

Caractérisation et analyse des matières premières

2.1 Introduction

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

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

2.2 Matières premières

2.2.1 Mélange argileux et sable

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

2.2.2 Choix des CSR

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

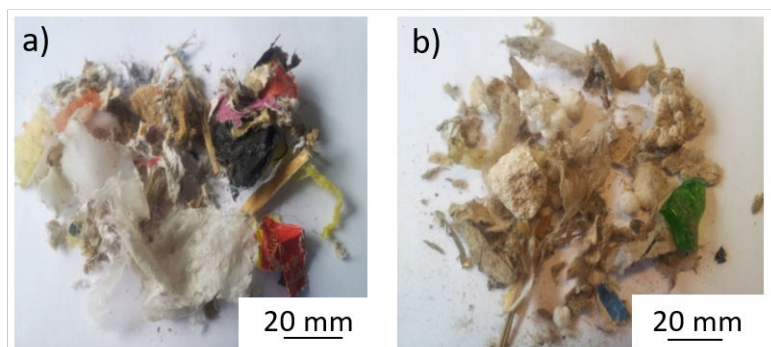


FIGURE 2.2.1 – a) CSR 28 brut et b) CSR15 brut

2.3 Méthode de préparation des CSR

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

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

2.3.1 Séchage

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

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

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

2.3.2 Réduction granulométrique

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

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

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

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

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

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

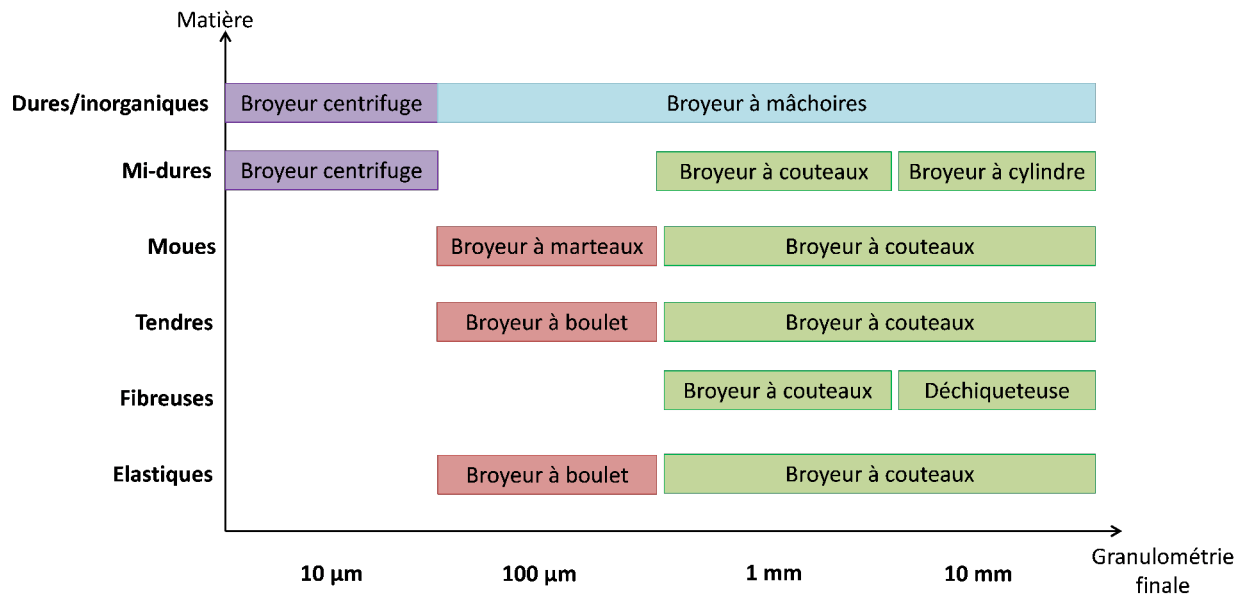


FIGURE 2.3.1 – Types de broyeurs en fonction de la nature de la matière à broyer et de la granulométrie finale souhaitée [226]

