

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MASTER

En Chimie industrielle

Spécialité : Technologie des matériaux

INFLUANCE DE LA CINETIQUE DE BROYAGE SUR LA DECARBONATATION DE CALCAIRE ET LA DESHYDRATATION DE L'ARGILE

Par

Mohamed OUBELAID

Devant le jury composé de :

Mr D. EL-HADI	Maitre de conférences A	USD Blida	Président
Mr N. CHERIET	Maitre-assistant A	USD Blida	Examineur
Mr K. BEDDOUD	Maitre-assistant A	USD Blida	Examineur
Mr D.TOUIL	Maitre de conférences A	USD Blida	Rapporteur

Blida, octobre 2011

REMERCIEMENTS

Tous d'abord Je remerciée notre dieu le tout puissant qui m'a donné la santé, et m'a guidé à la réalisation de ce travail.

Je remercie mon promoteur M^r Djamel Touil, Maitre de conférence A au département de chimie industrielle, d'avoir accepté d'encadrer ce travail, comme je tien à lui exprimer mes sincères reconnaissances pour son aide permanente, pour ces conseils précieuses et pour le suivi et l'intérêt qu'il a porté à ce travail dès le début.

Je tiens à remercier Mr Djamel EL-HADI maître de conférences à l'université Saad Dahlab de Blida, d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie sincèrement Mr Nabil CHERIET maître-assistant A à l'université Saad Dahlab de Blida et Mr Karim BEDOUD maître-assistant A à l'université Saad Dahlab de Blida, pour avoir bien vouloir s'intéresserez à ce travail et accepter de faire partie du jury.

Mon vif remerciement va également à mes chers parents, mes chers sœurs et frères, et à toute ma famille et mes amies.

En fin j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
ABSTRACT	
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : BROYAGE DES MATIERES PREMIERES A CIMENT ETCUISSON DU CLINKER	
Introduction	2
I.1. Description du procédé de fabrication du ciment par voie sèche	2
I.2. Préparation du mélange cru à ciment	3
I.2.1. Réception et contrôle des matières premières	4
I.2.2. Extraction, concassage et stockage des matières premières	5
I.2.3. Préhomogénéisation	6
I.2.4. Dosage, broyage, séchage et homogénéisation du mélange cru	6
I.2.5. Propriétés d'usage du mélange cru	7
I.3. Cuisson du clinker	11
I.3.1. Processus physico-chimique de transformation de la farine crue en clinker	12
I.3.2. Composition minéralogique du clinker	15
I.3.3. Impact de la cuisson sur l'environnement	16
I.4. Influence du processus de broyage sur l'aptitude à la cuisson	17
I.4.1. Aptitude à la cuisson du mélange cru	17
I.4.2. Influence du processus de broyage	17
Conclusion	19
CHAPITRE II : ASPECT THEORIQUE SUR LA CINETIQUE DE BROYAGE DANS UN BROYEUR A BOULETS	
Introduction	21
II.1. Procédé de fragmentation	21
II.1.1. Aptitude des matériaux à la fragmentation	21
II.1.2. Types de fragmentation	22
II.2. Granulométrie et surface spécifique d'un ensemble de particules	23
II.2.1. Analyse granulométrique	24
II.2.2. Méthodes d'analyse granulométrique	24

II.2.3.	Modèles de distribution granulométrique	26
II.3.	Le procédé de broyage dans un broyeur à boulets	27
II.3.	Description d'un broyeur à boulets	27
II.3.2.	Les paramètres opératoires d'un broyeur à boulets	28
II.3.4.	Dimensionnement des broyeurs à boulets	30
II.4.	Approche mathématique du procédé de broyage d'un matériau homogène	32
II.4.1.	Fonction de sélection	32
II.4.2.	Fonction de broyage	32
II.4.3.	Description mathématique du procédé de broyage discontinu	33
II.4.4.	Détermination des fonctions de sélection et de broyage	35
	Conclusion	38

CHAPITRE III : MATERIEL UTILISE ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

	Introduction	39
III.1.	Caractérisation des matières premières	39
III.2.	Séchage des matériaux	39
III.3.	Analyse chimique	39
III.4.1.	Protocole expérimentale	40
III.4.2.	Tamisage des matières premières	40
III.4.2.1.	Broyage des classes granulométriques	41
III.4.2.2.	Le matériel de broyage	41
III.4.	Méthodologie	43
III.5.	Décarbonatation et déshydratation des farines de calcaire et d'argile	43
III.5.1.	Influence de la vitesse de broyage sur la transformation des matériaux	44
	Conclusion	45

CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

	Introduction	46
IV.1	Cinétique de broyage des matières premières	46
IV.2.	Influence de la cinétique de broyage sur la transformation des matériaux	50
	Conclusion	52
	CONCLUSION GENERALE	53
	REFERENCES	54
	ANNEXES	57

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1	Procédé de fabrication de ciment par voie sèche	2
Figure I.2	Etapes de fabrication du ciment par voie sèche	3
Figure I.3	Le calcaire, l'argile et le minerai de fer d'une cimenterie	4
Figure I.4	Préhomogénéisation des matières premières	6
Figure I.5	Courbe granulométrique d'un mélange cru à ciment	10
Figure I.6	Le clinker	12
Figure I.7	Ligne de cuisson par voie sèche	12
Figure I.8	Vu microscopique d'une lame mince de clinker	15
Figure I.9	Teneur en chaux libre et refus au tamis 90 µm	18
Figure I.10	Dimension maximale des grains et temps de réaction	19
Figure II.1	Concasseur à mâchoires	22
Figure II.2	Schéma de principe du granulomètre à laser	25
Figure II.3	Schéma d'un broyeur à boulets	28
Figure II.4	Mode de fonctionnement d'un broyeur à boulets	29
Figure III.1	Tamiseuse de laboratoire	41
Figure III.2	Dispositif expérimental de broyage	41
Figure III.3	Perte de masse du calcaire en fonction du temps	43
Figure III.4	Perte de masse de l'argile en fonction du temps	44
Figure III.5	Four à moufle de laboratoire	44
Figure IV.1	Broyage des classes [3 – 2mm] et [2 - 1,6mm] de calcaire	46
Figure IV.2	Broyage des classes [3 – 2mm] et [2 - 1,6mm] de l'argile	47
Figure IV.3	Cinétique de broyage d'ordre 1 de calcaire	48
Figure IV.4	Cinétique de broyage d'ordre 1 de l'argile	48
Figure IV.5	Fonction de sélection de calcaire en fonction de la taille des particules	49
Figure IV.6	Fonction de sélection de l'argile en fonction de la taille des particules	49
Figure IV.7	Déshydratation de l'argile en fonction de la température	50
Figure IV.8	Décarbonatation du carbonate de calcium en fonction de la température	50
Figure IV.9	Influence de la fonction de sélection sur la décomposition de carbonate de calcium	51
Figure IV.10	Influence de la fonction de sélection sur la déshydratation de l'argile	51

Tableau I.1	Les impuretés nuisibles dans les matières premières	5
Tableau I.2	Teneurs des oxydes dans le cru	8
Tableau I.3	Teneurs moyennes des composants secondaires D'une farine crue	9
Tableau I.4	La surface spécifique Blaine et le refus au tamis 90 μm des mélanges crus	11
Tableau I.5	Réactions mises en jeu dans la cuisson du clinker	14
Tableau I.6	Composition minéralogique du clinker	16
Tableau II.1	Work Index moyen de quelques matériaux	31
Tableau III.1	Taux d'humidité des matériaux	39
Tableau III.2	Analyse chimique des matières premières	40
Tableau III.3	Conditions utilisées dans les expériences	42

ملخص

الدراسة التجريبية التي قمنا بها تهدف إلى تحليل في مخبر حركية طحن الحجر الجيري والطين في مطحنة كريات. وجدنا أن طحن هذه المواد من أجل أحجام مختلفة لجسيمات يتبع حركية من الدرجة الأولى. دالة وظيفة الاختيار تبلغ الحد الأقصى من أجل حجم معين لهذه الجسيمات. تحليل طهو طحين هاتين المادتين في الفرن دثر يبين أن السرعة الأولية لتلطحنلا تؤثر تأثيرا كبيرا على تفاعلات نزع الكربون للحجر الجيري و تجفيف الطين.

Résumé

La cinétique de broyage discontinu du calcaire et de l'argile est analysée. Se basant sur le modèle de population, le broyage de ces matériaux pour diverses tailles initiales de particules obéit à une cinétique de premier ordre. La fonction de sélection présente un maximum spécifique pour une certaine taille de particules. La décarbonatation et la déshydratation de ces matériaux dans un four à moufle montre que la vitesse initiale de broyage n'a pas une influence notable sur ces réactions chimiques.

Mots clés

Cimenterie – Broyeur à boulets – Broyage – Cinétique – Bilan de population – Ciment – Clinker

Abstract

The batch grinding kinetics of limestone and clay is analyzed. Based on the population model, first order grinding kinetics is observed for various initial particle sizes. The selection function has a maximum for a specific particle size. In addition, the selection function does not significantly influence of the materials chemical reactions.

Key words

Cement industry – Ball mill – Grinding – Grinding Kinetic – Population balance – Cement - Clinker

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$B_{i,j}$	Fonction de broyage cumulée relative aux classes i et j
$b_{i,j}$	Fonction de broyage relative aux classes i et j
$B(x,y)$	Fonction de broyage
B	Matrice de broyage
d_{50}	Taille médiane des particules
d_{80}	Dimension de la maille carrée du tamis laissant passer 80% du matériau
D	Diamètre de broyeur
d_b	Diamètre de boulets
f_c	Fraction de volume de broyeur occupé de la matière de porosité 0,4
J	Taux de charge de boulets
K	Constante cinétique
L	Longueur de broyeur
M	Débit massique de matière
m_i	Fraction massique de particules de classe i
$m(t)$	Vecteur granulométrique à l'instant t
M_s	Module silicique
MAF	Module alumino-ferrique
M	Masse molaire
$M(x,t)$	Masse de particules de taille x à l'instant t
M_i^E	Masse de particules de classe i à une énergie spécifique E
n	Dispersion granulométrique ou pente de Rosin-Ramler
N	Vitesse de rotation de broyeur
N_c	Vitesse de rotation critique
P_i	Fraction massique cumulée de taille inférieure à i
$S(x)$	Fonction de sélection des particules de taille x
S_i	Fonction de sélection relative à la classe i
S_i^E	Fonction spécifique de sélection relative à la classe i
S	Matrice de sélection

S^E	Matrice de fonction spécifique de sélection
S_m	Fonction de sélection maximale
S_l	Fonction de sélection relative à la classe mère
T	Temps
T	Température
U	Taux de charge de matière
W_i	Indice énergétique de Bond
X	Fraction massique
x_{50}	Taille médiane des fragments produits
X	Taille de particule
x_0	Taille caractéristique
x_m	Module de Gaudin-Shumann
x_1, x_2	Diamètre de la maille carrée du tamis laissant passer 80% du matériau
x_m	Taille de particules correspondante à la fonction de sélection maximale
x_f	Taille initiale des particules
x_p	Taille de particules correspondante au point pivot
Y	Fraction massique cumulée de taille inférieure à x

INTRODUCTION GENERALE

Le broyage des matières premières dans les broyeurs à boulets est le type de procédé le plus répandu dans l'industrie du ciment. Ce type de procédé est fortement consommateur d'énergie électrique. Cette grande quantité d'énergie, justifier la nécessité d'améliorer l'efficacité énergétique de ce procédé.

Le modèle du broyeur à boulets inspiré de l'approche de Bond est relativement limité dans la justesse de sa prédiction, du fait que la "granulométrie" a été longtemps assimilée à une taille caractéristique d'un lot de particules. Le traitement mathématique de l'ensemble de la distribution granulométrique est apparu en réalité avec l'apparition du modèle cinétique du bilan de population qui constitue actuellement pour le broyage homogène une procédure d'extrapolation et de conception de ces installations dans l'industrie minérale.

L'objectif général de ce travail est d'analyser séparément la cinétique de broyage du calcaire et de l'argile qui constituent les matières premières essentielles pour la production du ciment. Cette analyse sera suivie dans un broyeur à boulets de laboratoire. De plus, l'influence de la vitesse initiale de broyage sur l'aptitude de ces matériaux à la décarbonatation et déshydratation sera mise en évidence.

CHAPITRE I

BROYAGE DES MATIERES PREMIERES

A CIMENT ET CUISSON DU CLINKER

CHAPITRE I

BROYAGE DES MATIERES PREMIERES A CIMENT ET CUISSON DU CLINKER

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord un résumé des principales étapes du procédé de fabrication du ciment portland en voie sèche, en particulier la préparation et la mise en œuvre du mélange cru à ciment. Nous précisons ensuite, l'influence du processus de broyage du mélange des matières premières, exercée sur l'aptitude à la cuisson du clinker.

I.1 Description du procédé de fabrication du ciment par voie sèche

Les procédés de fabrication du ciment par voie sèche supplantent progressivement les procédés par voie humide, semi- sèche et semi-humide. Les procédés par voie sèche constituent à ce jour les modes d'élaboration du ciment les plus modernes et les plus performants. La fabrication et la mise en œuvre du ciment Portland par voie sèche passent par différentes étapes de transformations physico-chimiques, sous l'action d'importantes quantités d'énergie mécanique et thermique tel qu'illustré en figure I.1. Comme son nom l'indique, ce procédé utilise une matière sèche où les étapes de séchage se déroulent à l'extérieur du système de cuisson. La récupération d'une grande partie des calories, contenues dans les gaz du four, et l'absence de déshydratation en font la méthode la moins vorace en consommation d'énergie thermique [1]. Le progrès dans la mouture fine et l'homogénéisation des mélanges secs permet d'obtenir aujourd'hui des ciments Portland de qualité, ce qui fait au cours des dernières décennies, la voie sèche devient de plus en plus utilisée.

