques tels que, par exemple, les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}) qui se trouvent dans les milieux environnants. Leur durabilité peut être quantifiée par l'évolution de leurs résistances mécaniques. Pour ce faire, ce travail traite de l'étude comparative des clinkers et leurs ciments de l'ouest Algérien : analyse physico-chimique et applications. L'influence du milieu environnant agressif (eau de mer) sur les mortiers (1 ciment/3 sable) à base de quatre (04) ciments produits dans l'ouest Algérien (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef) a été étudiée par rapport aux mortiers témoins immergés dans l'eau de robinet.

L'analyse de caractérisation des clinkers et ciments a été faite selon les méthodes de la norme Algérienne NA 442, associée à d'autres méthodes de détermination de la composition minéralogique des clinkers et de mise en évidence l'influence du milieu agressif sur les mortiers dont nous citons la fluorescence X et le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

Le paramètre E/C qui contribue de manière très sensible à la résistance a été laissé constant et voisin de 0.26 pour tous les dosages des mortiers étudiés. Les résistances mécaniques à la flexion et à la compression des mortiers ($4 \times 4 \times 16$) cm^3 , comme paramètre de mesure de la durabilité ; ont été déterminées à 2, 7, 28, 56 et 100 jours.

MOTS-CLÉS : clinker, ciment, mortier, eau de mer, durabilité, résistance, flexion, compression, MEB, EDX, fluorescence X.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La cimenterie de Béni-Saf a été réalisée, dans le cadre du plan de développement quinquennal des années 70, par la Société Nationale des Matériaux de Construction (SNMC) entre 1974 et 1978. Elle est entrée en production en novembre 1978. Le premier sac de ciment est sorti en février 1979.

La cimenterie de Béni-Saf a été constituée en SPA (Société par actions), appelée Société des Ciments de Béni-Saf (par abréviation S.C.I.BS) avec pour actionnaire unique le Groupe ERCO (Entreprise Régionale Des Ciments de l'ouest) en décembre 1997.

La S.C.I.BS a réalisé une réhabilitation de ses installations pour accroître l'efficacité de son usine.

En juillet 2005, la S.C.I.BS réalise son partenariat et signe un contrat de management sur 10 ans avec le Groupe PHARAON. Actuellement L'effectif total est de 500 agents ; la production annuelle atteint 1 100 000 tonnes de clinker et 1 250 000 tonnes de ciment expédié.

Le ciment est un matériau de base qui trouve de nombreuses applications dans le génie civil. Son utilisation est généralisée dans le monde entier.

Le clinker est le constituant principal du ciment, il résulte de la cuisson d'un mélange cru composé d'environ 75 % de calcaire et de 25 % d'argile. Cette cuisson, la clinkérisation, se fait à une température d'environ 1450 °C.

Le ciment est un liant hydraulique ; une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit en réaction, au cours du processus d'hydratation. Après durcissement, cette pâte conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. Le ciment est un constituant de base du béton.

La durabilité est une propriété de résistance des bétons et mortiers vis-à-vis d'agressions physico-chimiques et biologiques. Elle est la préoccupation majeure lorsque l'on aborde la conception de béton car la politique du développement durable exige en effet que le béton ou mortier offre aux constructions une plus longue durée de vie. Parmi les dégradations les plus couramment rencontrées [1,4], nous citons :

- ✚ L'attaque par les sulfates (SO_4^{2-})
- ✚ La pénétration des chlorures (Cl^-)
- ✚ La réaction alcali-silice.
- ✚ L'attaque par l'eau de mer.

Notre travail consiste, d'une part, à une étude comparative des clinkers et de leurs ciments fabriqués dans les quatre (04) cimenteries de l'ouest Algériens (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef) et, d'autre part, à mettre en évidence le comportement des mortiers de ces ciments vis à vis d'un milieu agressif qu'est l'eau mer (prélevée au niveau de la plage de Rachgoun de Béni-Saf).

Pour mener cette étude, des échantillons de clinkers et de leurs ciments correspondant ont été ramenés des quatre cimenteries. Les différentes analyses ont été réalisées comme suit :

Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse physico-chimique et applications

- Analyse physico-chimiques des Clinkers et leurs ciments : les caractéristiques physico-mécaniques ont été déterminées au niveau du laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf.
- Analyse par fluorescence X des clinkers au niveau du laboratoire de la cimenterie de Zahana.
- Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX des clinkers et des éprouvettes de ciment de 28 jours d'immersion dans l'eau de mer au niveau du laboratoire de microscopie électronique (Université de Tlemcen).
- Eau de conservation des éprouvettes (eau de mer et l'eau de robinet) : analyse complète au niveau de l'ADE d'Ain-Temouchent et de Tlemcen.

Le travail expérimental a été réalisé sur un ensemble d'éprouvettes de mortier (1 ciment/3 sable) des cimenteries de Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef. Les éprouvettes ainsi confectionnées ($4 \times 4 \times 16$) cm³ ont été soumises aux essais des résistances à la flexion et à la compression aux âges 2, 7, 28, 56 et 100 jours après leur séjour de conservation dans l'eau de robinet (éprouvettes « Témoins ») et dans l'eau de mer (mesure de la durabilité).

CHAPITRE I

PROCEDES DE FABRICATION DU CIMENT

1. Constituants de base du ciment

1.1 Matières premières

Les matières premières nécessaires à la fabrication du ciment sont le calcaire et l'argile à des proportions variées. Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou par rippage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage.

1.1.1 Calcaire

Le calcaire est généralement extrait de la carrière. Il peut rentrer dans des proportions allant jusqu'à 75 % de la masse totale du mélange cru [5].

Le calcaire est une roche sédimentaire produite par des organismes vivants ; par exemple les coquilles. Le calcaire peut se transformer en dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) après diagenèse [6].

Le calcaire est formé essentiellement de calcite qui peut contenir plus de 99,9 % de CaCO_3 . La calcite se présente généralement sous forme de cristaux rhomboédriques. La calcite est du carbonate de calcium CaCO_3 cristallin, elle réagit avec l'acide chlorhydrique HCl.

Les calcaires peuvent contenir un peu de dolomite, d'aragonite ou de sidérite. Ils renferment parfois un peu de fer sous forme de sulfures (calcaires bleus) ou d'oxydes (calcaires jaunes ou rouges).

Les calcaires contiennent souvent des fossiles (débris de coquilles, de squelettes d'organismes coloniaux,...) qui sont liés par un ciment calcaire [7].

Le calcaire peut être identifié car il peut être dissout par les acides tels que l'acide chlorhydrique en solution ou par l'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre ou encore par l'acide tartrique. Il forme alors de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du gaz carbonique CO_2 [3].

On classe les calcaires comme suit :

1.1.1.1 Calcaire dur

On attribue ce nom au calcaire contenant un minimum 80 % de CaCO_3 et un maximum de 5 % de MgCO_3 . Les calcaires durs sont imperméables à l'eau [8].

1.1.1.2 Calcaire mou (craie)

Le calcaire mou contient un maximum de 90 % en CaCO_3 [9]. Les calcaires mous sont perméables à l'eau, et poreux.

1.1.2 Argile

L'argile recouvre toutes les petites particules formées par les processus d'érosion ou d'altération des roches, c'est-à-dire aussi bien du sable (SiO_2), des oxydes (comme l'oxyde ferrique Fe_2O_3 qui donne la couleur rouge à certains sols), des carbonates comme la calcite, que tout autre minérale. Les argiles sont de bons catalyseurs [10].

Il y a une nombreuse variété de minéraux aux formes très complexes, les plus connues sont :

- ✚ La kaolinite de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.
- ✚ La bentonite de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les argiles sont des produits composés de roches siliceuses principalement de feldspaths qui sont des silicates doubles d'aluminium et d'un métal alcalin ou alcalino-terreux [8].

1.1.3 Les éléments argileux calcaires

Ils contiennent les éléments principaux nécessaires à la fabrication de ciment mais ils doivent être corrigés par des ajouts de calcaire pour être conformes aux normes.

A titre d'information, le calcaire argileux de pont-du-prêtre contient 71,5 % de carbonate de chaux, et 2 % de magnésie [11].

1.2 Matériaux de correction

Des correcteurs, minerai de fer qui apporte Fe_2O_3 , bauxite pour Al_2O_3 , calcaire pour CaO , sable pour SiO_2 sont ajoutés pour atteindre la composition souhaitée du cru et le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) qui est un retardateur de prise est broyé avec le clinker.

1.2.1 Minerai de fer (Fe_2O_3)

Les sources industrielles peuvent être les résidus de grillage de pyrite pour la fabrication de l'acide sulfurique, les poussières récupérées des hauts fourneaux ou des convertisseurs en métallurgie [9].

Aussi, on distingue les sources naturelles qui les gisements de minerai. A titre d'exemple les cimenteries de l'ouest Algérien sont alimentées par le minerai de Béni-Saf.

1.2.2 Bauxite

La bauxite, minerai naturel utilisé pour produire l'aluminium, et l'un des éléments métalliques les plus abondants de la croûte terrestre. La bauxite extraite est transformée par affinage en alumine, qui est ensuite transformée en aluminium par électrolyse.

Il faut environ quatre tonnes de bauxite pour produire deux tonnes d'alumine, qui permettent à leur tour de produire une tonne d'aluminium [11].

1.2.3 Le calcaire sableux [9]

Les calcaires sableux sont d'origine détritique. Leur composition est forte variable en fonction des roches dont elles sont issues. Ils contiennent beaucoup de silices.

1.2.4 Sable [12]

Le sable est fait de grains minéraux tous petits (pas plus de deux millimètres). C'est de la roche effritée par l'érosion.

1.2.5 Le gypse [7,13]

Le gypse est un minerai que l'on trouve dans la nature, c'est une substance blanche utilisée en cimenterie comme retardateur de prise du ciment.

Il est un minéral composé de sulfate hydrate de calcium sous forme de formules chimiques $\text{CaSO}_4, 2(\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{CaSO}_4, 1/2(\text{H}_2\text{O})$ ainsi qu'une roche évaporitique.

1.3 Les matières secondaires : Ajouts

1.3.1 Pouzzolane

La pouzzolane est une roche naturelle constituée par des scories (projections) volcaniques basaltiques ou de composition proche. Elle est généralement rouge ou noire, avec toutes les teintes intermédiaires, exceptionnellement grise [7].

La pouzzolane est constituée principalement par la silice, de l'alumine et d'oxyde de fer [14].



Figure 1.1 : La pouzzolane de Béni-Saf.

La pouzzolane est deux types :

✚ Pouzzolane naturelle

Produit d'origine volcanique essentiellement composé de silices, d'alumine et d'oxyde de fer et ayant naturellement des propriétés pouzzolaniques :

En présence d'eau et d'hydroxyde de calcium dissous (Ca(OH)_2), les pouzzolanes forment des silicates et des aluminates de calcium qui permettent le développement de résistances mécaniques [9, 15].

✚ Pouzzolane artificielle

Les pouzzolanes artificielles peuvent être obtenues à partir des argiles ayant subi un traitement thermique approprié pour lui assurer les propriétés pouzzolaniques [14, 9].

1.3.2 Le laitier [9, 15]

Les laitiers des hauts fourneaux sont des sous-produits formés lors de l'élaboration de la fonte à partir de minerai de fer. On distingue trois sortes de laitiers :

- ✚ Le laitier issu de minerai de fer, riche en phosphore, (dit laitiers, « T »).
- ✚ Le laitier issu de minerai de fer, pauvre en phosphore, (dit laitiers, « H »).
- ✚ Le laitier issu d'autres minerais de fer (laitiers « A »).

Le laitier se compose principalement de silice (SiO_2), chaux (CaO), alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de magnésium (MgO).

1.3.3 Les cendres volantes [9, 15]

Elles contiennent principalement de la chaux réactive (CaO), de la silice réactive (SiO_2) et de l'alumine (Al_2O_3).

Elles sont les produits pulvérulents de grande finesse, provenant du dépoussiérage des gaz de combustion des centrales thermiques. On distingue :

- ✚ Les cendres volantes siliceuses (V) qui ont des propriétés pouzzolaniques.
- ✚ Les cendres volantes calciques (W) qui ont des propriétés hydrauliques et parfois pouzzolaniques.

1.3.4 Les schistes calcinés [9]

Ce sont des schistes que l'on porte à une température d'environ 800 °C dans un four spécial. Finement broyés, ils présentent de fortes propriétés hydrauliques et aussi pouzzolaniques.

1.3.5 Fumées de silice [9]

Les fumées de silice sont un sous-produit de l'industrie du silicium et de ses alliages. Elles sont formées de particules sphériques de très faible diamètre (de l'ordre de 0,1 µm). Pour entrer dans la composition d'un ciment en tant que constituant principal, elles doivent être présentées pour au moins 85 % (en masse). Elles ont des propriétés pouzzolaniques.

1.3.6 Fillers [9]

Ce sont des constituants secondaires des ciments, donc ils ne peuvent jamais excéder 5 % en masse dans la composition du ciment. Ce sont des matières minérales, naturelles ou artificielles qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau).

1.4 Produit semi –fini

Le clinker est un mélange de calcaire CaCO_3 (~80 %) et d'argile (~20 %) ayant subi une cuisson à 1450 °C au sein d'un long four métallique isolé par des briques réfractaires [16].

Le clinker obtenu à la sortie du four à la suite de la cuisson des matières premières constituées principalement de calcaire, d'argile et de matières de correction, est un matériau hydraulique se présentant sous la forme de petits nodules très durs [13].



Figure 1.2 : Nodules de clinker de Béni-Saf de taille environ 20 mm.

Ces nodules comportent quatre phases cristallines synthétisées lors de la cuisson par notation cimentière [16]:

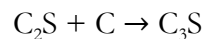
- ✚ Silicate tricalcique également dénommé (alite), C_3S dont la formule chimique est $3CaO, SiO_2$.
- ✚ Silicate bi-calcique ou (bélite), C_2S , de formule chimique est $2CaO, SiO_2$.
- ✚ Aluminates tricalciques ou (célite) C_3A , de formule chimique est $3CaO, Al_2O_3$.
- ✚ Ferro-aluminates tétra-calcique C_4AF , de formule chimique est $4CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$ [13].

1.4.1 Alite [15]

L'alite contient des traces de Mg, Al ou Fe en substitution ou en insertion dans le réseau cristallin, ce qui améliore la réactivité du produit.

La formation de l'alite est essentiellement une réaction de dissolution partielle du silicate bi-calcique (C_2S) et de la chaux, puis précipitation dans la phase liquide d'aluminates.

Cependant, l'alite peut aussi se former par diffusion de CaO dans la bélite par réaction solide-solide, selon l'équation suivante :



C'est essentiellement l'alite qui confère la résistance mécanique au ciment, en particulier à court terme.

1.4.2 Bélite [16]

La bélite est une forme impure du silicate di-calcique C_2S et constitue 15 à 30 % du clinker. Les différentes formes du C_2S ont des propriétés physiques et chimiques spécifiques qui donnent lieu à la variation de masse volumique et la variation de la résistance à la compression de leur produit d'hydratation.

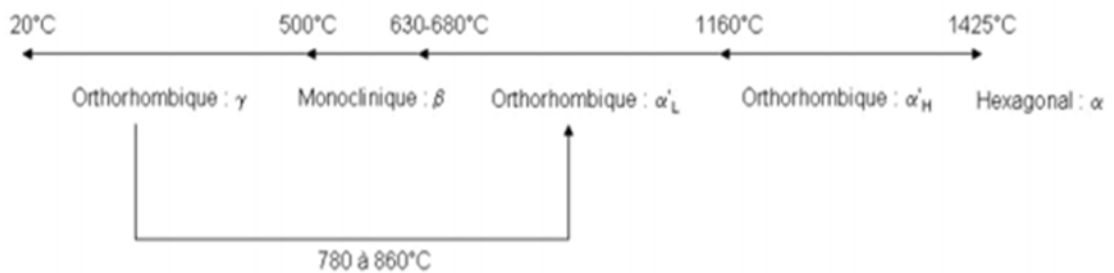


Figure 1.3 : Polymorphes du silicate di-calcique (C_2S) en fonction de la température [16].

Dans les clinkers, la bélite se trouve majoritairement sous forme β . Dans certaines conditions, la forme β peut se transformer en forme γ inactive. Cette conversion s'accompagne d'une augmentation de volume de 10 %, qui conduit à la désintégration du clinker. Pour éviter cette conversion, il faut procéder à un refroidissement rapide du clinker.

La bélite réagit lentement avec l'eau et contribue donc à la résistance du ciment à long et très long terme. En quantité importante, elle réduit la chaleur d'hydratation du ciment.

1.4.3 Les aluminates tricalciques et les alumino-ferrites calciques

Les aluminates (C_3A et C_4AF) cristallisent à partir de la phase liquide présente dans le four pour des températures de l'ordre de 1350 °C. Ces deux phases enrobent les phases alite et bélite formant ainsi la phase interstitielle du clinker [16].

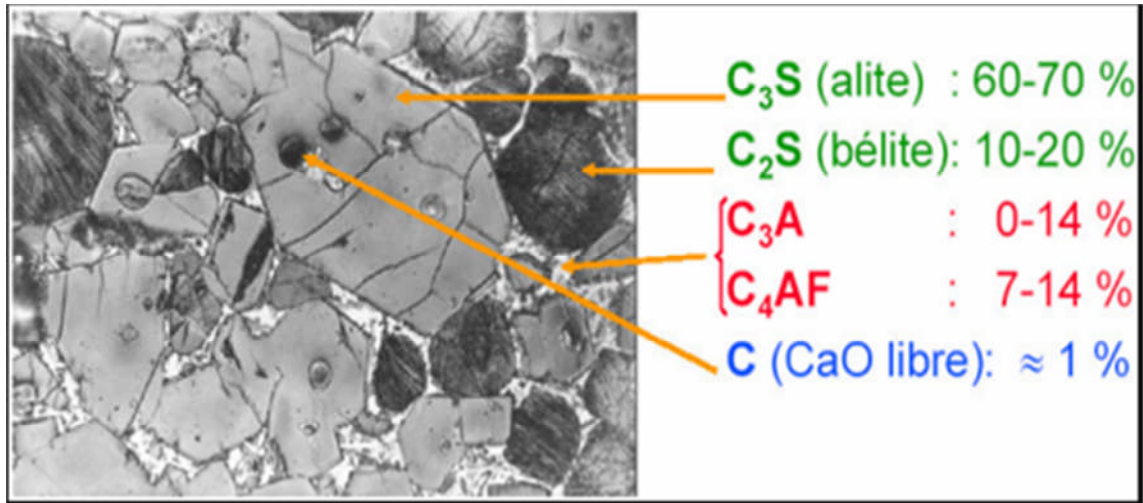


Figure 1.4 : Micrographie de clinker montrant ses quatre phases cristallines principales [15].

Le clinker contient encore en faible quantité, sous forme de solution solide ou pris dans des combinaisons complexes, des alcalis (Na_2O , K_2O), diverses traces de métaux [9].

Le clinker comporte également :

✚ La chaux libre provient de la décarbonation du calcaire. Elle ne doit pas se trouver à plus de 2 % dans le clinker afin d'éviter son expansion en présence d'eau [15].

✚ De l'oxyde de magnésium MgO , encore appelé périclase, qui non combiné peut être à l'origine d'une expansion par réaction avec l'eau, ce qui influe défavorablement sur la stabilité du ciment durci [9].

La composition moyenne du clinker se trouve sur le tableau ci-dessous :

Tableau 1.1 : Composition du clinker [17].

Constituants	C_3S (Alite)	C_2S (Bélite)	C_3A (Célite)	C_4AF
Etendue (%)	50-75	7-30	0-18	4-20
Moyenne (%)	55	23	10	12

2. Méthodes de fabrication du ciment

2.1 Principe de fabrication [9]

La fabrication de ciment se réduit schématiquement aux trois opérations suivantes :

- + Préparation du cru.
- + Cuisson.
- + Broyage et conditionnement.

Il existe quatre méthodes de fabrication du ciment qui dépendent essentiellement du matériau :

- + Fabrication du ciment par voie humide (la plus ancienne).
- + Fabrication du ciment par voie semi-humide.
- + Fabrication du ciment par voie semi-sèche.
- + Fabrication du ciment par voie sèche (la plus utilisée).

Le tableau ci-dessous présente les opérations communes aux quatre procédés

Tableau 1.2 : Procédés généraux de fabrication du ciment.

<p>Opérations communes aux quatre procédés</p> <p>Extraction en carrière : calcaire, argile</p> <p>Concassage et transport</p>	
<p><u>Voie humide</u></p> <p>Délayage + broyage</p> <p>Dosage</p> <p>Stockage</p> <p>Four</p>	<p><u>Voie sèche</u></p> <p>Pré homogénéisation</p> <p>Broyage + séchage</p> <p>Homogénéisation</p> <p>Four</p>
<p><u>Voie semi-humide</u></p> <p>Filtration</p> <p>Boudinage</p> <p>four</p>	<p><u>Voie semi-sèche</u></p> <p>Granulation</p> <p>four</p>
<p>Opérations communes aux quatre procédés</p> <p>Broyage</p> <p>Gypse + ajouts (pouzzolane, laitier...)</p> <p>Stockage</p> <p>Expéditions</p>	

2.2 Fabrication du ciment par voie humide

Cette voie est utilisée depuis longtemps, la plus simple mais qui requiert le plus d'énergie.

Dans ce procédé, le calcaire et l'argile sont broyés finement et mélangés avec l'eau de façon à constituer une pâte assez liquide (environ 42 % d'eau). On brasse énergiquement cette pâte dans de grands bassins de 8 à 10 mètres de diamètres. Elle est continuellement malaxée et homogénéisée, ce mélange est appelé le cru. Des analyses chimiques permettent de contrôler et d'apporter les corrections nécessaires avant sa cuisson. La pâte est ensuite acheminée à l'entrée d'un four rotatif. Le clinker, à la sortie du four, passe dans des refroidisseurs pour subir une trempe.

Dans toute façon quelle que soit la méthode de fabrication, à la sortie du four, on obtient un même clinker qui est encore chaud [9].

La longueur du four environ 200 m ; une partie du four sert à évaporer l'eau de la pâte [5].

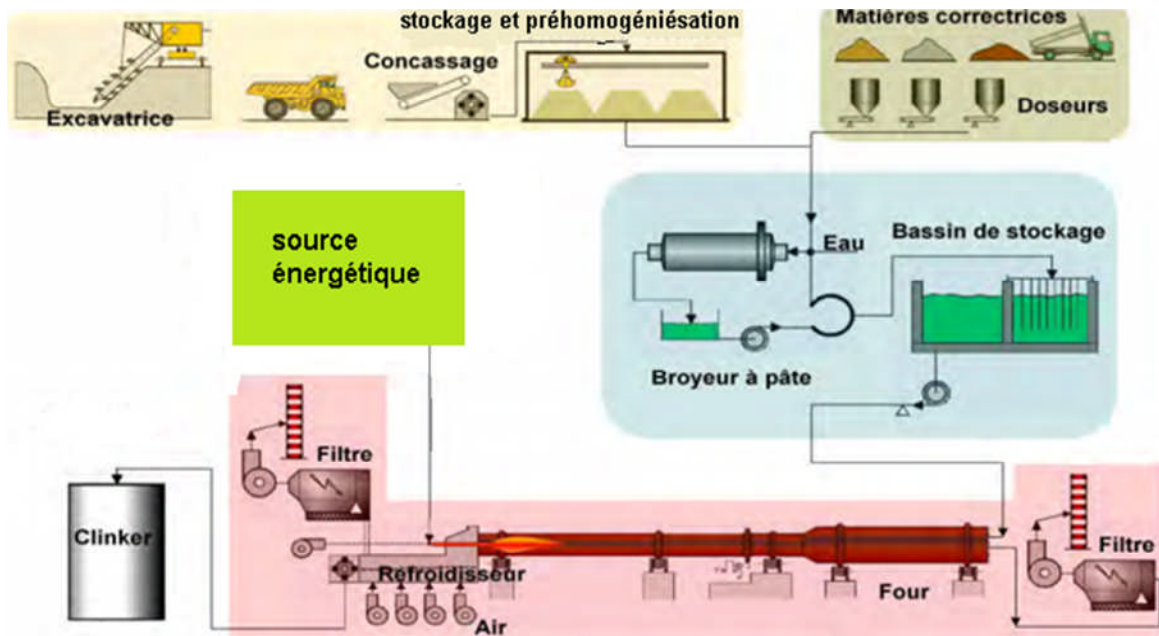


Figure 1.5 : Schéma de fabrication du ciment par voie humide [5].