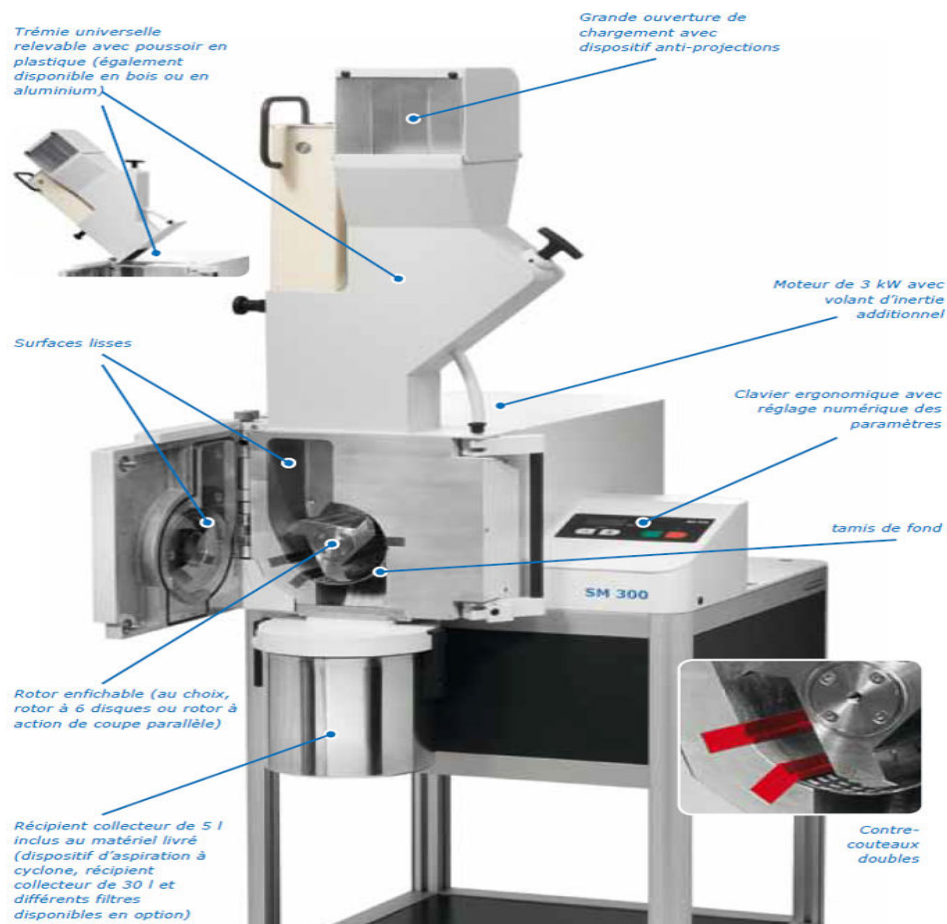


FIGURE 2.3.2 – Broyeur à couteaux de type RETSCH SM300

TABLE 2.1 – Conditions de broyage des CSR28 et CSR15

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

2.3.3 Sous-échantillonnage et stockage

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

2.4 Matériels et méthodes de caractérisation

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

2.4.1 Composition chimique

2.4.1.1 Composition élémentaire par l'ICP-AES

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

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

— **Mélange argileux et sable**

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

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

— **CSR**

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

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

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

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

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

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

2.4.1.2 Teneur en humidité

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

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

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

2.4.1.3 Teneur en biomasse

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

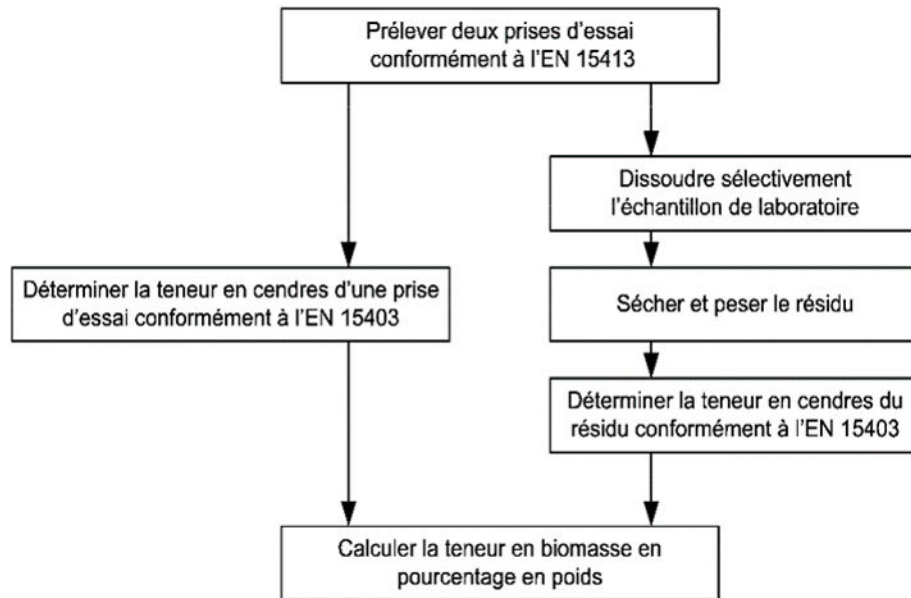


FIGURE 2.4.1 – Méthode de la dissolution sélective pour la détermination de la teneur en biomasse de CSR [16]

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

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

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

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

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

2.4.1.4 Teneur en cendres

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

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

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

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

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

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

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

2.4.1.5 Teneur en matières volatiles et en carbone fixe

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

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

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

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

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

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

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

2.4.1.6 Éléments organiques et le pouvoir calorifique

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

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

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

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

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

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

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

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

2.4.1.7 Teneur en chlore

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

2.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

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

2.4.3 Propriétés physiques

2.4.3.1 Granulométrie laser

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

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

2.4.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

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

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

2.4.3.3 Densité vraie par pycnomètre à hélium

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

2.4.4 Comportement thermique (ATG-ATD)

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

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

2.5 Résultats et discussion

2.5.1 Composition chimique

2.5.1.1 Composition élémentaire par l'ICP-AES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5.1.2 Analyse immédiate et approximative