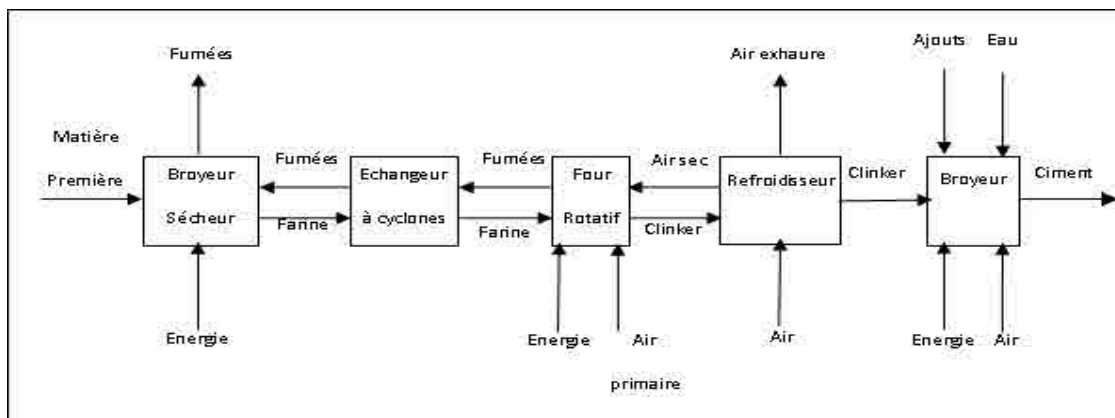


Figure I.1 : Procédé de fabrication de ciment par voie sèche [1]

I.2 Préparation du mélange cru à ciment

L'alimentation des fours requiert une matière sous forme de farine, ayant la finesse et la composition chimique désirées. Le mélange cru alimentant le four subit en général des opérations de préparation et de traitements préalables (figure I.2) qui sont suivies avec grand soin par le laboratoire de la cimenterie, pour assurer une qualité constante de clinker et de ciment.

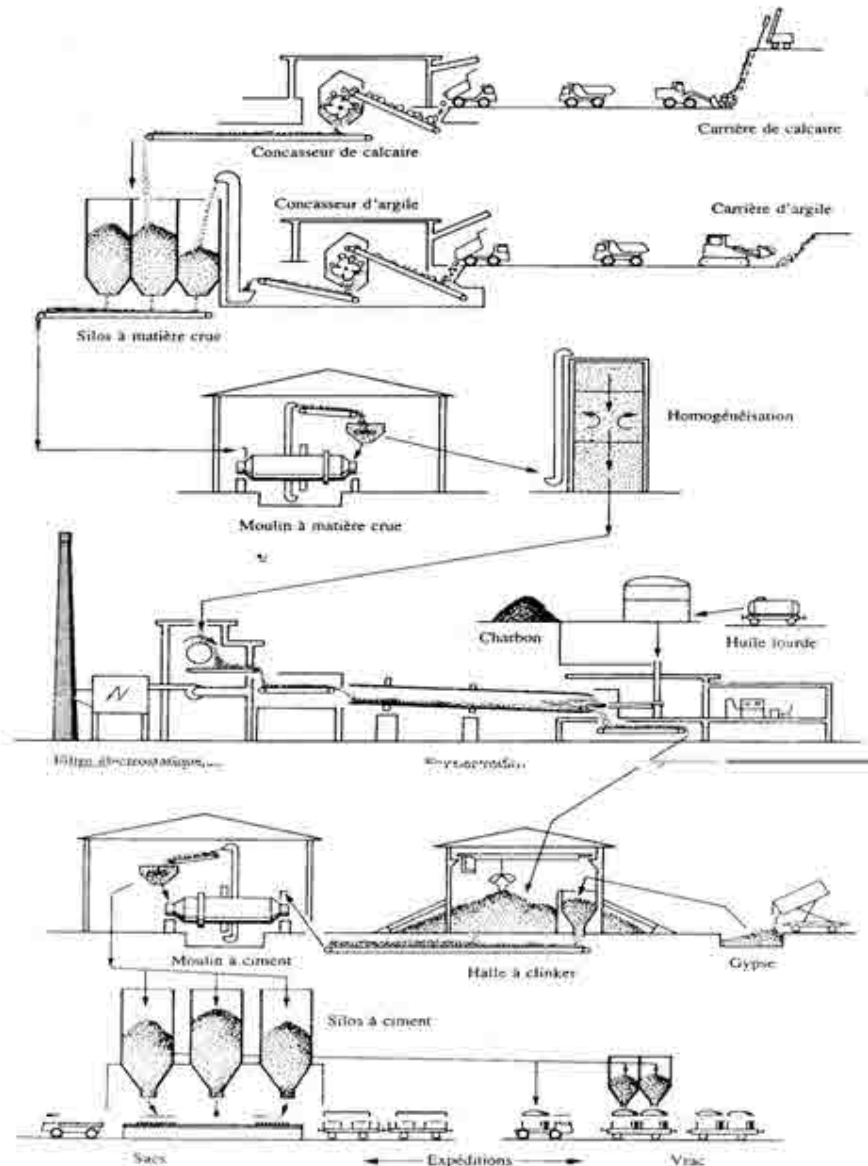


Figure I.2. Etapes de fabrication du ciment par voie sèche [2]

I.2.1 Réception et contrôle des matières premières

Le cimentier mélange plusieurs matériaux de composition chimique ou de composition minéralogique différente pour préparer le cru destiné à la fabrication du clinker. Les contrôles de réception des matières premières acceptées dans le processus sont plus légers. Ils sont souvent limités à la détermination d'une ou plusieurs caractéristiques de base du matériau (titre en carbonate d'un calcaire, etc.). Ils sont destinés à mettre en évidence des valeurs moyennes et les variations des caractéristiques granulométriques, chimique et minéralogique du matériau pouvant influencer le procédé. Généralement, ces contrôles de réception servent aussi à établir la facturation des matériaux achetés à l'extérieur de l'entreprise.

Les matières premières principales entrant dans la fabrication des ciments portlands sont constituées de calcaires et d'argiles, de sables et de minerais de fer. D'autres matières premières sont considérées comme principales dans certaines cimenteries telles que le marne, le schiste, le laitier, la pouzzolane, le tuf, etc.

- Les calcaires sont constitués, principalement, de carbonate de calcium titrant au minimum 90% de CaCO_3 , qui se présente sous forme de calcite ou d'aragonite. La calcite est la forme cristalline la plus stable et la plus courante de CaCO_3 . Elle est souvent accompagnée de petites quantités d'argiles, de sable, de limon et surtout de dolomite qui est un carbonate double de calcium et de magnésium de formule $[\text{Ca}, \text{Mg}] (\text{CO}_3)_2$.
- Les argiles sont formées essentiellement de silice, d'alumine et de fer. Leurs teneurs sont variables d'une argile à une autre. Les argiles utilisées sont généralement constituées de plusieurs minéraux en proportions variables. Les plus répandues sont la montmorillonite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2, \text{H}_2\text{O}.n\text{H}_2\text{O}$), l'illite ($[\text{K}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}], 3\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$), la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) et la chlorite ($10[\text{Mg}, \text{Fe}] \text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2, 8\text{H}_2\text{O}$). L'utilisation des ajouts correctifs est sans cesse croissante. Ils sont ajoutés au mélange de calcaire et d'argile pour ajuster les teneurs en certains oxydes comme SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 .



Figure I.3. Le calcaire, l'argile et le minerai de fer d'une cimenterie [2]

Si les matières premières permettent de réaliser un mélange cru pour la fabrication du ciment, ces mêmes matières premières apportent souvent des impuretés dont les effets se manifestent au niveau de la qualité du ciment et, éventuellement, au niveau du procédé de sa fabrication. Les impuretés nuisibles les plus rencontrées sont :

Tableau I.1 Les impuretés nuisibles dans les matières premières

MgO	K ₂ O et Na ₂ O
SO ₃	Mn ₂ O ₃
P ₂ O ₅	TiO ₂
SrO	Cl ⁻
F ⁻	Cr ₂ O ₃

I.2.2 Extraction, concassage et stockage des matières premières

Les matières premières sont extraites des parois rocheuses d'une carrière à ciel ouvert par abattage à l'explosif ou à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer. La roche est reprise par des dumpers vers un atelier de concassage. Pour produire des ciments de qualités constantes, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps.

Le calcaire abattu à l'explosif subit deux opérations de concassage. Un concassage primaire qui permet de réduire la granulométrie de 1000 mm à l'entrée jusqu'à 100 mm à la sortie et un second concassage qui permet de réduire la granulométrie jusqu'à 30 mm. L'argile subit un concassage unique qui réduit la taille des particules à 30 mm.

L'utilisation des halls de stockage dépend des conditions climatiques et de la quantité de matière produite par l'installation de concassage. Pour une usine d'une production de 3 000 tonnes de clinker/jour, ces bâtiments peuvent contenir de 20 à 40 k tonnes de matériaux. Les ajouts correctifs utilisés en faibles quantités, peuvent être stockés dans des silos.

I.2.3 Préhomogénéisation

Le cru à partir duquel est fabriqué le clinker, est constitué par un mélange de matières premières naturelles qui contiennent les éléments nécessaires à l'élaboration du ciment dans les proportions qui conviennent à l'obtention d'un produit de qualité. Il est donc nécessaire de créer un mélange optimisé de matières premières qui présentent la composition requise. Une combinaison intime des différents matériaux préalablement concassés doit être réalisée, de manière à disposer d'un mélange de caractéristiques chimiques et physiques uniformes dans sa masse. Si la qualité des matériaux extraits des carrières est variable, la phase de préhomogénéisation consiste à procéder à un pré-mélange en les disposant en couches successives selon la longueur ou la circonférence du hall de stockage et en les prélevant perpendiculairement à l'axe des couches. Quand la composition chimique des matériaux extraits est relativement homogène, des systèmes plus simples de stockage et de reprise sont suffisants.



Figure I.4 Préhomogénéisation des matières premières [2]

I.2.4 Dosage, broyage, séchage et homogénéisation du mélange cru

Le pesage et le dosage précis des matériaux introduits dans le broyeur sont importants car ils déterminent la constance de la composition chimique du cru, essentielle pour la stabilité de fonctionnement du four et pour l'obtention d'un ciment de qualité. Le mélange (calcaire, argile) et les additifs sont acheminés respectivement vers la trémie du mélange et les silos d'additifs par des bandes transporteuses. L'extraction de la matière première se fait par un tablier métallique qui déverse dans un doseur constitué par un peseur et une

bande entraînée par un moteur à courant continu à vitesse variable. La matière première ainsi dosée, conformément aux analyses du laboratoire, est acheminée au moyen d'une bande transporteuse vers une trémie, pour être ensuite déversée dans un convoyeur d'alimentation du broyeur.

Le mélange cru est broyé dans un broyeur à boulets à deux compartiments (compartiment de dégrossissage et de finition) en poudre fine et séché simultanément à l'aide des gaz chauds du four et/ou de l'air d'exhaure du refroidisseur. Un four auxiliaire peut être nécessaire pour fournir le complément de chaleur nécessaire si les matières premières contiennent une forte proportion d'humidité. Le réglage des paramètres du séparateur aéraulique, utilisé pour trier le produit à la sortie du broyeur permet d'obtenir la finesse désirée de la farine crue.

Après broyage, le cru doit être homogénéisé une nouvelle fois pour être parfaitement homogène, de caractéristique chimique uniforme. L'homogénéisation pneumatique du mélange cru est réalisée par un brassage intime par l'air dans des silos conçus pour contenir plusieurs heures de production de farine crue. La farine introduite en continu au sommet du silo se dépose en couches superposées. L'air à une pression de 0.2 à 0.3 MPa est soufflé avec un débit spécifique d'environ $1\text{m}^3/\text{min.m}^2$ à travers d'éléments poreux disposés à la base du silo. La farine fluidifiée, mise en mouvement vertical et intimement mélangée retombe sur le fond où elle est extraite et évacuée vers le four.

I.2.5 Propriétés d'usage du mélange cru

La finesse et la composition chimique du produit issu du broyage des matières premières jouent un rôle important dans la cuisson du clinker.

▪ Composition chimique de la farine crue

La préparation du cru consiste à réaliser un mélange homogène de matières premières dans les proportions permettant d'obtenir un clinker dont la composition chimique respecte les limites précisées par le tableau I.2 suivant:

Tableau I.2 : Teneurs des oxydes dans le cru [3]

Teneur %	Oxyde						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O, Na ₂ O	SO ₃
Limite	60-69	18-24	4-8	1-8	< 5	< 2	< 3
Moyenne	65	21	6	3	2	1	1

Ce tableau indique les valeurs usuelles dans lesquelles s'inscrit la composition de cru de la cimenterie dans son ensemble. En fait, une usine donnée ne peut se permettre que des variations très réduites par rapport à une composition optimale propre. Il faut donc élaborer des mélanges des matières de base, de façon à obtenir la composition chimique voulue. Il est très souvent nécessaire d'affiner cette composition par l'ajout d'autres produits de carrière ou de sous produits industriels.

La qualité de la constitution de ce mélange cru peut être caractérisée par différents indices ou " modules " tels que : le standard de chaux et les modules silicique et alumino-ferrique.

Le standard de chaux indique le pouvoir liant CaO aux autres composants. Pour obtenir la saturation des oxydes, plusieurs formules ont été proposées, afin de déterminer la teneur en chaux nécessaire et pour obtenir des résultats sensiblement équivalents. Le coefficient de Kuhl [3] dit facteur de saturation est généralement retenu.

$$Kst = \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3} \quad (I.1)$$

CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ sont respectivement les teneurs massiques de ces composés dans la farine crue. La teneur optimale en CaO est déterminée à partir de ce coefficient. Dans la pratique, la valeur du coefficient de saturation est comprise respectivement entre 0,90 – 0,95 pour les clinkers des ciments normaux et 0,95 – 0,98 pour les clinkers des ciments à haute résistance.

Pour faciliter les réactions de clinkérisation, une phase liquide doit exister pendant une des étapes de la cuisson. Une relation entre les proportions de SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ doit être respectée, le module silicique définit cette relation.

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (I.2)$$

Ce module doit être maintenu constant pour obtenir un produit régulier. Sa valeur est comprise entre 2 et 3 pour un ciment Portland.

Le module alumino-ferrique conditionne la viscosité de la phase liquide, qui est une caractéristique importante pour les réactions mises en jeu dans le four, en particulier la fusion de la matière. Ce module est donné par :

$$MAF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (I.3)$$

MAF est compris entre 1,8 et 2,8 pour tous les clinkers en général.

Les composants secondaires de la farine crue peuvent influencer la qualité du clinker, leur dosage ne doit pas être négligé. De ce fait, les normes de qualité de clinker imposent une limite supérieure de ces constituants. Des exemples de teneurs moyennes d'une farine crue industrielle sont cités dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Teneurs moyennes des composants secondaires D'une farine crue [3]

Element	K ₂ O	Na ₂ O	Cl ⁻	SO ₃	MgO
Teneur (%)	0,5 – 1,3	0,05 -0,5	0,01- 0,02	0,1 – 0,5	< 2

▪ **Finesse de la farine crue**

La finesse optimale de broyage des crus se détermine expérimentalement, en fonction des matériaux particuliers utilisés par chaque usine et compte tenu du coût des opérations de broyage, il convient cependant de noter que les meilleurs clinkers sont obtenus à partir de crus très fins. Lorsque les matériaux sont naturellement homogènes, comme le sont les marnes par exemple, il n'est pas besoin de recherché une finesse extrême. Quand ils sont hétérogènes au départ, et que le cru résulte de mélanges artificiels, il est par contre nécessaire de rechercher une grande finesse pour rendre les matériaux homogènes à l'échelle microscopique, et ainsi faciliter les réactions chimiques au cours de la cuisson.

