

Bilan énergétique de la cuisson des mélanges argileux CSR

7.1 Introduction

Le procédé de fabrication des produits de terre cuite est très énergivore en énergie thermique, principalement par la combustion du gaz naturel [201, 207, 126, 127]. Cette combustion produit des rejets atmosphériques de CO₂, qui est le gaz à effet de serre principal du réchauffement climatique dont les émissions font l'objet d'une surveillance et de restrictions internationales (chapitre 1).

Dans l'objectif de produire un matériau argileux qui répond aux caractéristiques techniques souhaitées, l'étape de cuisson doit fournir suffisamment de chaleur pour donner lieu aux différentes transformations physico-chimiques nécessaires au développement du matériau (chapitre 3). Cela rend l'étape de la cuisson la plus consommatrice du point de vue énergétique. A des températures élevées, le matériau subit des transformations physico-chimiques qui peuvent être à la fois exothermiques et endothermiques. La composition des matières premières joue un rôle très important, non seulement dans les émissions de gaz durant la combustion (chapitre 6), mais aussi dans la consommation d'énergie dans cette étape. Les quantités des carbonates, de la matière organique et d'autres matières premières des mélanges argileux influencent la quantité d'énergie nécessaire pour mettre en œuvre ces transformations physico-chimiques [207, 269, 122].

De nombreux travaux dans la littérature ont porté sur les évolutions des propriétés techniques, les comportements environnementaux et énergétiques lors de la cuisson des produits de terre cuite traditionnels [47, 66, 112, 191, 236, 200, 223, 232]. Mais peu d'études ont été consacrées à l'énergétique des transformations physico-chimiques des matières premières des mélanges argileux [191, 122, 269]. L'objectif de cette étude est de déterminer la quantité d'énergie consommée par les transformations physico-chimiques qui se développent pendant la cuisson des mélanges argileux, c'est-à-dire la chaleur de réaction. Cette chaleur de réaction constitue une fraction relativement faible (5-20%) de l'énergie globale requise pour la cuisson des produits de terre cuite [200]. Actuellement dans l'industrie céramique, cette chaleur de réaction est la seule qui ne peut pas être récupérée, contrairement par exemple à la chaleur des fumées qui est récupérable à l'aide d'échangeurs thermiques [122, 200, 279].

Dans ce chapitre nous focalisons notre étude sur la quantification des chaleurs des réactions mises en œuvre lors de la cuisson du mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 et la comparer à celles des matrices argileuses ML incorporées de 4%.m-

8%.m de CSR28 et 4%.m-8%.m de CSR15. Une étude sur les émissions de CO₂ provenant de la décomposition de la matière première de ces mélanges argileux sera ainsi réalisée. L'objectif est de comprendre l'impact de l'ajout du CSR28 et CSR15 dans la matrice argileuse ML sur le bilan énergétique.

La méthodologie de cette étude est basée sur notre travail récent [269] sur la quantification des émissions de CO₂ et de l'énergie thermique économisée lors de la cuisson des mélanges argileux incorporant des déchets agricoles.

7.2 Matériels et méthodes

7.2.1 Matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude sont : MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR28-1 B30, ML8CSR15-1 B20 et ML4CSR15-1 B30, leurs compositions élémentaires et celles du CSR15 et du CSR28 ont été présentées dans le chapitre 2.

7.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les chaleurs des réactions des mélanges argileux MEL FAB ML B40 et ML/CSR ont été déterminées au laboratoire en utilisant un appareil NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus®. L'appareil permet de quantifier le flux de chaleur échangé par l'échantillon en (mW) en fonction de la température tout au long un cycle thermique avec une erreur de 5-10% [146].

La calibration de l'appareil est réalisée à l'aide d'un disque de saphir d'une épaisseur et d'une capacité calorifique (C_p) connues, qui n'a subi aucune transformation physico-chimique significative d'un point de vue énergétique dans la plage de température d'essai. L'échantillon à analyser doit se présenter sous la forme d'une poudre fine homogène et de granulométrie inférieure à 100µm et de masse d'environ 80 mg. L'échantillon du mélange MEL FAB ML B40 ou des mélanges argileux/CSR à analyser et l'échantillon standard ont été placés dans des creusets en platine et soumis à une montée en température de 30°C à 1100°C, à une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les traitements thermiques ont été réalisés dans une atmosphère d'air et d'argon protecteur avec un débit de 35 mL/min.

7.2.3 Émissions de CO₂

Dans le chapitre 3, les analyses ATG-ATD des mélanges ML/CSR (chapitre 3, 3.3.1) ont montré que la décomposition thermique du CSR a eu lieu entre 200°C et 500°C et la décarbonatation de la matrice argileuse associée à la décomposition d'éléments inorganiques du CSR ont été enregistrées entre 700°C et 800°C. Ces réactions sont les principales réactions chimiques responsables des émissions de CO₂.

Dans cette étude, nous utilisons ainsi le même réacteur et les mêmes conditions opératoires présentés auparavant dans le chapitre 6, section 6.3.2. Chaque échantillon des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR d'une masse de 5g a été chauffé à 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec un débit d'air de 42 mL/min. Cependant pour cette étude, la collection des sacs des gaz permanents produits lors de l'oxydation des mélanges MLE FAB ML B40 et des mélanges ML/CSR a été divisée en deux étapes : de la température ambiante jusqu'à 500°C (sac 1) et de 500°C jusqu'à 1000°C (sac 2). Ensuite,