2.3 Fabrication du ciment par voie semi-humide [5]

Dans le processus semi-humide, on retrouve les mêmes étapes de préparation des matières premières, sauf que la pâte va être filtrée au travers d'un filtre presse pour arriver entre 17 et 21 % d'eau puis son introduction dans un préchauffeur, puis dans un four rotatif plus court que celui présent dans le processus de voie humide.

2.4 Fabrication du ciment par voie semi-sèche

Dans cette voie, on ne fabrique plus la pâte. Les matières premières sont broyées et homogénéisées. Cette farine obtenue est agglomérée sous forme de boulettes avant la cuisson.

2.5 Fabrication du ciment par voie sèche

Nous allons décrire dans le détail le procédé de fabrication de ciment par voie sèche de Béni-Saf.

Les différentes étapes de la fabrication sont les suivantes :

2.5.1 Carrière

Les matières premières qui apportent les oxydes nécessaires pour synthétiser le clinker sont extraites de carrières [15].

2.5.1.1 Extraction

Les matières premières sont extraites au niveau de carrière sous forme de blocs de dimensions très variées.

L'extraction consiste à extraire du calcaire et de l'argile à partir de carrière à ciel ouvert. Ces matières premières sont extraites des parois rocheuses par abattage à l'explosive ou à la pelle mécanique, ou par rippage au bulldozer [9].

Les matières premières sont reprises par des dumpers vers un atelier de concassage [17].



Figure 1.6 : L'extraction avec les engins dans la carrière de Béni-Saf.

2.5.1.2 Concassage

Le concasseur a pour un rôle de ramener les matières premières à des dimensions admissibles pour le broyeur [9].

Les matières premières sont fournies par les carrières en gros morceaux avec leur humidité naturelle et doivent être séchées puis concassés à la granulométrie désirée (0 – 25 mm).

Le concasseur traite, 1200 T/H d'un mélange cru qui contient environ 80 % de calcaire et de 20 % d'argile dans la cimenterie de Béni-Saf [9].



Figure 1.7 : Concassage des matières premières.

2.5.2 Pré-homogénéisation

La matière première est étendue en couches horizontales successives, qui finissent par former un tas, dont la composition globale est celle désirée. Les couches sont ensuite reprises verticalement, ce qui permet de prélever en permanence une matière de composition identique [5].



Figure 1.8 : La pré-homogénéisation roues-pelles [18].

La matière crue est reprise dans les tas de pré-homogénéisation par des roues-pelles [18].

La pré-homogénéisation de la matière première se fait à l'aide d'un bras râteau, tournant autour d'un axe dans un hall [17].



Figure 1.9 : La technique de la pré-homogénéisation [5].

2.5.3 Broyage du cru [9, 15]

La matière crue est séchée et broyée. Des ajouts peuvent être nécessaires pour ajuster la composition du mélange cru.

Le broyage séchage du cru est réalisé à un débit de 270 T/h dans un broyeur à sortie centrale de diamètre 5 m et de longueur 13,9 m.

Le séchage est assuré par les gaz de four à 320 °C jusqu'à 330 °C en période normale pour une humidité environ de 5,5 %. Pour une humidité supérieure à 5,5 % un apport du foyer auxiliaire devient nécessaire.

Cette poudre obtenue à la sortie du broyeur est appelée farine. Cette farine est envoyée dans des silos de stockage appelés silos d'homogénéisation.



Figure 1.10 : Le broyage cru de la cimenterie de Béni-Saf.

2.5.4 Homogénéisation

La farine crue est homogénéisée dans deux silos d'une capacité unitaire de 10000 T. Pour augmenter l'efficacité de l'homogénéisation les deux silos sont alimentés et soutirés simultanément [9].

La méthode généralement utilisée pour l'homogénéisation est envoi de l'air en bas de silos permettant de fluidifier la farine.

2.5.5 Filtration

Les filtres à manches par exemple sont des filtres constitués de manches composés de feutre aiguillète qui retiennent les particules entraînées par les gaz sortant du moulin. Les gaz émis dans l'atmosphère sont dès lors propres [17].

Les gaz chauds sortant du four dans le broyeur, où ils sèchent la matière première, ce qui constitue une utilisation très judicieuse de la chaleur ainsi disponible [17].



Figure 1.11 : Le filtre à manches de la cimenterie de Béni-Saf.

2.5.6 Préchauffage

Le préchauffeur est une succession d'échangeurs à cyclones, qui chauffent progressivement la farine arrivant par le haut, de 50 °C jusqu'à 850 °C [15].

La température des gaz provenant du four et parcourant les cyclones permet d'entamer une décarbonation partielle du cru [16].

2.5.7 Four rotatif

Le four rotatif permet d'effectuer la réaction de clinkérisation au cœur de la fabrication du ciment. Il s'agit d'un tube cylindrique, en sortie des cyclones. La matière arrive en amont du four. Cette zone permet de porter les matières premières jusqu'à environ 800-900 °C,

achevant ainsi la décarbonation du calcaire. La matière progresse alors jusqu'à la zone de clinkérisation correspondant à une température d'environ 1450 °C [16].

A cette température les réactions entre la chaux et les oxydes $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ forment des silicates, aluminates et alumino-ferrites de calcium constituant le clinker [16].

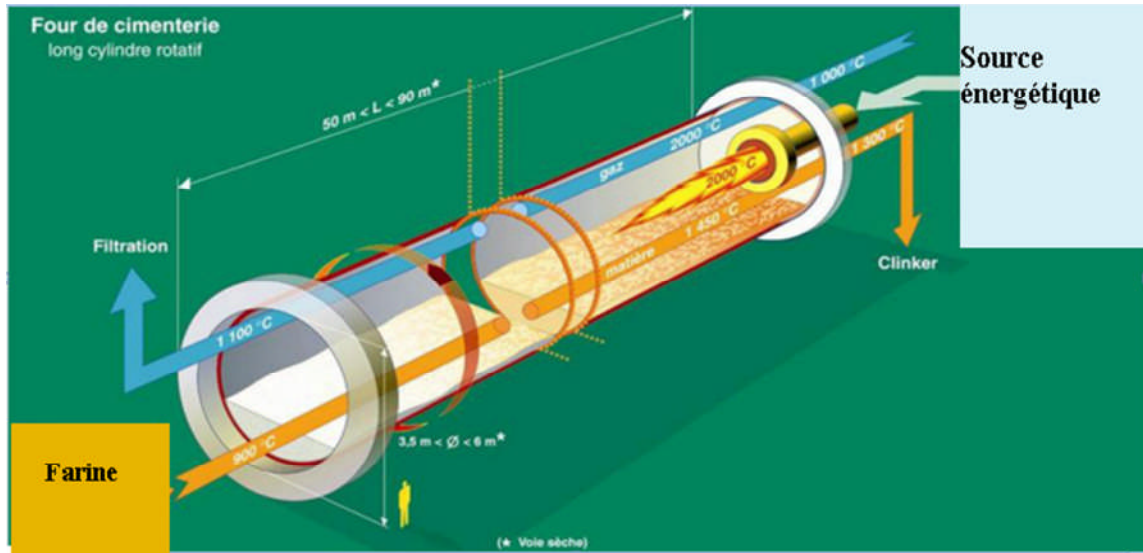
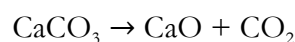


Figure 1.15 : Le principe du four rotatif [16].

Les principales formations et réactions de la matière au cours de cuisson sont présentées par ces étapes suivantes:

✚ Étape 1: Décarbonation

Le calcaire (CaCO_3) est décomposé en oxyde de calcium (CaO) + gaz carbonique (CO_2). Ce dernier est évacué par la cheminée.



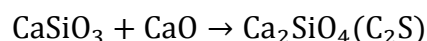
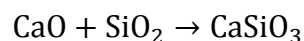
C'est une réaction fortement endothermique, à température environ 900 à 1000 °C.

Pour 1 tonne (1000 kg) de CaCO_3 , on évacue par la cheminée 440 kg de CO_2 .

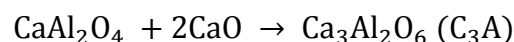
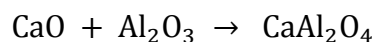
✚ Étape 2 : Phase de transition

Il y a la combinaison de CaO avec :

❖ Le silicium (Si) pour former du C_2S (silicate bi calcique), cette réaction est légèrement exothermique.



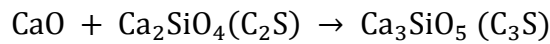
❖ L'aluminium (Al) pour former une solution solide d'aluminates de calcium.



✚ Étape 3 : Phase de cuisson

La température de la matière monte jusqu'à 1450 °C. Une partie de la matière fond pour donner naissance à la phase liquide (constituée de phase aluminat et ferrite), cette étape demande beaucoup d'énergie.

En parallèle, il y a formation de C₃S (silicate tricalcique) : à partir de 1300 °C, le C₂S se transforme en C₃S en réagissant avec une partie du CaO non combiné. La réaction est exothermique.



La cristallinité et la composition de ces phases influent sur leurs propriétés (couleur par exemple) et leur réactivité en présence d'eau.

A titre d'exemple, le tableau 3 donne les caractéristiques du four de Béni-Saf.

Tableau 1.3 : Caractéristiques du four [9].

Production nominale du clinker	3000 T/j
Consommation calorifique garantie a production nominale	840 Kcal
Longueur total de la virole	90000 mm
Diamètre intérieur de la virole	5700/5400 mm
Diamètre utile de conique d'entrée	4000 mm
Epaisseur de briquetage	225 mm
Diamètre utile	5250/4950 mm
Vitesse de rotation	0.82-1.97 tr/min
Moteur principal	500 Kw

2.5.8 Refroidisseur

A la sortie du four, le clinker est refroidi brutalement : c'est la trempe. Il existe plusieurs procédés pour effectuer cette opération [5]:

- ✚ Le refroidissement par ballonnets, est relativement simple mais d'efficacité limitée.
- ✚ le refroidissement à grille.



Figure 1.16 : Le refroidisseur à grilles [5].

La vitesse de refroidissement, particulièrement aux hautes températures, affecte le mode et la texture de cristallisation des composés du clinker. Le choc thermique au cours du refroidissement provoque aussi un réseau de microfissures, qui sera utile par la suite, car il favorise le broyage du clinker [15].

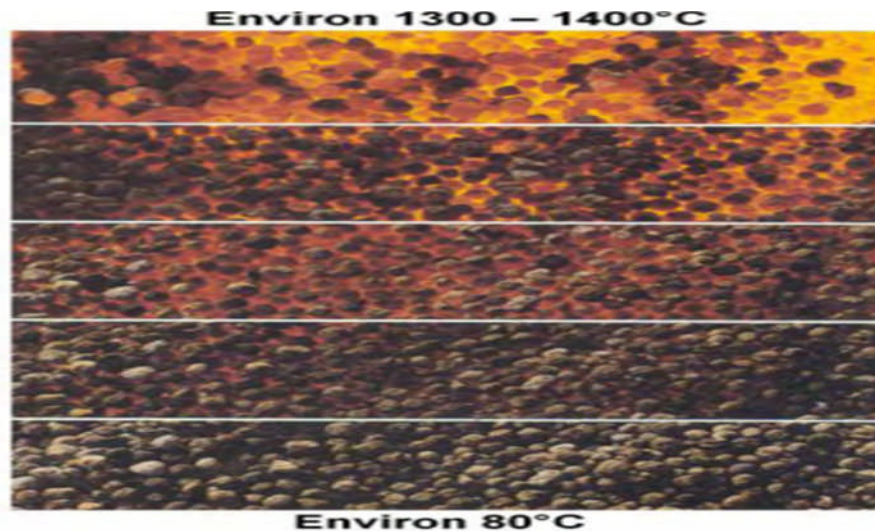


Figure 1.17 : Étape de trempe : Sortie du four et passage dans le refroidisseur [5].

A la cimenterie de Béni-Saf, on utilise une trempe à l'air ; on fait passer de l'air frais tiré de l'atmosphère à travers la grille du refroidisseur sur laquelle a été déposé le clinker. Ainsi, cet air se réchauffe ; il sera ensuite conduit dans le four pour y permettre la combustion. Ce procédé constitue une récupération optimale de l'énergie calorifique.

2.5.9 Stockage du clinker [5]

Le clinker se présente sous la forme de granules de la grosseur d'une noisette. Il est évacué par tapis vers le hall / silo à clinker où il sera stocké en attendant d'être broyer pour faire de ciment.

La capacité de stockage peut atteindre plusieurs dizaines de milliers de tonnes (30 000 tonnes dans chacune des bulles).



Figure 1.18 : Les bulles de stokage du clinker de la cimenterie de Béni-Saf.

2.5.10 Broyage du clinker

Le clinker additionnée de gypse (retardateur de prise) et éventuellement d'ajouts (calcaire, pouzzolane...) sont broyés de manière à obtenir des particules de taille plus fines. Les modes de broyage utilisés en cimenterie sont adaptés au caractère dur, et abrasif du clinker [16].

Tableau 1.4 : Caractéristiques du broyeur à ciment [9].

Production nominale garantie CPJ 42.5	90 T/h
Diamètre intérieur	4000 mm
Longueur utile 1 ^{ère} chambre	4250 mm
Longueur utile 2 ^{ème} chambre	9750 mm
1 ^{er} chambre	67 T
2 ^{ème} chambre	155 T
Puissance	3500 KW
Vitesse de rotation	15.7 Tr/min

2.5.11 Stockage

Après le broyage du clinker et d'ajout additifs, le ciment est prêt à être vendu. Il est stocké dans d'immenses silos [17].

Le produit fini est stocké, à titre d'exemple à Béni-Saf dans 6 silos d'une capacité unitaire de 10000 T [9].



Figure 1.19 : Les silos de ciment de la cimenterie de Béni-Saf.

2.5.12 Expédition [9]

L'expédition est effectuée en sac et en vrac par route. A Béni-Saf il est prévu :

- ✚ 2 lignes pour le vrac de 25 à 30 Tonnes par camion avec une durée de 15 à 20 min.
- ✚ 4 ensacheuses rotatives avec 8 becs pour chacune.

3. Classification normalisée des ciments

La classification des ciments est faite de deux manières : soit d'après leur composition chimique, soit d'après leur classe de résistance [17].

Le tableau 1.5 : Types de ciments et constituants [19].

Designation	Notation	Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumées de silice	Pouzzolanes naturelles	Cendres volantes		Schistes calcinés	Calcaires	Constituants secondaires
						Siliceuses	Calciques			
Ciment portland	CPA-CEM I	95-100	/	/	/	/		/	/	0-5
Ciment portland composé	CPJ-CEM II/A	80-94	6-20							
	CPJ-CEM II/B	65-79	21-35							
Ciment de haut fourneau	CHF-CEM III/A	35-64	36-65	/	/	/	/	/	/	0-5
	CHF-CEM III/B	20-34	66-80	/	/	/	/	/	/	0-5
	CHF-CEM III/C	05-19	81-95	/	/	/	/	/	/	0-5
Ciment pouzzolanique	CPZ-CEM IV/A	65-90	/	10-35			/	/	/	0-5
	CPZ-CEM IV/B	45-64	/	36-55			/	/	/	0-5
Ciment au laitier et aux cendres	CLC-CEM V/A	40-64	18-30	/	18-30		/	/	/	0-5
	CLC-CEM V/B	20-39	31-50	/	31-50		/	/	/	0-5

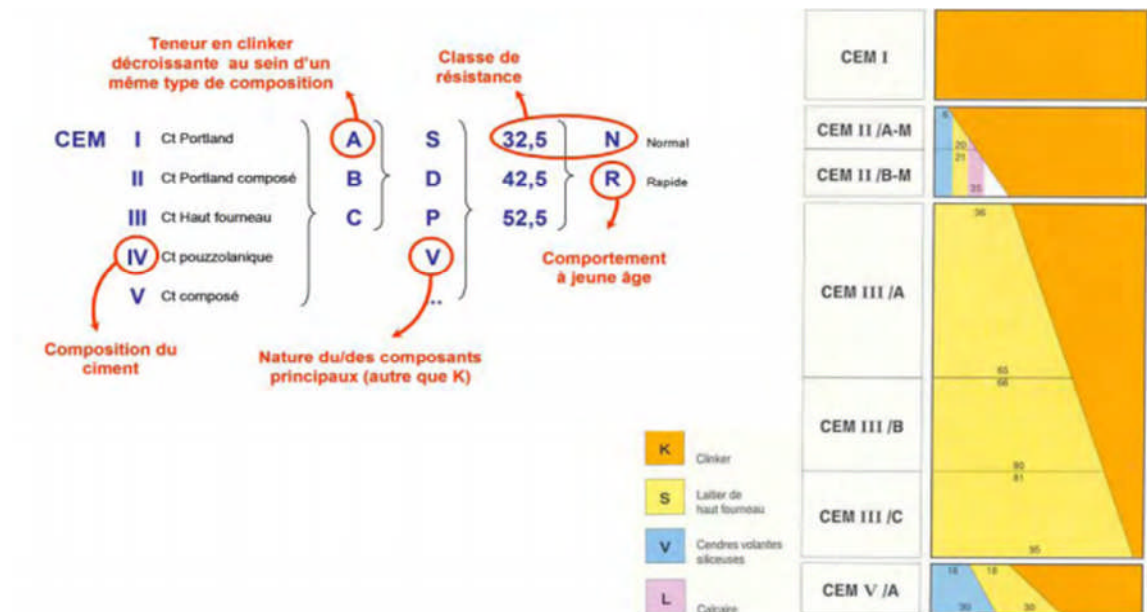


Figure 1.20 : Codification des ciments [5].

Une nomenclature régit le nom des ciments, afin de donner des indications sur sa composition, simplement à partir de son nom.

- Le premier chiffre romain indique la composition du ciment.
- La lettre majuscule suivante indique la teneur en clinker.
- La lettre majuscule suivante indique la nature du ou des constituants principaux.
- Les chiffres suivants ces lettres indiquent la classe de résistance.
- Enfin, les dernières lettres indiquent le comportement au jeune âge.

CHAPITRE II
METHODES D'ANALYSE ET CONTROLE
DE QUALITE

1. Méthodes chimiques

Les méthodes classiques d'analyse chimique utilisées au niveau de la cimenterie de Béni-Saf selon la norme « NA 442 » sont de deux types :

- ✚ Attaque par fusion
- ✚ Attaque par acide

1.1 Attaque par fusion alcaline

L'attaque par fusion alcaline est utilisée uniquement pour la matière non cuite ; c'est-à-dire le cru dont le mode opératoire est le suivant :

- On prend un creuset en platine propre et sec, et on dépose 1 g de matière crue puis on ajoute une mesure de carbonate double de sodium (le bicarbonate). On mélange et on couvre avec une deuxième mesure (jouant le rôle d'un fondant), et on remet le couvercle en platine pour éviter de perdre notre matière au cours de la calcination dans le four à la température de 1000 °C pendant 20 minutes.
- Ensuite, on refroidit la base du creuset avec de l'eau distillée et puis on le met dans un becher de 600 ml et on ajoute 20 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) pur et un peu d'eau distillée.
- Une fois la matière enlevée du creuset, la faire sortir en le rinçant. On ajoute 10 ml de HCl et 15 ml d'eau distillée. On met le becher dans le bain de sable jusqu'à évaporation à sec (le séchage complet) ; mais dans le laboratoire de la cimenterie, ils mettent sur la plaque chauffante pour réduire le temps.

1.2 Attaque par acide

L'attaque par acide est utilisée pour la matière cuite ; à savoir le clinker et le ciment dont le mode opératoire [9] est le suivant :

- On pèse 2g de matière cuite et la faire introduire dans un becher sec de 500 ml. Ajouter ensuite 10 ml d'acide perchlorique et quelques gouttes d'eau distillée. Avec une baguette, remuer jusqu'à ce que le produit soit bien solubilisé dans l'acide. Mettre l'ensemble sur un bain de sable jusqu'à séchage complet de la solution. On le retire lorsqu'on n'observe plus les fumées blanches qui se dégagent.
- Après séchage complet, on ajoute environ 150 ml d'eau distillée tiède et 10 ml d'acide chlorhydrique pur dans le becher et on le laisse chauffer sur une plaque chauffante.
- La solution chaude est filtrée dans une fiole jaugée de 500 ml puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1.2.1 Dosage pour la détermination des oxydes

1.2.1.1 Détermination de l'oxyde de calcium (CaO)

- Prendre 50 ml de la solution filtrée dans un becher, et on ajoute 40 ml de NaOH à 2N pour maintenir un pH entre 12 et 13. On verse ensuite 15 ml de tri-éthanolamine pour masquer le Fe_2O_3 et Al_2O_3 . On ajoute une pincée de l'indicateur coloré ; la calcéine qui donne une couleur verte.

- On titre avec E.D.T.A (éthylène diamine tétra acétique) jusqu'au la disparition complète de la couleur verte et l'apparition d'une couleur violette ; soit le volume V_{CaO} (ml) de l'E.D.T.A versé.

Le pourcentage du CaO est déterminé selon la formule suivante :

$$\% \text{ CaO} = V_{EDTACaO} \times T_{CaO}$$

Tel que :

$\% \text{ CaO}$: Le pourcentage de la chaux.

T_{CaO} : Titre en CaO (son calcul est donné dans l'annexe 1).

$V_{EDTACaO}$: Le volume d'EDTA nécessaire pour doser le CaO.

1.2.1.2 Détermination de l'oxyde de magnésium (MgO)

- On prend 50 ml de la même solution, on lui ajoute 20 ml de tri-éthanol-amine ($C_6H_{15}O_3N$) et quelques gouttes d'indicateur de MgO qui donne une couleur violette.
- Verser ensuite 10 ml de NH_4OH pour avoir un pH de 10 à 11 et titrer avec l'E.D.T.A ; soit V_{MgO} le volume d'E.D.T.A versé.

Le pourcentage d'oxyde de magnésium est déterminé selon la formule suivant :

$$\% \text{ MgO} = V_{EDTAMgO} \times T_{MgO}$$

Tel que :

$\% \text{ MgO}$: Le pourcentage de l'oxyde de magnésium.

T_{MgO} : Titre en MgO (son calcul est donné dans l'annexe 1).

$V_{EDTAMgO}$: Le volume d'EDTA nécessaire pour doser le MgO.