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

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

* par différence

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5.2 DRX

— Mélanges argileux et sable

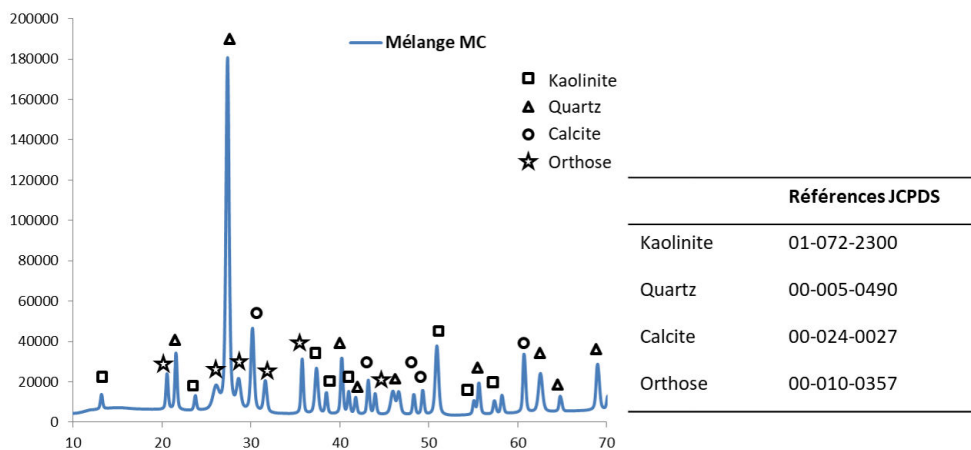


FIGURE 2.5.1 – Diffractogramme DRX du mélange argileux MC à température ambiante

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

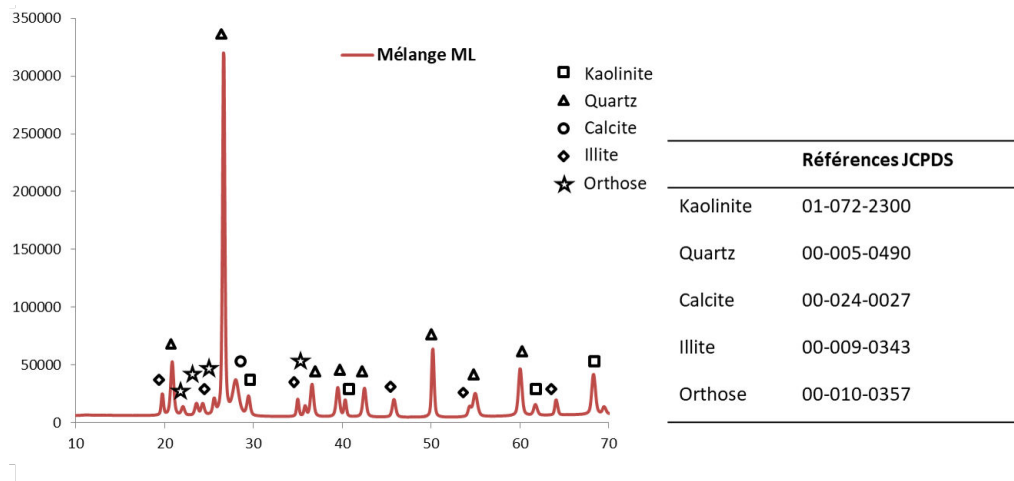


FIGURE 2.5.2 – Diffractogramme DRX du mélange argileux ML à température ambiante

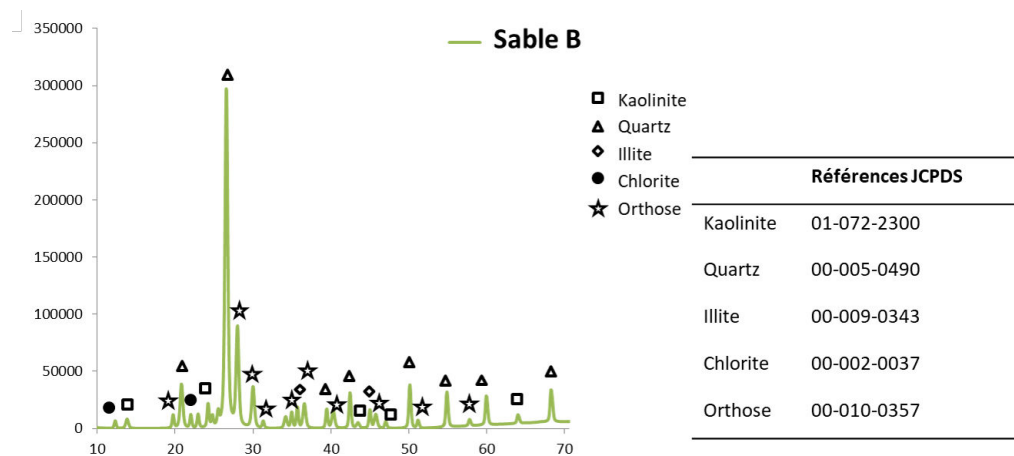


FIGURE 2.5.3 – Diffractogramme DRX du sable B à température ambiante

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

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