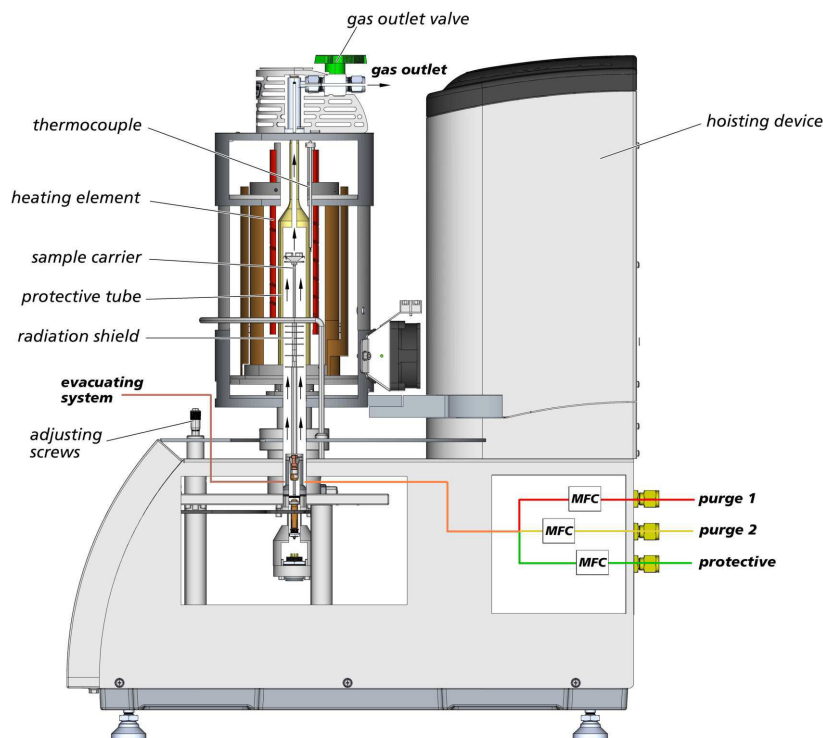


FIGURE 7.2.1 – Schéma de l'appareil NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus®

les deux sacs de gaz ont été analysés à l'aide de l'analyseur par micro-chromatographie à gaz (MyGC SRA-instruments).

Pour ces analyses, nous considérons les émissions de CO_2 suivantes :

- les émissions de CO_2 récupérées dans le sac 1 proviennent de la décomposition de la matière organique du CSR (200°C - 500°C),
- et les émissions de CO_2 récupérées dans le sac 2 sont liées à la décarbonatation de la matrice argileuse ML et les différentes interactions entre les éléments inorganiques du CSR et la matrice argileuse ML (500°C - 1000°C).

Le volume de l'azote (V_{iN_2}) récupéré dans chaque sac (i) est calculé à l'aide de l'équation suivante 7.2.1 :

$$V_{iN_2} = Q_{N_2} \times t_i \quad (7.2.1)$$

Où t_i = temps du remplissage du sac (i) en min et Q_{N_2} = débit d'azote en mL/min.

Le volume total du gaz récupéré ($V_{i\text{total}}$) dans chaque sac (i) est calculé à l'aide de l'équation suivante 7.2.2 :

$$V_{i\text{total}} = \frac{V_{iN_2}}{x_{iN_2}} \quad (7.2.2)$$

Où x_{iN_2} = vol% d'azote dans le sac (i).

A partir de ces deux équations (7.2.1 et 7.2.2) nous déduisons la valeur du volume du CO_2 dans chaque sac (i) à l'aide de l'équation suivante 7.2.3 :

$$V_{i\text{CO}_2} = V_{i\text{total}} \times x_{i\text{CO}_2} \quad (7.2.3)$$

Où : $x_{i\text{CO}_2}$ = vol% du CO_2 dans le sac (i).

Le pourcentage massique du CO_2 par rapport à la masse initiale de l'échantillon est

calculé pour chaque plage de température (Y_{iCO_2}) comme suit :

$$Y_{iCO_2} = \frac{(V_{iCO_2} \times \rho_{CO_2})}{m_{initial}} \times 100\% \quad (7.2.4)$$

Où : ρ_{CO_2} est la masse volumique du CO_2 à la pression et la température atmosphériques en g/mL et $m_{initial}$ est la masse initiale de l'échantillon en g.

7.3 Résultats et discussion

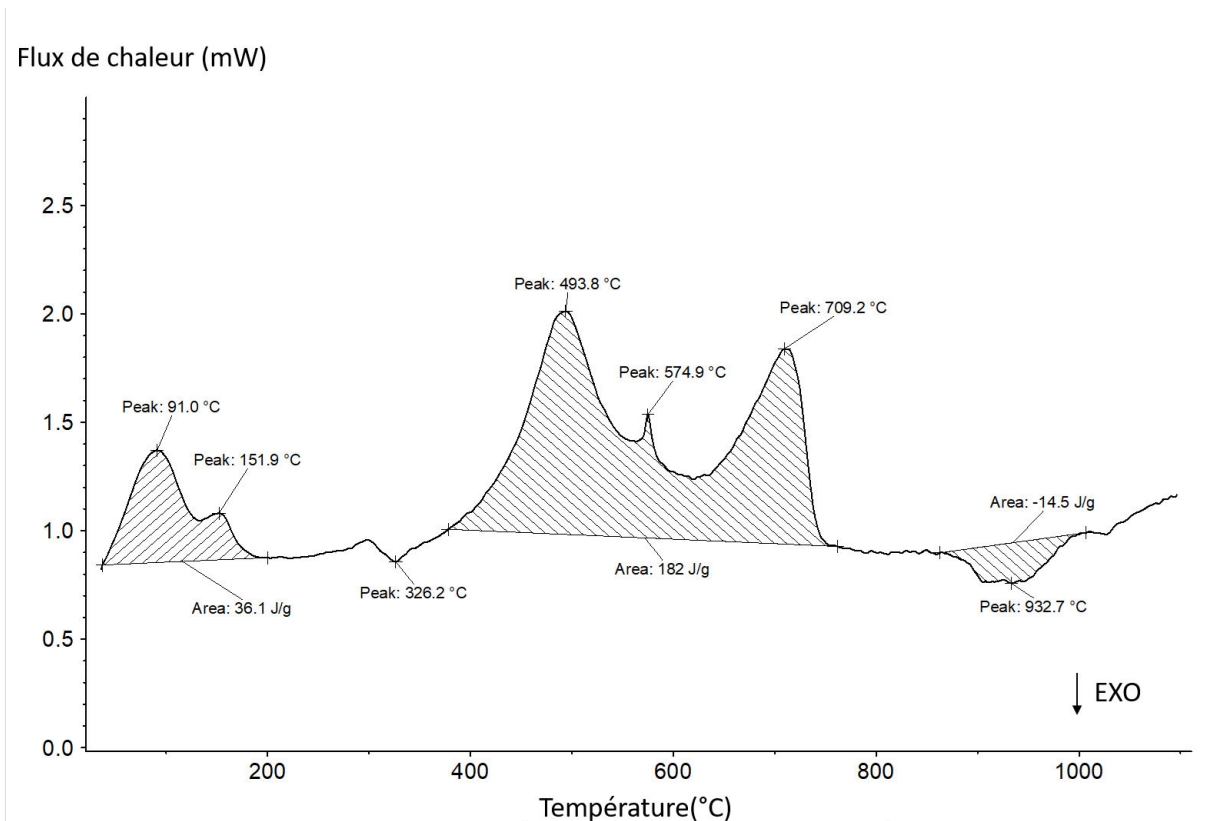
Les figures 7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5 présentent les courbes des flux de chaleur du mélange argileux MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR15-1 et ML/CSR28-1. Ces courbes présentent le flux de chaleur en fonction de la température incluant les pics liés à chaque transformation physico-chimique mise en œuvre au cours du chauffage du matériau. Les transformations physico-chimiques observées dans les mélanges argileux étudiés, ainsi que la plage de température et la chaleur échangée de chaque transformation physico-chimique sont présentées dans les tableaux (7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5) en dessous des évolutions des flux de chaleur en fonction de la température. La plage de température correspond à chaque transformation physico-chimique dépend fortement du choix de la ligne de base d'intégration [128, 202]. Pour cela, les lignes de base des courbes présentées ont été corrigées par soustraction d'un essai en blanc (essai sans échantillon). Cependant, des écarts entre les calculs thermodynamiques basés sur les valeurs des enthalpies des réactions et ceux basés sur les mesures DSC peuvent être remarqués [122, 149, 148].