1.2.1.3 Détermination de l'oxyde de fer (Fe_2O_3)

- On prend 50 ml de la solution filtrée et on ajoute 3 gouttes de bromophénol. Ensuite, on verse du NH_4OH jusqu'à l'apparition d'une teinte bleue fugitive. Le dépassement de la teinte bleue provoque la précipitation de l'oxyde d'alumine Al_2O_3 .
- On ajoute 20 ml de l'acide chlorhydrique HCl à N/10 pour obtenir le pH de 1,5 ; pour que le Fe_2O_3 soit le seul à être complexé, on ajoute 15 ml de solution pH 1,5, ajouter 15 à 20 gouttes d'acide salicylique qui donne une coloration violette. Chauffer la solution jusqu'à 40-50 °C pour préciser le dosage de Fe_2O_3 .
- On titre avec E.D.T.A jusqu'à l'apparition de la couleur jaune ; soit $V_{Fe_2O_3}$ le volume d'E.D.T.A versé.

Le pourcentage de l'oxyde de fer est déterminé selon la formule suivante :

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = V_{\text{EDTA}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \times T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Tel que :

$\% \text{Fe}_2\text{O}_3$: Le pourcentage de l'oxyde de fer.

$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: Titre en Fe_2O_3 (son calcul est donné dans l'annexe 1).

$V_{\text{EDTA}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$: Le volume d'EDTA nécessaire pour doser le Fe_2O_3 .

1.2.1.4 Détermination de l'alumine (Al_2O_3)

- On prend 50 ml de la solution ayant servi pour le dosage du fer, on ajoute l'acétate d'ammonium jusqu'au virage bleu à pH 3,6. Ensuite, on ajoute 5 ml d'acide acétique dont le pH se trouve fixé à 3,6.
- On ajoute 10 gouttes de complexonate de cuivre pour complexer l'alumine Al_2O_3 , puis ajouter 10 gouttes de peroxyde azotique naphthol (PAN) qui donne la couleur rose violacée.
- Laisser sur le plaque chauffante jusqu'à l'ébullition pour accélérer la vitesse de complexation de l'alumine.
- On titre ensuite avec l'E.D.T.A jusqu'au virage jaune persistant, la couleur violette réapparaît tant qu'il reste de l'alumine non complexée.

Le pourcentage de l'alumine est déterminé selon la formule suivante :

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = V_{\text{EDTA}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Tel que :

$\% \text{Al}_2\text{O}_3$: Le pourcentage de l'alumine.

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Titre en Fe_2O_3 (son calcul est donné dans l'annexe 1).

$V_{\text{EDTA}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$: Le volume d'EDTA nécessaire pour doser le Al_2O_3 .

1.2.2 Détermination de la silice (SiO_2) « NA 233 »

- On pèse un creuset en platine propre et sec (P_1). Ensuite, on met le papier filtre et son contenu dans le creuset et puis on laisse dans le four à température d'environ 1000 °C pendant 1 heure.
- Retirer le creuset et faire refroidir et on prend sa pesée (P_2).

Le pourcentage de la silice est déterminé selon la formule suivante :

$$\% \text{SiO}_2 = (P_2 - P_1) \times 100 / P.E$$

P.E : poids d'échantillon.

1.2.3 Détermination de la chaux libre CaO_L

- On pèse 1 g de matière (clinker ou ciment), puis mettre dans un erlen propre et bien séché. Ajouter ensuite 50 ml d'éthylène glycol et on chauffe notre solution à 90 °C, puis on filtre (filtre moyen).
- On ajoute à la solution filtré quelques gouttes de bleu de méthylène ; qui donne la couleur bleu et on titre avec HCl jusqu'à l'apparition de la couleur jaune.

Le pourcentage de la chaux libre est déterminé selon la formule suivante :

$$\% \text{CaO}_L = T \times V_{\text{CaO}_L}$$

T : titre de HCl

1.2.4 Détermination de la perte au feu (PAF) « NA 235 »

- On prend une capsule en platine propre et sèche puis on met 2 g de matière cuite. On pèse l'ensemble ; soit P_1 .
- Ensuite, On met la capsule en platine dans un four à moufle pour la calcination à température de 1000 °C pendant 1 heure.
- On sortie la capsule en platine et on la pèse froide ; soit P_2 .

La P.A.F est déterminée selon la formule suivante :

$$\text{PAF} = (P_1 - P_2) \times 100/2$$

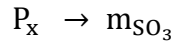
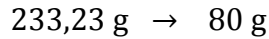
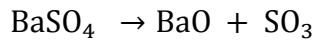
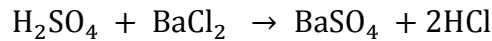
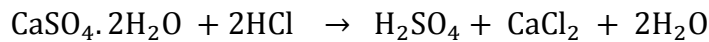
1.2.5 Détermination du pourcentage de SO_3

- On pèse 1 g de matière (clinker ou ciment). Ensuite, on ajoute 20 ml d'eau distillée et 15 ml de HCl N/2. On porte à l'ébullition. Puis, on filtre cette solution dans un becher (filtre rapide).
- On ajoute 15 ml de BaCl_2 (100 g/l) ; pour former un précipité de SO_3 .
- Ensuite, on chauffe la solution et puis on la filtre (filtre lent). On pèse un creuset en platine propre et sec (P_1).
- Mettre le filtre et son contenu dans le creuset. Ensuite, on calcine au four à 1000 °C pendant 30 minutes puis retirer le creuset et laisser refroidir. On pèse (P_2).

Le pourcentage de SO_3 est donné par la formule suivante :

$$\% \text{SO}_3 = (P_2 - P_1) \times 34,3$$

Vérification de la formule :



$$m_{\text{SO}_3} = P_x \times 80 / 233,23$$

D'où : % SO_3 = $m_{\text{SO}_3} / \text{masse d'échantillon}$; Tel que : la masse d'échantillon = 1 g

Alors : % SO_3 = $80 \times P_x / 233,23 = 34,3 \times (P_2 - P_1)$; Tel que : $P_x = P_2 - P_1$

1.2.6 Détermination des résidus insolubles « NA 236 »

- Après la première filtration du SO_3 , et avant d'ajouter le BaCl_2 dans la solution (filtra), on retire le papier filtre et son contenu dans un becher propre et on le déchire. Puis, on ajoute 5 g de bicarbonate de sodium et on verse 150 ml d'eau distillée. On laisse le becher sur la plaque chauffante jusqu'à l'ébullition.
- Ensuite, on filtre la solution (filtre rapide) et puis on rince le papier filtre avec 25 ml de HCl et 25 ml d'eau distillée, on rince à nouveau avec de l'eau distillée ; pour débarrasser tous les chlorures présents sur le filtre.
- Ensuite, on pèse un creuset en platine propre et sec et on note (P_1). On met le papier filtre dans le creuset en platine et on met dans le four à température de 1000°C pendant 20 minutes.
- Puis on retire le creuset et on laisse le creuset refroidit, on pèse le creuset et on note (P_2).

$$\% \text{résidus insolubles} = (P_2 - P_1)$$

1.2.7 Détermination de la teneur des alcalins (K_2O , Na_2O)

- On utilise le photomètre à flamme. On l'étalonne avec d'eau distillée puis on prend un becher propre qu'on remplit avec notre solution contenue dans la fiole jaugée de 500 ml. Lire la valeur affichée sur le photomètre.

Le pourcentage de K_2O est déterminé avec la formule suivante :

$$\% \text{K}_2\text{O} = \text{Valeur affichée} \times \text{Coefficient de K}_2\text{O}$$

Le pourcentage de Na_2O est déterminé avec la formule suivante :

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \text{Valeur affichée} \times \text{Coefficient de Na}_2\text{O}$$

Coefficient de Na₂O et K₂O

D'après la courbe d'étalonnage de photomètre à flamme, on détermine les coefficients suivant :

- Coefficient de Na₂O = 0,01578012.
- Coefficient de K₂O = 0,00237896.

2. Méthodes physiques

2.1 Mesure de la surface spécifique par la méthode Blaine « NA 231 » [9]

2.1.1 But

Détermination de la finesse du ciment ou bien le degré de broyage.

2.1.2 Principe

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

2.1.3 Appareillage



Figure 2.1 : Le perméabilimètre de Blaine.

2.1.4 Mode opératoire

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

- Roder la cellule et placer sur son ajustage en appliquant un léger mouvement de rotation pour répartition de la vaseline, on veuille au cours de cette opération à ne pas altérer le tassement de la couche.
- Aspirer lentement au moyen de la poire l'air du tube jusqu'à ce que niveau lu liquide cinquième de seconde quand le niveau du liquide atteint le deuxième trait, et arrêter quand le niveau atteint le troisième trait.
- On vérifiant le niveau du liquide du manomètre qui doit effleurer au trait inférieur, on note le temps écoulait et la surface spécifique du Blain.

Selon la formule suivante :

$$S = K \times \sqrt{e} \times \sqrt{t} / \rho (1 - e) \sqrt{\mu}$$

Avec :

S : Surface spécifique (cm²/ g)

K : Constante de l'appareil

e : Porosité de la couche tassée (0,5)

ρ : Masse volumique des grains

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

La masse à peser est déterminée en fonction du pourcentage de la pouzzolane ajouté

Tableau 2.1: La masse de ciment en fonction du pourcentage de la pouzzolane.

% Pouzzolane	Masse de ciment
10 %	2,97 g
15 %	2,95 g
20 %	2,88 g

2.2 Mesure de la densité « NA 229 » [20]

2.2.1 But

La détermination du poids réel du ciment rempli dans les sacs.

✚ Si la densité est supérieure à 1 ; donc le sac doit contenir plus que son poids réel de 50 kg.

✚ Si la densité est inférieure à 1 ; donc le sac doit contenir moins de 50 kg.

2.2.2 Mode opératoire

On prend le poids du pot métallique vide (P_1). Avec un entonnoir, on rempli le pot avec du ciment non tassé, et on pèse (P_2)

La densité est donnée par la formule suivante :

$$\text{Densité} = P_2 - P_1$$



Figure 2.2 : L'entonnoir.

2.3 Détermination du pourcentage des refus « NA 229 » [20]

2.3.1 But

La détermination du pourcentage des refus de ciment après le broyage. Les refus sont déterminés pour contrôler l'état de fonctionnement du broyeur et le degré du broyage.

2.3.2 Mode opératoire

On pèse 100 g de ciment. Ensuite, à l'aide d'un pinceau, on tamise sur un tamis de 90 μ . Les particules au dessus du tamis représentant le pourcentage du refus.



Figure 2.3 : Un tamis de 90 μ .

Au niveau de laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf, on utilise l'appareil alpine qui nous donne le pourcentage de refus automatiquement.



Figure 2.4 : Appareil alpine.

2.4 La consistance normale [9]

2.4.1 Définition

La consistance normale caractérise la propriété rhéologique des pâtes. Elle est déterminée par la méthode décrite par la norme « NA 229 » qui consiste en la détermination de la quantité d'eau qu'il faut ajouter à une quantité de ciment préalablement pesée pour obtenir une pâte ciment dite normale.

2.4.2 Pâte normale

La pâte normale est une pâte de consistance normale ; c'est-à-dire telle qu'en opérant avec l'appareil de Vicat.



Figure 2.5 : L'appareil de Vicat.

La lecture donnant l'épaisseur de la pâte restant entre l'extrémité de la sonde et le fond du moule quand celle-ci cesse de s'enfoncer sous son propre poids. Cette épaisseur doit être de $5 \text{ mm} \pm 1$.

2.4.3 Préparation de la pâte

On pèse 500 g de ciment, on verse dans un récipient du malaxeur, puis on ajoute l'eau préalablement déterminée par des tâtonnements successifs de manière à réaliser la consistance normale.



Figure 2.6 : Le malaxeur.

2.4.4 Vérification de la consistance normale « NA 229 »

L'appareil de Vicat, est un plateau nu ayant été muni d'une sonde de consistance. Placer immédiatement le moule rempli de la pâte dans l'axe de la sonde, laisser descendre cette dernière perpendiculairement à la surface de pâte et l'immobiliser à son contact, marquer un temps d'arrêt puis abandonner la sonde à elle-même sans vitesse initiale.

Procéder à la lecture d'épaisseur de la pâte, quand la sonde a cessé de descendre sous son propre poids.

Conserver l'éprouvette dans l'armoire humide pour la détermination des temps de prise du ciment.

2.5 Essais de prise « NA 230 » [9]

2.5.1 Définition

L'essai de prise a pour but de déterminer le temps de prise, c'est-à-dire qui s'écoule entre l'instant où le liant a été mis en contact avec l'eau de gâchage et respectivement le début de prise et fin de prise.

2.5.2 Principe de l'essai

On détermine le début de prise ou fin de prise à l'aide de l'aiguille de Vicat qui s'enfonce dans un moule tronconique rempli de pâte.

2.5.3 Début de prise

Le début de prise est l'intervalle de temps qui s'écoule entre l'instant du début de gâchage et celui où l'aiguille de Vicat ne prend plus jusqu'au fond c'est-à-dire s'arrête à une distance du fond du moule supérieure à $4 \text{ mm} \pm 1$.



Figure 2.7 : L'aiguille de Vicat.

2.5.4 Fin de prise

C'est le temps qui sépare le début de gâchage de ciment jusqu'au moment où la sonde portant l'aiguille ne s'enfonce plus dans la pâte.

L'essai de prise est normalement effectué sur un mortier normale, il peut être effectué sur pâte normale, il est exécuté sur éprouvette conservée dans une armoire humide.

Cette méthode décrite précédemment n'est pas utilisée maintenant dans le laboratoire d'essais physiques de la cimenterie de Béni-Saf, car il dispose d'un nouveau équipement appelé prisomètre automatique multiple.

2.6 Prisomètre automatique multiple [9]

Le temps de prise d'un ciment ou d'un mortier est déterminé par l'observation de la pénétration d'une aiguille dans une pâte de consistance normalisée. Le prisomètre automatique CONTROLAB-PERIER permet d'effectuer cet essai de pénétration simultanément sur 6 moules gérés indépendamment les uns des autres. Durant l'essai, le prisomètre est piloté automatiquement par un micro ordinateur compatible fourni avec l'appareil.

Grace au logiciel installé sur cet ordinateur « application prisomètre », l'utilisateur peut rentrer les données de l'essai, lancer un essai de début et fin de prise, suivre son déroulement à l'écran sur une courbe.

Les résultats de pénétration (temps de début de prise, temps de fin de prise, courbe de la profondeur de pénétration en fonction du temps), sont automatiquement stockés dans un fichier à chaque pénétration. Quand les pénétrations d'un poste sont terminées l'impression d'un rapport d'essai est proposée. On peut alors relancer un nouvel essai sur le poste libéré.

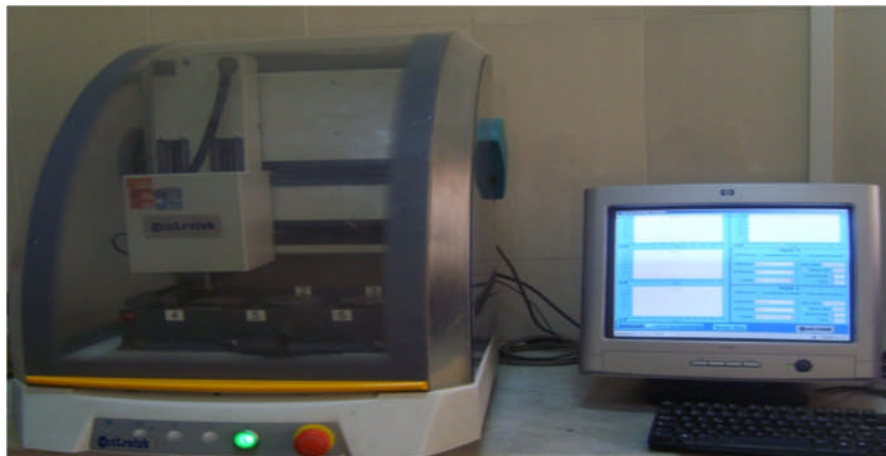


Figure 2.8 : Prisomètre automatique multipostes.

2.7 Essai d'expansion « NA 232 » [20]

2.7.1 Définition

Le moule d'expansion est de la forme cylindrique de 30 mm de diamètre et 30 mm de hauteur, constitués par une feuille de laiton (épaisseur 0,5 mm), comportant deux aiguilles longues de 15 cm (aiguilles Lechâtelier) soudées de chaque côté de la fente.

La variation de l'écartement des ces aiguilles nous renseignera sur la valeur du gonflement.



Figure 2.9 : Aiguille Lechâtelier.

2.7.2 Mode opératoire

- On met la pâte préparée sur une plaque de verre et on remplit le moule d'expansion, puis on couvre avec une deuxième plaque de verre.
- On conserve les aiguilles dans l'armoire humide pendant 24 heures.
- Ensuite, on enlève les aiguilles de l'armoire humide et on marque l'écartement entre les deux aiguilles, et les met dans un bain marie à température 100 °C pendant 3 heures.
- Ensuite, on mesure l'écart (pendant la confection du moule). La variation de l'écartement représente l'expansion à chaud.

2.8 Essais mécaniques (flexion-compression) « NA 234 » [20]

2.8.1 Définition

Ils ont pour but de mesurer les résistances aux différentes contraintes au bout d'un certain temps.

Les essais de flexion et de compression permettent de déterminer la contrainte de rupture à la traction par flexion et la compression des liants hydrauliques.

2.8.2 Préparation de mortier normal

- On pèse 450 g de ciment, on introduit dans le récipient du malaxeur, et on ajoute 225 ml d'eau et on verse 1350 g de sable normalisé dans le malaxeur et on met le malaxeur en marche.
- Ensuite, on verse le mélange dans le moule à l'aide d'une spatule et on met le moule dans l'appareille à choc ; pour entasser les bulles d'air et on racle la surface du moule.
- Après, on met le moule dans la chambre humide pendant 24 heures.
- Ensuite on fait le démoulage et on conserve les éprouvettes dans des casiers remplis par l'eau ; pour faire la casse de 2 jours, 7 jours et 28 jours et même de 56 jours et 100 jours dans notre étude.



Figure 2.10 : Chambre humide.



Figure 2.11 : Malaxeur automatique.



Figure 2.12 : Appareil choc.



Figure 2.13 : Moule cubique et prismatique.



Figure 2.14 : Appareil de flexion.



Figure 2.15 : Appareil de compression.

3. Spectrométrie de fluorescence X

3.1. Définition

La spectrométrie de Fluorescence X (SFX ou FX) ou en anglais X Ray Fluorescence (XRF) est une technique d'analyse élémentaire qui permet de :

- Qualifier les éléments chimiques présents dans un échantillon c'est-à-dire connaître les éléments constituant l'échantillon (exemple : Calcium, Silicium, Aluminium, Fer...)
- Quantifier les éléments présents c'est-à-dire connaître leur teneur (exemple : 70% de calcium, 8% de silicium...)

3.2. Principe

Le faisceau de rayons X (radiations électromagnétiques de longueurs d'onde comprises entre 0,01 nm et 10,0 nm) vient exciter les atomes présents dans l'échantillon à analyser.

Sous cette influence, les éléments du cortège électronique peuvent être arrachés du niveau d'énergie E_X sur lequel ils sont situés. La place libre est alors susceptible d'être comblée par des électrons situés sur un niveau d'énergie supérieure E_Y ($E_Y > E_X$).

Ces transitions s'accompagnent de l'émission de photons (rayonnement de fluorescence). Chaque transition d'un niveau d'énergie de départ vers un niveau d'énergie d'arrivée laissé vacant par l'électron éjecté donne lieu à une raie et à chaque couche correspond une série de raies.

La figure 2.16 suivante donne les différentes étapes du principe de fonctionnement de l'appareil de Fluorescence X :

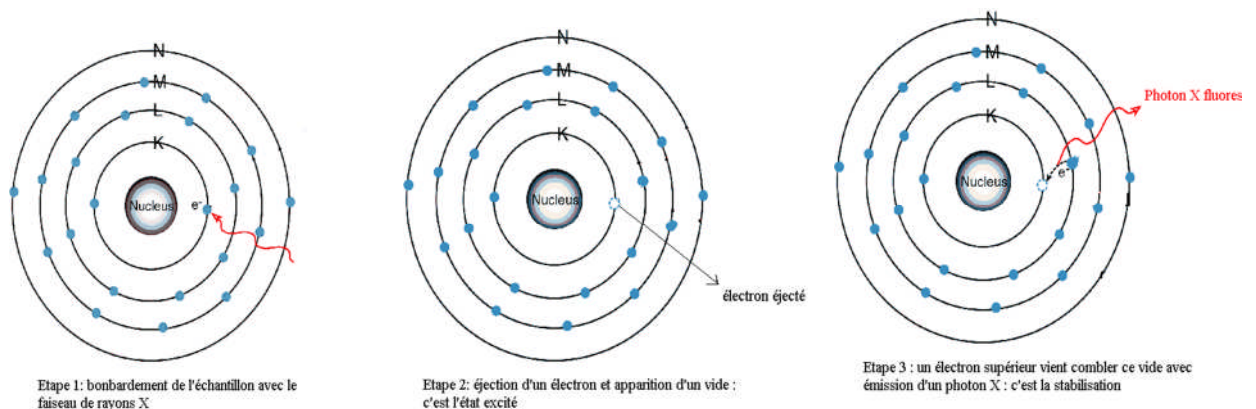


Figure 2.16: Emission de fluorescence X

3.3. Application en Cimenterie

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire c'est-à-dire qu'elle nous permet de déterminer les concentrations en éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés. Il est donc souhaitable de connaître les pourcentages de ces composés plutôt que d'éléments comme c'est le cas de la détermination de la composition minéralogique des clinkers de cimenterie. Cette concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en élément et des formules chimiques.

CHAPITRE III
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude concernent les analyses chimique et physique de quatre (04) clinkers et leurs ciments (provenant des cimenteries de Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef).

Au préalable, pour montrer l'influence du milieu agressif sur ces résultats, nous avons procédé à l'analyse physico-chimique de l'eau de robinet et de l'eau de mer de Rachgoun (prélèvement au niveau de la plage de Rachgoun le 10 Mars 2013 à 15 heures).

1. Analyse physico-chimique de l'eau de conservation

Les résultats relatifs à l'analyse physico-chimique de l'eau de robinet et de l'eau de mer de Rachgoun sont rapportés sur le tableau 3.1 suivant :

Tableau 3.1 : Analyse physico-chimique de l'eau de robinet et de l'eau de mer (Rachgoun).

Caractéristiques	Eau de mer de Rachgoun	Eau de robinet
Conductivité (mS/cm)	55,10	0,782
Température (°C)	18,30	19,40
pH	6,13	7,82
Salinité	10,00	0,10
Turbidité (NTU; Nephelometric Turbidity Unit)	28,50	0,69
Titre Alcalimétrie (TA en mg/L)	0	0
Titre Alcalimétrie Complet (TAC en mg/L)	1500	230
Dureté totale (TH en mg/L)	1027,26	215
Dureté calcique (Ca ²⁺ en mg/L)	175,5	172
Dureté magnésique (Mg ²⁺ en mg/L)	851,76	10,20
Les chlorures (Cl ⁻ en mg/L)	19738	106,35
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻ en mg/L)	1830	213,5
Sulfate (SO ₄ ²⁻ en mg/L)	3100	22
Phosphate (PO ₄ ²⁻ en mg/L)	5	/
Nitrite (NO ₂ ⁻ en mg/L)	7	0,001
Ammonium (NH ₄ ⁺ en mg/L)	0	0,11
Fer (Fe en mg/L)	2	0,01

2. Analyse des clinkers et ciments

2.1. Par voie chimique

Les analyses ont été effectuées sur quatre (04) clinkers différents (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef) et leurs quatre (04) ciments. Les résultats relatifs obtenus sont rassemblés dans les tableaux 3.2 et 3.3 suivants :

Tableau 3.2 : Analyse chimique des quatre (04) clinkers.