— CSR

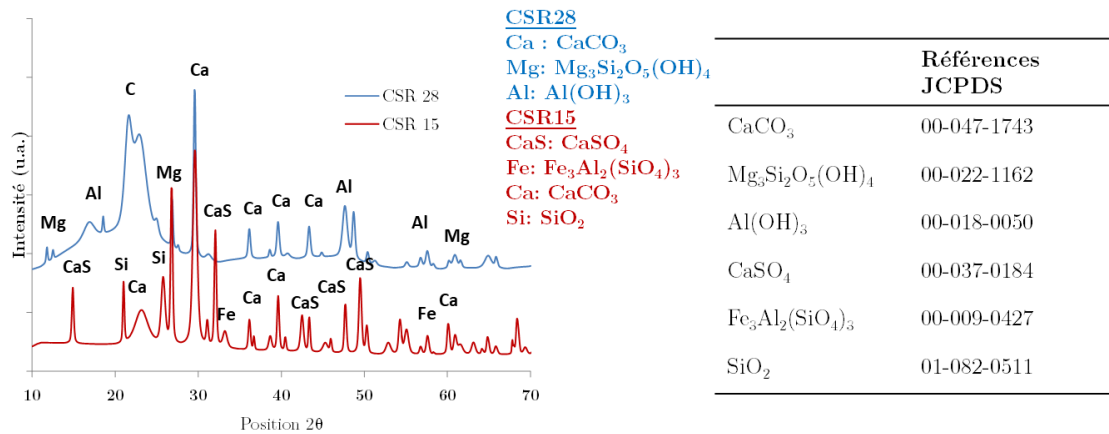


FIGURE 2.5.4 – Diffractogrammes DRX des CSR28 et CSR15 à température ambiante

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

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

2.5.3 Propriétés physiques

2.5.3.1 Granulométrie laser

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

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

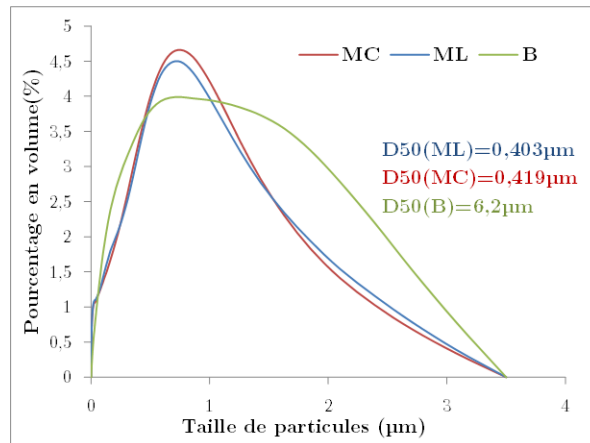


FIGURE 2.5.5 – Distribution granulométrique en volume des mélanges argileux ML et MC et du sable B

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

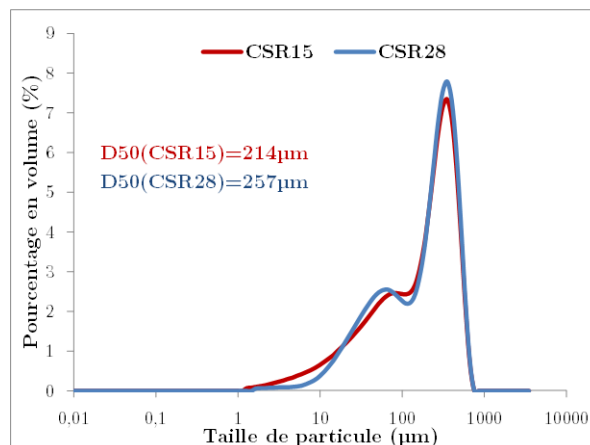


FIGURE 2.5.6 – Distribution granulométrique en volume des CSR28 et CSR15 après broyage et tamisage à 1mm