7.3.1 Analyse DSC du mélange MEL FAB ML B40

La figure (7.3.1) montre que plusieurs transformations physico-chimiques ont eu lieu au sein du mélange MEL FAB ML B40 de la température ambiante jusqu'à 1100°C. Les transformations les plus importantes ont été : la déshydratation, le réarrangement microstructural de la matrice argileuse ML, la transformation allotropique du quartz- α en quartz- β , la déshydroxylation des minéraux argileux (illite et kaolinite) et la décarbonatation.

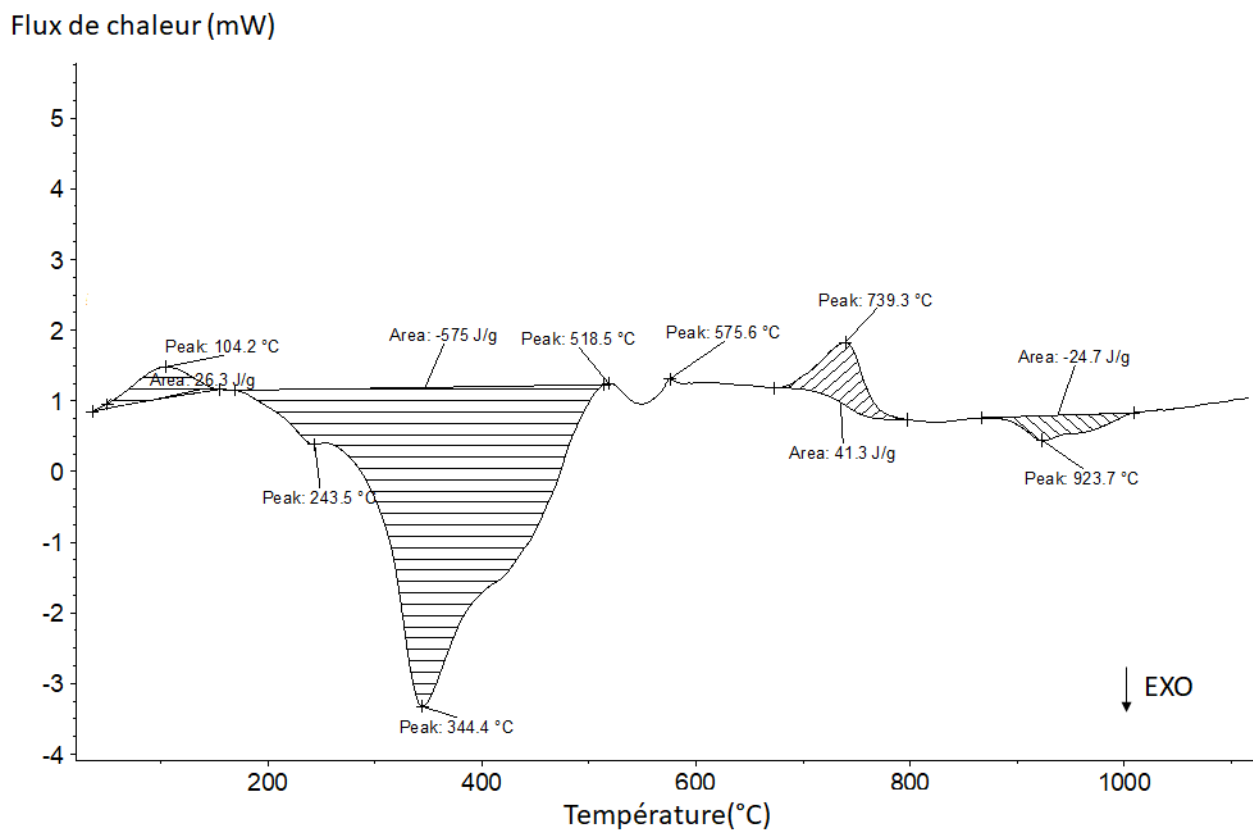
Dans la zone de 876°C à 1012°C, le matériau subit des variations dimensionnelles importantes liées au frittage et à la formation des phases cristallines stables. Ces transformations physico-chimiques continuent à se développer afin d'atteindre la densification maximale du matériau. Comme ce qui a été déjà discuté dans les analyses thermomécaniques (ATM) du chapitre 3.

Les quantifications des chaleurs échangées lors de chaque transformation physico-chimique présentées dans le tableau (fig. 7.3.1) ont montré que la déshydratation, la déshydroxylation des minéraux argileux et la décarbonatation sont les principales réactions endothermiques, avec des valeurs d'énergie de 36,1 et de 182,0 kJ/kg du mélange argileux pour la déshydratation et la déshydroxylation accompagnée de la décarbonatation, respectivement. La chaleur totale de réaction dépend donc principalement de ces trois transformations physico-chimiques.