Constituants	Composition (%)			
	Béni-Saf	Zahana	Saïda	Chlef
CaO	65,27	65,07	63,58	64,77
SiO ₂	20,93	22,51	22,41	22,36
Al ₂ O ₃	5,28	3,61	5,60	5,24
Fe ₂ O ₃	3,54	4,74	3,61	3,54
MgO	0,99	0,85	0,78	1,21
Na ₂ O	0,33	0,19	0,14	0,25
K ₂ O	0,41	0,14	1,40	0,66
SO ₃	0,28	0,16	0,29	0,36
CaO _L	1,56	0,96	2,19	2,82
RI	0,58	0,97	2,31	1,205
PAF	0,98	0,77	0,9	1,02

Tableau 3.3 : Analyse chimique des quatre (04) ciments.

Constituants	Composition (%)			
	Béni-Saf	Zahana	Saïda	Chlef
CaO	60,49	54,92	52,33	61,09
SiO ₂	23,44	24,02	26,60	19,50
Al ₂ O ₃	5,47	4,15	5,87	5,28
Fe ₂ O ₃	2,83	4,81	3,04	2,55
MgO	0,93	2,64	0,85	1,21
Na ₂ O	0,39	0,42	0,42	0,17
K ₂ O	0,48	0,78	1,24	0,65
SO ₃	2,46	3,60	2,34	1,92
CaO _L	1,35	1,81	1,71	1,77
RI	5,71	1,67	4,29	0,33
PAF	2,65	6,64	6,13	6,27

2.2 Par fluorescence X

Les résultats obtenus par fluorescence X sur les quatre (04) clinkers sont regroupés dans le tableau 3.4 suivant :

Tableau 3.4 : Analyse chimique des quatre (04) clinkers.

Constituants	Composition (%)			
	Béni-Saf	Zahana	Saïda	Chlef
CaO	66,45	66,06	65,94	66,57
SiO ₂	21,73	22,00	21,81	21,90
Al ₂ O ₃	5,02	4,96	5,23	5,00
Fe ₂ O ₃	3,06	4,34	3,31	3,69
MgO	1,19	1,79	1,36	1,16
Na ₂ O	0,82	0,20	0,09	0,47
K ₂ O	0,48	0,17	1,57	0,47
SO ₃	0,86	0,85	0,72	0,86

3. Composition minéralogique des clinkers

Les formules de Bogue sont utilisées mondialement pour calculer la composition minéralogique (potentielle) d'un clinker. Ce calcul, qui fait l'hypothèse de la formation de réseaux cristallins bien définis, sans aucune inclusion étrangère, ne tient pas compte des oxydes secondaires apportés par les matières premières. Pour un clinker Portland ordinaire, la composition minéralogique est définie par les formules suivantes et calculée à partir de la composition chimique [21].

$$\mathbf{C_3S = 4,07 \times CaO - 7,6 \times SiO_2 - 6,72 \times Al_2O_3 - 1,43 \times Fe_2O_3}$$

$$\mathbf{C_2S = 2,87 \times SiO_2 - 0,75 \times C_3S}$$

$$\mathbf{C_3A = 2,65 \times Al_2O_3 - 1,69 \times Fe_2O_3}$$

$$\mathbf{C_4AF = 3,04 \times Fe_2O_3}$$

3.1 Par voie chimique

La composition minéralogique des clinkers est reportée sur le tableau 3.5 ci-après :

Tableau 3.5 : Composition minéralogique des quatre (04) clinkers.

Constituants	Composition (%)			
	Béni-Saf	Zahana	Saïda	Chlef
C ₃ S	66,03	62,72	45,66	53,40
C ₂ S	10,54	17,56	30,07	24,12
C ₃ A	8,01	1,55	8,73	7,90
C ₄ AF	10,76	14,40	10,97	10,76

3.2 Par fluorescence X

Le tableau 3.6 suivant donne la composition minéralogique des quatre (04) clinkers obtenue à partir de la fluorescence X :

Tableau 3.6 : Composition minéralogique des quatre (04) clinkers.

Constituants	Composition (%)			
	Béni-Saf	Zahana	Saïda	Chlef
C ₃ S	67,19	62,12	62,74	65,62
C ₂ S	11,97	16,57	15,53	13,63
C ₃ A	8,13	5,81	8,26	7,01
C ₄ AF	9,30	13,19	10,06	11,21

4. Analyse physique et mécanique

4.1. Essais physiques sur les ciments

Les résultats des quatre (04) ciments sont donnés par le tableau 3.7 suivant :

Tableau 3.7 : Essais physiques des quatre (04) ciments.

Ciment		Béni-Saf	Zahana	Saïda	Chlef
Temps de prise (min)	Début	104	133	83	150
	Fin	194	219	150	219
E/C (%)		26,20	26	26,40	25,42
E : Eau (ml)		131	130	132	127,10
C : Ciment (g)		500	500	500	500
S.S.B (Surface Spécifique Blaine) (cm^2/g)		3496,19	3992,17	3291,79	3326,15
Expansion à chaud (mm)		0	0	1	0
Refus sur tamis de 90 μm (%)		2,63	2,02	4,14	10,81
Masse volumique (Kg/dm^3)		1,051	0,839	1,011	1,036

4.2 Analyse granulométrique par tamisage à sec du sable « NA 2607 »

Les mortiers sont composés de ciment (donner quantité), de sable normalisé (quantité) et d'eau (quantité). Les éprouvettes de ces mortiers ($4 \times 4 \times 16$) cm^3 sont immergées dans l'eau de mer et dans l'eau de robinet (Témoin). La durée de conservation dans ces deux milieux est fixée à 2, 7, 28, 56 et 100 jours.

Au terme de chaque séjour, des essais à la traction par flexion et à la compression ont été effectués.

Au préalable, nous avons effectué l'analyse granulométrique sur le sable utilisé pour la confection de ces mortiers.

Les résultats de l'analyse granulométrique sont consignés dans le tableau 3.8 ci-après :

Tableau 3.8 : Analyse granulométrique du sable utilisé (masse du sable = 1350 g).

N° tamis (i)	Ouverture des tamis d_i (mm)	Masse des refus m_i (g)	Masse des refus cumulés M_c (g)	Pourcentage des refus cumulés R_i	Pourcentage des tamisats cumulés T_i
17	3,15	0	0	0	100
16	2,5	0	0	0	100
15	2	0,40	0,4	0,029	99,97
14	1,6	69,2	69,6	5,15	94,85
13	1,25	208,2	277,8	20,57	79,43
12	1	174,4	452,2	33,49	66,51
11	0,8	111,2	563,4	41,73	58,27
10	0,63	179,6	743	55,03	44,97
09	0,5	163	906	67,11	32,89
08	0,315	105	1011	74,88	25,12
07	0,25	40,6	1051,6	77,89	22,11
06	0,2	93,2	1144,8	84,8	15,2
05	0,16	31	1175,8	87,09	12,91
04	0,125	141,6	1317,4	97,58	2,42
03	0,1	21	1338,4	99,14	0,86
02	0,08	8,8	1347,2	99,79	0,21
01	0,063	0,6	1347,8	99,83	0,17
Fond	Fond	0,6	1348,4	99,88	0,12

4.3 Essais mécaniques sur les mortiers

Les résultats des résistances à la flexion et à la compression aux âges 2, 7, 28, 56 et 100 jours des éprouvettes immergées dans l'eau de robinet et de celles immergées dans l'eau de mer sont fournis par les tableaux 3.9 et 3.10 suivants :

Tableau 3.9: Résistances à la flexion et à la compression des différents mortiers immergés dans l'eau de robinet.

Résistance Mortiers	Résistance à la flexion (MPa)				Résistance à la compression (MPa)			
	2 j	7 j	28 j	56 j	2 j	7 j	28 j	56 j
Béni-Saf	4,39	6,52	7,80	8,76	19,37	37,5	47,65	57,25
Zahana	4,35	5,98	7,10	7,46	18,2	28,43	43,43	46,56
Saïda	4,00	6,00	7,00	7,51	12,34	30,00	43,12	47,50
Chlef	3,81	6,01	6,91	7,08	11,71	30,62	40,62	43,12

Tableau 3.10 : Résistances à la flexion et à la compression des différents mortiers immergés dans l'eau de mer (Rachgoun).

Résistance Mortiers	Résistance à la flexion (MPa)					Résistance à la compression (MPa)				
	2 j	7 j	28 j	56 j	100 j	2 j	7 j	28 j	56 j	100 j
Béni-Saf	4,41	6,57	7,66	8,91	8,06	20,20	35,93	48,64	57,81	50,62
Zahana	4,12	6,09	6,36	7,09	7,00	15,93	29,21	38,64	44,37	40,62
Saïda	4,08	6,00	6,42	7,06	7,08	13,64	29,37	37,60	43,75	44,37
Chlef	4,06	5,90	6,36	6,98	6,98	12,81	27,03	36,45	40,62	40,62

CHAPITRE IV
INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1. La courbe granulométrique du sable

Suite à l'analyse granulométrique du sable normalisé utilisé, nous constatons que ce sable se trouve à l'intérieur du fuseau (figure 4.1). Les courbes représentent les pourcentages des tamisats cumulés en fonction du diamètre des tamis.

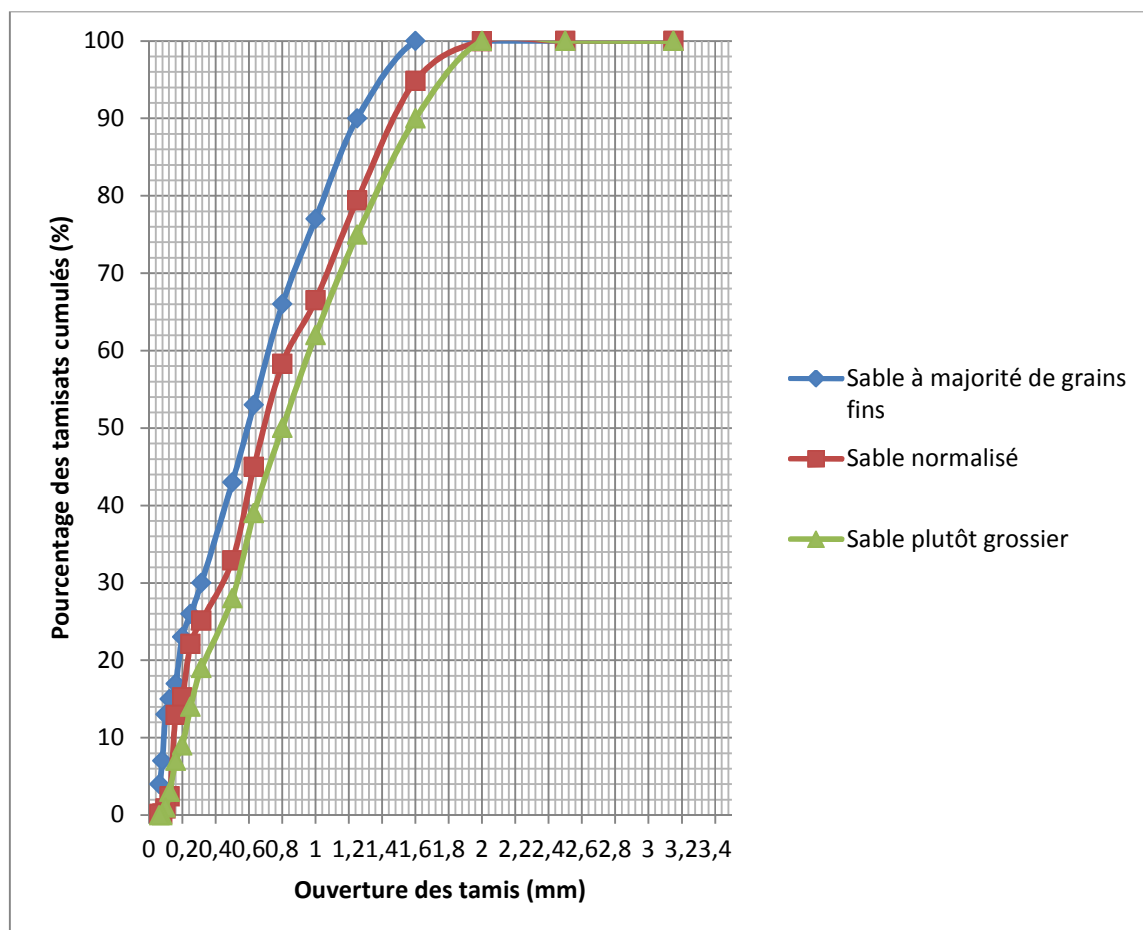


Figure 4.1 : La courbe granulométrique du sable.

Ce sable est conforme à la norme Algérienne NA « 2607 ».

2. L'analyse de l'eau de conservation

L'analyse comparative des résultats concernant l'eau de mer et l'eau de robinet est donnée sur la figure (4.2) suivante :

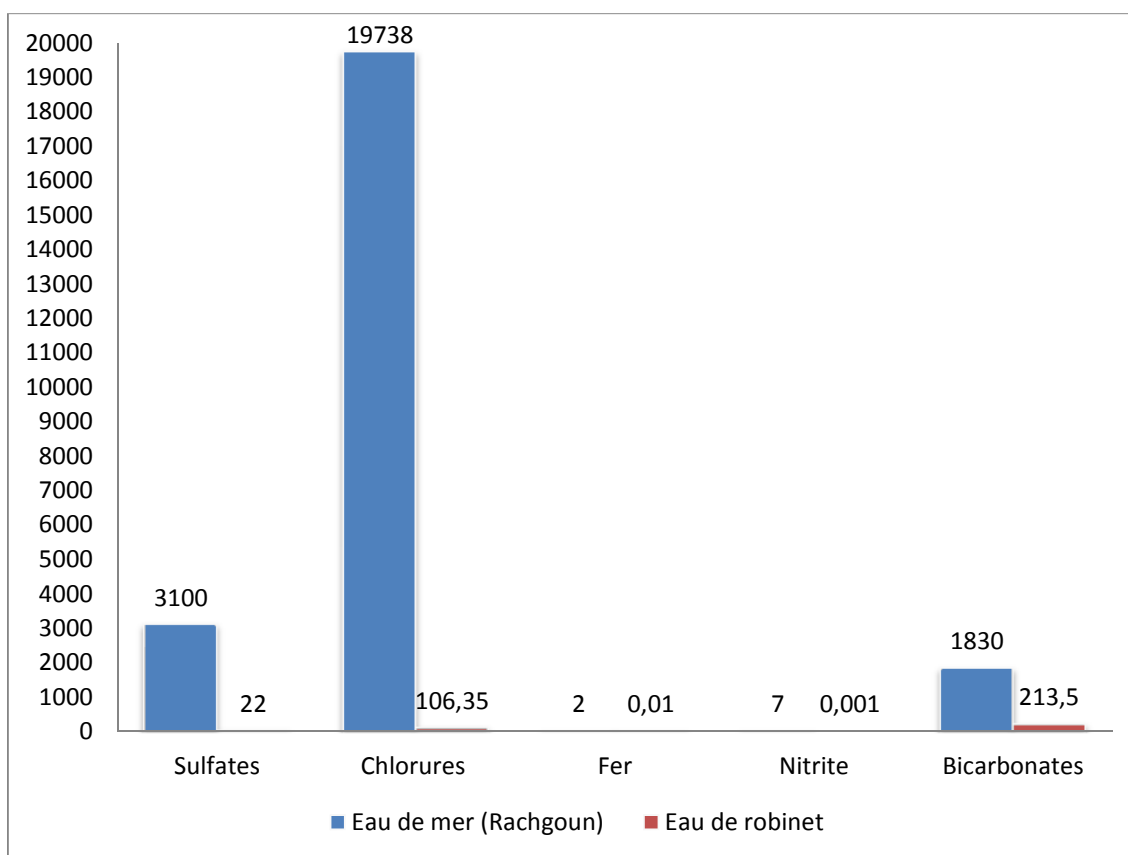


Figure 4.2 : Comparaison graphique des analyses de l'eau de conservation.

Nous constatons la présence de fortes teneurs en ions chlorures (Cl^-) et sulfates (SO_4^{2-}) responsables des attaques chimiques de l'eau de mer.

3. Analyse chimique

Les analyses chimiques des quatre (04) clinkers et les quatre (04) ciments (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef) ont été effectuées au niveau du laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf.

Les résultats se trouvent dans les fourchettes de la norme Algérienne NA « 442 ».

- ✓ Le pourcentage de silice (SiO_2), pour les quatre (04) ciments, est inversement proportionnel au pourcentage de chaux (CaO) car il dépend de la matière ajoutée (pouzzolane ou calcaire pur).
- ✓ La perte au feu (PAF) dépend aussi de la matière ajoutée. Dans le cas de la cimenterie de Chlef où l'ajout est le calcaire pur ; la perte au feu est plus importante. Par contre, quand l'ajout est la pouzzolane comme c'est le cas de la cimenterie de Béni-Saf ; la perte au feu est moins importante.
- ✓ Le pourcentage de MgO , dans les trois ciments (Béni-Saf, Saïda et Chlef) est inférieur à 2. Par contre, dans le ciment de Zahana, il est supérieur à 2. Ceci est dû à la matière première qui contient plus de magnésium.

La figure (4.3) suivante qui donne le spectre de l'analyse du ciment de Zahana par microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) montre bien la présence du magnésium par rapport aux spectres des autres ciments (voir annexe 5).

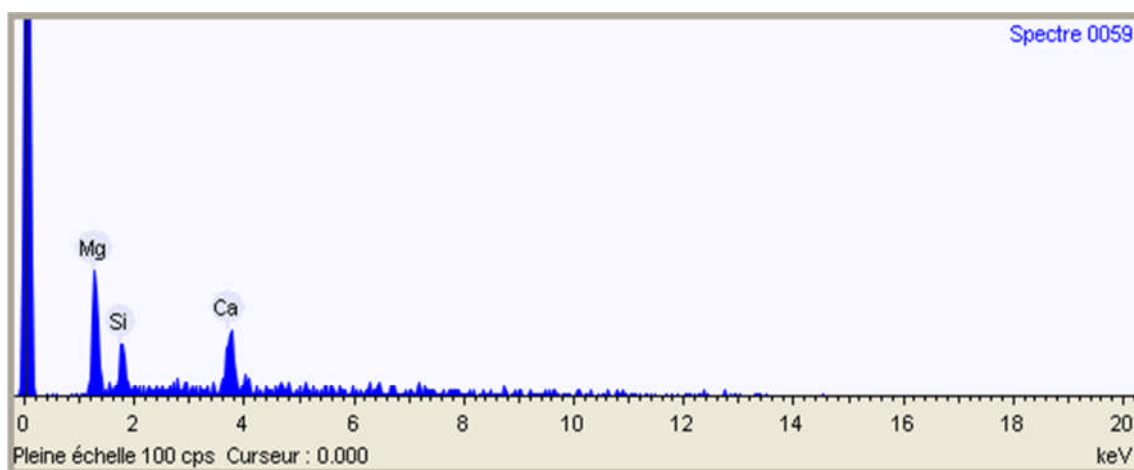


Figure 4.3 : Analyse du ciment de Zahana par MEB à détecteur EDX.

✓ Selon la composition minéralogique des clinkers :

Le clinker de Béni-Saf est celui qui possède le pourcentage de C_3S (66,03) le plus élevé donc il développe rapidement les résistances aux jeunes âges.

Par contre, le clinker de Saïda qui possède un fort pourcentage de C_2S (30,07) est bélitique c'est-à-dire développe ses résistances à long terme.

Enfin, le clinker de Zahana possède un faible pourcentage en C_3A (1,55) et un fort pourcentage de C_4AF (14,40).

✓ Selon la composition chimique des clinkers :

Le pourcentage de silice SiO_2 dans les clinkers (Béni-Saf, Zahana et Saïda) est inférieur à celui de silice dans les ciments respectifs car l'ajout en forte proportion est la pouzzolane.

Par contre, dans le cas du clinker de Chlef, le pourcentage de silice est supérieur à celui de silice dans le ciment car l'ajout est le calcaire pur.

4. Analyse physique

L'analyse physique des quatre (04) clinkers et les quatre (04) ciments (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef) a été effectuée au niveau de laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf.

Les résultats d'analyse sont conforme à la norme Algérienne NA « 442 ». Cependant, nous notons ce qui suit :

✓ La consistance normalisée (E/C) diffère d'un ciment à l'autre ; ce qui va se traduire sur le temps de prise qui reste conforme à la norme.

✓ Les ciments se présentent sous forme de poudre finement divisée. Cette finesse est une caractéristique importante car lors du gâchage, plus la surface de ciment en contact avec l'eau est grande plus l'hydratation est rapide et complète [17].

Les surfaces spécifiques par la méthode de Blaine différent d'un ciment à l'autre tout en restant dans les fourchettes de la norme.

✓ Concernant l'expansion à chaud, nos résultats, pour les quatre (04) ciments sont conformes à la norme « NA 232 » qui mentionne qu'elle ne doit pas dépasser 10 mm.

✓ Concernant le refus sur tamis 90 μm , il est acceptable pour les quatre (04) ciments suivant la norme EN 459-1 qui exige un refus inférieur à 15 % [17].

On a remarquée que le refus du ciment de Chlef est grand par rapport aux autres ; ceci revient probablement à l'ajout calcaire pur.

5. Résistances des mortiers à la flexion et à la compression

5.1. Résistances des mortiers conservés dans l'eau de robinet

Les résultats de la variation de la résistance à la flexion et à la compression des mortiers en fonction du temps sont représentés sur les figures ci-dessous.

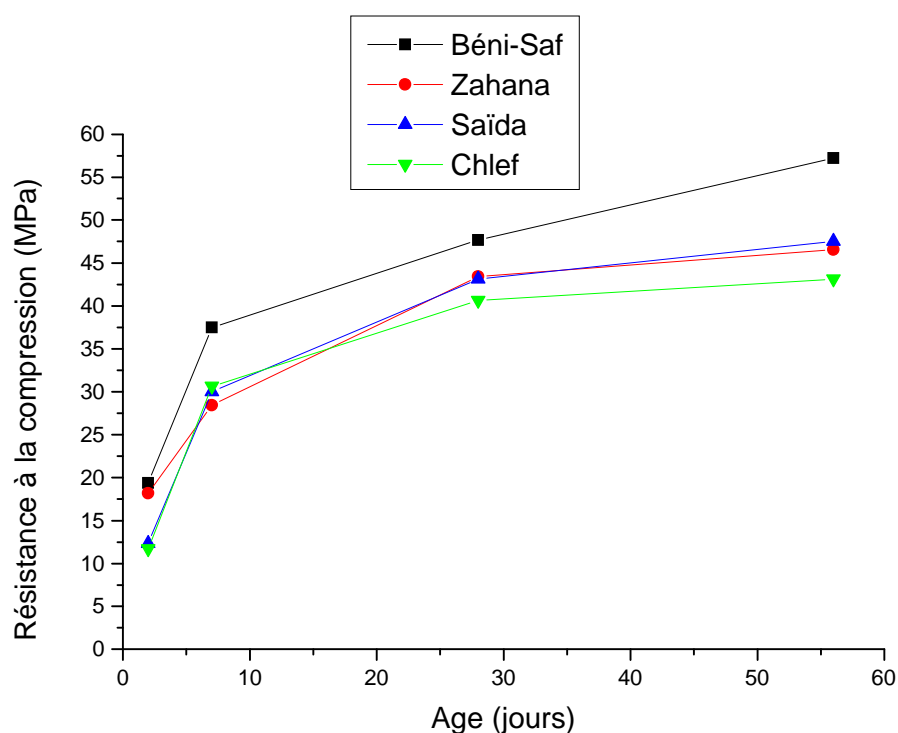


Figure 4.4 : Résistance à la compression en fonction du temps.