La farine crue à plusieurs constituants se caractérise par le fait qu'elle ne suit aucune loi connue de répartition granulométrique (figure I.5).

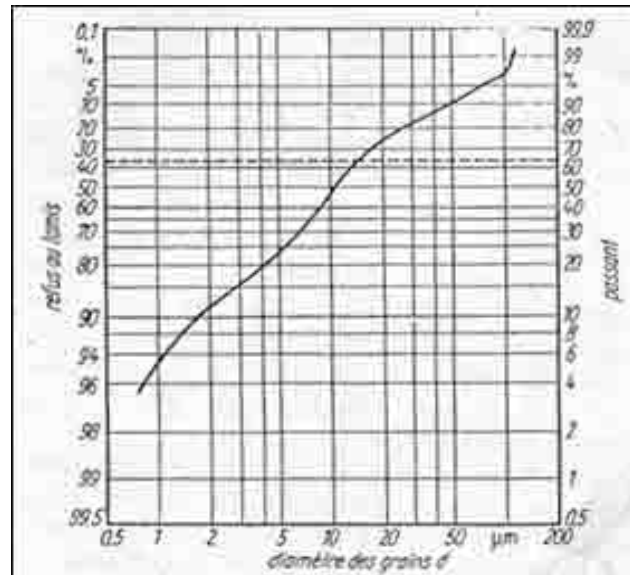


Figure I.5. Courbe granulométrique d'un mélange cru à ciment [3]

A l'échelle industrielle, la finesse de la farine crue se caractérise par un refus au tamis 90 µm de l'ordre de 5 à 20 % [3]. Cordonnier et Flament (1989) [4] constatent que le broyage favorise une homogénéisation des produits broyés et proposent, pour une cuisson non perturbée de la farine crue et une bonne qualité du clinker, des refus de 1 et 11 % respectivement sur les tamis 100 et 200 µm. Dreizler et Schfer (1990) [5] montrent que les propriétés minéralogiques et physiques des différents matériaux influencent de façon déterminante la cuisson du clinker, ils proposent ainsi pour la farine crue un refus au 90 µm une valeur comprise entre 8,3 et 10,4 %. En revanche, lors des opérations de broyage effectuées dans un broyeur à boulets de laboratoire, Kakali et Tsivilis (1992) [6], évaluent la finesse des mélanges crus par le refus au tamis 90 µm et la surface spécifique Blaine (surface extérieure totale en cm² contenue dans un gramme de matière). Le tableau I.4 suivant donne les finesses des quatre échantillons étudiés. Ces auteurs montrent que les taux de formation et de croissance des cristaux de la bélite (C₂S) augmentent avec l'augmentation de la finesse du mélange cru.

Tableau I.4. La surface spécifique Blaine et le refus au tamis 90 µm des mélanges crus

mélange cru	surface spécifique Blaine (cm ² /g)	R ₉₀ (µm)
1	3570	24,5 %
2	4180	16,6 %
3	4830	11 %
4	5680	5,8 %

Pliskin (1993)[2] rapporte que la finesse de la farine crue utilisée dans l'industrie cimentière française, est un refus de l'ordre de 1 à 1.5 % au tamis 160 µm. Raina et Janakirman (1998) [7], lors de l'étude de l'influence des minéralisateurs (CaSO₄ et la fluorine CaF₂) sur la cuisson du mélange cru, constatent qu'un refus de 10% sur le tamis 170 µm est suffisant pour donner un résultat économique sans affecter la qualité du clinker. Enfin, pour son étude expérimentale d'incorporation de quelques sous produits industriels dans le mélange cru, Kolovos (2005) [8] utilise un refus de 15 % au tamis 90 µm.

I.3 Cuisson du clinker

La cuisson est le processus de transformation de la farine crue en clinker, par un apport thermique suffisant, pour obtenir des réactions chimiques complètes (clinkérisation) conduisant à la formation des principaux composés de ce semi-produit (figure I.6). Le procédé de cuisson (figure I.7) comporte un préchauffeur à cyclones, un four rotatif et un refroidisseur à grilles. Le préchauffage de la farine crue s'effectue dans la partie supérieure du préchauffeur à cyclones. La décarbonatation a lieu dans la partie basse du préchauffeur et la partie amont du four rotatif. La clinkérisation se fait toujours dans la partie aval du four rotatif. Les gaz chauds sont produits dans le four par combustion du gaz naturel. Des ventilateurs situés après le préchauffeur et le refroidisseur aspirent les gaz à travers ces installations. Après passage dans le préchauffeur, la farine progresse vers l'aval sous l'effet de la rotation et la pente du four (3.5%). Au fur et à mesure de son acheminement, la matière s'échauffe jusqu'à clinkérisation vers 1400 à 1500°C. A la sortie du four, le clinker tombe dans un refroidisseur où se produisent les échanges thermiques permettant une récupération de chaleur et son refroidissement jusqu'à une température de 80 à 100 °C, pour le transporter et le broyer.



Figure I.6. Le clinker

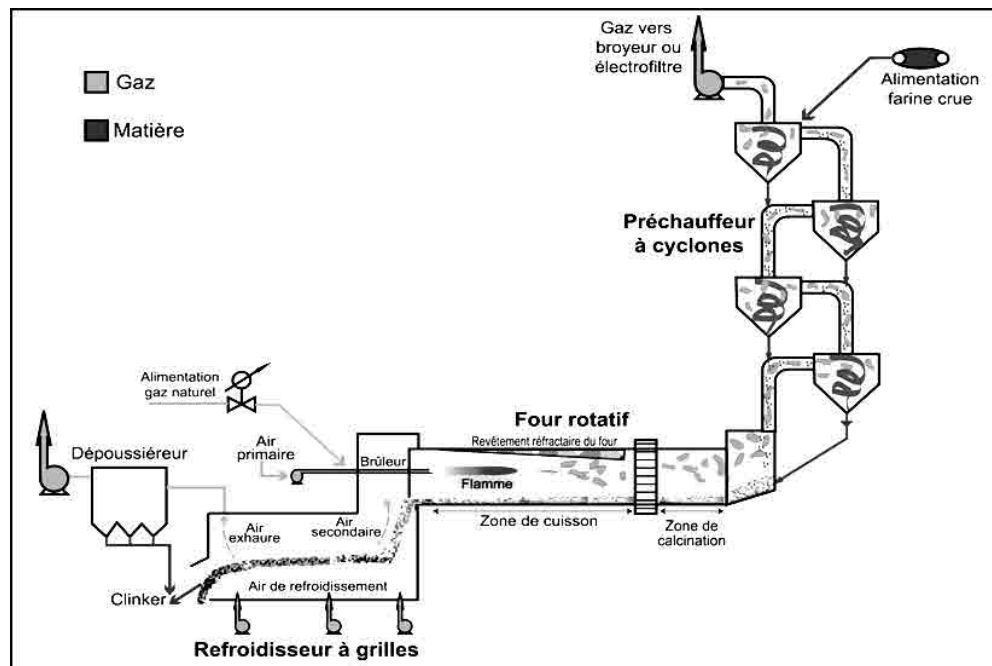


Figure I.7. Ligne de cuisson par voie sèche [2]

I.3.1 Processus physico-chimique de transformation de la farine crue en clinker

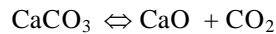
Dans la fabrication du clinker à ciment Portland, la matière crue est chauffée jusqu'à la température de cuisson maximale. A ces températures, et au cours du chauffage, se déroulent différents processus de transformation de la farine. On peut distinguer ainsi différentes étapes de transformations.

○ **La déshydratation**

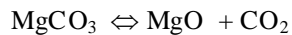
Un chauffage de la farine crue à 100 °C élimine l'eau libre non combinée. L'eau adsorbée par les argiles est libérée et s'échappe entre 100 et 300 °C. La déshydratation proprement dite des argiles, c'est à dire la libération de l'eau chimiquement combinée sous forme d'ions hydroxydes OH^- , se produit entre 300 et 800 °C, selon la nature et la granulométrie de l'argile. Ainsi, la Kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se transforme en Metakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) entre 500 et 700 °C. A ce stade, les différents composés tels que SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_3 s'activent et deviennent susceptibles de déclencher des réactions.

○ **La décarbonatation**

Les carbonates de calcium, qui constituent près de 80 % du cru, sont décomposés lors du chauffage en oxyde de calcium (CaO) et CO_2 selon la réaction suivante :



Cette réaction de décomposition, hétérogène et réversible, est fortement endothermique. L'enthalpie de la réaction, variable selon la nature du calcaire est d'environ 1672 kJ / kg de CaCO_3 entre 800 et 900 °C [9]. La décomposition du carbonate de magnésium en MgO et CO_2 est une réaction beaucoup moins intéressante pour la cuisson du clinker.



L'enthalpie de décomposition de MgCO_3 est d'ordre de $\Delta H_{298\text{K}} = 1395 \text{ kJ / kg}$ [10].

○ **Réactions en phase solide**

Les réactions solides – solides sont des réactions lentes régies par les lois de diffusion. Le CaO formé par la décarbonatation entre 750 et 900 °C est très réactif. Il se combine lentement avec les oxydes présents et les composés déjà formés. Les réactions solide – solide entre CaO et oxydes conduisent à la formation de composés intermédiaires complexes, pauvres en CaO tels que : le silicate mono calcique CS et le silicate bicalcique C_2S et de faibles quantités de CA et C_{12}A_7 . La teneur du mélange en CaO libre reste donc très faible, moins de 2% jusqu'à 850°C. Ces réactions se poursuivent jusqu'à environ 1250°C.

○ **Clinkérisation**

À partir d'une température de 1320°C, variable selon la composition chimique du cru, une phase liquide apparaît. Elle est constituée du mélange de C_3A et C_4AF fondus. Vers 1450°C, cette phase liquide représente environ 20 à 30% de la masse du cru selon la valeur du module silicique. La fusion partielle du cru et des composés formés précédemment constitue le

phénomène de clinkérisation, terme qui caractérise un processus physico-chimique de formation de matières premières sans fusion totale.

L'alite C_3S , élément essentiel du clinker, se forme au cours de la clinkérisation. La chaux libre CaO et le silicate bicalcique C_2S baignant dans la phase liquide se combinent pour donner l'alite. La réaction de formation de C_3S est essentiellement une réaction de dissolution et de cristallisation. La durée de la réaction est d'environ dix à quinze minutes.

○ **Refroidissement**

Une fois la zone de cuisson franchie, les caractéristiques du clinker ne sont pas toutes figées. Pour cela on procède à la cristallisation de la phase liquide par un refroidissement rapide (trempe) qui a un effet bénéfique sur sa qualité. Il permet la cristallisation des aluminates et ferrites (C_3A et C_4AF) tout en évitant la décomposition du C_3S en C_2S et CaO . Ainsi, les silicates C_3S et C_2S restent quasiment inchangés du point de vue composition et forme. Le tableau I.6 récapitule les principales réactions mises en jeu.

Tableau I.5. Réactions mises en jeu dans la cuisson du clinker [11]

Température (°C)	Réaction chimique	Nature	ΔH_{298} (kcal/kg)
800 -1250	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	Endo.ther	+425
	$2CaO + SiO_2 = C_2S$		-175
	$CaO + Al_2O_3 = CA$	Exo.ther	-24
	$3CaO + Al_2O_3 = C_3A$		-18
	$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = C_4AF$		-16
1250-1450	$C_2S + CaO = C_3S$	Exo.ther	-118
1450-1250	Cristallisation de C_2S , C_3S , C_3A et C_4AF		

I.3.2 Composition minéralogique du clinker

Le clinker d'une forte hétérogénéité granulométrique (0,1– 40mm), comprend essentiellement les deux silicates de calcium 3CaOSiO_2 et 2CaOSiO_2 . L'aluminium et le fer passent, en majeure partie, à l'état de $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ et d'une solution solide de composition approximative $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Les proportions de ces éléments dépendent de la carrière et du déroulement de la cuisson.

La détermination numérique de la composition des phases du clinker (figure I.8) d'après Bogue (cité par [3]) fournit des valeurs indices pour la composition réelle des phases. Pour un clinker de ciment portland normal, on admet que :

$$\% \text{C}_3\text{S} = 4,07 \text{ CaO} - 7,60 \text{ SiO}_2 - 6,72 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,43 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{I.4})$$

$$\% \text{C}_2\text{S} = 2,87 \text{ SiO}_2 - 0,75 \text{ C}_3\text{S} \quad (\text{I.5})$$

$$\% \text{C}_3\text{A} = 2,65 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,69 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{I.6})$$

$$\% \text{C}_4\text{AF} = 3,04 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{I.7})$$

Ces phases représentent environ 95% de la masse du clinker et sont constituées par les quatre oxydes CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Les composants secondaires du clinker sont les oxydes MgO , SO_3 (sous forme de l'ion SO_4^{2-}), K_2O , Na_2O , et autres. Les abréviations C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF correspondent réellement à des phases pures qui n'existent pas dans le clinker industriel.

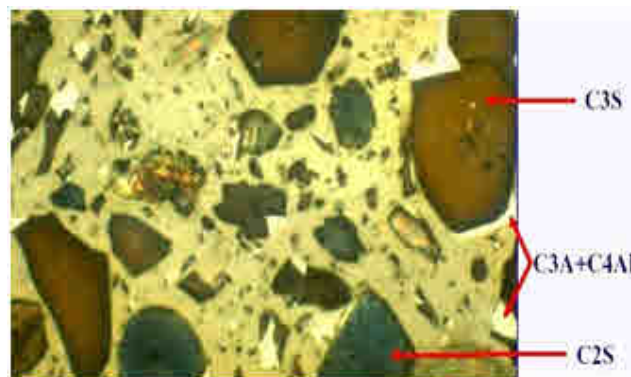


Figure I.8 Vu microscopique d'une lame mince de clinker [2]

Chacune des combinaisons citées forme des solutions solides avec d'autres oxydes. La qualité de clinker dépend de sa composition chimique et minéralogique. Il est essentiellement composé de quatre phases cristallines dont les teneurs sont présentées au tableau ci-dessous :

Tableau I.6. Composition minéralogique du clinker [12]

Minéraux purs	Formules	Abréviation	Minéral présent dans le clinker	% dans le clinker
Silicate tricalcique	3 CaO SiO_2	C_3S	Alite	45-65
Silicate bicalcique	2 CaO SiO_2	C_2S	Belite	10-30
Aluminate tricalcique	$3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Aluminate	5-15
Ferrite d'aluminium tetracalcique	$4 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_3\text{O}_4$	C_4AF	Alumino-Ferrite	5-15

I.3.3 Impact de la cuisson sur l'environnement

La clinkérisation est la partie la plus importante du procédé de fabrication de ciment pour ce qui concerne les émissions de gaz à effet de serre. Les émissions de dioxyde de carbone (CO_2), oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_2), générées dans ces fours de cuisson contribuent notablement au réchauffement de l'atmosphère. Le CO_2 provenant de la combustion dépend de la consommation calorifique de l'installation. Les émissions sont comprises entre 300 et 500 kg de CO_2 par tonne de clinker pour tous combustibles confondus. Les émissions de SO_2 sont faibles de l'ordre de 0,6 kg / t de clinker. En fait, la majeure partie du SO_2 formé à partir du soufre du combustible, dont la teneur moyenne est de l'ordre de 3% (le gaz naturel n'est pas pris en considération) se combine aux oxydes alcalins pour former des sulfates qui sont fixés sur le clinker. Les émissions d'oxyde d'azote sont plus difficilement maîtrisables ; elles atteignent 2 kg/t de clinker. Ces oxydes se forment à la sortie des brûleurs du four aux hautes températures de flamme, nécessaires pour la cuisson du cru, par oxydation de l'azote moléculaire de l'air et de l'azote contenu dans le combustible. De ce

fait, toute mesure de réduction de la dépense spécifique d'énergie calorifique, permettra de réduire l'utilisation de combustibles fossiles primaires et donc de réduire les émissions de gaz à effet de serre associées.