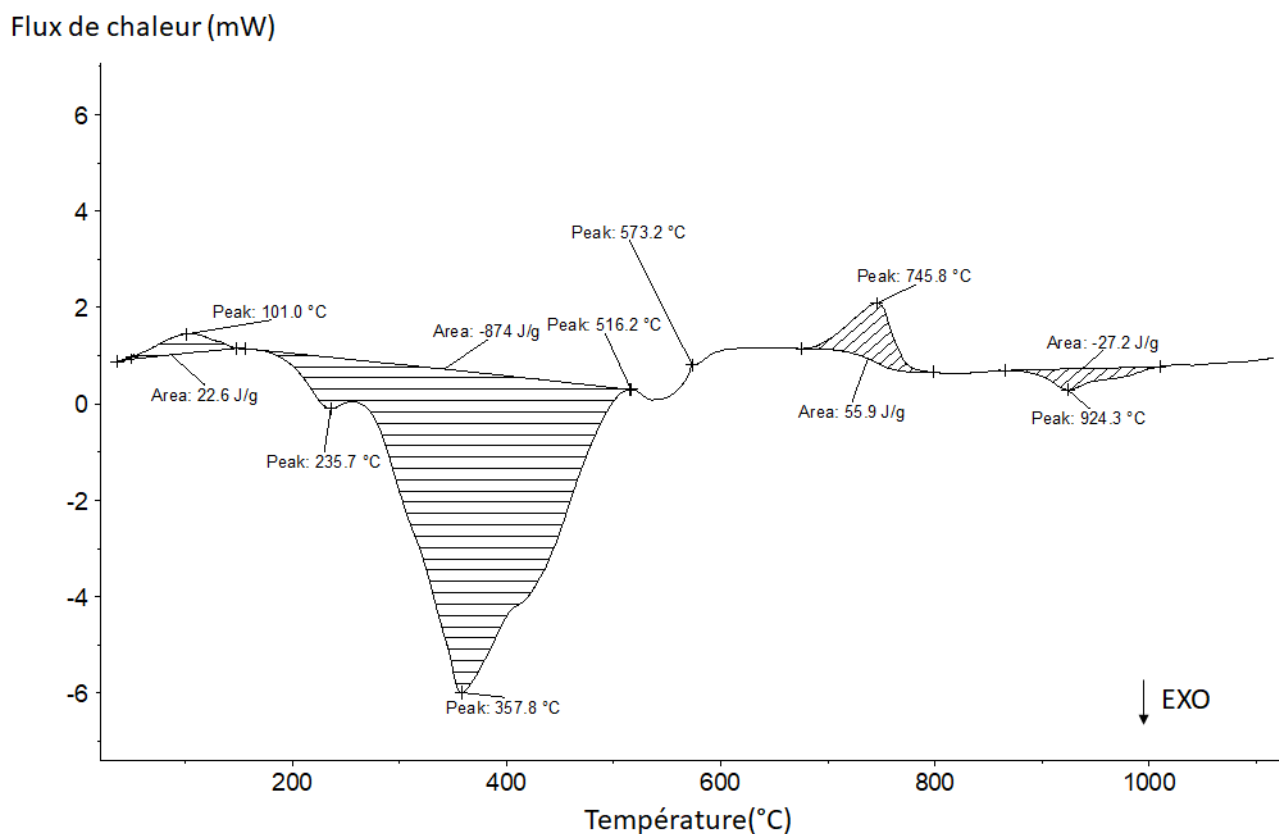
Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
41-204	91 et 152	Déshydratation	36,1
400- 785	494 et 575	Déshydroxylation des minéraux argileux et point quartz ($\alpha \rightarrow \beta$)	182,0
	710	Décarbonatation	
876-1012	933	Densification	-14,5

FIGURE 7.3.1 – Transformations physico-chimiques du MEL FAB ML B40 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	104	Déshydratation	26,3
188-518	244 et 344	Décomposition de la matière organique	-575,0
675-810	739	Décarbonatation	41,3
876-1012	924	Densification	-24,7

FIGURE 7.3.2 – Transformations physico-chimiques du ML4CSR28-1 B30 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	101	Déshydratation	22,6
188-516	236 et 358	Décomposition de la matière organique	-874,0
675-810	746	Décarbonatation	55,9
876-1012	924	Densification	-27,2

FIGURE 7.3.3 – Transformations physico-chimiques du ML8CSR28-1 B20 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC

7.3.2 Analyse DSC des mélanges argileux ML/CSR

Les figures (7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5) présentent les évolutions des flux de chaleur en fonction de la température, ainsi que les tableaux des calculs des chaleurs échangées

lors des transformations physico-chimiques mises en œuvre durant le chauffage des mélanges ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

Les tendances des courbes sont similaires. De 30°C à environ 800°C, les transformations physico-chimiques enregistrées sont : la déshydratation, le réarrangement microstructural de la matrice argileuse ML accompagné de la décomposition thermique de la matière organique provenant du CSR28 et du CSR15, la transformation allotropique du quartz- α à quartz- β , la déshydroxylation des minéraux argileux (illite et kaolinite) et la décarbonatation.

Dans la zone de 800°C à 1100°C, l'ajout du CSR28-1 ou du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse influence les mécanismes du frittage des mélanges ML/CSR (chapitre 3 et 4). Ces transformations physico-chimiques liées aux différentes interactions entre le CSR et les minéraux argileux de la matrice ML ont conduit à une augmentation des valeurs des chaleurs liées à la densification du matériau. En effet, la valeur de la chaleur de la densification du mélange MEL FAB ML B40 a été inférieure à celles des mélanges ML/CSR28-1 ou ML/CSR15-1 (les tableaux des figures 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5).