2.5.3.2 MEB

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

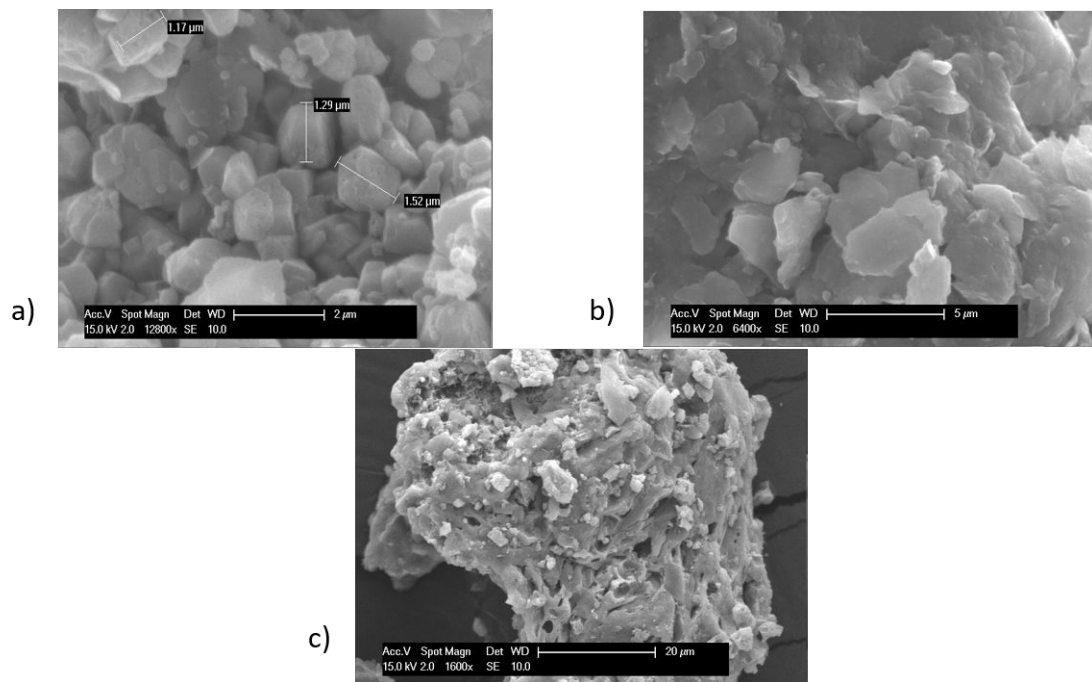


FIGURE 2.5.7 – Images MEB : a) mélange argileux ML ; b) mélange argileux MC et c) sable B