Par ailleurs, la décarbonatation du carbonate de calcium, contenu dans la farine crue, contribue aussi aux émissions de CO₂. En effet, le calcaire se décompose en CO₂ qui s'échappe à la sortie du préchauffeur et en CaO (chaux libre). Le CO₂ émis lors de cette décarbonatation est évalué à 520 kg/t clinker [13].

I.4. Influence du processus de broyage sur l'aptitude à la cuisson

I.4.1 Aptitude à la cuisson du mélange cru

La rapidité avec laquelle le système physico-chimique, constitué par le mélange de matières premières porté à une certaine température, évolue vers son état final, définit son aptitude à la cuisson. L'aptitude à la cuisson intervient sur le débit du four, la consommation calorifique, la bonne tenue des réfractaires. Elle influence par la suite la broyabilité du clinker. L'aptitude intervient donc sur le prix de revient de la cuisson du clinker et la mouture du ciment. On peut suivre au laboratoire l'avancement des réactions qui se produisent dans un four de cimenterie par la diminution de la perte au feu (cinétique de décarbonatation) et de la teneur en chaux libre de la farine (cinétique de cuisson) en fonction de l'élévation de température jusqu'à plus de 1400 °C sur une pastille de porosité constante.

I.4.2 Influence du processus de broyage

La vitesse des réactions de décomposition, des réactions à l'état solide et des processus de dissolution est inversement proportionnelle à la grosseur des grains. L'aptitude à la cuisson de la farine crue, par conséquent le débit du four et la qualité du clinker, dépendent de la finesse de la farine crue. Celle-ci doit être moulue si finement que, dans le cadre de la durée de séjour établie technologiquement, et pour une température de cuisson correspondante, le processus de formation du clinker puisse se dérouler.

En ce qui concerne l'influence de la dimension des grains sur la vitesse de réaction, la teneur en gros grains (>90 µm) est beaucoup plus importante que la répartition granulométrique du

fait que les grains de quartz et de calcite ($> 150\mu\text{m}$) ne peuvent réagir complètement pendant leur séjour, technologiquement conditionné, d'environ 20 minutes dans la zone de clinkérisation [3]. C'est pourquoi, pour d'autres conditions identiques, la teneur en CaO libre s'élève quand la teneur en gros grains augmente (figure I.9). Les données concernant la grandeur maximale permise de grains de quartz et de calcite, pour que les réactions puissent se produire en 20 minutes entre 1400 et 1500°C sont divergentes.

Johansen (cité par [3]) donne par exemple pour les cristaux de CaO une grandeur de grain maximale permise, à 1500°C, de 120 μm . Toropov et Rumjancev (cité par [3]) montrent que les grains de quartz se dissolvent dans le clinker fondu bien plus rapidement que les grains de CaO. Ainsi, les grains de quartz de 400 μm peuvent encore réagir en 20 minutes à 1400°C.

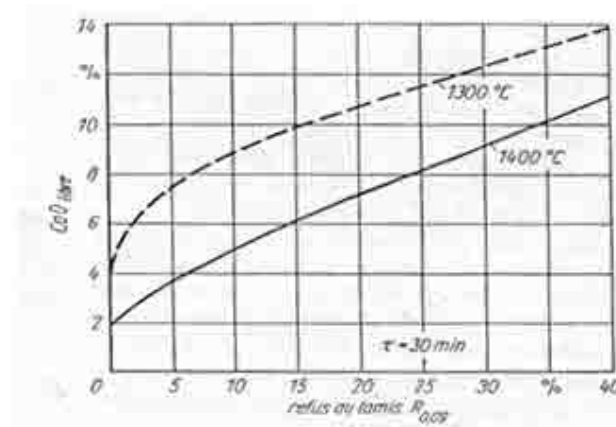


Figure I.9. Teneur en chaux libre et refus au tamis 90 μm [3]

La moyenne gravimétrique de la grosseur des grains des farines crues industrielles se situe entre 30 et 40 μm . Cette finesse s'est révélée satisfaisante pour la cuisson du clinker au four rotatif. A l'échelle du laboratoire, on peut réduire sensiblement le temps de réaction nécessaire par un broyage plus poussé qui ne serait pas économique en réalité pour la cuisson en four rotatif. La figure I.10 montre l'influence de la dimension maximale des grains lors de la cuisson rapide d'une farine crue industrielle sur le temps nécessaire de réaction. On peut ramener le temps de réaction nécessaire à 1450 °C de 9 min (farine crue dont 4 % $> 125\mu\text{m}$) à 4,5 min pour $d_{\text{max}} = 40\mu\text{m}$. Une trop grande finesse de mouture favorise en particulier dans les grandes installations où les temps de séjour sont plus élevés les réactions à l'état solide qui se déroulent en dessous de la température de clinkérisation ce qui peut exercer une influence

négative sur la dissolution de CaO et de C₂S dans le clinker fondu. C'est pourquoi une mouture expressément moins fine (R_{0,09} jusqu'à 20%), réalisée dans quelques cimenteries, n'a entraîné aucune diminution de la qualité du clinker.

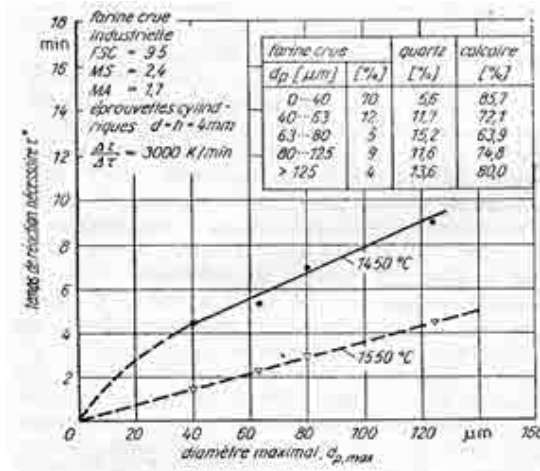


Figure I.10. Dimension maximale des grains et temps de réaction [3]

Conclusion

A travers ce chapitre nous pouvons tirer les constatations suivantes:

- L'étape de cuisson du clinker est fortement consommatrice d'énergie calorifique. Toute mesure de réduction de la dépense spécifique d'énergie calorifique, permettra de réduire la consommation du gaz naturel et donc de réduire les émissions de gaz à effet de serre associées.
- Le broyeur à boulets est le type de broyeur le plus répandu dans l'industrie cimentière pour obtenir une bonne réactivité de clinkérisation pour le mélange cru des matières premières.
- L'aptitude à la cuisson de la farine crue et par conséquent le débit du four et la qualité du clinker, dépendent du processus du broyage du mélange cru.

- La finesse désirée de la farine crue à ciment est toujours approchée par le refus au tamis 90, 100 ou 200 μ m. Cette taille caractéristique est ainsi utilisée pour approcher la distribution granulométrique du mélange cru lors du processus de broyage.

CHAPITRE II

ASPECT THEORIQUE SUR LA CINETIQUE DE BROYAGE DANS UN BROYEUR A BOULETS

CHAPITRE II

ASPECT THEORIQUE SUR LA CINETIQUE DE BROYAGE DANS UN BROYEUR A BOULETS

Introduction

L'obtention d'une solide fin par un procédé de broyage est une opération industrielle courante. C'est pourtant l'une des opérations les plus mal maîtrisées aussi bien au niveau de la consommation énergétique que des propriétés des produits broyés.

Dans ce chapitre, nous présentons certaines notions fondamentales dans le domaine du broyage des matériaux. Ensuite, nous rappellerons certaines généralités sur le broyage et les modèles de distribution granulométrique, communément employées et utilisées dans la littérature. Nous nous intéresserons ensuite, à la description de l'approche moderne de la cinétique de broyage homogène reposant sur les bilans de population.

II.1. Procédé de fragmentation

La réduction granulométrique d'un matériau est le résultat d'une fragmentation, ce terme englobe deux procédés connus et utilisés depuis des siècles: le concassage et le broyage. On considère que le concassage est la première étape de la fragmentation, le broyage alors est l'étape finale, par lequel on cherche à réduire la taille et/ou à augmenter la surface spécifique des particules solides. Son efficacité est toujours évaluée par une mesure de l'accroissement de la finesse.

II.1.1. Aptitude des matériaux à la fragmentation

Sur le plan pratique, on a essayé de caractériser à priori l'aptitude ou la résistance des matériaux à se laisser fragmenter, à partir des propriétés telles que la dureté, la capacité, la

résistance à la compression et la résistance à la flexion et au choc. Cette aptitude est quantifiée par des les indices énergétiques suivants :

- Indice de Bond: défini comme étant l'énergie consommée pour réduire un matériau de dimension initiale proche de 2mm à une dimension pour laquelle 80% de la masse a une taille inférieure à 100 μ m.
- Indice de Hardgrove: est la masse du solide de taille inférieure à 75 μ m produite par le test standard d' Hardgrove après un certain de nombre de tours. Plus la valeur de l'indice Hardgrove est élevée, plus facile est le broyage du solide considéré.
- Indice d'abrasion: est défini par l'usure d'un matériau en présence d'un échantillon De matière à broyer [14].

II.1.2 Types de fragmentation

▪ Fragmentation grossière

La fragmentation grossière inclut les opérations de pré-concassage et de concassage proprement dites. Pour les matériaux rocheux, les technologies des appareils de fragmentation grossière reposent sur la mise en oeuvre de forces externes qui peuvent se rattacher à des actions de compression, de cisaillement et d'impacts. La classification des appareils tient compte du mode d'action principal. Il est souvent difficile de faire la part exacte de chaque type de force externe agissant car on observe que le résultat est global. Parmi les appareils de fragmentation, citons les concasseurs à mâchoires (figure II.1), giratoire, à cylindre, à percussions et à cône. La consommation énergétique de la fragmentation grossière est de 1 à 4 kWh/t.

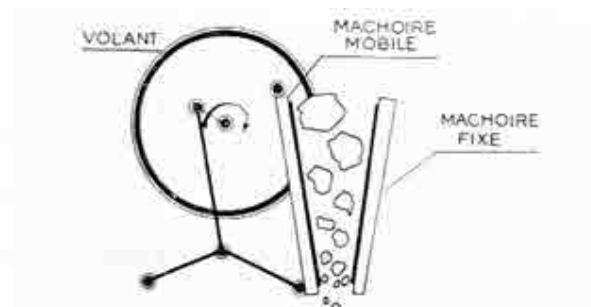


Figure II.1 : Concasseur à mâchoires

- **Fragmentation fine**

Si le domaine de la fragmentation fine est largement étendu sur le plan des granulométries, les technologies ont été pratiquement restreintes à un seul mode d'action consistant en la mise en oeuvre de forces d'impact. Les exemples se limitent préférentiellement à des matériaux tendres.

La consommation énergétique de la fragmentation fine est de 5 à 6 kWh/t pour le broyage grossier et peut atteindre 20 à 30 kWh/ pour le broyage fin. Ce dernier peut être assuré dans des broyeurs, constitués de tubes cylindriques ou cylindro-coniques tournant autour de leur axe horizontal et contenant des corps broyants libres, qui peuvent être des boulets, des barres ou d'autres formes en acier, en silex ou en céramique. Ils doivent être plus lourds et plus gros que les particules à broyer. Les principaux critères qui guident le choix des broyeurs sont:

- la qualité et la forme du produit à obtenir, conditionnée par les traitements physiques, chimiques ou métallurgique ultérieurs,
- les caractéristiques du matériau notamment granulométrie, dureté, plasticité, abrasivité.
- les impératifs de fonctionnement : capacité, fiabilité, coûts opératoire et d'investissement.

- **Fragmentation ultra fine**

Dans le domaine de l'ultra fine, les forces de frottement sont largement prépondérantes sur les autres forces, l'énergie réelle dépensée est comprise entre 100 à 1000 kWh/t [15].

II.2. Granulométrie et surface spécifique d'un ensemble de particules

Lors du broyage d'un matériau, on produit des fragments de toutes formes et de toutes dimensions, allant de quelques millimètres jusqu'aux poussières les plus fines. Il est essentiel de pouvoir caractériser l'état granulométrique de toute matière divisée. Pour ce faire, il convient préalablement de définir la dimension d'un ensemble de particules ou de déterminer pour les produits relativement fins la surface spécifique. Cette dernière mesure est une fonction directe de la granularité mais elle ne rend aucun compte de la distribution des dimensions.

II.2.1 Analyse granulométrique

La notion de dimension, déjà difficile à définir pour une particule isolée, est plus complexe encore pour un ensemble hétérogène de particules de toutes formes et de toutes dimensions. En répartissant les particules entre une série de fractions constituées chacune de grains de dimensions voisines qu'on définit le mieux les dimensions de l'ensemble. Le résultat de ces opérations permet d'établir son analyse granulométrique. L'analyse granulométrique consiste donc à diviser en fractions, la matière ou une partie adéquate de celle-ci constituant un échantillon considéré comme parfaitement représentatif. L'analyse granulométrique donne une répartition numérique ou pondérale suivant une succession d'intervalles dimensionnels, généralement standardisés, couvrant tout le domaine granulométrique. Les résultats des analyses granulométriques peuvent être figurés par des courbes sur des diagrammes proportion - dimension ou, plus souvent, proportion cumulée - dimensions. L'ouverture moyenne ou taille médiane, d_{50} , définie comme l'ouverture théorique du tamis qui laisserait passer juste 50% de la masse totale de produit est souvent utilisée pour caractériser la distribution de taille. Aussi, d'autres dimensions caractéristiques (d_{80} , d_{90}) peuvent être employées. Lorsque l'on désire de donner de l'importance à la surface des particules, on définit leur diamètre moyen par l'expression :

$$d_p = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_i}} \quad (\text{II.1})$$

x_i est le pourcentage massique de solide que laisse passer le tamis d'ouverture t_{i-1} et que retient le tamis d'ouverture t_i , et d_i est le diamètre moyen de cette fraction de population tel que :

$$d_i = \frac{t_{i-1} + t_i}{2} \quad (\text{II.2})$$

On peut noter que d_p diffère assez sensiblement de d_{50} [16].