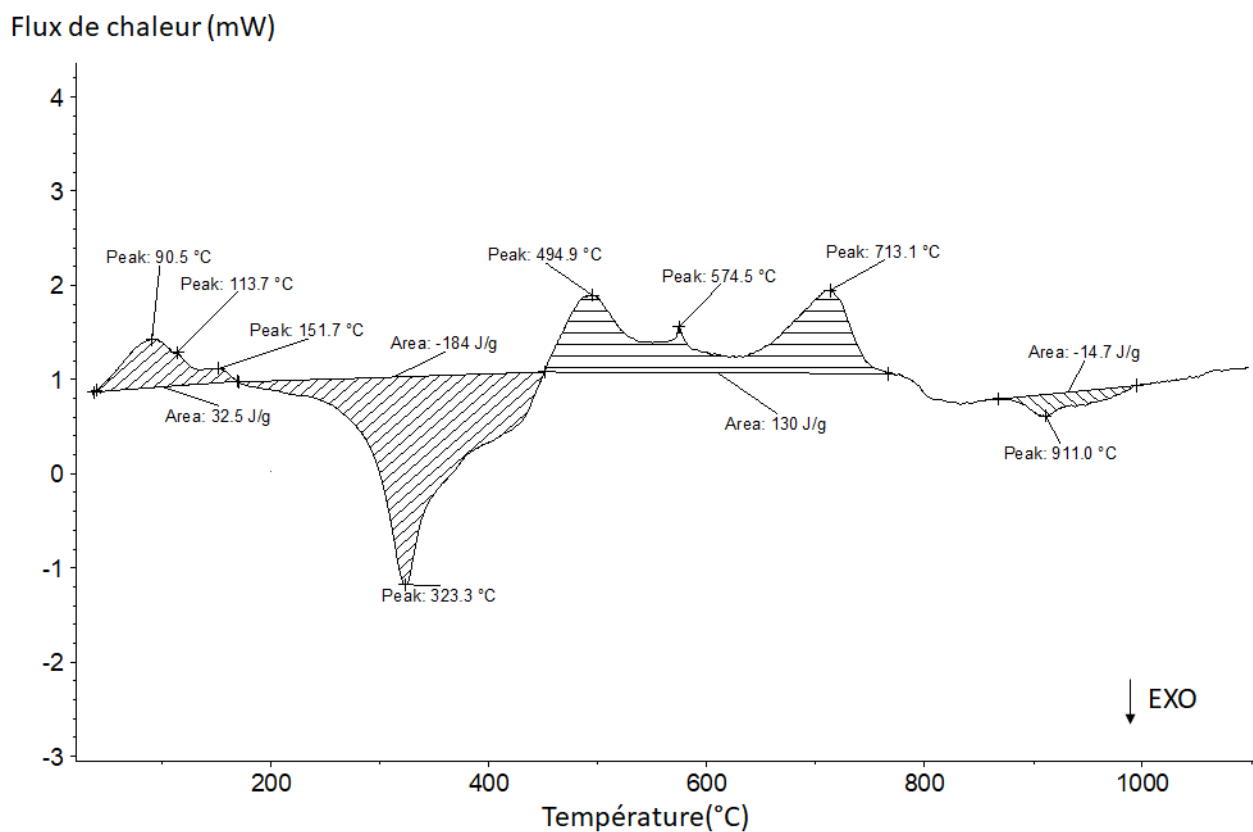
Les quantifications des chaleurs échangées lors de chaque transformation physico-chimique présentées dans les tableaux (fig. 7.3.1, 7.3.2, 7.3.3, 7.3.4 et 7.3.5) dépendent fortement du choix de la ligne de base d'intégration [202, 128]. Pour les mélanges ML/CSR28 et le mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 7.3.5), la déshydratation et la décarbonatation sont les principales réactions endothermiques (fig. 7.3.2 et 7.3.3). Cependant pour le mélange ML4CSR15-1 B30, la réaction de déshydroxylation a été aussi enregistrée comme une réaction endothermique (fig. 7.3.4).

L'ajout du CSR28-1 ou du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a augmenté la teneur en matière organique dans les mélanges argileux ML/CSR et donc la combustion de la matière organique a été le principal processus exothermique. En général, la chaleur totale des réactions mises en œuvre lors du chauffage des mélanges ML/CSR dépend principalement de ces trois transformations physico-chimiques : la déshydratation, la décarbonatation et la décomposition thermique de la matière organique du CSR.

7.3.3 Estimation de la quantité d'énergie économisée

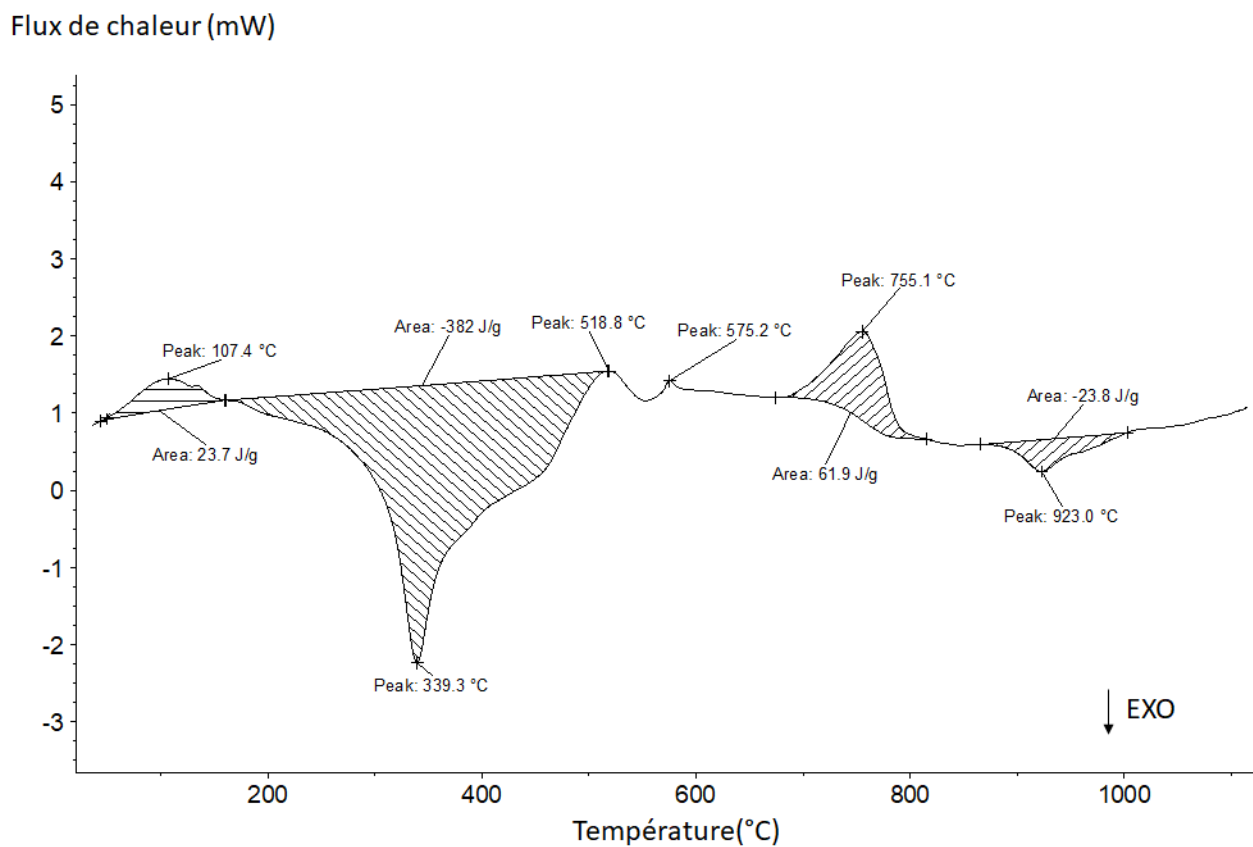
Dans un four industriel de fabrication des produits de terre cuite, l'énergie thermique nécessaire (Q_N) pour la cuisson des briques est estimée à 2556 kJ/kg du mélange argileux [200, 269] (chapitre 1). Cette énergie thermique nécessaire (Q_N) prend en compte la chaleur absorbée lors de la transformation des matières argileuses durant la cuisson (déshydratation, déshydroxylation et décarbonatation). Cette chaleur absorbée, désignée Q_A , correspond à la chaleur totale des réactions endothermiques produites lors de la cuisson du mélange MEL FAB ML B40 ou des mélanges ML/CSR.