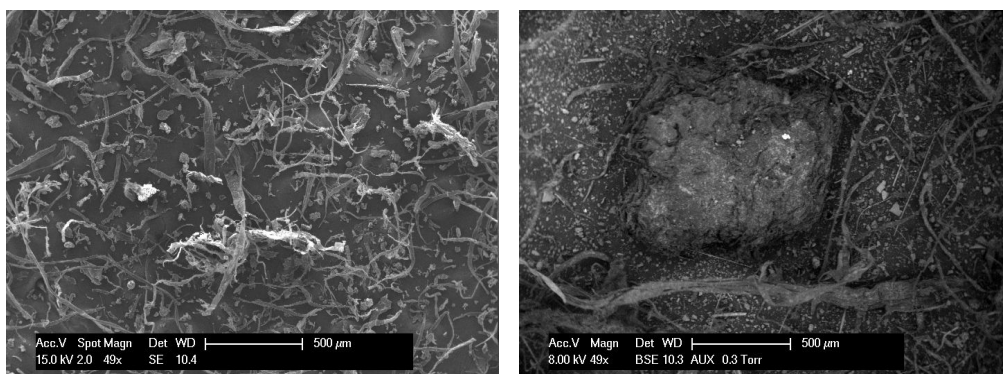


FIGURE 2.5.8 – Images MEB a) CSR28 et b) CSR15

2.5.3.3 Densité vraie par pycnomètre à hélium

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

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

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

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

FIGURE 2.5.10 – Densité vraie des CSR28 et CSR15

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

2.5.4 Comportement thermique (ATG-ATD)

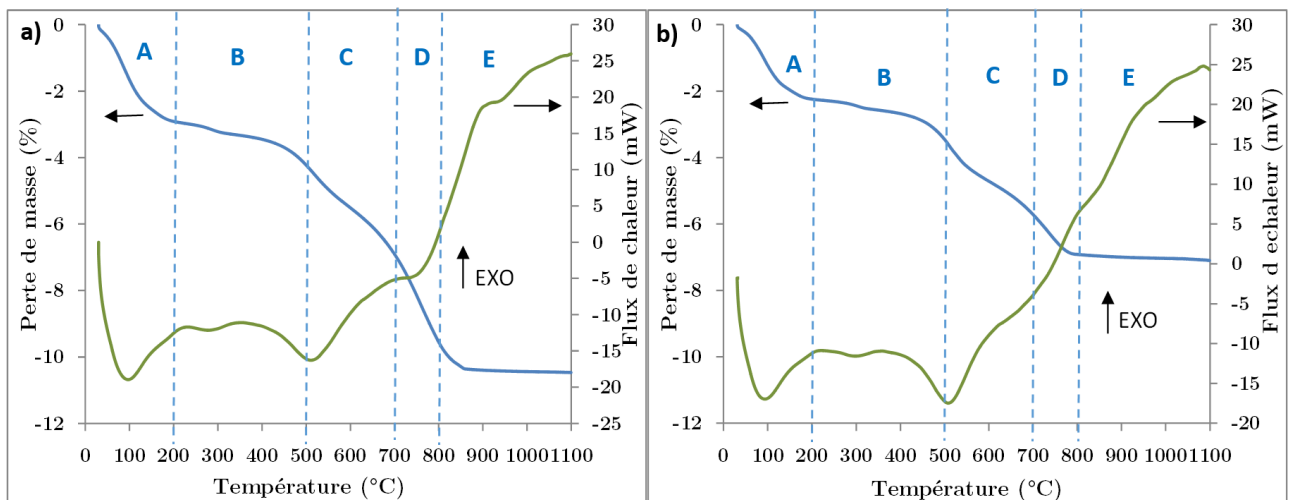
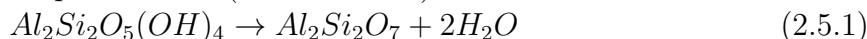


FIGURE 2.5.11 – Analyses ATG-ATD de : a) MEL FAB MC B20 et b) MEL FAB ML B40

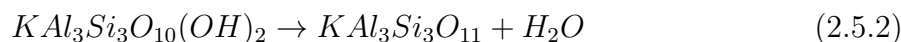
Le comportement thermique des mélanges standards de fabrication MEL FAB MC B20 et MEL FAB ML B40 a été évalué à l'aide de l'analyse ATG-ATD. La figure 2.5.11

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

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