II.2.2 Méthodes d'analyse granulométrique

- **Tamissage**

La répartition granulométrique d'un produit peut être obtenue par tamisage. Il convient à cet effet de sélectionner un échantillon parfaitement caractéristique du produit à tester. Le tamisage permet le groupement en classes, indépendamment de la densité et de l'état de surface des particules, en fonction de la dimension des vides des tamis. Les grains passent à travers la toile d'un tamis si deux de leurs dimensions au moins sont inférieures aux dimensions des vides de ce tamis. Les tamis usuels de contrôle, dont le diamètre est fréquemment de 200 mm, permettent d'effectuer les tamisages dans une gamme de dimensions allant de quelques millimètres jusqu'à environ 40 microns. Le tamisage à sec est réalisé en plaçant une colonne de tamis, sur une tamiseuse automatique de fréquence et d'amplitude réglables dont les ouvertures des mailles carrées forment une série en progression géométrique de raison $\sqrt{2}$ ou $\sqrt[4]{2}$. Une série couramment utilisée est celle du constructeur américain Tyler dont le tamis de référence et celui d'ouverture 100 mesh, (74 μm). La quantité et le temps de tamisage requis pour les tests varient en fonction de la taille supérieure des particules, tout en évitant l'abrasion du produit.

- **Diffraction laser**

La mesure de la granulométrie par diffraction laser consiste à faire traverser l'échantillon de produit par un faisceau, de lumière monochromatique, émis par un laser (figure II.2). La connaissance de la répartition de la lumière diffractée permet de déterminer la courbe granulométrique. La gamme de tailles accessible s'étend de 0,05 à 900 μm .

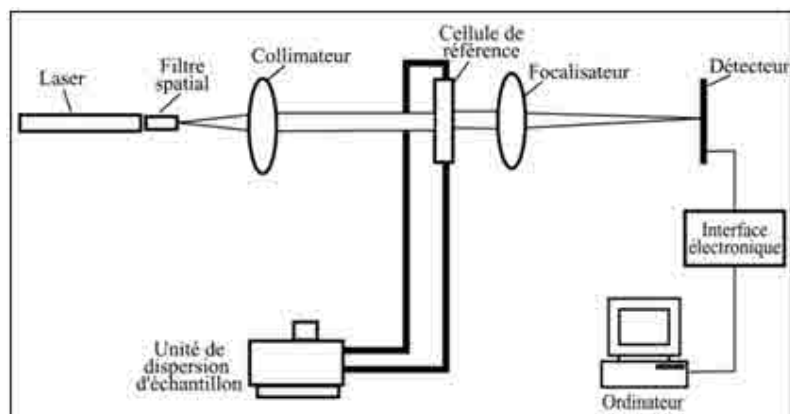


Figure II.2 : Schéma de principe du granulomètre à laser

- **Autres méthodes**

Le tamisage est la méthode la plus utilisée pour l'analyse granulométrique, cependant il existe d'autres méthodes qui peuvent être utilisées, parmi lesquelles on peut citer la microscopie, la sédimentation, la centrifugation-elutriation, etc. ... [17].

II.2.3 Modèles de distribution granulométrique

Dès les premières études faites sur les problèmes de broyage, il fut nécessaire d'obtenir une représentation mathématique des dimensions de grains issus du broyage d'un matériau donné. Nous rappelons brièvement les principaux modèles de distribution granulométrique à deux paramètres.

- **Loi de Gaudin-Schumann**

$$y(x) = \left(\frac{x}{x_m} \right)^\alpha \quad (\text{II.3})$$

x la dimension des grains et $y(x)$ désigne la fraction pondérale des grains de la taille inférieure à x (pourcentage cumulatif passant x). Cette équation donne dans un plan (log-log), une droite dont α est la pente et X_m l'ouverture du tamis, extrapolée à partir de cette droite, pour laquelle on aurait 100% de passant.

La valeur de α caractérise la dispersion granulométrique du lot analysé (plus α est élevé, plus la distribution granulométrique est resserrée), X_m est souvent appelé le module ou la constante de la distribution granulométrique. Ces deux paramètres sont caractéristiques des conditions de broyage et de la nature du matériau [18].

- **Loi de Rosin-Rammler**

$$y(x) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{x_o} \right)^n \right] \quad (\text{II.4})$$

Cette équation représentée dans un plan ($\log(\log 1/(1-y))$, $\log(x/x_o)$) donne une droite de pente n . La valeur de x_o est donnée par l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $y=1-1/e$ ($\cong 0,632$). Aux faibles granulométries, un développement de $y(x)$ au premier ordre donne :

$$y(x) = \left(\frac{x}{x_0} \right)^n \quad (\text{II.5})$$

et montre, qu'aux basses granulométries, la loi de Rosin-Rammler se comporte comme la loi de Gaudin-Schuhmann. La loi de Rosin-Rammler présente l'avantage de dilater le domaine des fortes granulométries et elle est mieux adaptée aux matériaux utilisés en cimenterie [19].

▪ **Loi de Gaudin-Meloy**

$$y(x) = 1 - \left(1 - \frac{x}{x_0} \right)^r \quad (\text{II.6})$$

Cette équation donne, dans un plan $[(\log(1-y), \log(1-x/x_0))]$ une droite de pente r . x_0 étant la première dimension de tamis pour laquelle on obtient 100% de passant

$(y = 1)$ [20].

II.3 Le procédé de broyage dans un broyeur à boulets

II.3.1 Description d'un broyeur à boulets

Les broyeurs à boulets, pouvant fonctionner en voie sèche et humide, ont largement fait leur preuve dans le domaine du broyage fin et très fin (de 3mm à 10 μ m). Ils ont fait l'objet de très nombreuses études, visant notamment à préciser l'influence des conditions opératoires sur les propriétés du produit fragmenté. Un broyeur à boulets est un cylindre à axe horizontal rempli partiellement de boulets (figure II.4). Le cylindre est entraîné en rotation autour de son axe provoquant ainsi le mouvement des boulets. Le lit formé par les boulets et la matière qui s'y trouve, mis en mouvement par la rotation du broyeur se détend, permettant ainsi à la matière de mieux combler les vides et d'accroître la surface totale de contact. La forme de la paroi interne du broyeur doit être telle qu'aucun glissement du lit ne soit possible, mais qu'au contraire tous les boulets soient mis en mouvement.

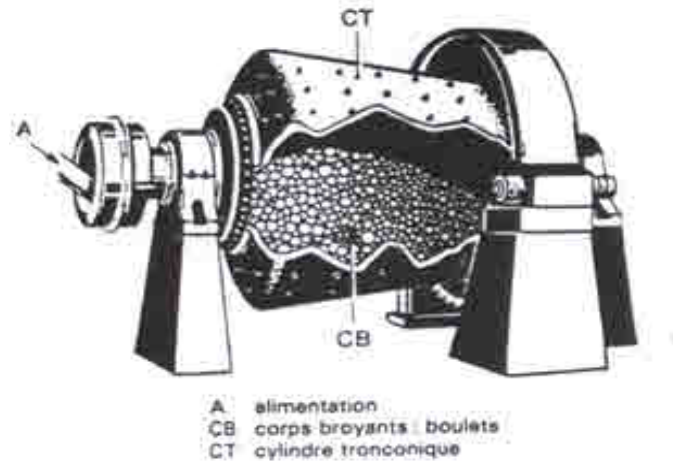


Figure II.3 : Schéma d'un broyeur à boulets

À l'intérieur du lit se produit un mouvement de friction relatif entre la matière et les boulets, qui s'apparentent à une abrasion des particules. Les différentes données de conception et d'utilisation du broyeur sont : la charge, la taille, la forme et la dureté des boulets, la forme de la paroi, le rapport entre la longueur et le diamètre du broyeur ($L/D \leq 2.5$), la vitesse de rotation et le taux de remplissage en matière. Ces données doivent permettre au mode de broyage de s'accomplir de la manière la plus efficace possible [16].

II.3.2 Les paramètres opératoires d'un broyeur à boulets

▪ Vitesse de rotation

La vitesse de rotation, qui détermine, avec la forme et l'état des parois, la hauteur de relevage des boulets, s'exprime généralement en % de la vitesse critique, vitesse pour laquelle les boulets sont satellisés et ne retombent pas sur la matière. La vitesse critique (N_c) se calcule sur la base de l'égalité de la force centrifuge et le poids des boulets (figure II.5), soit:

$$\frac{mv^2}{r} = mg \quad (\text{II.9})$$

$$v = N \cdot 2 \cdot \pi \cdot r = (rg)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

$$N_c = \frac{\sqrt{g}}{2\pi\sqrt{r}} \quad (\text{II.11})$$

D en (m) et N_c en révolutions par minute.

$$N_c = \frac{42,305}{\sqrt{D}} \quad (\text{II.12})$$

En tenant compte de la charge des boulets dans le broyeur, la vitesse de rotation peut s'écrire :

$$N_c = \frac{300}{\sqrt{\frac{1}{2}(D-d)}} \quad (\text{II.13})$$

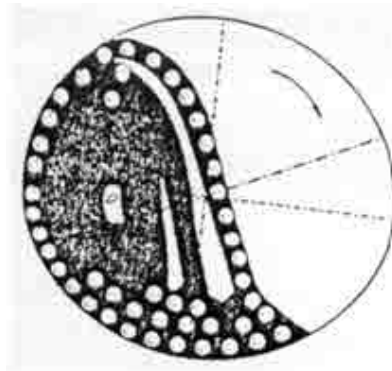


Figure II.4 : Mode de fonctionnement d'un broyeur à boulets

D et d étant respectivement les diamètres internes du broyeur et des boulets en (cm)

Les équations (II.12) et (II.13) sont applicables respectivement pour $D/d \leq 20$ et $D/d > 20$.

Selon la vitesse de rotation des broyeurs on définit deux modes de marches:

- **marche en cascade**: Obtenue pour une vitesse lente, la charge prend un mouvement général de rotation au tour d'une petite zone centrale presque immobile, les boulets s'élèvent en suivant des trajectoires pseudo circulaires et concentriques et redescendent en roulant les uns sur les autres. Ce type de marche ne permet pas de broyer des grains de dimensions supérieures à quelques millimètres.

- *marche en cataracte*: Obtenue pour une vitesse relativement plus élevée ; les boulets roulent et retombent les uns sur les autres en chute libre qui se termine au pied de la charge.

Cette marche convient au traitement des matériaux durs et produit le maximum de surfaces nouvelles, sous l'effet d'action multiples de compression, de cisaillement et d'impact. La vitesse de rotation optimale est généralement comprise entre 70 et 80% de la vitesse critique; elle est fonction du taux de charge des boulets et de la quantité de matière traitée.

▪ **La charge broyante**

Le principe fondamental, qui conditionne la qualité du travail de la charge, est son adaptation à la granulométrie du produit tout au long de la progression de ce dernier dans le broyeur.

L'adaptation d'une taille de boulets à une granulométrie donnée se traduit par le taux spécifique de broyage (vitesse de disparition des particules) correspondant. Pour une taille de particule donnée, il existe une taille de boulet optimale : des boulets trop gros vont laisser la matière filer dans les vides, et les surfaces de contact boulets/matière seront réduites ; des boulets trop petits ne possèdent pas la force d'impact nécessaire, lors du mouvement, pour fracturer les particules de matière, et ne pourront générer qu'un lent mouvement d'abrasion de celles-ci.

▪ **Taux de charge des boulets et de matière**

La fraction du vide U entre les boulets, occupée par la matière peut être définie par l'équation suivante :

$$U = \frac{f_c}{0,4J} \quad (\text{II.14})$$

f_c : la fraction du volume du broyeur occupée par la charge de matière ayant une porosité de 0,4

J : la fraction du volume du broyeur occupée par la charge des boulets ayant une porosité de 0,4

Ces auteurs ont réussi à situer les capacités optimales de broyage d'un certain nombre de matériaux dans les domaines $0,4 \leq J \leq 0,5$ et $0,6 \leq U \leq 1,1$ [16].

II.3.4 Dimensionnement des broyeurs à boulets

La méthode standard utilisée dans le dimensionnement des broyeurs à boulets est celle de Bond. Il corrèle ses résultats expérimentaux obtenus sur un protocole d'essai au laboratoire

avec ceux d'un broyeur industriel, d'un diamètre interne de 2,44m, fonctionnant en circuit fermé à voie humide avec un taux de recyclage de 2,5. Ces tests montrent que l'énergie spécifique de broyage est empiriquement liée à l'alimentation et au produit par :

$$E = W_i \left[\frac{10}{\sqrt{d_1}} - \frac{10}{\sqrt{d_2}} \right] \quad (\text{II.15})$$

10 : la racine carrée de la dimension 100 μm

E : l'énergie spécifique de broyage

d_1 et d_2 sont les dimensions en (μm) des grains avant et après broyage, choisies comme correspondant à la dimension d_{80} de la maille carrée du tamis laissant passer en masse 80% du matériau.

W_i est une constante appelée indice énergétique ou Work Index, déterminé expérimentalement par les essais de fragmentation au laboratoire. Le tableau II.1 donne les valeurs moyennes de W_i pour quelques matériaux.

Tableau II.1 : Work Index moyen de quelques matériaux [21]

Matériaux	Nombre d'essais	Densité moyenne	W_i (kWh/t)
Clinker	60	3.09	13.49
Calcaire	119	2.69	11.61
Gypse	5	2.69	8.16
Minerai de fer	8	3.96	15.44
Quartz	17	2.64	12.77
Argile	9	2.23	7.10
Coke	12	1.51	20.70

II.4 Approche mathématique du procédé de broyage d'un matériau homogène

Le modèle cinétique du bilan de population est l'approche moderne de la modélisation du processus de fragmentation. Il consiste à introduire une fonction de sélection décrivant le taux de broyage des particules (pendant l'unité de temps), et une fonction décrivant la distribution du produit broyé dans les différentes tranches granulométriques inférieures [22].