L'ajout du CSR28-1 ou du CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à un dégagement de chaleur lors de la cuisson des mélanges ML/CSR. Cette chaleur dégagée Q_D correspond à la réaction exothermique provenant de la décomposition thermique de la matière organique initialement présente dans les CSR et de la densification liée aux différentes interactions entre les éléments inorganiques du CSR et la matrice argileuse ML.



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	90 et 114	Déshydratation	32,5
188-450	323	Décomposition de la matière organique	-184,0
450-775	495	Déshydroxylation des minéraux argileux et point quartz ($\alpha \rightarrow \beta$)	130,0
	574		
	713	Décarbonatation	
876-1000	911	Densification	-14,7

FIGURE 7.3.4 – Transformations physico-chimiques du ML4CSR15-1 B30 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC



Intervalle de température (°C)	Pics	Interprétation	Q_R (kJ/kg)
50-188	107	Déshydratation	23,7
188-518	339	Décomposition de la matière organique	-382,0
675-810	755	Décarbonatation	61,9
876-1012	923	Densification	-23,8

FIGURE 7.3.5 – Transformations physico-chimiques du ML8CSR15-1 B20 au cours du chauffage entre 30°C et 1100°C en DSC

TABLE 7.1 – Quantités d'énergie économisée pour la cuisson des mélanges argileux ML/CSR en comparaison avec le mélange MEL FAB ML B40

	Chaleur absorbée Q_A (kJ/kg du mélange argileux)	Chaleur dégagée Q_D (kJ/kg du mélange argileux)	Quantité d'énergie économisée en (%)
MEL FAB ML B40	218,1	14,5	-
ML4CSR28-1 B30	67,6	599,7	29,3
ML8CSR28-1 B20	78,5	901,2	40,7
ML4CSR15-1 B30	162,5	198,7	9,9
ML8CSR15-1 B20	85,6	405,8	21,1

La chaleur absorbée Q_A et celle dégagée Q_D produites lors de la cuisson du mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR ont été utilisées afin d'estimer la quantité d'énergie thermique économisée selon l'équation suivante 7.3.1 [269] :

$$\text{Quantité d'énergie économisée (\%)} = \frac{Q_{A(ML)} - Q_{A(ML/CSR)} + Q_{D(ML/CSR)}}{Q_N} \times 100\% \quad (7.3.1)$$

Où :

$Q_{A(ML)}$ est la chaleur totale absorbée liée aux réactions endothermiques du mélange MEL FAB ML B40 en (kJ/kg du mélange argileux),

$Q_{A(ML/CSR)}$ est la chaleur totale absorbée liée aux réactions endothermiques d'un mélange ML/CSR en (kJ/kg du mélange argileux),

$Q_{D(ML/CSR)}$ est la chaleur totale dégagée liée aux réactions exothermiques d'un mélange ML/CSR en (kJ/kg du mélange argileux),

Q_N est l'énergie thermique nécessaire pour la cuisson des produits de terre cuite en (kJ/kg du mélange argileux), sa valeur de 2556 kJ/kg est donnée par le travail de Mezquita et al. [201].

Les résultats sur les quantités d'énergie économisée lors de la cuisson des mélanges argileux sont présentés dans le tableau 7.3.1. Les résultats ont montré que l'ajout du CSR28-1 au sein de la matrice ML a conduit à une économie d'énergie thermique importante. Pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, des apports énergétiques de 532,1 et 822,7 kJ/kg du mélange argileux ont été générés ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 29,3% et 40,7%, respectivement. Cela est lié à la réaction exothermique de dégradation thermique de la biomasse contenue dans le CSR28 (54,8%.m.sec, voir chapitre 2) et à la diminution d'énergie absorbée provenant des transformations physico-chimiques de la matrice argileuse ML. L'ajout du CSR15-1 a aussi généré des apports énergétiques de 36,2 et 320,2 kJ/kg du mélange argileux ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 9,9% et 21,1% pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

Dans un four industriel, l'énergie fournie par le gaz naturel est calculée à partir du pouvoir calorifique supérieur (PCS) du gaz naturel à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_{\text{gaz naturel}} = PCS \times C_{\text{gaz naturel}} \quad (7.3.2)$$

Où : $Q_{\text{gaz naturel}}$ est l'énergie consommée par le combustible (kW), PCS est le pouvoir

calorique supérieur du gaz naturel ($\text{kWh}/\text{m}^3(\text{n})$) et C_{gaz} est la consommation normale du gaz ($\text{m}^3(\text{n})/\text{h}$).

Pour une fabrication des produits de terre cuite à l'échelle industrielle avec une cadence de 13,3 t/h, la consommation du gaz naturel et son pouvoir calorifique supérieur sont de $C_{\text{gaz}} = 435 \text{ m}^3(\text{n})/\text{h}$ et $\text{PCS}_{(\text{gaz naturel})} = 11,69 \text{ kWh}/\text{m}^3(\text{n})$. Selon l'équation 7.3.2, l'énergie fournie par le gaz naturel pour la fabrication du mélange de fabrication standard MEL FAB ML B40 est $Q_{\text{gaz naturel}} = 5,08 \text{ MW}$.

Avec l'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice argileuse ML, la consommation du gaz naturel dans le four industriel peut être compensée en partie par l'apport énergétique lié à la décomposition thermique des CSR au cours de la cuisson (tableau 7.1).