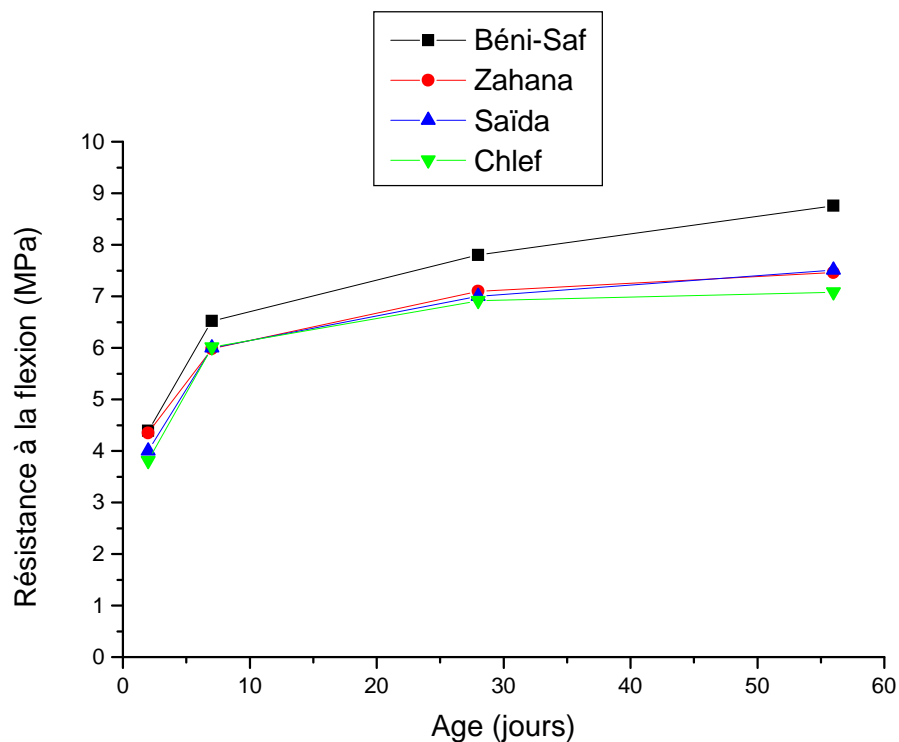


Figure 4.5 : Résistance à la flexion en fonction du temps.

L'analyse des courbes montre qu'il y a une évolution de la résistance à la flexion et à la compression pour les quatre types de ciments (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef). Cependant, nous constatons que le ciment de Béni-Saf présente les meilleures résistances à la flexion et à la compression.

5.2. Résistances des mortiers conservés dans l'eau de mer

Les résultats de la variation des résistances à la flexion et à la compression des mortiers en fonction du temps sont représentés sur les figures ci-dessous.

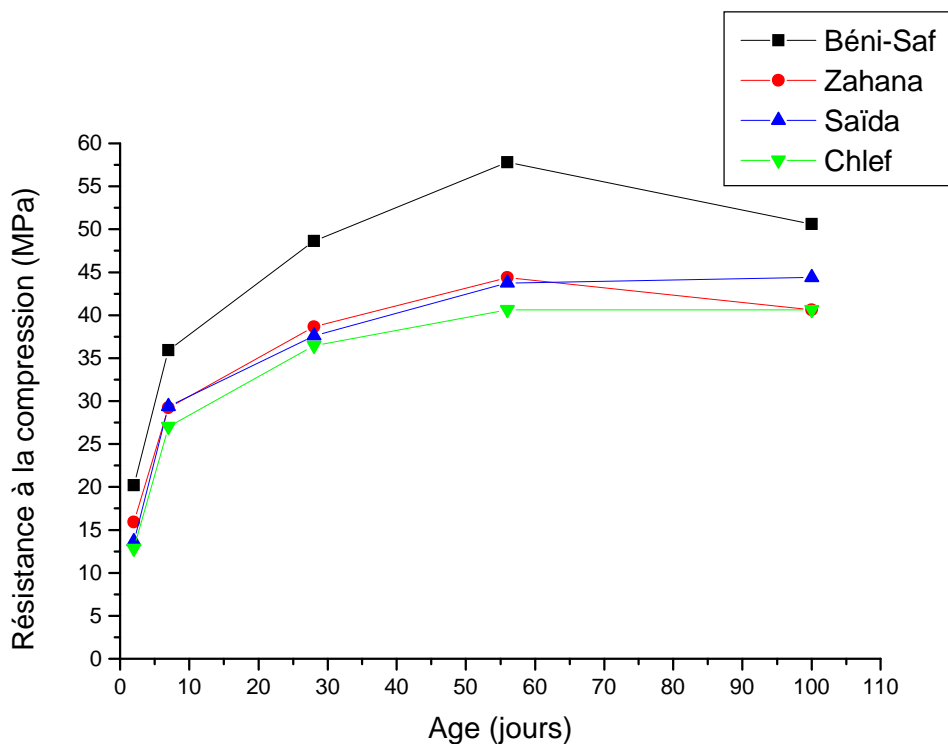


Figure 4.6 : Résistance à la compression en fonction du temps.

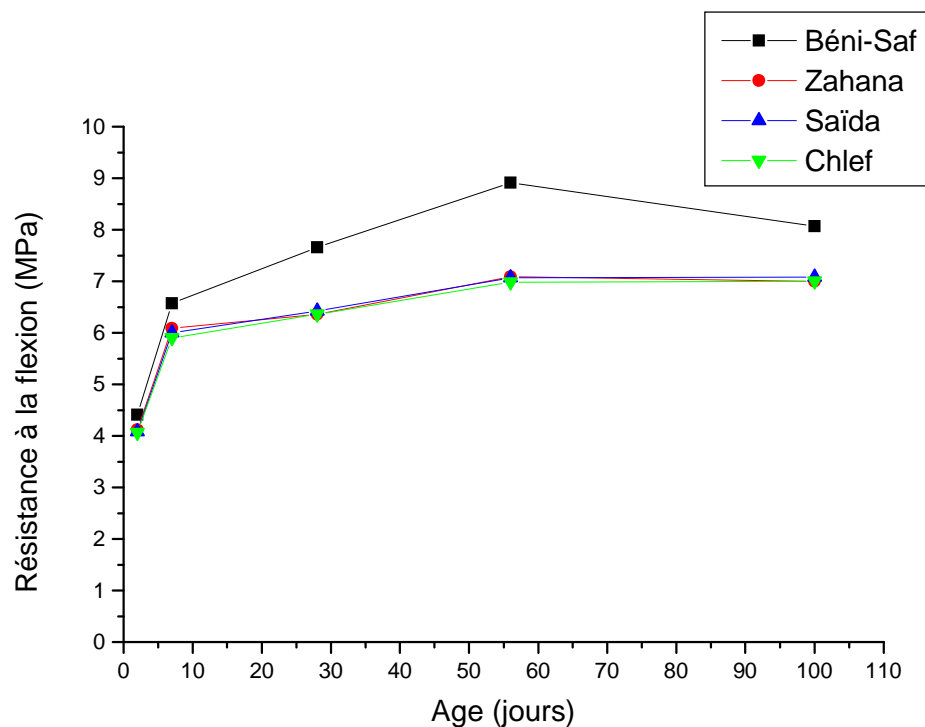


Figure 4.7 : Résistance à la flexion en fonction du temps.

Les résistances des mortiers conservés dans l'eau de mer évoluent progressivement dans le temps. Au-delà de 100 jours, une chute de résistance peut être notée pour la compression et la flexion des ciments de Béni-Saf et Zahana, mais pour les deux autres ciments (Saïda et Chlef) on a une stabilisation des résistances.

Les agents agressifs contenus dans l'eau de mer réagissent avec les phases hydratées du mortier en provoquant une déstabilisation et par conséquent la chute des résistances [22].

5.3. Comparaison des résistances dans les quatre (04) ciments (dans l'eau de robinet et dans l'eau de mer)

Les résultats des résistances à la compression et à la flexion des quatre (04) ciments dans l'eau de robinet et dans l'eau de mer sont représentés sur les figures (4.8) et (4.9) suivantes.

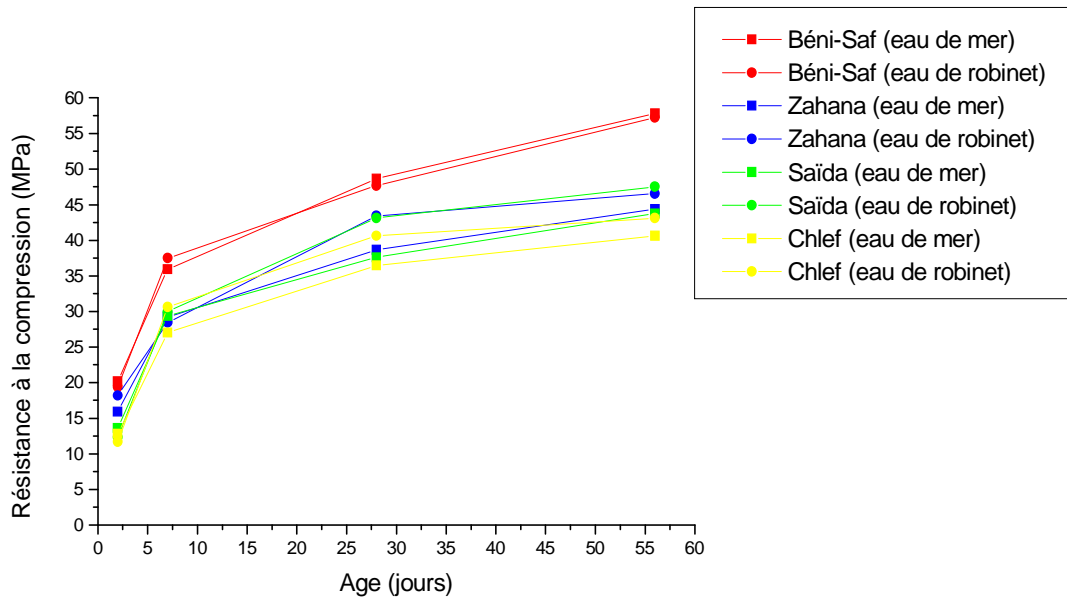


Figure 4.8 : Résistance à la compression en fonction du temps.

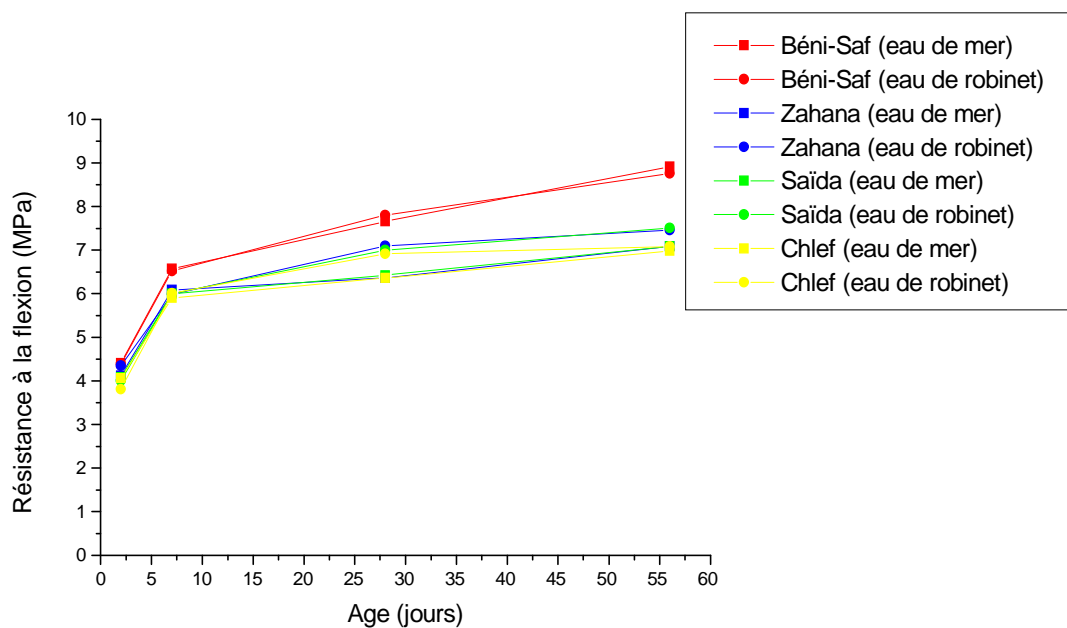


Figure 4.9 : Résistance à la flexion en fonction du temps.

Pour les quatre (04) ciments, les résistances dans l'eau de robinet évoluent proportionnellement avec l'âge. Par contre dans l'eau de mer, la diminution des résistances commence à apparaître d'une manière significative au-delà de 56 jours.

6. Observation visuelle des éprouvettes et analyse par MEB

6.1. Comparaison entre les éprouvettes des différents milieux de conservation

L'attaque chimique des éprouvettes étant illustrée sur les figures (4.10) à (4.13) suivantes :



Figure 4.10 : Etat d'éprouvette après immersion de 28 jours dans l'eau de mer.



Figure 4.11 : Etat d'éprouvette après immersion de 28 jours dans l'eau de robinet.

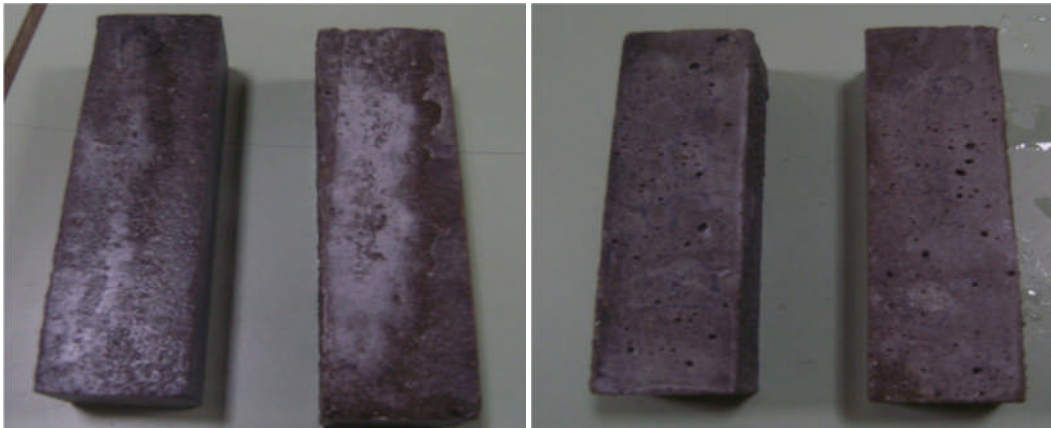


Figure 4.12 : Etat d'éprouvette après immersion de 100 jours dans l'eau de mer.

6.2. Les résultats de MEB des éprouvettes immergées dans l'eau de mer

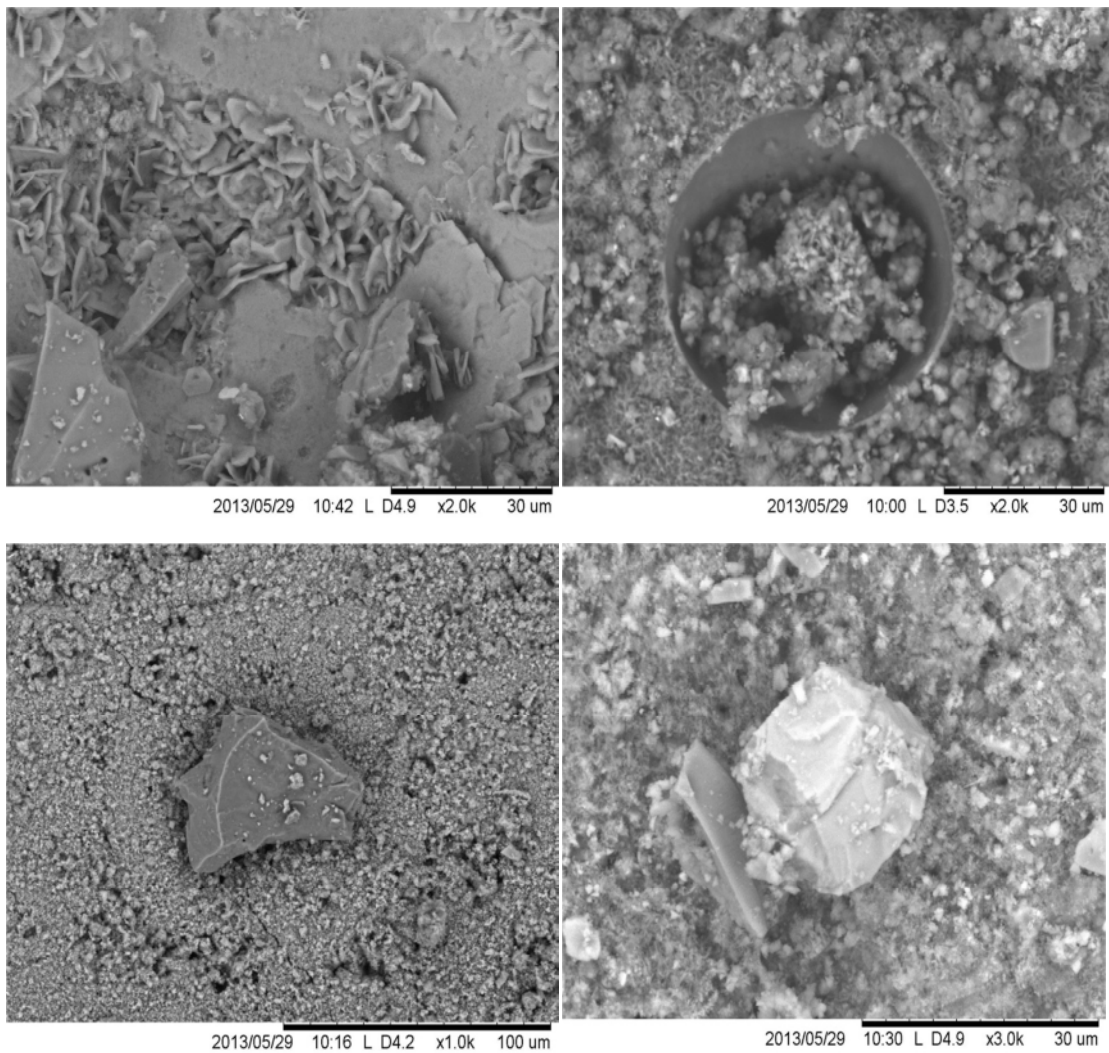
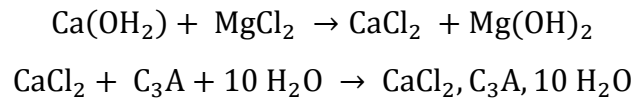


Figure 4.13 : L'analyse MEB des quatre ciments.

L'apparition de la couche blanche sur les éprouvettes annonce le début de dépôt de composés expansifs provoquant ainsi l'expansion et l'éclatement du mortier [23].

Les attaques se résument selon :

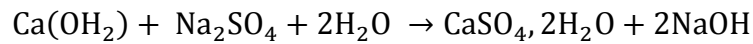
❖ Les chlorures réagissent comme suit :



CaCl₂, C₃A, 10 H₂O : Est sel de Friedel, expansif.

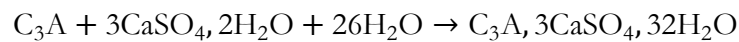
❖ Les étapes des ions sulfates sont :

→ Formation du gypse secondaire :

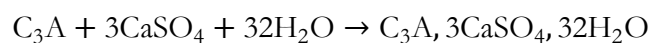
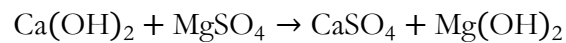


CaSO₄, 2H₂O : Est le gypse secondaire expansif.

→ Formation d'Ettringite secondaire :



C₃A, 3CaSO₄, 32H₂O : Ettringite secondaire expansive.



C₃A, 3CaSO₄, 32H₂O : Ettringite secondaire expansive.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail, qui avait pour but l'étude comparative des clinkers de quatre (04) cimenteries de l'ouest Algérien : Analyse et applications, s'est achevé avec l'obtention d'une multitude de résultats :

✚ L'analyse granulométrique du sable utilisé a confirmé que ce dernier est bien normalisé ;

✚ Les caractéristiques des ciments et leurs clinkers ont été déterminées en utilisant les méthodes classiques physico-chimiques ;

✚ La fluorescence X, en plus de la méthode chimique, a été utilisée pour le calcul de la composition minéralogique des clinkers ;

✚ Le microscope Electronique à Balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX nous a permis d'examiner les surfaces des échantillons et éventuellement la quantification des éléments constitutifs.

Les résultats obtenus relatifs aux caractéristiques des clinkers, ciments et mortiers sont conformes à la norme algérienne NA 442.

Il a été montré que les résistances à la flexion et à la compression sont sensibles aux milieux dans lesquels les éprouvettes ont été conservées ;

✚ Evolution des résistances à la flexion et à la compression pour les quatre mortiers immergés dans l'eau potable ;

✚ Diminution appréciable de ces résistances au-delà de 100 jours pour les quatre (04) mortiers immergés dans l'eau de mer car les sulfates (présents dans l'eau de mer) réagissent avec l'aluminate tricalcique (C_3A) résiduel et l'hydroxyde de chaux ($Ca(OH)_2$) pour donner l'ettringite secondaire ($C_3A, 3CaSO_4, 32H_2O$). Ce composé potentiellement expansif est susceptible de générer des contraintes internes et par suite fissuration ; ce qui entraîne la dégradation et les chûtes des résistances.

En plus de ces résultats obtenus, cette étude m'a donnée l'occasion pour pénétrer le monde du travail à l'aide des séjours pratiques effectués au sein de la cimenterie de Béni-Saf, des ADE (Algérienne des Eaux) d'Aïn-Témouchent et de Tlemcen d'une part et d'autre part s'insérer dans la communauté scientifique par la présentation d'une communication (annexe 7 : Attestations).