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



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



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

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

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

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

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

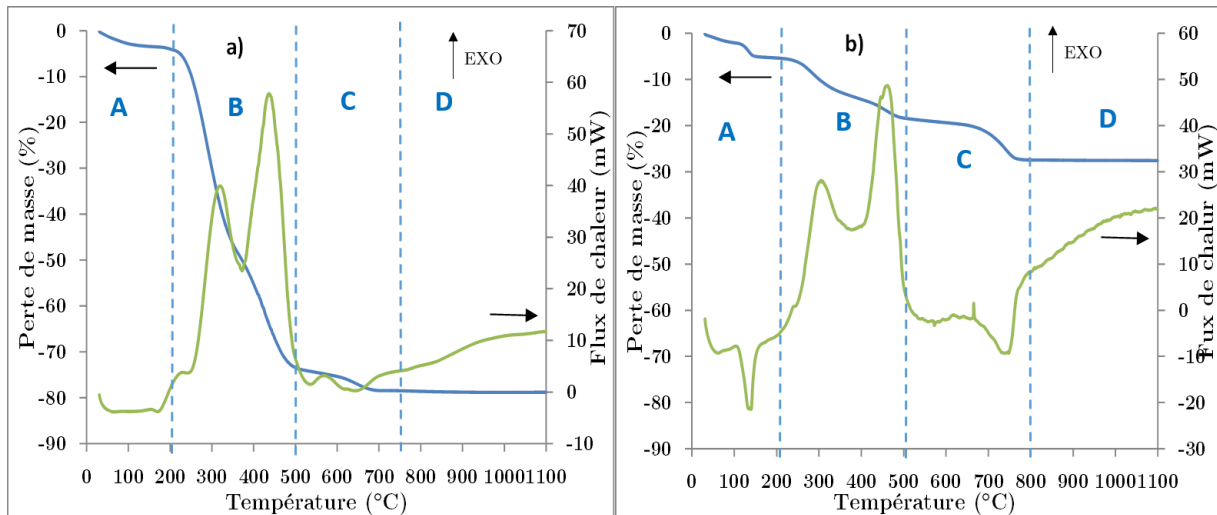


FIGURE 2.5.12 – Analyses ATG-ATD du : a) CSR28 et b) CSR15

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

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

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

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

2.6 Conclusion

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

- Préparation de la matière première :

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

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

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