En supposant que le prix actuel du gaz naturel est de 21 euro/MWh et le nombre d'heures annuelles du travail dans l'industrie des produits de terre cuite est de 8064 h [200], les coûts annuels du gaz naturel consommé pour la fabrication des mélanges MEL FAB ML B40, ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20 peuvent être estimés et sont présentés dans le tableau 7.2.

TABLE 7.2 – L'énergie fournie par le gaz naturel et le coût annuel du gaz naturel consommé pour la fabrication des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR

	$Q^*_{\text{gaz naturel}}(\text{MW})$	Coût annuel du gaz naturel consommé (keuro/an)
MEL FAB ML B40	5,08	860
ML4CSR28-1 B30	3,60	609
ML8CSR28-1 B20	3,01	509
ML4CSR15-1 B30	4,57	773
ML8CSR15-1 B20	4,00	677

* l'énergie fournie par le gaz naturel avec une cadence de 13,3 t/h

Les résultats du tableau 7.2 ont montré que l'énergie fournie par le gaz naturel a diminué de 5,08 MW pour le mélange standard MEL FAB ML B40 à des valeurs de 3,60 MW, 3,01 MW, 4,57 MW et 4,00 MW pour les mélanges ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Cela a conduit à une économie au niveau du coût annuel du gaz naturel consommé qui a diminué de 860 keuro/an à 609 keuro/an, 509 keuro/an, 773 keuro/an et 677 keuro/an pour les mélanges ML4CSR28-1 B30, ML8CSR28-1 B20, ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, respectivement.

Les deux CSR peuvent être considérés comme des combustibles pour la cuisson des mélanges ML/CSR pouvant réduire la consommation du gaz naturel dans les fours industriels. L'utilisation du CSR comme additif dans la matrice argileuse ML permet ainsi de diminuer la quantité massique de la matière argileuse ML. Cela peut aussi être bénéfique pour réduire les émissions de CO_2 provenant de la décarbonatation de la calcite présente dans la matrice argileuse, ce qui représente 10% des émissions totales de CO_2 au cours de la fabrication des produits de terre cuite [200, 207, 127, 201].

Cette estimation de la chaleur dégagée ou absorbée au cours de la cuisson des mélanges argileux peut être utilisée dans des études de simulation énergétique et d'optimisation des formulations des matières premières, dans des études énergétiques industrielles, par exemple pour établir des bilans énergétiques ou estimer l'efficacité des fours, ainsi que

dans des études environnementales comme les évaluations du cycle de vie et les mesures des émissions de CO₂.

7.3.4 Émissions de CO₂

La figure 7.3.6 présente les pourcentages massiques de CO₂ calculés à l'aide de l'équation (7.2.4) dans les deux plages de température de 200°C-500°C et de 500°C-1000°C. La totalité des émissions de CO₂ produites lors de la cuisson du mélange MEL FAB ML B40 ont été enregistrées entre 500°C et 1000°C avec une valeur de 1,79%.m. Cela est lié à la réaction de la décarbonatation de la calcite présente au sein de la matrice argileuse ML.

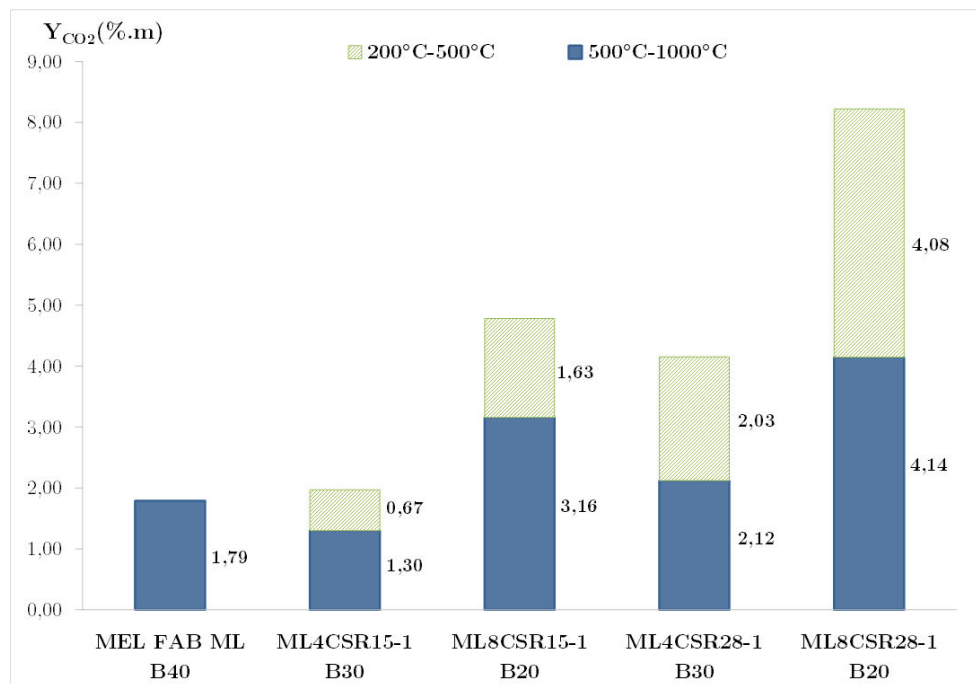


FIGURE 7.3.6 – Pourcentages massiques de CO₂ produits lors de l'oxydation du mélange MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR entre 200°C-500°C et 500°C-1000°C

L'ajout du CSR15-1 et du CSR28-1 au sein de la matrice argileuse ML a augmenté le pourcentage massique totale de CO₂. Entre 200°C et 500°C, les pourcentages de CO₂ provenant de la décomposition de la matière organique du CSR ont été de 0,67%.m, 1,63%.m, 2,03%.m et 4,08%.m pour les mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Dans la plage de température de 500°C à 1000°C, les pourcentages massiques de CO₂ pour les mélanges ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20 ont ainsi augmenté (fig. 7.3.6). Malgré la diminution de la quantité massique de la matrice argileuse ML qui a conduit à la diminution des émissions de CO₂ provenant de la décarbonatation de la calcite, l'ajout du CSR au sein de la matrice argileuse ML a conduit à des fortes interactions entre les éléments inorganiques du CSR15-1 et la matrice argileuse ML qui produisent des émissions de CO₂ non négligeables. Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, les émissions de CO₂ entre 500°C et 1000°C ont été de 1,30%.m, 3,16%.m, 2,12%.m et 4,14%.m, respectivement.