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **David Planel** « Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons ». Thèse de doctorat soutenue le 4 Juin 2002, Université de Marne la Vallée.
- [2] **Zineb Damene et al.** « Durabilité de mortiers à base de ciments algériens vis-à-vis du sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et effet de sable de dune sur le taux de chute de résistance », colloque CMEDIMAT 2005, ENSET d'Oran les 06 et 07 Décembre 2005.
- [3] **Boucif Belhachemi, Nasr Eddine Hassaïne** « Etude d'un milieu agressif acide sur un mortier à base de ciment composé », Communication Science & Technologie (COST) N°10 Janvier 2012, P37-44.
- [4] **Yves Houst** « Deux cas d'attaque de bétons par les sulfates ». Chronique du laboratoire des matériaux pierreux de l'EPF Lausanne, Tirage à part de « chantiers » N°2/1979.
- [5] **Christophe Charron** « L'industrie du ciment ; Données générales. Ecole thématique « matériaux cimentaires », 21 au 24 septembre 2008, Holcim, P.17-69.
- [6] **Laurent Camera** « Synthèse de la formation géologique du parc national du Mercantour », juin 2000, P.7-15.
- [7] **Amina Sidi Aïssa, Leila Sidi Yakoub** « Optimisation du taux des incuits pour la fabrication de ciment CPj CEM I A/42,5 », Diplôme DEUA en chimie industrielle, Département de chimie, Université Abou-Bakr Belkaïd, 2007/2008, P.4.
- [8] **Fatima Zahra Hasni, Ahmed El-Bouslemti** « Influence de la composition minéralogique du clinker sur la qualité de ciment », Diplôme DEUA en chimie industrielle, Département de chimie, Université Abou-Bakr Belkaïd, 25 novembre 2007, P.7-8.
- [9] **Mohammed Amine Benhadda** « La durabilité du mortier à base de ciment de Béni-Saf vis-à-vis de milieux basiques $NaOH$ et NH_4OH », Diplôme d'ingénieur d'état en chimie industrielle, Génie des procédés, Université Abou-Bakr Belkaïd, 2011/2012, P.2-13.
- [10] **Claudine Noguera** « Les argiles ». CNRS-UPMC Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France, des nanomatériaux modernes, au passé millénaire, N° 2, 2010, P.98-101. Claudine.noguera@insp.jussieu.fr.
- [11] **Rio Tinto Alcan** « Navire d'échouage de l'aluminium ». Colombie-Britannique, www.riotintoalcan.com. Date de consultation (02/2013).
- [12] **Pablo Picasso**. Dossiers rallye, N°5, France, 11 novembre 2004.
- [13] **Abdelkader Ameer** « Influence de l'ajout pouzzolane sur la résistance du ciment de la cimenterie de Saïda », Diplôme d'ingénieur d'état en chimie et génie des procédés, Département de chimie, Université Abou-Bakr Belkaïd, 13/11/2006, P.13.

- [14] **Jacques Frachebourg** « Contribution à l'étude de quelques pouzzolanes naturelles et artificielles en vue de la fabrication des ciments de pouzzolanes », Ingénieur chimiste diplômé EPUL, Ecole polytechnique, Université de Lausanne, ST-MAURICE, 6 octobre 1965, P.8-10.
- [15] **Elodie Romilliat** « Étude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker », Génie de procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet de Saint-Etienne. N°d'ordre : 396GP, France, 20janvier 2006, P.3-8.
- [16] **Cyril Guérandel** « Étude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation », Chimie analytique : Université Paul Verlaine –METZ, 23 novembre 2009.
- [17] **Yousef Slimani** « La durabilité d'un mortier a base de ciment de Béni-Saf en solutions basiques, acide et neutre », Diplôme d'ingénieur d'état en chimie et génie des procédés, Département de chimie, Université Abou-Bakr Belkaïd, 13/04/2010, P.29-31-40.
- [18] **Alexandre Pisch**, Lafarge centre de recherche (LCR), cours matériaux cimentaires, Italie, 2009.
- [19] **Journal officiel de la république Algérienne**, N° 40. 2 juillet 2003.
- [20] **S.CI.BS**. Système management qualité, Analyse chimique et physique, 19 p.
- [21] **Farid Brahim Houti, Boucif Belhachemi** « Etude expérimentale de l'agressivité de l'eau de mer sur les mortiers en ciment » XXX^{ème} Rencontres AUGC-IBPSA, Chambéry, Savoie, 6 au 8 juin 2012.
- [22] **Alexandre Pisch, Blandine Albert**, Formation « ciment ». LAFARGE, Octobre 2009, P.9-22-41.
- [23] **Ahcène Merida, Aissa Talah, Fettoum Kharchi et Habah Chaid**. « Durabilité des bétons de pouzzolane », colloque CMEDIMAT, ENSET d'Oran 06 et 07 Décembre 2005.
- [24] **L'eau à Bruxelles** « Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface », Institut Bruxellois pour la gestion de l'environnement, Bruxelles, Novembre 2005, P.2-5.

ANNEXES

Annexe I : Complexométrie
Détermination du titre E.D.T.A

L'ion-gramme de la solution EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique ou sel disodique $C_{10}H_{10}N_2Na_2O_8, 2H_2O$) réagit dans tous les cas, avec ion-gramme du métal sans tenir compte de la valence.

Par exemple,

Une solution EDTA à 0,1 M = 0,1 mol/l $\approx 0,1 \times 372,24$ g/l

Donc, une solution EDTA 0,1 M correspond à une solution contenant 37,224 g/l ; ce qui signifie que :

1 ml de cette solution contient $37,224 \times 10^{-3}$ g d'EDTA

Comme : $372,24 \text{ g} \xrightarrow{\text{réagissent}} 40 \text{ g de Ca}$
 $37,224 \times 10^{-3} \text{ g} \rightarrow x = 37,224 \times 10^{-3} \times 40 / 372,24$
 $x = 40 \times 10^{-4} \text{ g de Ca}$

Et : $56 \text{ g de CaO} \rightarrow 40 \text{ g de Ca}$
 $y \leftarrow 40 \times 10^{-4} \text{ de Ca}$
 $y = 56 \times 40 \times 10^{-4} / 40 = 56 \times 10^{-4} \text{ g de CaO}$

Ainsi, on a montré par les calculs que 1 ml de solution EDTA 0,1 M réagit avec 0,0056 g de CaO.

Dans les analyses de ciments, on utilise une solution d'EDTA plus faible, de façon que :

1 ml de solution EDTA $\xrightarrow{\text{réagit}}$ 0,002 g de CaO

On essaye de refaire le calcul pour remonter à la concentration de ladite solution d'EDTA.

La concentration de cette solution sera donc :

$0,0056 \text{ g de CaO} \xrightarrow{\text{contient}} 0,0040 \text{ g de Ca}$
 $0,002 \text{ g de CaO} \rightarrow z = 0,002 \times 0,004 / 0,0056$
 $z = 0,1428 \times 10^{-2} \text{ g de Ca}$

Comme :

$372,24 \times 10^{-4} \text{ EDTA} \xrightarrow{\text{réagissent}} 40 \text{ g} \times 10^{-4} \text{ Ca}$
 $v \leftarrow 14,28 \times 10^{-4} \text{ de Ca}$
 $v = 372,24 \times 10^{-4} \times 14,28 / 40 = 132,89 \times 10^{-4} \text{ g}$

Donc : 1 ml de cette solution d'EDTA contient $132,89 \times 10^{-4} \text{g} = 13,289 \text{ mg}$.

Calculons les quantités des différents oxydes qui correspondent à 1 ml de cette solution EDTA :

$\xrightarrow{\text{pour CaO}}$ 1 ml de cette solution correspond à 0,002 g de CaO

$\xrightarrow{\text{pour Al}_2\text{O}_3}$ ($M_{\text{Al}} = 27; M_{\text{O}} = 16; M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ g/mol}$)

372,24g d'EDTA \rightarrow 27g de Al

$$\begin{aligned} 132,89 \times 10^{-4} &\rightarrow x_{\text{Al}} = 132,89 \times 10^{-4} \times 27/372,24 \\ &= 9,64 \times 10^{-4} \text{g} \\ &= 0,00096 \text{g de Al} \end{aligned}$$

Comme :

102g de $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 54g de Al

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \rightarrow 0,00096$$

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \times 0,00096/54 = 0,00181 \text{g de Al}_2\text{O}_3$$

$\xrightarrow{\text{pour Fe}_2\text{O}_3}$ ($M_{\text{Fe}} = 55,85; M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,7 \text{ g/mol}$)

372,24 g d'EDTA \rightarrow 55,85 de Fe

$$\begin{aligned} 132,89 \times 10^{-4} &\rightarrow x_{\text{Fe}} = 132,89 \times 10^{-4} \times 55,85/372,24 \\ &= 0,00199 \text{ de Fe} \end{aligned}$$

Comme :

159,7g de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ 111,7g de Fe

$$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \leftarrow 0,00199$$

$$\begin{aligned} x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= 0,00199 \times 159,7/111,7 \\ &= 0,00285 \text{g de Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

$\xrightarrow{\text{pour MgO}}$ ($M_{\text{Mg}} = 24,31; M_{\text{MgO}} = 40,31 \text{ g/mol}$)

372,24 d'EDTA \rightarrow 24,31 de Mg

$$\begin{aligned} 132,89 \times 10^{-4} &\rightarrow x_{\text{Mg}} = 132,89 \times 10^{-4} \times 24,31/372,24 \\ &= 8,86 \times 10^{-4} \text{g} = 0,00087 \text{g de Mg} \end{aligned}$$

Comme :

40,31g de MgO \rightarrow 24,31g de Mg

$$x_{\text{MgO}} \leftarrow 0,00087 \text{g}$$

$$x_{\text{MgO}} = 40,31 \times 0,00087/24,31 = 0,00144 \text{g de MgO}$$

En résumé :

1 ml de cette solution EDTA (13,289 g/l) correspond à :

$$0,002\text{g} = 2,00 \text{ mg de CaO}$$

$$0,00144\text{g} = 1,44 \text{ mg de MgO}$$

$$0,00285 \text{ g} = 2,85 \text{ mg de Fe}_2\text{O}_3$$

$$0,00181 \text{ g} = 1,81 \text{ mg de Al}_2\text{O}_3$$

Calcul des titres de chaque oxyde :

Si $T_{\text{CaO}} = \text{titre} = 1$

→ Le volume de la solution EDTA = 60 ml nécessaire au dosage de CaO.

Si $T_{\text{CaO}} \neq 1$

→ Le volume de la solution EDTA est V_{mL} pour le dosage de CaO.

On a: $1 \times 60 = T_{\text{CaO}} \times V_{\text{mL}} \rightarrow T_{\text{CaO}} = 60/V_{\text{mL}}$

Ainsi :

$$T_{\text{CaO}}(\text{titre en CaO}) = 60/V_{\text{mL}}$$

$$T_{\text{MgO}}(\text{titre en MgO}) = 1,44 \times T_{\text{CaO}}/2 = 0,72 \times T_{\text{CaO}}$$

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(\text{titre en Fe}_2\text{O}_3) = 2,85 \times T_{\text{CaO}}/2 = 1,425 \times T_{\text{CaO}}$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\text{titre en Al}_2\text{O}_3) = 1,81 \times T_{\text{CaO}}/2 = 0,905 \times T_{\text{CaO}}$$

Donc les pourcentages des différents oxydes sont :

$$\% \text{ CaO} = T_{\text{CaO}} \times V_1$$

avec V_1 : le volume EDTA pour doser CaO

$$\% \text{ MgO} = T_{\text{MgO}} \times (V_2 - V_1)$$

avec V_2 : le volume EDTA pour doser MgO

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times V_3$$

avec V_3 : le volume EDTA pour doser Fe_2O_3

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_4$$

avec V_4 : le volume EDTA pour doser Al_2O_3

Annexe II : Les normes

Le journal officiel de la république Algérienne N°40 du 2 juillet 2003 mentionne les spécifications techniques et les règles applicables aux ciments. Il est pris comme référence.

Tableau A2.1 : Valeurs de la résistance à la compression des classes de ciments.

Classe	Résistance à la compression (MPa)			
	Résistance au jeune âge		Résistance normal	
	2 jours	7 jours	28 jours	
32,5	/	/	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5 R (*)	≥ 13,5	/		
42,5	≥ 12,5	/	≥ 42,5	≤ 62,5
42,5 R (*)	≥ 20	/		
52,5	≥ 20	/	≥ 52,5	/
52,5 R (*)	≥ 30	/		

(*) La lettre R indique que le ciment a une résistance élevée au jeune âge.

Tableau A2.2 : Temps de début de prise des ciments.

Classe	Temps de début de prise (min)
32,5	≥ 90
32,5 R	
42,5	≥ 60
42,5 R	
52,5	
52,5 R	

Tableau A2.3 : Composition chimique des ciments

Propriété	Type de ciment	Classe de résistance	Exigence (%)
Perte au feu (PAF)	CPA-CEM I	Toutes classes	≤ 5
	CHF-CEM III		
	CLK-CEM III		
Oxyde de magnésium (MgO)	CPA-CEM I	Toutes classes	≤ 5
Résidu insoluble	CPA-CEM I	Toutes classes	≤ 5
	CHF-CEM III		
	CLK-CEM III		
Sulfate (SO ₃)	CPA-CEM I	32,5	$\leq 3,5$
	CPJ-CEM II	32,5 R	
		42,5	
	CPZ-CEM IV	42,5 R	≤ 4
	CLC-CEM V	52,5	
52,5 R			
	CHF-CEM III	Toutes classes	

Annexe III : Les valeurs de pourcentages des tamisats cumulés en fonction des diamètres des tamis des trois courbes

D'après l'analyse granulométrique du sable, on a déterminé le type du sable utilisé dans les mortiers.

Les valeurs des pourcentages des tamisats cumulés et les diamètres des tamis utilisés sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau A3.1 : Les pourcentages des tamisats cumulés (%) des trois types de sable en fonction des diamètres des tamis (mm).

Diamètres des tamis (mm)	Pourcentages des tamisats cumulés (%)		
	Sable à majorité de grains fins	Sable normalisé	Sable plutôt grossier
3,15	100	100	100
2,5	100	100	100
2	100	99,97	100
1,6	100	94,85	90
1,25	90	79,43	75
1	77	66,51	62
0,8	66	58,27	50
0,63	53	44,97	39
0,5	43	32,89	28
0,315	30	25,12	19
0,25	26	22,11	14
0,2	23	15,2	9
0,16	17	12,91	7
0,125	15	2,42	3
0,1	13	0,86	1
0,08	7	0,21	0
0,063	4	0,17	0

Annexe IV : Analyse physico-chimique de l'eau

L'appréciation de la qualité des eaux de surface se base sur la mesure de paramètres physico-chimiques ainsi que sur la présence ou l'absence d'organismes et de micro-organismes aquatiques, indicateurs d'une plus ou moins bonne qualité de l'eau.

Température : La température est un paramètre de confort pour les usagers. La température de l'eau joue un rôle important par exemple en ce qui concerne la solubilité des sels et des gaz dont, entre autres l'oxygène nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique. Elle permet de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (la conductivité notamment). Elle doit être mesurée in situ.

La conductivité : la conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau.

La conductivité est l'un des moyens de valider les analyses physico-chimiques de l'eau.

La mesure en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm (Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre.

La mesure de la conductivité est un moyen assez simple de détection d'une anomalie indiquant la présence probable d'une pollution.

pH : Ce paramètre donne le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une eau. Le pH doit être compris entre 6 et 9 pour permettre la vie aquatique.

Le pH (potentiel hydrogène) est le reflet de la concentration d'une eau en ions H^+ : $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

Sa valeur le plus souvent mesurée à l'aide d'un pH-mètre.

Des pH élevés augmentent les concentrations d'ammoniac, toxiques pour les poissons (le cas de l'eau de mer).

Le potentiel redox : Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une mesure qui indique le degré auquel une substance peut oxyder ou réduire une autre substance. Le potentiel redox se mesure en millivolts (mV).

La turbidité : c'est un paramètre qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles) qui troublent l'eau. On mesure la résistance qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur.

On mesure la turbidité en Unité de Turbidité Néphalométriques (UTN) en anglais est appelée Nephelometric Turbidity Unit (NTU) à l'aide d'un turbidimètre.

NTU < 5 → eau claire

NTU < 30 → eau légèrement trouble.

NTU > 50 → eau trouble.

Une importante turbidité de l'eau entraîne une réduction de sa transparence qui réduit la pénétration du rayonnement solaire utile à la vie aquatique (photosynthèse).

Ammonium (NH_4) : L'ammonium dans l'eau traduit habituellement un processus de dégradation incomplet de la matière organique. L'ammonium provient de la réaction de minéraux contenant du fer avec des nitrates. C'est donc un excellent indicateur de la pollution de l'eau par des rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industriel.

Les ions en solution : Les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}) font généralement l'objet d'un suivi particulier. Une forte teneur en chlorures peut indiquer une pollution par des eaux usées domestiques. Les eaux usées de nombreuses industries peuvent également contenir des sulfates. Ce sont surtout les changements brusques et importants des teneurs en chlorures et sulfates qui se révèlent néfastes.

D'autres ions tels que le calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), potassium (K^+), le fer peuvent être également mesurés. Les éléments en solution sont exprimés en mg/l.

Dureté de l'eau (titre hydrotimétrique) : La dureté de l'eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques, excepté celles des métaux alcalins (Na^+ et K^+) et H^+ . Elle est souvent due aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

La dureté totale de l'eau est la mesure du calcium et du magnésium contenus dans l'eau. La présence de ces deux cations dans l'eau tend souvent à réduire la toxicité des métaux. La dureté se mesure en mg de CaCO_3 par litre. Les recommandations pour la dureté sont basées sur des critères esthétiques, plutôt que de santé. Une eau dure implique la formation de calcaire dans les conduites d'eau.

Substances eutrophisantes (différentes formes d'azote et de phosphore) : des éléments tels que l'azote (N) et le phosphore (P) constituent des éléments nutritifs indispensables aux végétaux. Les concentrations en nitrite (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), ammoniac (NH_3^+), et ammonium (NH_4^+), phosphates (PO_4^{3-}), azote et phosphore sont dès lors des paramètres importants pour le suivi de la qualité des eaux de surface.

Les molécules sont tout d'abord transformées en ammonium qui est ensuite oxydé en nitrites puis en nitrates sous l'action de bactéries nitrifiantes, ce processus d'oxydation appelé « nitrification » [24].

Titre alcalimétrique (TA) : c'est le volume d'acide (exprimé en mL) à $0,02 \text{ mol. L}^{-1}$ en ions H_3O^+ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de phénolphtaléine. Le titre alcalimétrique s'exprime en °f.

Il permet de connaître les teneurs de l'eau en carbonates et bases fortes présentes dans l'eau. Cette analyse se fait en présence de phénolphtaléine qui vire de l'incolore au rose-fuchsia à un pH de 7,0. Le Titre alcalimétrique s'exprime en degré français (°f). $1^\circ\text{f} = 3,4 \text{ mg/L}$ d'ion hydroxyde $\text{OH}^- = 6 \text{ mg/L}$ d'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-} = 12,2 \text{ mg/L}$ de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- .

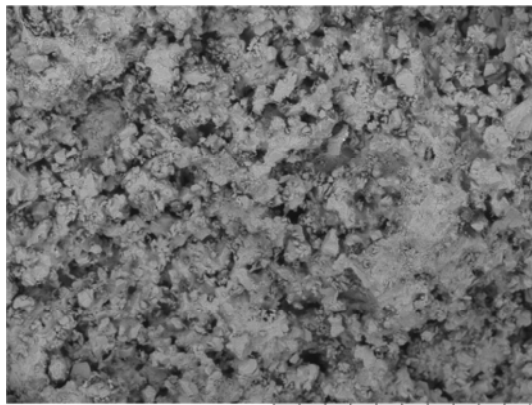
Titre alcalimétrique complet (TAC) : Le titre alcalimétrique complet est la grandeur utilisée pour mesurer le taux d'hydroxydes, de carbonates et de bicarbonates d'une eau, son unité est le degré français (°f ou °fH).

Annexe V : Les analyses de microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX

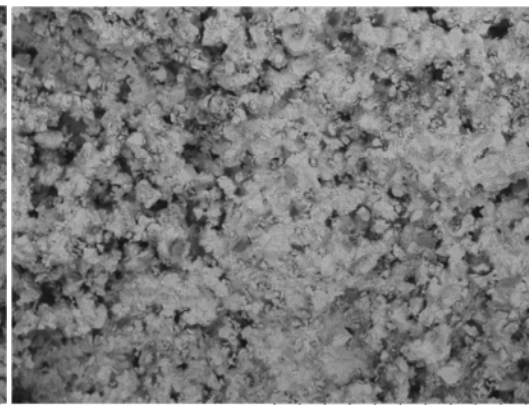
Les analyses de microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX nous ont données les résultats suivants pour les quatre échantillons du clinker (Béni-Saf, Zahana, Saïda et Chlef) et leurs ciments (éprouvettes émergées 28 jours dans l'eau de mer).

Echantillon Béni-Saf :

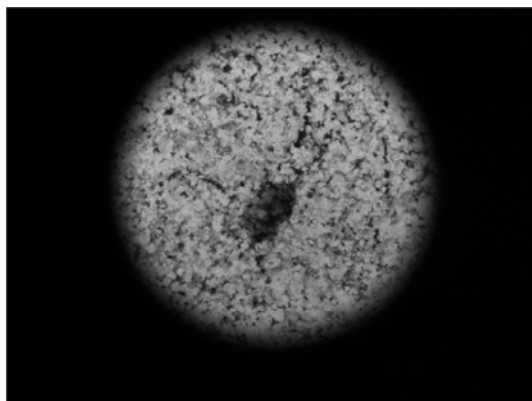
1. Clinker :



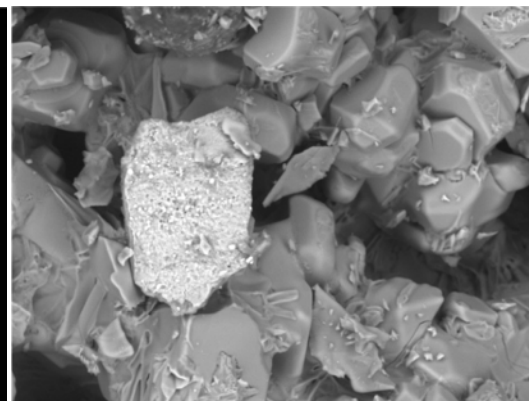
TM1000-0025-04-13



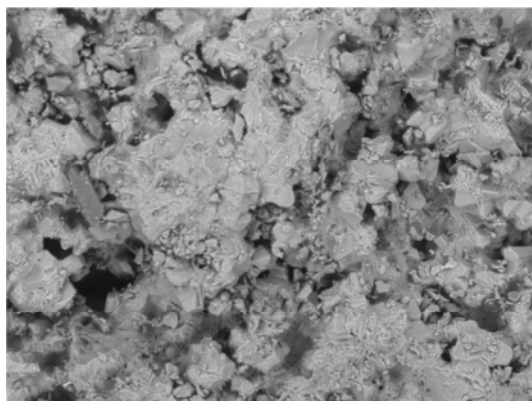
TM1000-0026-04-13



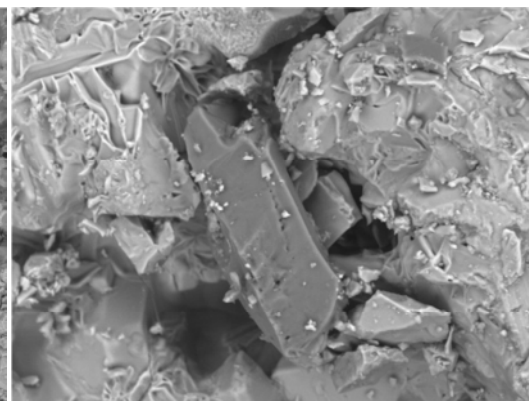
TM1000-0027-04-13



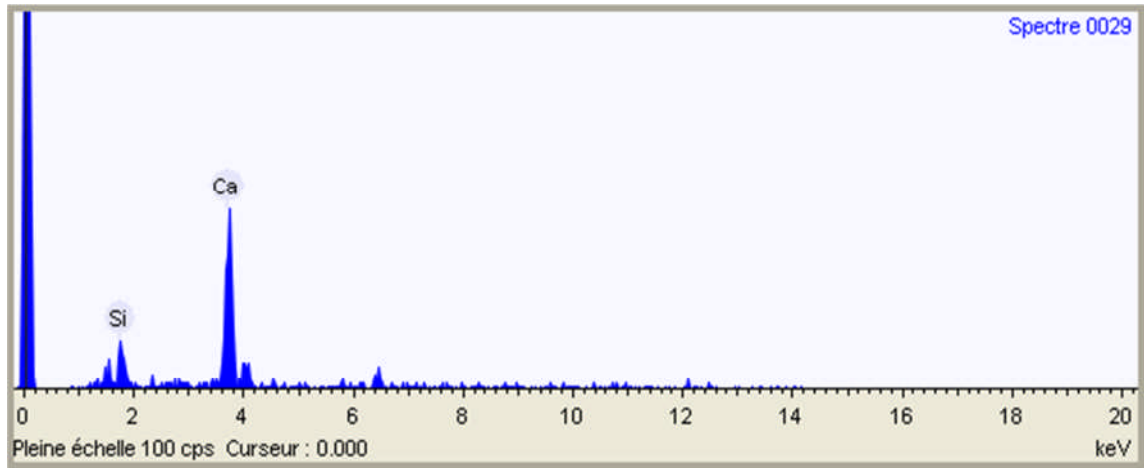
TM1000-0028-04-13



TM1000-0029-04-13

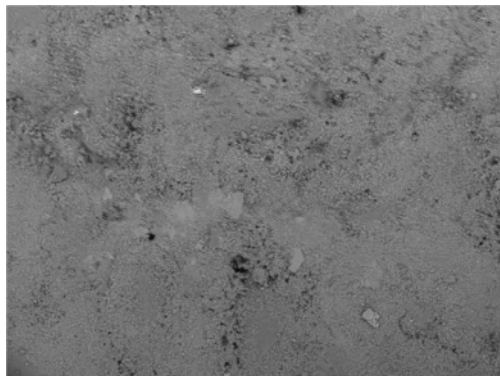


TM1000-0030-04-13

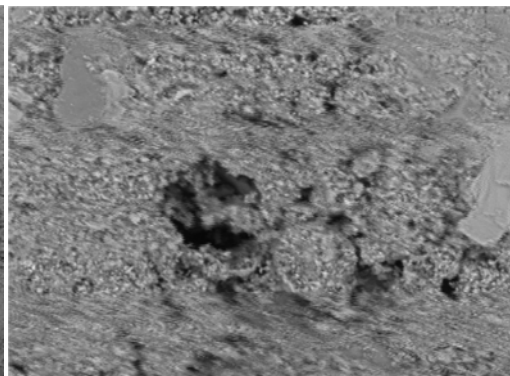


Elément	% massique
Silicium	12,3
Calcium	87,7

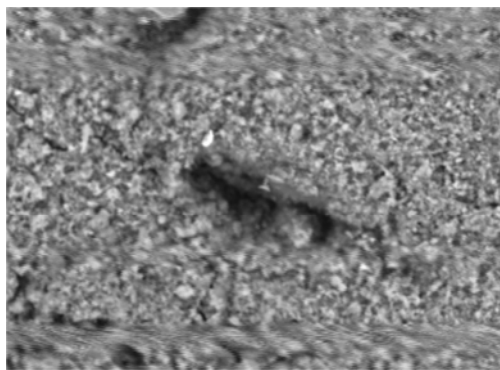
2. Ciment :