II.4.1 Fonction de sélection

Considérons le broyage d'un matériau homogène portant sur une quantité de matière de masse $M(x, t)$ de grains, ayant une dimension donnée x à l'instant t , on admet que la variation de masse dM , pendant le temps dt , est proportionnelle à $M(x, t)$.

$$dM(x, t) = -S(x).M(x, t)dt \quad (\text{II.18})$$

$S(x)$ représente la fonction de sélection, sa dimension est celle de l'inverse du temps et sa valeur dépend de x . Elle est souvent appelée vitesse spécifique de broyage. Alors par analogie avec la cinétique chimique, le broyage est dit du premier ordre.

II.4.2 Fonction de broyage

Cette fonction, notée B dite aussi fonction de fragmentation est complémentaire de la fonction de sélection puisque, par unité de temps, elle indique quantitativement la répartition granulométrique obtenue après broyage de la fraction des grains de dimension initiale y .

On désigne habituellement par : $B(x, y)$ le pourcentage de grains de dimension y , qui donnent après broyage des grains de taille inférieure à x : $B(x, y)$ s'applique donc, par unité de temps, sur la fraction $S(y) M(y)$ des particules mères de dimension y .

Souvent on sera amené à considérer des tranches granulométriques, puisque l'on opère avec des tamis. On considère ainsi la masse M_i de particules appartenant à la tranche granulométrique i . On écrira alors en introduisant la forme discrétisée de la fonction de sélection :

$$dM_i = -S_i M_i dt \quad (\text{II.18})$$

La fonction de sélection S_i , relative à la taille i , est la fraction massique de particules de classe i broyées pendant un instant dt .

La fonction de distribution de broyage b_{ij} est la fraction massique des particules de classe j dont le broyage a donné des particules plus fines de classe i .

$$b_{i,j} = \frac{dm_{i,j}}{dm_j} = \frac{dm_{i,j}}{S_j m_j dt} \quad (\text{II.19})$$

La conservation de la masse dans les intervalles de taille inférieure à j donne :

$$\sum_{i=j+1}^n b_{i,j} = 1 \quad (\text{II.20})$$

La fonction de broyage peut être écrite aussi sous forme cumulée si B_{ij} est la fraction massique cumulée de produit de taille inférieure à la borne supérieure de la classe i , qui résulte du broyage des particules de classe j alors :

$$b_{i,j} = B_{i,j} - B_{i+1,j} \quad (\text{II.21})$$

II.4.3 Description mathématique du procédé de broyage discontinu

Pour un broyeur fonctionnant en discontinu, le broyage porte sur une quantité de matière parfaitement déterminée, qui a été introduite au temps $t = 0$.

Gaudin et Meloy (1962) [20] proposent l'équation (II.22), exprimant que le pourcentage cumulé passant la taille x , au temps t , est égal à la valeur de ce pourcentage, au temps initial, augmenté des grains de taille inférieure à x qui proviennent du broyage des fractions plus grosses pendant le temps t du broyage, soit :

$$\frac{\partial M(x,t)}{\partial t} = -S(x) M(x) + \int_x^\infty S(y) \frac{\partial B(x,y)}{\partial x} M(y,t) dy \quad (\text{II.22})$$

En raisonnant en termes de distribution discrète on aura :

$$\frac{dM_i}{dt} = -S_i M_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} S_j b_{i,j} M_j(t) \quad (\text{II.23})$$

Le premier terme à droite de l'égalité exprime la perte en masse due à la fragmentation des particules de classe i , alors que le second exprime l'apport en masse dû à la fragmentation des particules des classes supérieures. Le bilan sur les n classes granulométriques est représenté sous forme matricielle par l'équation suivante :

$$\frac{d}{dt} [m(t)] = [(B - I)S][m(t)] \quad (\text{II.24})$$

avec

$$B = \begin{bmatrix} 0 & & & & \\ b_{2,1} & 0 & & & \mathbf{0} \\ \cdot & \cdot & 0 & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \\ b_{n,1} & \cdot & \cdot & b_{n,n-1} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.25})$$

et

$$S = \begin{bmatrix} S_1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & S_2 & \cdot & 0 & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & S_{N-1} & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & 0 & S_N \end{bmatrix} \quad (\text{II.26})$$

I est la matrice identité, B la matrice de distribution de broyage, S la matrice de sélectivité et $[m(t)]$ le vecteur exprimant les fractions massiques. Plusieurs auteurs ont cherché à

développer des solutions de l'équation de broyage discontinu. La distribution granulométrique d'un produit, pendant une instants t , est obtenue soit par une solution analytique, soit par intégration numérique ou par calcul matriciel, selon le type de formulation utilisé. Nous ne présenterons ici que la solution analytique proposée par Reid (1965) [23] Cet auteur a développé une solution analytique en supposant que S et b ne varient pas avec le degré de broyage. Cette solution s'écrit comme suit :

$$m_1(t) = m_1(0) \exp(-s_1 t) \quad (\text{II.27})$$

$$m_2(t) = \frac{b_{2,1} S_1 m_2(0)}{S_2 - S_1} \exp(-S_1 t) + \left[m_2(0) - \frac{b_{2,1} S_1 m_1(0)}{S_2 - S_1} \right] \exp(-S_2 t) \quad (\text{II.28})$$

$$m_i(t) = \sum_{j=1}^i h_{i,j} \exp(-S_j t) \quad (\text{II.29})$$

$$h_{i,j} = \begin{cases} 0 & \text{pour } i < j \\ m_i(0) - \sum_{k=1}^{i-1} h_{i,k} & \text{pour } i = j \\ \frac{1}{S_i - S_j} \sum_{k=j}^{i-1} S_k b_{i,k} h_{k,j} & \text{pour } i > j \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

L'équation (II.27) correspond à la fraction de taille la plus grossière, en particulier, la taille initiale des particules.

II.4.4 Détermination des fonctions de sélection et de broyage

L'utilisation des différentes solutions proposées nécessite la connaissance des valeurs des fonctions de sélection et de broyage. Ces valeurs dépendent de la nature du matériau, du type de la contrainte et de son intensité ainsi que des conditions opératoires. Si ces fonctions ont une forme simple, on peut modéliser le processus de broyage. Lorsque le broyage est non

linéaire, c'est-à-dire lorsque le processus de réduction de taille varie avec le temps, alors S est fonction du temps et la modélisation devient plus complexe.

La détermination des fonctions de sélection et de broyage nécessite une estimation de la quantité de matière, qui apparaît dans une classe par broyage des classes supérieures et celle qui disparaît par broyage de cette classe après une durée de broyage t. L'hypothèse, la plus utilisée dans la littérature, est celle de la normalisation des fonctions de broyage, qui permet de réduire considérablement le nombre de paramètres, puisqu'elle consiste à supposer que les éléments appartenant à une même diagonale de la matrice de broyage sont égaux. Cette hypothèse restreint donc le nombre d'inconnues de la distribution b_{ij} , chaque colonne de la matrice B se déduisant de la précédente par décalage d'une ligne, il suffit de connaître la première colonne.

$$B_{i,j} = b_{(i+k) \leq n, (j+k) \leq n} \quad (\text{II.31})$$

Cette hypothèse revient à supposer que deux particules ayant des tailles différentes vont donner après broyage des distributions de taille relatives aux particules mères identiques; ceci ne peut être considéré comme une hypothèse générale.

Sur la base des travaux de Arbiter et Bharny (1960) [24], Herbst et Fuersteneau (1968) [25] constatent que la production des fines au-dessous d'une taille donnée k, peut être approchée par une cinétique d'ordre zéro. C'est-à-dire, la loi cinétique qui donne la variation du cumulé passant le tamis i en fonction du temps est constante.

$$\frac{dP_i}{dt} = F_i \quad (\text{II.32})$$

F_i : étant la pente de la droite $P_i(t) = f(t)$

Cette équation, ne peut être valable évidemment que pour les temps courts (début de broyage) revient à linéariser la fonction $P_i(t)$ au voisinage de zéro.

Autrement dit, quelque soit la tranche mère considérée, le nombre de particules broyées, se retrouvent au-dessous du tamis i, est constant. Ainsi, on aura

$$B_{i,j} = \frac{F_i}{S_j} \quad (\text{II.33})$$

Sur la base des valeurs expérimentales de S_i et $B_{i,j}$ d'un certain nombre de matériaux et en supposant l'hypothèse de normalité vérifiée, ces auteurs (Herbst et Fuersteneau, 1973) [26] proposent l'ajustement des paramètres cinétiques (S et B) par les équations suivantes :

$$B_{i,j} = \alpha_1 \left(\frac{x_i}{x_{j+1}} \right)^{\alpha_2} + (1 - \alpha_2) \left(\frac{x_i}{x_{j+1}} \right)^{\alpha_3} \quad (\text{II.34})$$

$$S_i = S_1 \left(\sqrt{\frac{x_i x_{i+1}}{x_1 x_2}} \right)^{\xi} \quad (\text{II.35})$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ et ξ sont des paramètres d'ajustement spécifiques pour chaque matériau.

Austin et Luckie (1971) [27] montrent que les valeurs de B_{ij} , pour une fraction unique j d'un matériau donné, peuvent être estimées à partir d'une analyse de taille du produit (méthode BII) par l'équation :

$$B_{i,j} = \frac{\log[(1 - P_i(0))/(1 - P_i(t))]}{\log[(1 - P_{j+1}(0))/(1 - P_{j+1}(t))]} \quad (\text{II.36})$$

$P_i(t)$ est la fraction massique du cumulé passant le tamis i au temps t .

De même, en vérifiant l'hypothèse de normalité pour quelques matériaux, ils proposent pour B_{ij} l'équation empirique suivante :

$$B_{i,j} = \phi \left(\frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^{\gamma} + (1 - \phi) \left(\frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^{\beta} \quad (\text{II.37})$$

β, γ et ϕ définissent les paramètres cinétiques du matériau broyé.

La fonction de sélection de la taille des particules, est ajustée par une équation de type cinétique du premier ordre :

$$S_i = a \left(\frac{x_i}{x_0} \right)^{\alpha} \quad (\text{II.38})$$

x_0 est la dimension standard de 1 mm ; a la constante cinétique du 1^{er} ordre.

Par ailleurs, les dépendances entre les paramètres cinétiques de broyage (S_i et b_{ij}) et les conditions opératoires (la charge des boulets, la vitesse de rotation, la charge de la matière, la taille des boulets et le diamètre du broyeur) faisant l'objet de plusieurs études sont résumées par Austin et al (1984) [28]. Elles doivent être décrites dans la structure du modèle du bilan de population.

Conclusion

Le modèle du broyeur à boulets inspiré de l'approche de Bond est relativement limité dans la justesse de sa prédiction, du fait que la "granulométrie" a été longtemps assimilée à une taille caractéristique d'un lot de particules. Le traitement mathématique de l'ensemble de la distribution granulométrique est apparu en réalité avec l'apparition du modèle cinétique qui constitue actuellement pour le broyage homogène une procédure d'extrapolation pour la conception de ces installations dans l'industrie minérale. En conséquence, l'étude expérimentale que nous effectuerons visera à analyser la cinétique de broyage du calcaire et de l'argile dans un broyeur à boulets de laboratoire. En outre, les corrélations entre cette cinétique de broyage et les aptitudes de ces matériaux à la décarbonatation et la déshydratation seront mises en évidence.

CHAPITRE III

MATERIEL UTILISE ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériel utilisé au laboratoire ainsi qu'à la description de la méthodologie expérimentale.

III.1 Caractérisation des matières premières

Le calcaire et l'argile utilisés sont celles qui constituent le mélange cru à ciment de la cimenterie de Chlef. Le calcaire est exploité en carrière de l'unité par abatage à l'explosif. L'argile est transportée par camions.

III.1.1 Séchage des matériaux

Afin d'éviter le phénomène de bourrage lors du procédé de broyage, les matières premières sont séchées dans une étuve à une température de 105°C pendant 24 heures. Le taux d'humidité contenu dans ces matériaux est donné par le tableau III.1.

Tableau III.1 : Taux d'humidité des matériaux

Matière première	Calcaire	Argile
Humidité (%)	5.4	7.5

III.1.2 Analyse chimique

La quantité de chaque matière première passant le tamis d'ouverture de 100 µm est prise comme échantillon pour l'analyse chimique. Les analyses effectuées sont :

- La perte au feu
- le dosage de la silice (SiO₂)
- le dosage des différents oxydes (CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ et MgO)
- **La perte au feu**

La perte au feu est constituée de H₂O, CO₂ et les matières volatiles contenues dans la matière.

On pèse 2g de l'échantillon à analyser qu'on met dans un creuset en nickel, pesé préalablement, on porte le tout dans un four à moufle à 1000°C pendant 20 min, la perte de poids jusqu'à 1000°C représente la perte au feu de l'échantillon

- **Dosage de SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ et MgO**

Le dosage de la silice se fait par la fusion alcaline. Le fondant permet de faire fondre la matière première d'où le nom de la méthode de « fusion alcaline ». L'analyse des autres oxydes se fait par dosage complexométrique, dont le principe est basé sur la propriété qu'ont certains composés à former avec les métaux bi et trivalents des complexes solubles et stables. Le mode opératoire de l'analyse de ces oxydes est donné en annexe. Le tableau III.2 donne les résultats de l'analyse chimique de calcaire et de l'argile.

Tableau III.2 : Analyse chimique des matières premières

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	PAF (%)
Calcaire	1,12	0,76	1,66	53,20	0,70	42,2
Argile	61,48	16,76	7,52	2,31	1,19	10,77

Le calcaire est d'une pureté presque totale, il présente une teneur en chaux de 53,20 %. L'argile ayant pour le but d'apporter le supplément en silice, alumine et fer, est de bonne qualité. La perte au feu pour le calcaire est plus grande que celle de l'argile.

III.2 Protocole expérimentale

III.2.1 Tamisage des matières premières

Le tamisage des matières premières brutes est effectué sur une colonne des tamis de diamètre de 20cm (figure III.1). Six différentes mono-fractions granulométriques, entre 3 et 0,315 mm, ont été sélectionnées en utilisant une série de tamis $\sqrt{2}$. Les classes granulométriques obtenues sont : [3,15-2] mm; [2-1,6] mm ; [1,6-1] mm ; [1-0,63] mm ; [0,63-0,5] mm et [0,5-0,31] mm. Le tamisage est effectué jusqu'à obtenir pour chaque classe granulométrique une quantité suffisante de nécessaire au broyage.