TABLE 7.3 – Pourcentages massiques de CO₂ total, CO₂ libéré entre 200°C et 500°C et CO₂ libéré entre 500°C et 1000°C pour les mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR

	CO ₂ total (%.m)	CO ₂ (200–500°C) (%.m)	R ₁ (%) ¹	CO ₂ (500–1000°C) (%.m)	R ₂ (%) ²
MEL FAB ML B40	1,79	-	-	1,79	100
ML4CSR15-1 B30	1,97	0,67	34,0	1,30	65,9
ML8CSR15-1 B20	4,78	1,63	34,1	3,16	66,1
ML4CSR28-1 B30	4,15	2,03	48,9	2,12	51,0
ML8CSR28-1 B20	8,22	4,08	49,6	4,14	50,3

$${}^1R_1 = \frac{CO_{2(200^{\circ}C-500^{\circ}C)}}{CO_{2\text{ total}}} \times 100\% \text{ et } {}^2R_2 = \frac{CO_{2(500^{\circ}C-1000^{\circ}C)}}{CO_{2\text{ total}}} \times 100\%$$

Le tableau 7.3 montre les pourcentages de CO₂, ainsi que les rapports de CO₂ produit lors de la cuisson des mélanges argileux MEL FAB ML B40 et ML/CSR entre 200°C et 500°C (R₁) et celui entre 500°C et 1000°C (R₂). Les rapports R₁ des mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20 ont été de 34,0%, 34,1%, 48,9% et 49,6%, respectivement. Ce qui correspond en partie aux taux de biomasse du CSR15 et CSR28 qui sont de 34,3%.m.sec et 54,8%.m.sec, respectivement (tableau. 2.5chapitre 2). Ces émissions de CO₂ des mélanges ML/CSR entre 200°C et 500°C pourraient être partiellement considérées comme étant de nature organique et donc renouvelables.

TABLE 7.4 – Facteurs d’émission du CO₂ libéré entre 200°C et 500°C et du CO₂ libéré entre 500°C et 1000°C

	facteur d’émission du CO ₂ (200°C–500°C) (g de CO ₂ / kg du mélange argileux)	facteur d’émission du CO ₂ (500°C–1000°C) (g de CO ₂ / kg du mélange argileux)
MEL FAB ML B40	-	17,9
ML4CSR15-1 B30	6,7	13,0
ML8CSR15-1 B20	16,3	31,6
ML4CSR28-1 B30	20,3	21,2
ML8CSR28-1 B20	40,8	41,4

Le tableau 7.4 regroupe les facteurs d’émission du CO₂ entre 200°C et 500°C et aussi entre 500°C et 1000°C. Il s’agit des indicateurs environnementaux associés aux transformations de la matière première des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR qui peuvent être intégrés dans la base de données des analyses du cycle de vie de la fabrication des produits de terre cuite utilisant les CSR comme additifs. L’application de ce type des pratiques dans l’industrie céramique peut contribuer aux bénéfices économiques, sociaux et environnementaux dans le cycle de vie en utilisant des ressources partiellement renouvelables comme les CSR et ayant un apport énergétique non négligeable lors de la cuisson des produits de terre cuite.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre une étude des quantifications des chaleurs des réactions et des émissions de CO₂ provenant des transformations physico-chimiques des matières premières des mélanges MEL FAB ML B40 et ML/CSR mises en œuvre lors de la cuisson a été réalisée. L'analyse DSC a permis de déterminer l'énergie nécessaire pour la cuisson de ces mélanges, d'identifier les principales transformations physico-chimiques mises en œuvre lors de la cuisson et de quantifier l'énergie impliquée pour chaque transformation. L'étude a aussi établi la différence entre les émissions de CO₂ provenant de la décomposition thermique de la matière organique du CSR (200°C-500°C) et celles provenant de la décarbonatation de la calcite (matrice argileuse ML) et les interactions entre les éléments inorganiques du CSR et la matrice argileuse ML (500°C-1000°C).

Les chaleurs absorbées ou dégagées lors de la cuisson du mélange standard de fabrication MEL FAB ML B40 et les mélanges ML/CSR ont été comparées. Cette comparaison a montré que la chaleur de réaction dépend fortement de la composition des mélanges argileux. La déshydratation, la déshydroxylation et la décarbonatation sont les principales réactions endothermiques dans la matrice argileuse ML. Avec l'ajout du CSR28-1 ou CSR15-1 au sein de la matrice argileuse ML, une réaction exothermique provenant de la décomposition thermique de la matière organique du CSR a été ajoutée.

Une estimation de la quantité d'énergie économisée pour le cas de l'ajout du CSR28-1 et CSR15-1 dans la matrice argileuse ML a été réalisée. Les résultats ont montré que l'ajout du CSR28-1 au sein de la matrice argileuse ML a enregistré des apports énergétiques de 532,1 et 822,7 kJ/kg du mélange argileux ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 29,3% et 40,7% pour les mélanges ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Pour les mélanges ML4CSR15-1 B30 et ML8CSR15-1 B20, les apports énergétiques générés ont été de 36,2 et 320,2 kJ/kg du mélange argileux, ce qui correspond à des quantités d'énergie économisée de 9,9% et 21,1%, respectivement.

Les résultats des émissions de CO₂ ont montré que l'ajout des CSR aux mélanges argileux à base de ML a conduit à une augmentation des émissions de CO₂. En effet, des pourcentages massiques de CO₂ ont été enregistrées à 34,0%, 34,1%, 48,9% et 49,6% pour les mélanges ML4CSR15-1 B30, ML8CSR15-1 B20, ML4CSR28-1 B30 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Cependant, cette augmentation de CO₂ peut être partiellement considérée de nature organique et donc renouvelable. Des estimations des facteurs d'émission du CO₂ dans le plages de température de 200°C-500°C et de 500°C-1000°C ont été aussi déterminées.

Ces estimations des chaleurs des réactions et les facteurs d'émissions du CO₂ peuvent être intégrées comme des indicateurs environnementaux dans la base de données pour l'analyse du cycle de vie de l'industrie céramique, pour les cas où les CSR sont utilisés comme matière première. Des études de simulation énergétique et d'optimisation des formulations des matières premières peuvent ainsi utiliser ces données.