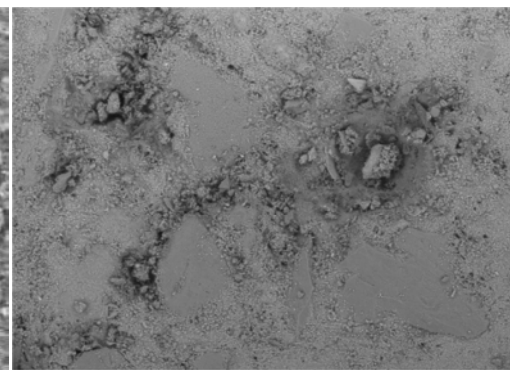
TM1000-0056-05-13



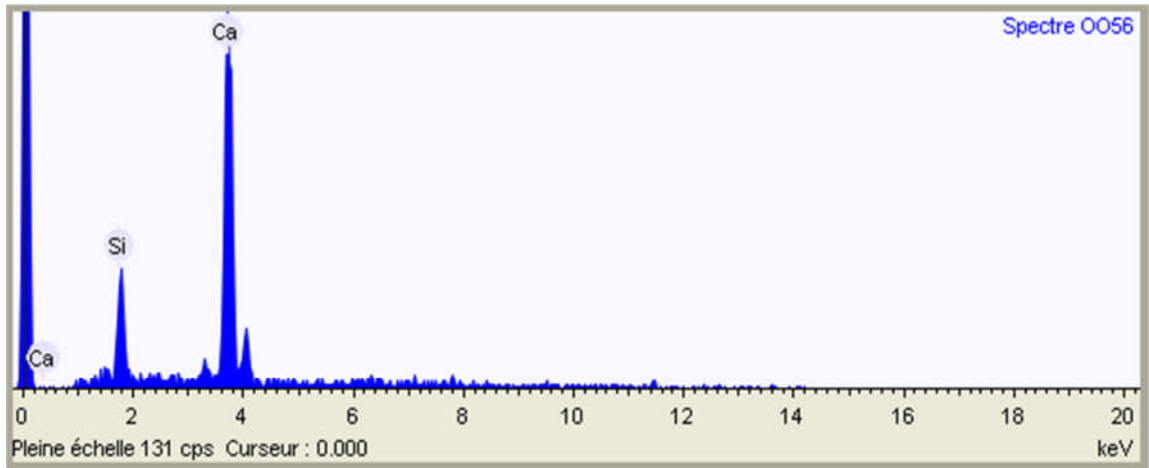
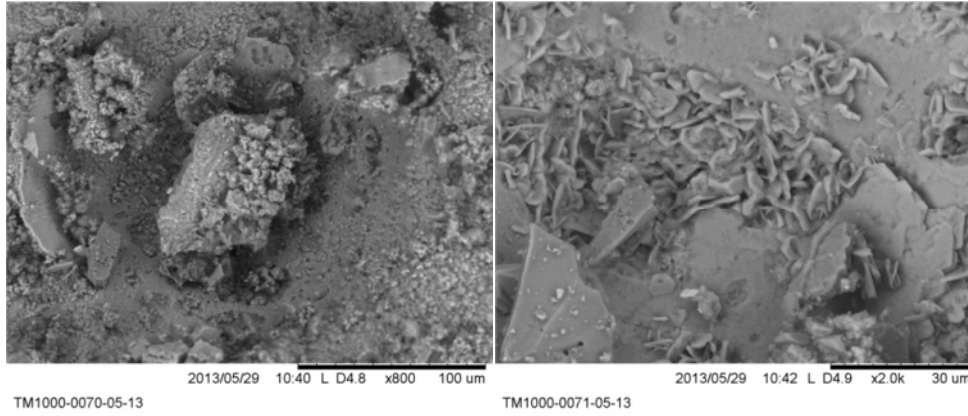
TM1000-0057-05-13



TM1000-0057-05-13



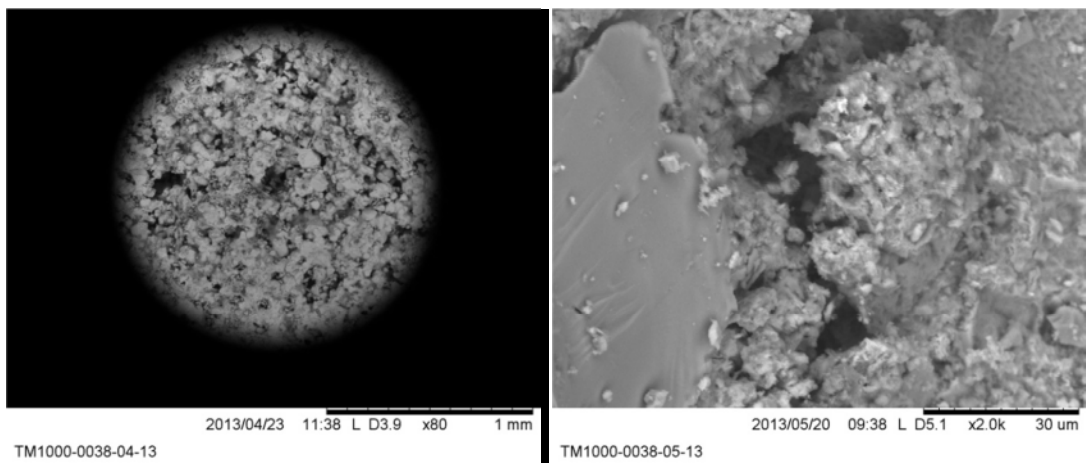
TM1000-0069-05-13

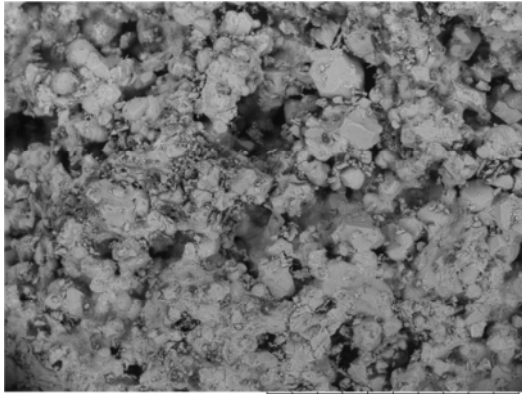


Elément	% massique
Silicium	14,1
Calcium	85,9

Echantillon Zahana :

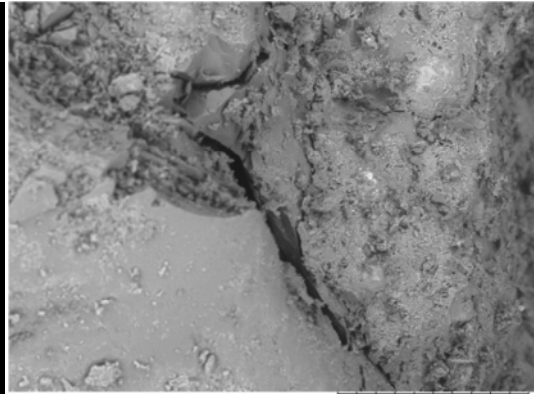
1. Clinker :





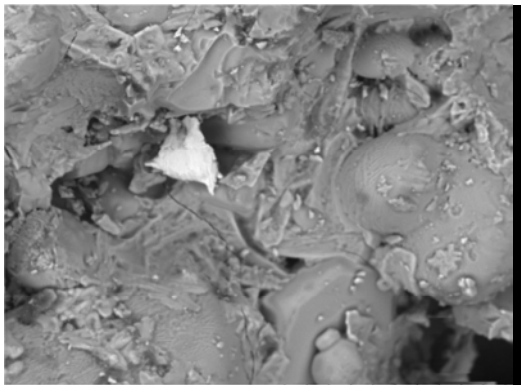
TM1000-0039-04-13

2013/04/23 11:40 L D3.3 x200 500 um



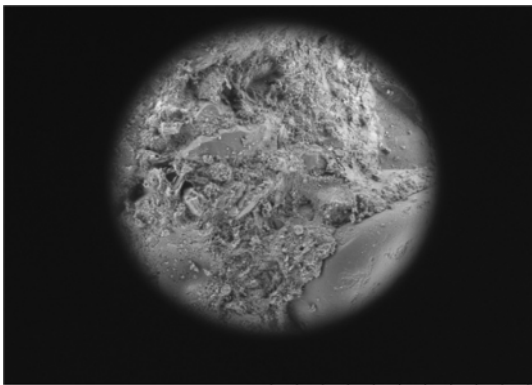
TM1000-0039-05-13

2013/05/20 09:41 L D4.8 x250 300 um



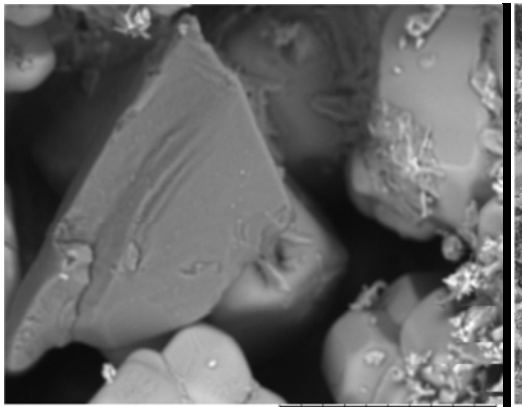
TM1000-0040-04-13

2013/04/23 11:41 L D3.4 x1.8k 50 um



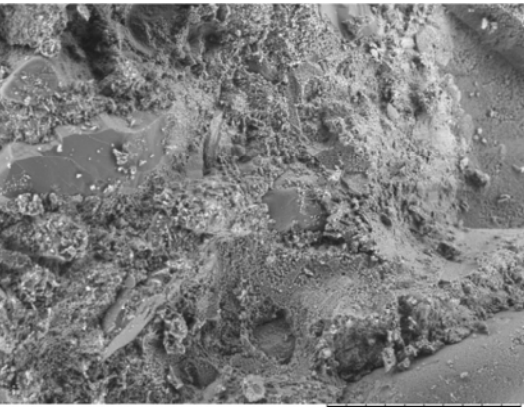
TM1000-0040-05-13

2013/05/20 09:50 L D1.9 x100 1 mm



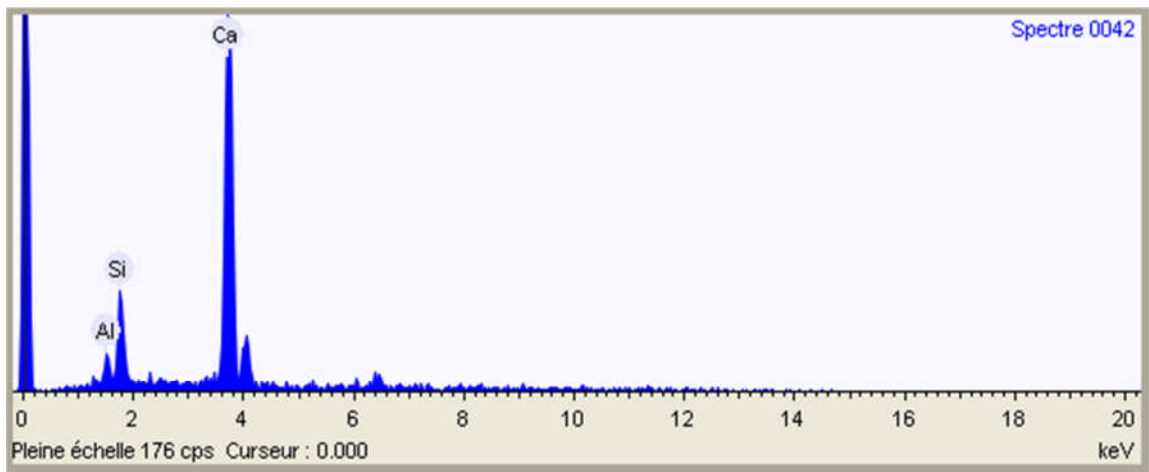
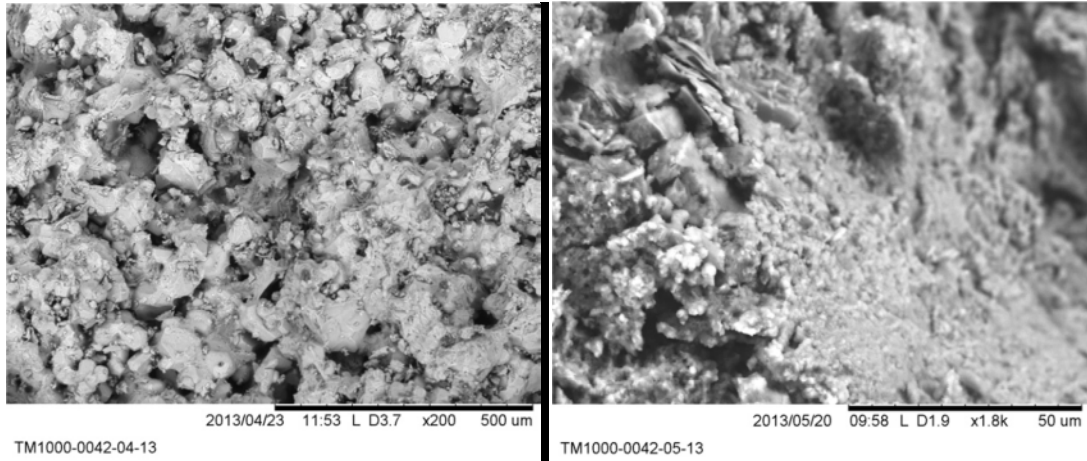
TM1000-0041-04-13

2013/04/23 11:48 L D3.9 x1.8k 50 um



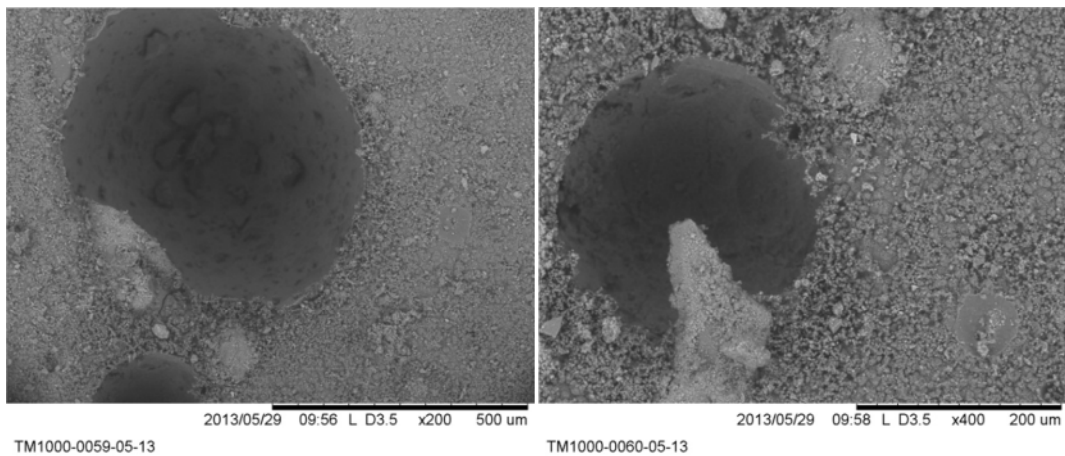
TM1000-0041-05-13

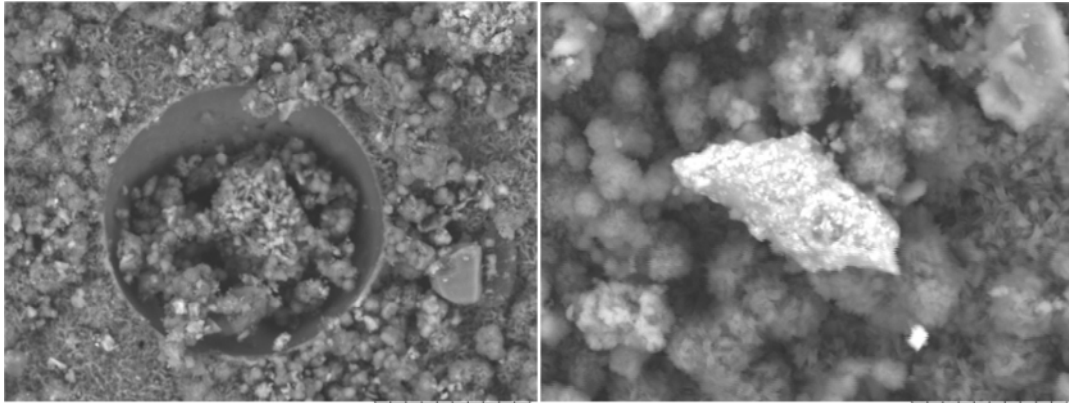
2013/05/20 09:51 L D1.9 x250 300 um



Elément	% massique
Aluminium	4,3
Silicium	10,8
Calcium	84,9

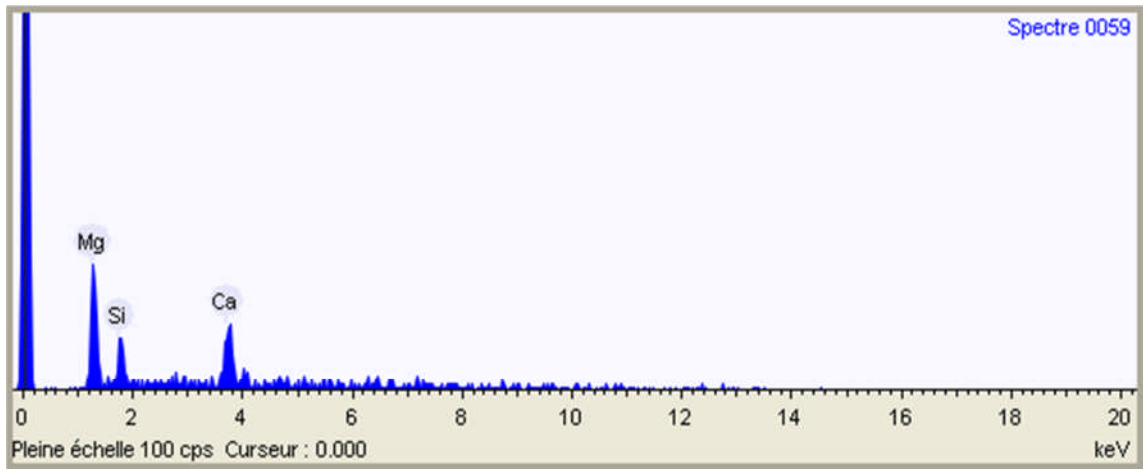
2. Ciment :





TM1000-0061-05-13

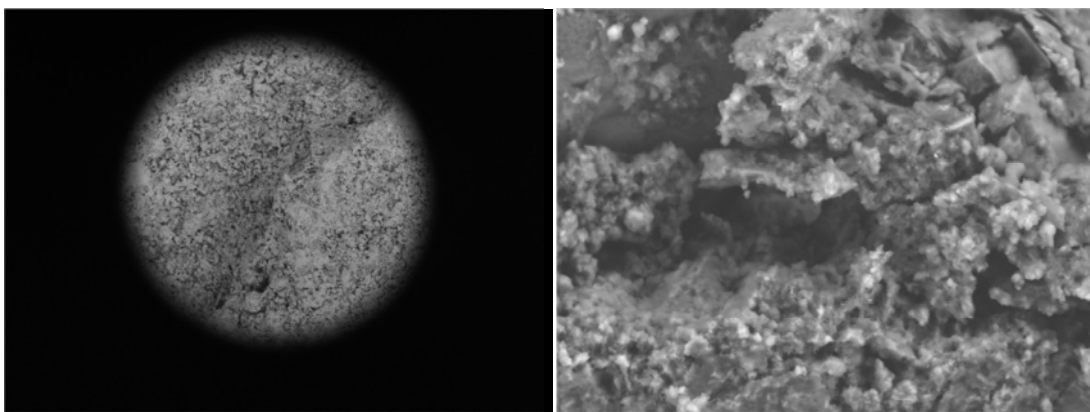
TM1000-0062-05-13



Elément	% massique
Magnésium	44,6
Silicium	17,6
Calcium	37,9

Echantillon Saïda :

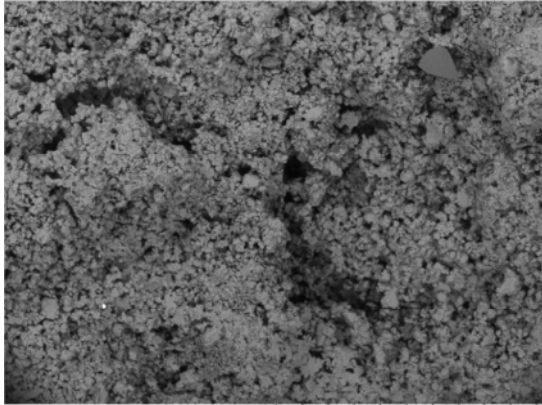
1. Clinker :