Figure III.1: tamiseuse de laboratoire

III.2.2 Broyage des classes granulométriques

III.2.2.1 Le matériel de broyage

Le broyeur utilisé dans les expériences est une cuve cylindrique en céramique de volume de 4,84 L (17,15 cm de diamètre et de 21 cm de longueur) (figure III.2). Le broyeur a été chargé de 1,37 kg de boulets en céramique de diamètre de 25 mm qui correspondent à 20 % du volume totale du broyeur. La cuve est mise en rotation à une vitesse de 70t/mn qui est environ 70% de sa vitesse critique. Le broyeur a été chargé en matière pour un taux de charge de 100% (volume des vides entre boulets), le rapport entre la taille des matériaux d'alimentation et le diamètre de boulets varie dans l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} . Les conditions de broyage utilisées sont résumées au tableau III.3.



Figure III.2 : dispositif expérimental de broyage

Tableau III.3 : Conditions utilisées dans les expériences

broyeur	Diamètre interne (cm)		17,15
	Longueur (cm)		21
	Volume (cm ³)		4848
Vitesse de rotation	Vitesse critique N_c (révolution / min) (a)		102
	Vitesse opérationnelle N (révolution / min)		70tr /mn
boulets	qualité		céramique
	densité ρ (g/cm ³)		2,36
	Diamètre cm		2,5
	Masse de boulet (g)		19,3
	Nombre de boulets		71
	Porosité de lit de boulets (%)		40
	Volume de broyeur occupé par les boulets J (%) (b)		20
matériaux	Densité ρ (g/cm ³)	Calcaire	2,7
		argile	2,2
	Masse de matière (g)	Calcaire	615
		argile	500
	Porosité de la charge de matière(%)		40
	Volume de broyeur occupé par la matière f_c (%) (c)		08
	Vide entre boulets occupé par la matière U (%) (d)		100

$$N_c = 42,3 / \sqrt{D} \quad (D \text{ en mètre } (a))$$

$$J = \frac{\text{masse des boulets/densité de boulet}}{\text{volume de broyeur} * \frac{1}{0,6}} \quad (b)$$

$$f_c = \frac{\text{masse de matière/densité de matière}}{\text{volume de broyeur}} * \frac{1}{0,6} \quad (c)$$

$$U = \frac{f_c}{0,4 J} \quad (d)$$

III.2 .2.2 Méthodologie

Le broyeur en position verticale est rempli de charge de boulets, la masse nécessaire de matière première (calcaire ou argile) appartenant à l'une des classes granulométriques précédentes est alors introduite dans le broyeur, la cuve est ensuite fermée et mise en position horizontale pour être mise en rotation pour des intervalles de temps de 0,5 , 1 , 2 , 4 , 6 et 8 min. Après chaque période de broyage, le broyeur est arrêté pour permettre la récupération de la charge des boulets et de matière. Les boulets sont alors nettoyés un par un et remis dans le broyeur, par contre la masse récupérée de la matière broyée est tamisée pour l'analyse granulométrique. Après 8 minutes de broyage, on récupère la charge de matière broyée. Le produit passant le tamis 200 μ m est récupéré et pris comme échantillon de farine sélectionné pour la suite des expériences. Cette finesse est choisie car elle représente industriellement la finesse désirée du mélange de matières premières à ciment.

III.3 Décarbonatation et déshydratation des farines de calcaire et d'argile

Des expériences de décarbonatation et de déshydratation pour différentes durées ont été préalablement réalisées, pour déterminer les temps optimaux de transformations complètes de ces matériaux. En effet, le four à moufle étant fixé à une température de 1000°C pour la décarbonatation et 800°C pour la déshydratation, on suit l'évolution de la perte en masse de l'échantillon sélectionné pour la classe (1,6 - 1mm) en fonction du temps. La représentation de ces évolutions (figures III.3 et III.4) permet de déterminer les temps optimaux de ces transformations. Les temps correspondant au début de la constance de la masse sont $t_1= 20$ min pour le calcaire et $t_2=12$ min pour l'argile.

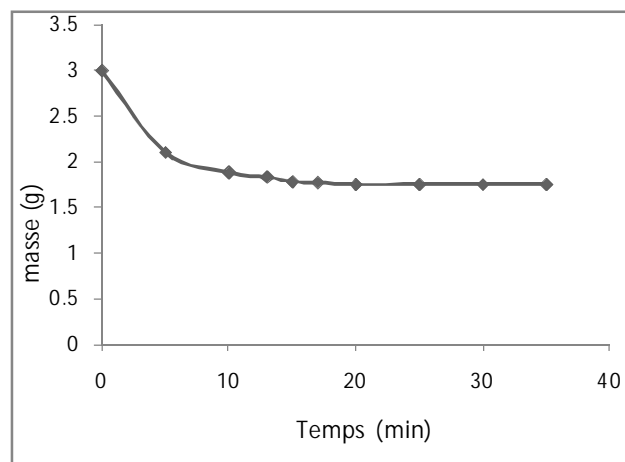


Figure III.3 : évolution de la masse du calcaire en fonction du temps de cuisson

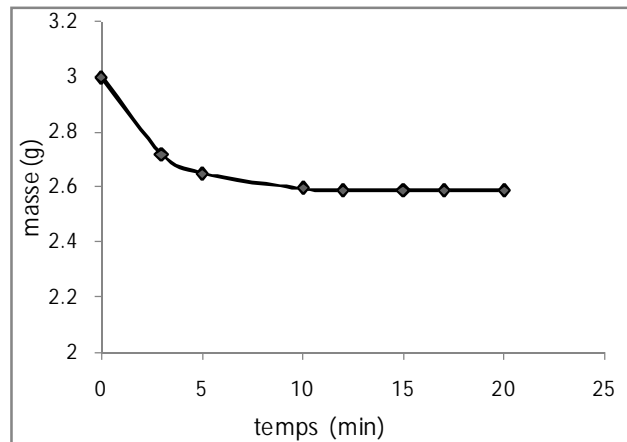


Figure III.4 : évolution de la masse de l'argile en fonction du temps de cuisson



Figure III.5: Four à moufle de laboratoire

III.3.1 Influence de la vitesse de broyage sur la transformation des matériaux

On pèse pour les différentes classes granulométriques 2g de chaque échantillon sélectionné au moyen d'un creuset en nickel propre et préalablement calciné et pesé. On met l'échantillon dans le four à moufle chauffé à une température de 600°C pour le cas du calcaire et 400°C pour le cas d'argile. Après une durée de 20min pour le calcaire et 12min pour l'argile, on détermine la perte de masse de l'échantillon ainsi transformé. Cette opération sera effectuée pour plusieurs températures du four.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la méthodologie expérimentale et le matériel utilisé pour la préparation, le broyage et les transformations des matières premières. Dans le chapitre suivant les résultats de notre expérimentation seront présentés et interprétés.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les principaux résultats expérimentaux et leurs interprétations.

IV.1. Cinétique de broyage des matières premières

L'évolution du pourcentage massique retenu en fonction du temps de broyage pour deux différentes classes granulométriques est représentée en figures IV.1 et IV.2. Quelque soit la classe granulométrique et la nature du matériau, la vitesse de disparition de la classe mère de taille ou fonction de sélection S_i , admet effectivement une cinétique d'ordre 1, d'équation :

$$m_i(t) = m_i(0) \exp(-S_i t)$$

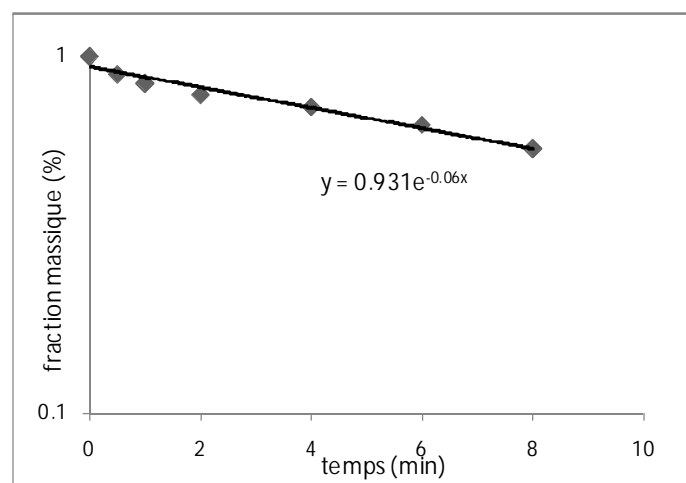
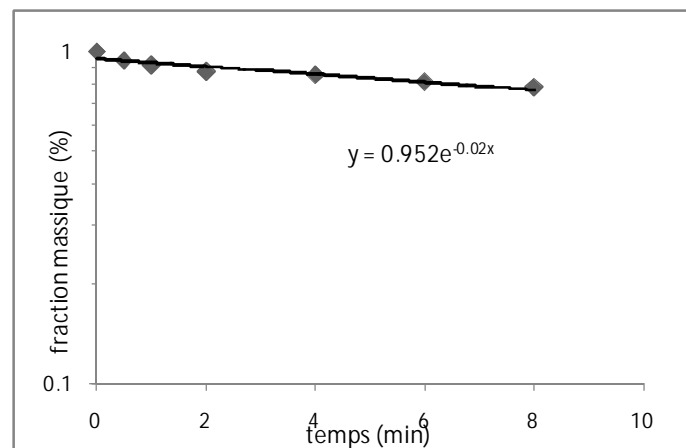


Fig. IV.1. Broyage des classes [3 – 2mm] et [2 - 1,6mm] de calcaire

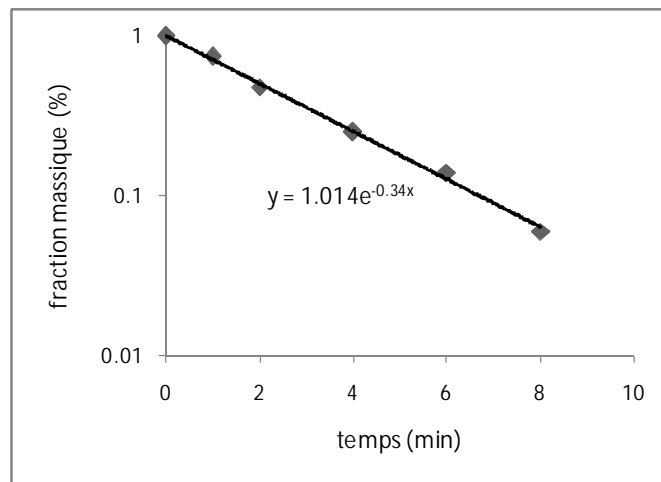
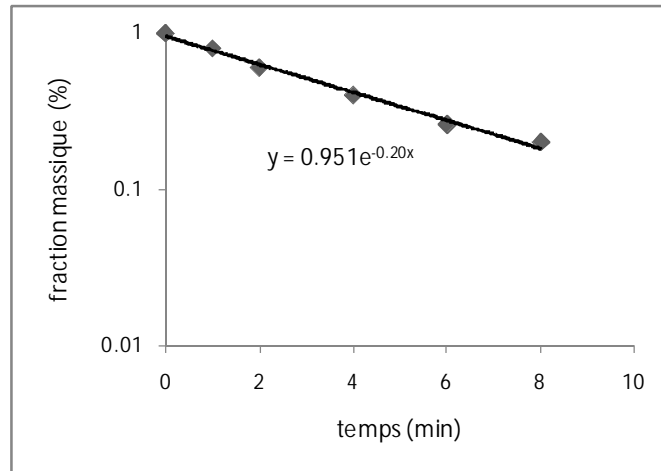


Fig. IV.2. Broyage des classes [3 – 2mm] et [2 - 1,6mm] de l'argile

La cinétique d'ordre 1 pour l'ensemble des classes granulométriques est mise en évidence en figure IV.3 et IV.4. Ces courbes permettent de déterminer la fonction de sélection S_i pour les différentes tailles de particules. En parallèle, ces figures montrent très clairement que la fonction de sélection dépend fortement de la taille de particules. Ainsi, la dépense d'énergie pendant les premiers instants de broyage est nettement plus faible pour les classes (0.5-0.315mm) et (2-1.6mm) de calcaire et d'argile.

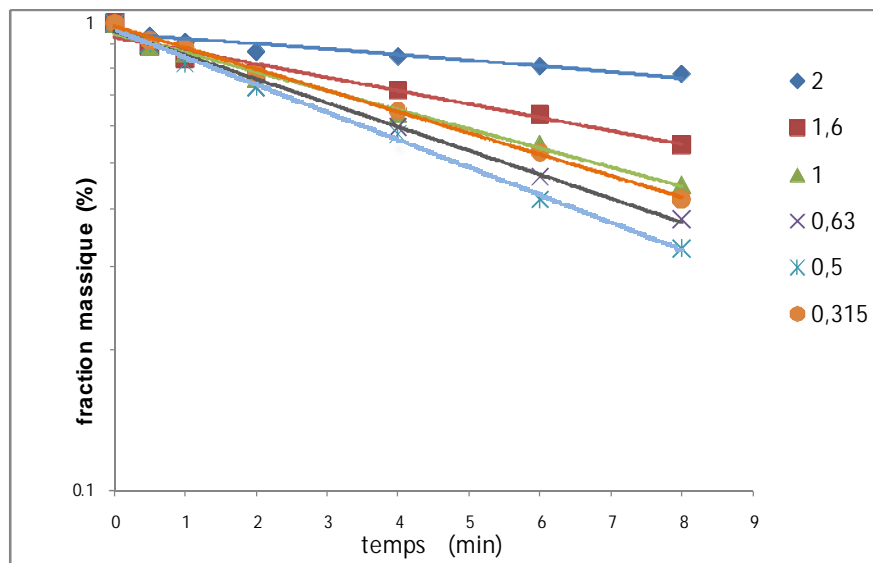


Figure IV.3. Cinétique de broyage d'ordre 1 de calcaire

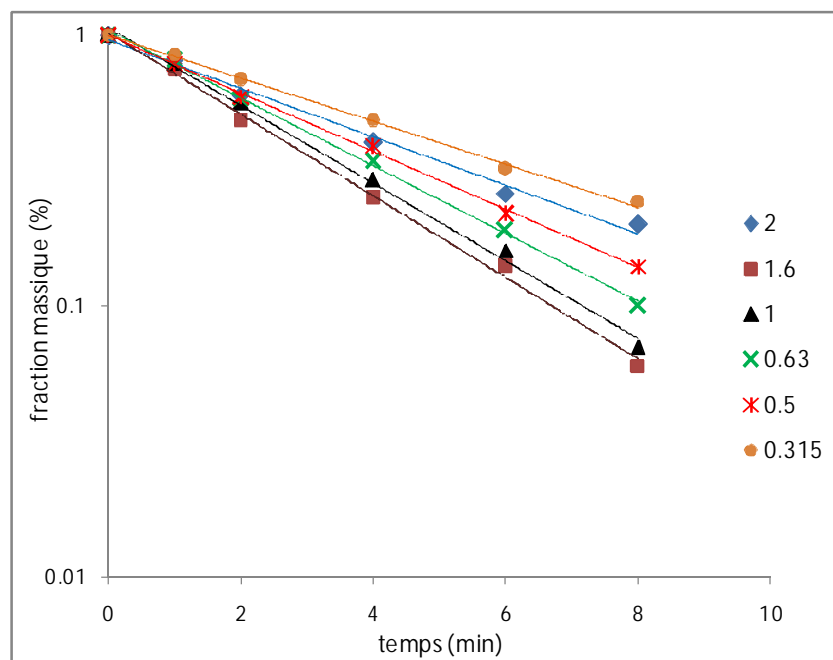


Figure IV.4. Cinétique de broyage d'ordre 1 de l'argile

L'évolution de la fonction de sélection en fonction de la taille moyenne des particules (moyenne arithmétique) des différentes coupes granulométriques, pour les deux matériaux étudiés est donnée en figures IV.5 et IV.6. Ces courbes, présentant une allure similaire, montrent que la fonction spécifique de sélection passe par un maximum pour une certaine taille des particules : ce maximum est spécifique pour chaque matériau, soient $0,34 \text{ min}^{-1}$ pour le calcaire et $0,12 \text{ min}^{-1}$ pour l'argile. D'une manière générale, cette évolution a été déjà observée et traitée [28].