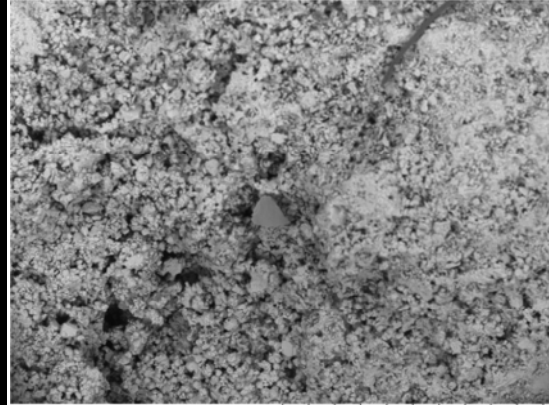
TM1000-0043-04-13

TM1000-0043-05-13

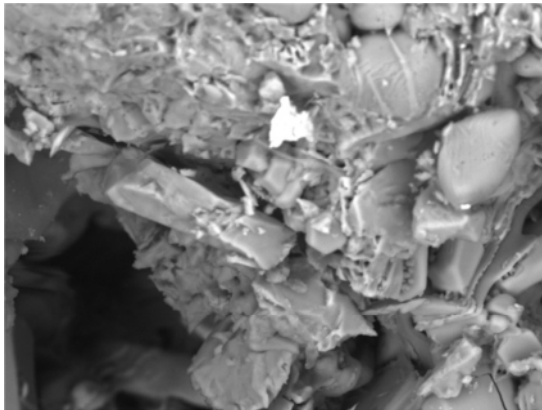
Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse physico-chimique et applications



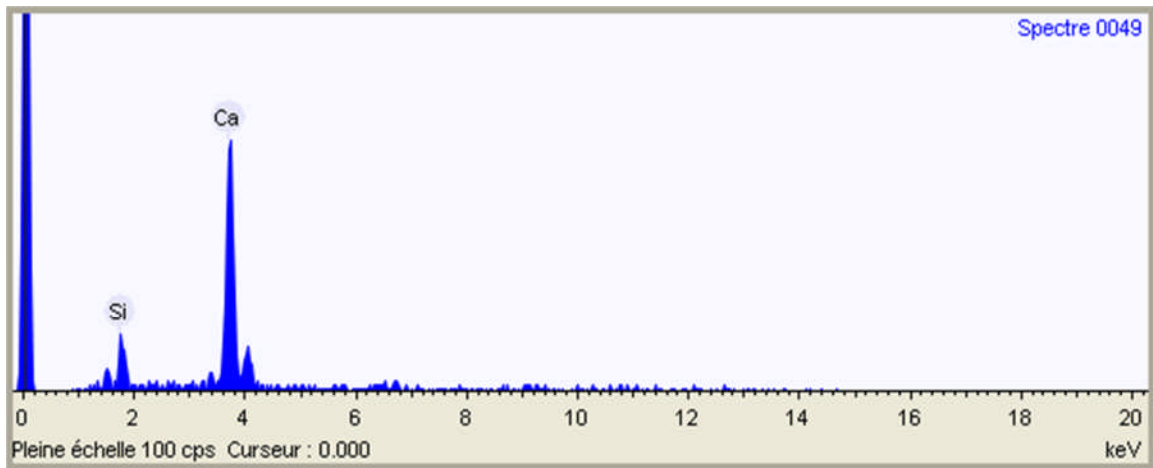
TM1000-0044-04-13



TM1000-0049-04-13

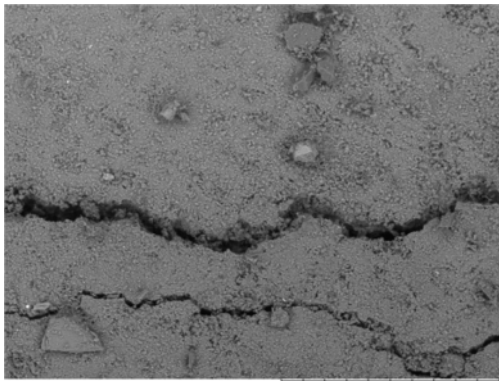


TM1000-0050-04-13



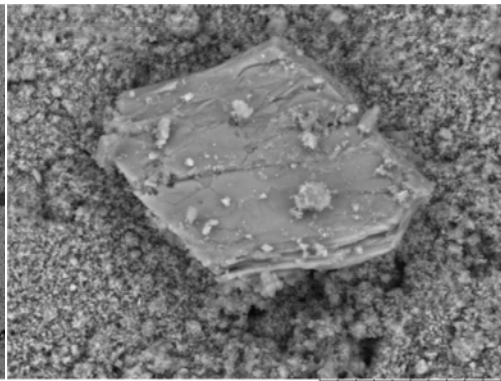
Elément	% massique
Silicium	10,0
Calcium	90,0

2. Ciment :



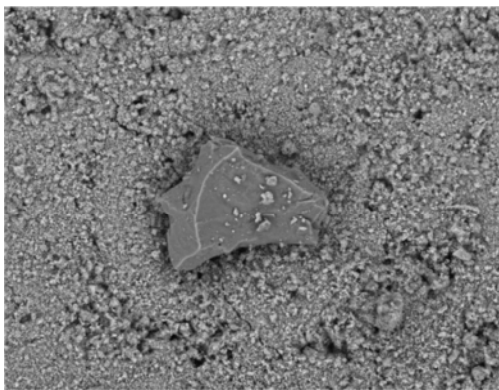
2013/05/29 10:12 L D4.2 x300 300 um

TM1000-0063-05-13

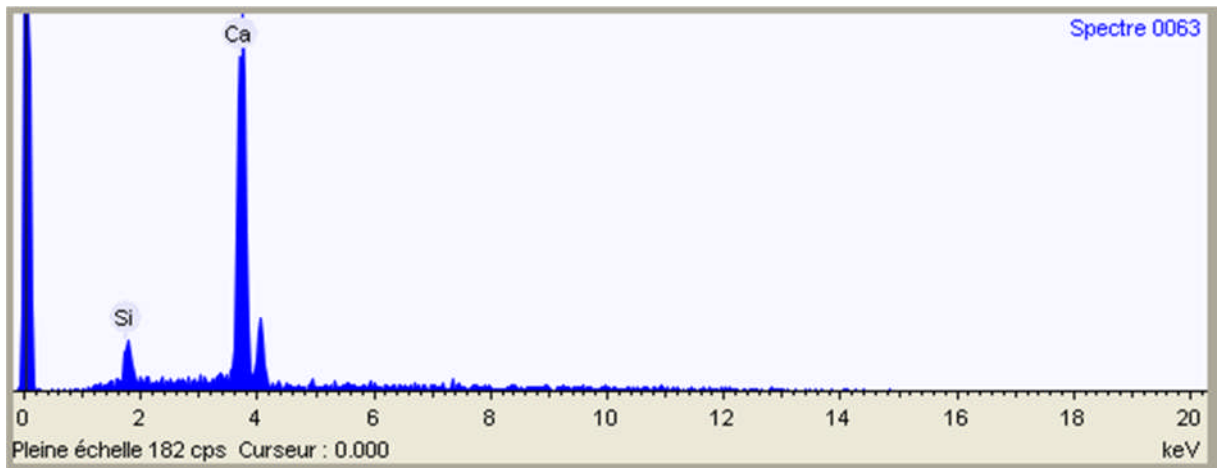


2013/05/29 10:15 L D4.3 x2.5k 30 um

TM1000-0064-05-13



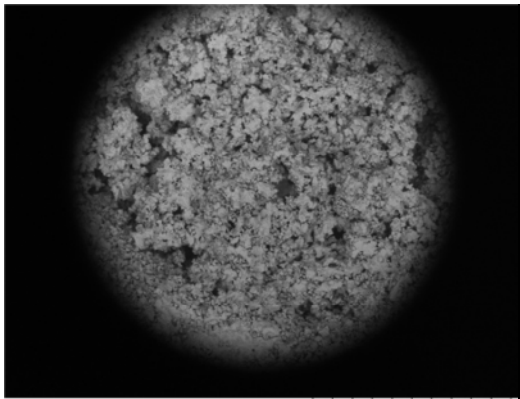
2013/05/29 10:16 L D4.2 x1.0k 100 um



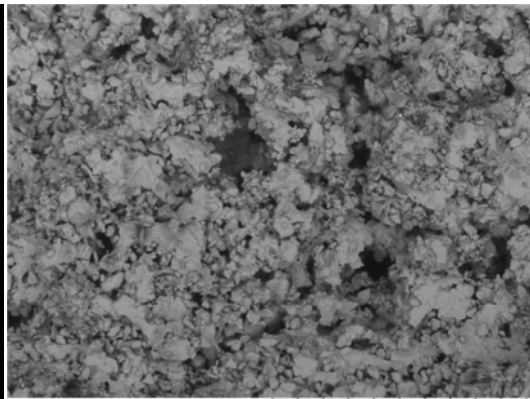
Elément	% massique
Silicium	5,3
Calcium	94,7

Echantillon Chlef :

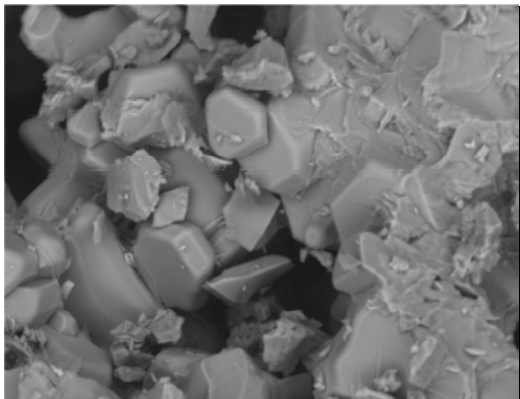
1. Clinker :



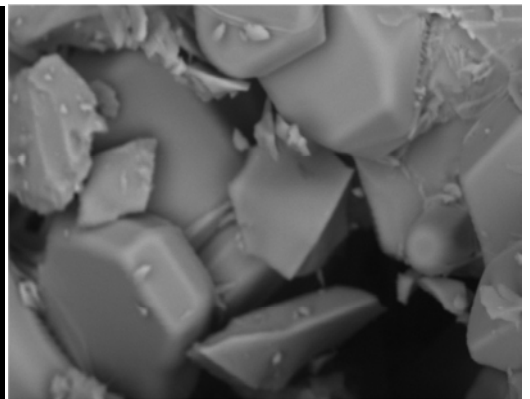
2013/04/23 11:17 L D6.4 x80 1 mm
TM1000-0031-04-13



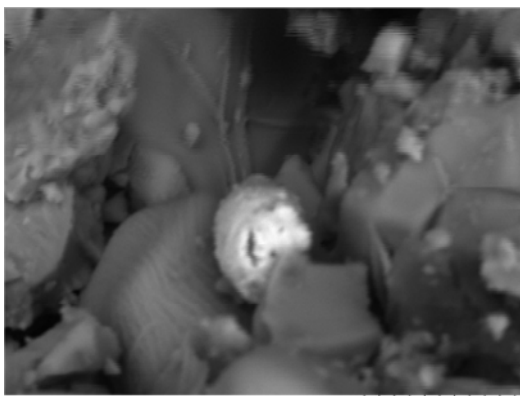
2013/04/23 11:19 L D6.4 x200 500 um
TM1000-0032-04-13



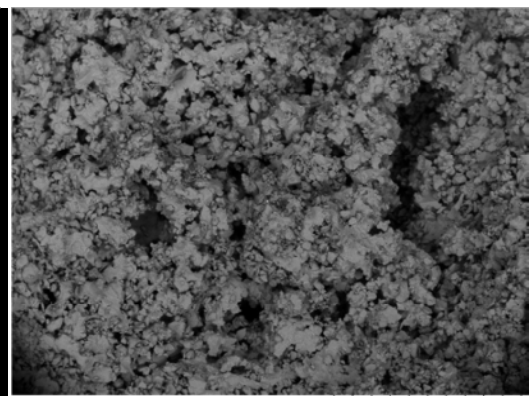
2013/04/23 11:20 L D6.5 x1.8k 50 um
TM1000-0033-04-13



2013/04/23 11:23 L D6.4 x4.0k 20 um
TM1000-0034-04-13

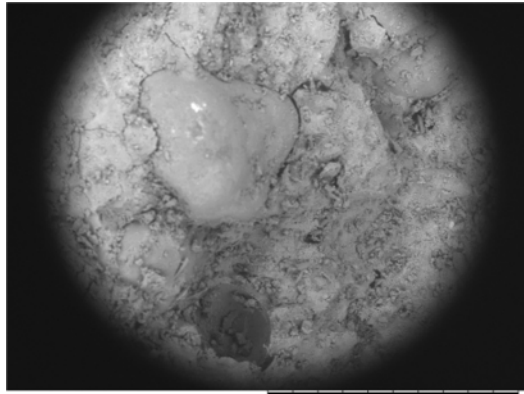


2013/04/23 11:26 L D6.4 x6.0k 10 um
TM1000-0035-04-13

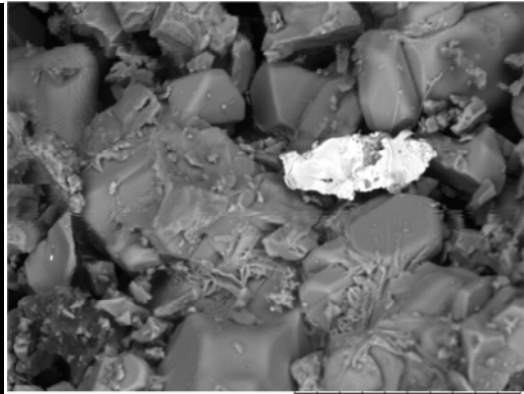


2013/04/23 11:27 L D6.4 x150 500 um
TM1000-0036-04-13

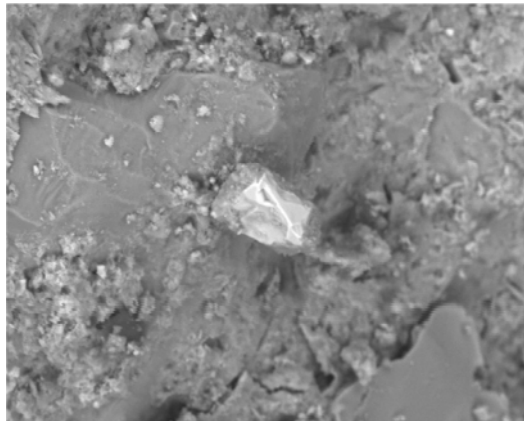
Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse physico-chimique et applications



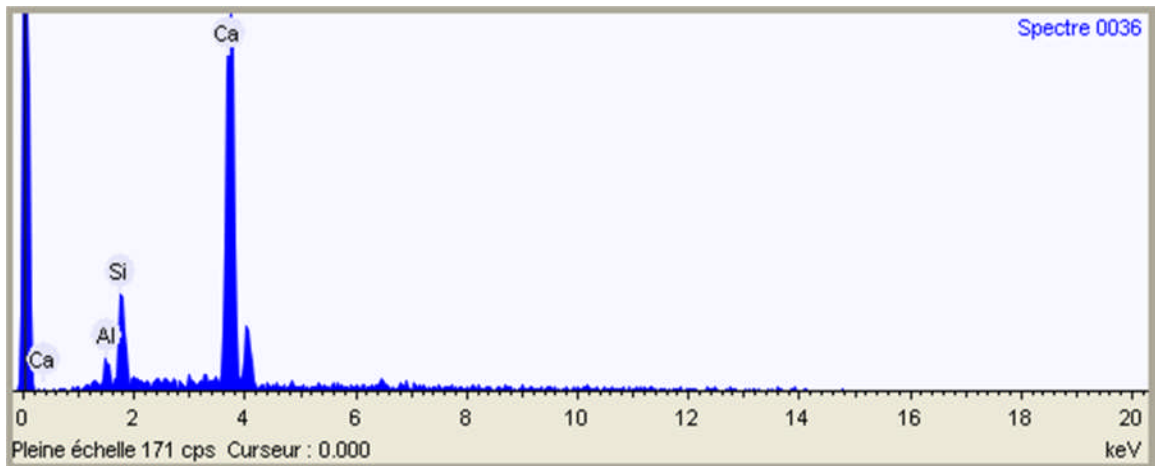
TM1000-0036-05-13



TM1000-0037-04-13

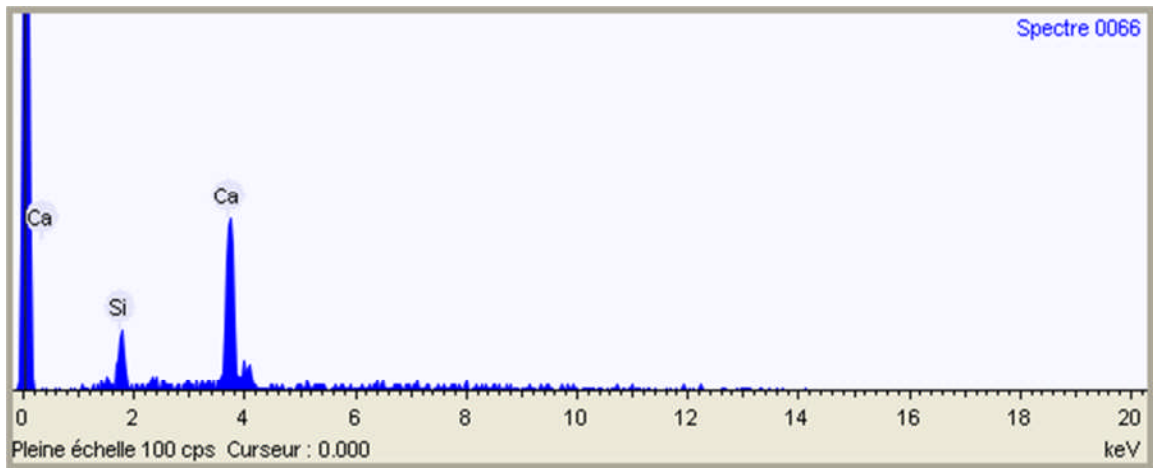
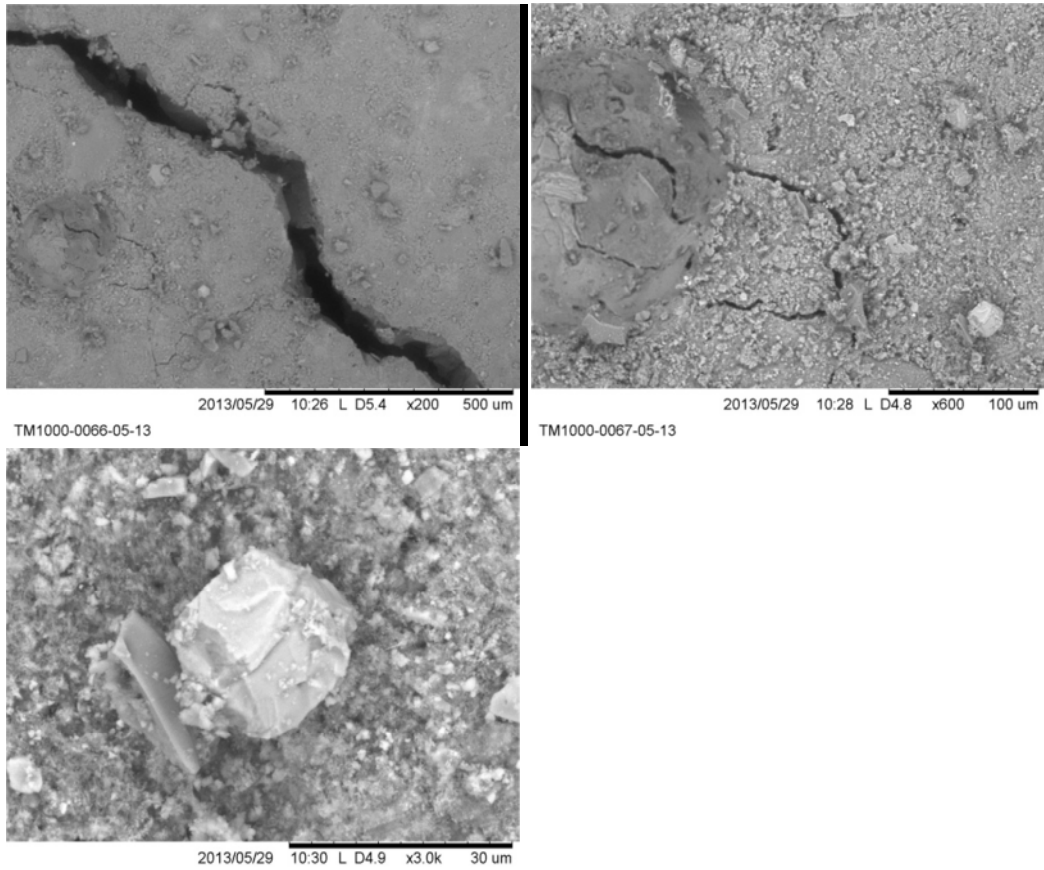


TM1000-0037-05-13



Elément	% massique
Aluminium	2,8
Silicium	11,5
Calcium	85,7

2. Ciment :



Elément	% massique
Silicium	13,9
Calcium	86,1

Annexe VI : Les photos des éprouvettes des quatre échantillons

1. Les éprouvettes émergées dans l'eau de robinet :

Echantillon de Béni-Saf :



Echantillon de Zahana :



Echantillon de Saïda :



Echantillon de Chlef :



✓ *Milieu de conservation (eau de robinet)*



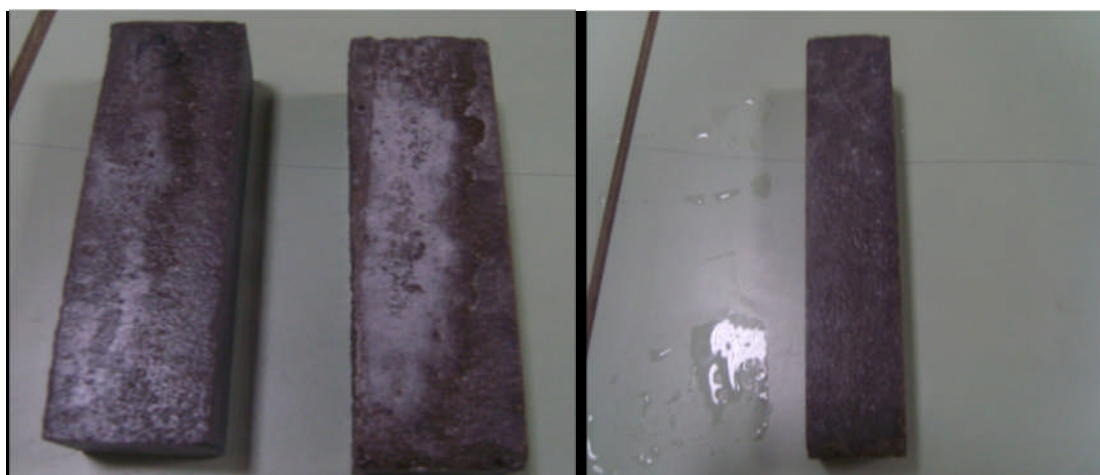
2. Les éprouvettes émergées dans l'eau de mer :

Les quatre échantillons émergées dans l'eau de mer 56 jours :



Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse physico-chimique et applications

Les quatre échantillons émergés dans l'eau de mer 100 jours :



Etude comparative des clinkers de l'ouest Algérien : Analyse physico-chimique et applications

✓ *Milieu de conservation (eau de mer)*



Annexe VII : Les attestations