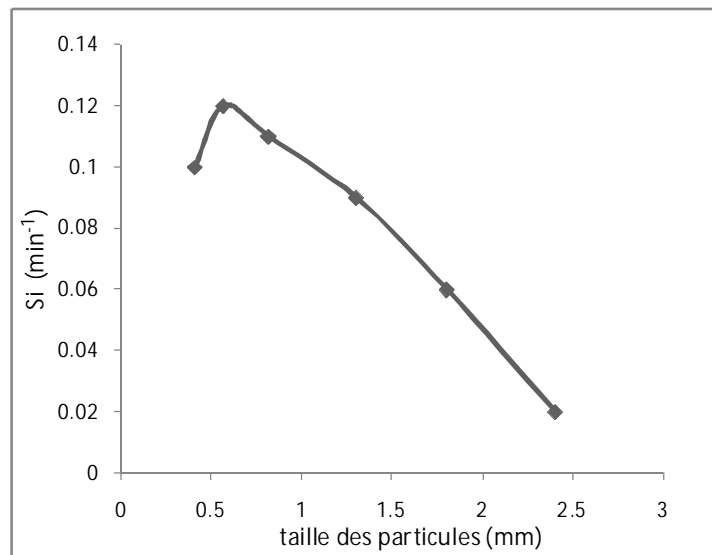


Figure IV.5. Fonction de sélection de calcaire en fonction de la taille des particules

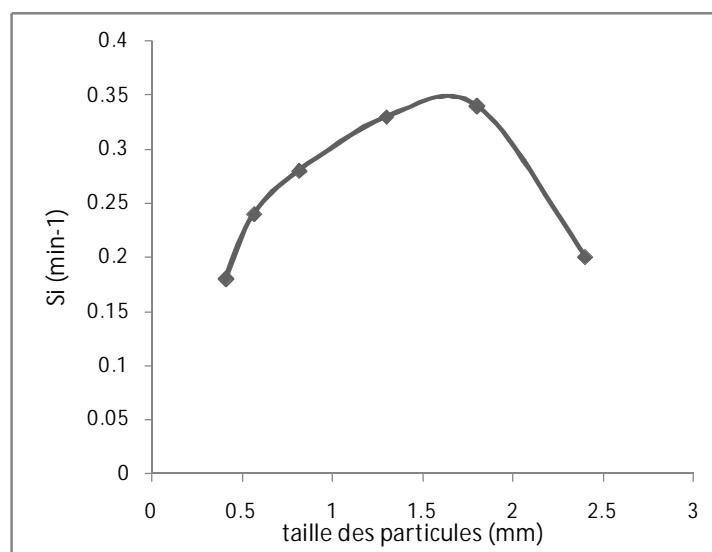


Figure IV.6. Fonction de sélection de l'argile en fonction de la taille des particules

IV.2. Influence de la cinétique de broyage sur la transformation des matériaux

Les évolutions de la perte de masse en fonction de la température pour les échantillons de calcaire et d'argile sont représentées en figure IV.7 et IV.8 suivantes. La perte de masse augmente brusquement pour le calcaire et d'un degré moindre pour l'argile. Ceci est complètement en accord avec l'endo-thermicité des réactions de décarbonatation du carbonate de calcium et de déshydratation de l'argile. A titre d'exemple à 1000°C pour le calcaire et 800°C pour l'argile ces matériaux atteignent des degrés maximaux de transformation.

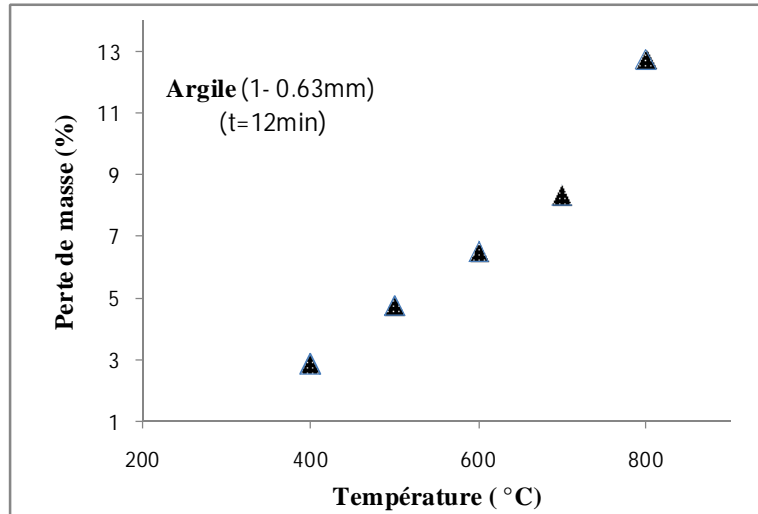


Figure IV.7. Déshydratation de l'argile en fonction de la température

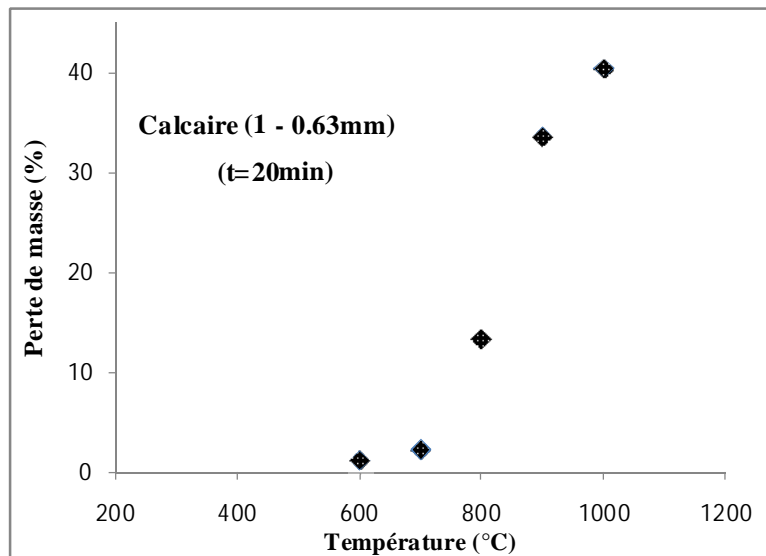


Figure IV.8. Décarbonatation du carbonate de calcium en fonction de la température

Afin de mettre en évidence l'influence de la vitesse initiale de broyage (fonction de sélection) sur la décomposition du calcaire et la déshydrations de l'argile, nous représentons en figures IV.9 et IV.10 les évolutions de la fonction de sélection en fonction du % de la perte de masse des deux matériaux. Ces représentations montrent clairement que quelque soit la fonction de sélection choisie, il n'ya pas d'effet notable sur les transformations chimiques étudiées. En conséquence, on peut dire que le passant 200 μ m est largement suffisant pour caractériser la finesse optimale de la décarbonatation du calcaire ou de la déshydrations de l'argile. Ainsi la progéniture des classes inférieurs n'est pas significative.

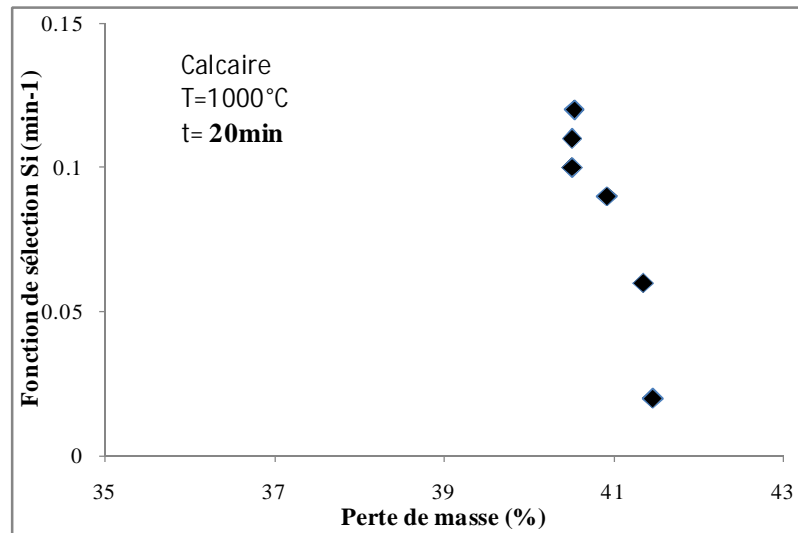


Figure IV.9. Influence de la fonction de sélection sur la décomposition de carbonate de Calcium

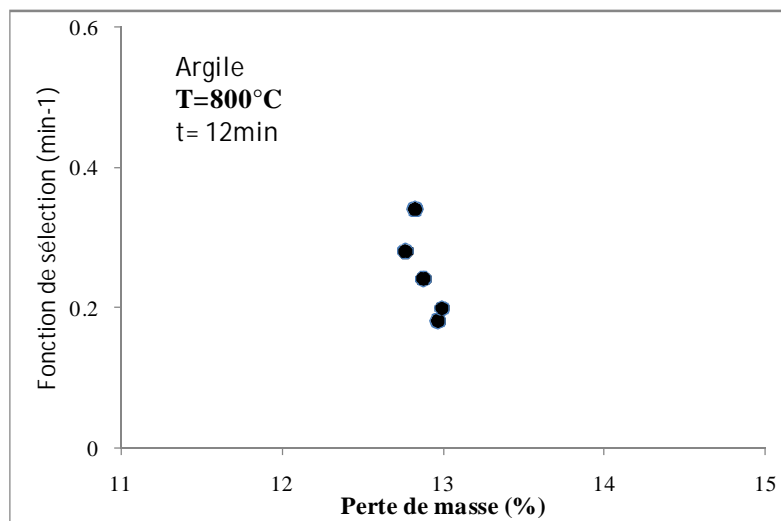


Figure IV.10: Influence de la fonction de sélection sur la déshydratation de l'argile

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé le broyage discontinu en fonction du temps du calcaire et de l'argile qui représentent les principaux matériaux d'un mélange cru à ciment.

Sur un plan cinétique, en se basant sur le modèle du bilan de population, nous avons constaté que la vitesse de disparition de taille des particules de chaque matériau admet une cinétique d'ordre 1. De même, la fonction de sélection présente un maximum spécifique pour une certaine taille de particules.

La fonction de sélection ou la vitesse initiale de broyage n'a pas une influence notable sur la décarbonatation du calcaire et la déshydratation de l'argile. Le passant 200 μ m reste une finesse optimale pour les transformations de ces matériaux.

CONCLUSION GENERALE

Des expériences de broyage de matières premières à ciment tels que le calcaire et l'argile sont effectuées dans un broyeur à boulets de laboratoire. L'aptitude à la réaction de décarbonatation et de déshydratation du passant 200 μ m des produits de broyage de différentes tailles initiale de particules est analysée. Les principaux résultats sont résumés comme suit:

- Le procédé de broyage se caractérise par une faible efficacité de transfert d'énergie, la majeure partie de l'énergie utilisée est dégradée en chaleur dans le système.
- La cinétique de broyage du calcaire et de l'argile pour différentes tailles initiales de particules est une cinétique de premier ordre.
- La fonction de sélection ou la vitesse initiale de broyage est une caractéristique spécifique pour chaque matériau, elle est dépendante de la taille mère des particules.
- La fonction de sélection n'a pas une influence notable sur la décarbonatation du calcaire et la déshydratation de l'argile. Le passant 200 μ m reste une finesse optimale pour les transformations de ces matériaux.

REFERENCES

- [1] **Touil D., Belaadi S., Chikhi S.**, Analyse de la performance exergetique du broyeur sécheur de la cimenterie de Sour El-Ghozlane (Algerie), 3^{eme} Confrence Maghrebine de Génie des Procèdes (COMAGEP 3), Tamanrasset, 10 - 13 Mai (1998).
- [2] **Pliskin L.**, la fabrication du ciment, ciment français, Edition Eyrolis, paris (1993).
- [3] **Seidel G., Huckauf H., Jochen S.**, Technologie des ciments, chaux, plâtre : Processus et installations de cuisson, Septima, Paris (1980).
- [4] **Cordonnier., Flament** (1989).
- [5] **Dreizler I., Schafer K.**, Fraction analyses for evaluating the heterogeneity of raw meals, translation ZKG No.9/90 (pp.445-451), septembre (1990).
- [6] **Kakali G., Tsvilis S.**,The effect of intergrinding and separate grinding of cement raw mix on the burning process,laboratory of inorganic and analytical chemistry, 9 iroon polytechniou str,15773 athenes, Greece (july 1992).
- [7] **Raina K.,Janakiraman L.**,Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy,national concil for cement and building materials P-21,south extension, part II, new delhi,India (may 1998).
- [8] **Kolovos K .**, Waste ammunition as secondary mineralizing raw material in Po rtland cement production, laboratory of inorganic and analytical chemistry, 9 iroon polytechniou str,15773 athenes, Greece (september 2005).
- [9] **Touil D., Belaadi S., Frances C.**, Investigation of the breakage kinetics of cement clinker in a ball mill using power input, 4th European Congress of Chemical Engineering Proceedings, Topic 8- 1, 21/ 25 September, Granada, Spain, (2003).
- [10] **Touil D, Belaadi S.**, Diagramme exergetique du préchauffeur à cyclones de la cimenterie de Sour-El Ghozlane, Séminaire National de Génie des Procédés, Alger, 8,9 et 10 février (1994).
- [11] **Hamed O.A et Abdallah W.E.**, Energy analysis and conservation prospects in the UAE cement industry, International Journal of Energy Research, 16 (1992) 75 -83.

- [12] **Touil D., Belaadi S., Bastide JP., Drissi K.,** Les bilans d'énergie et d'exergie dans l'industrie du ciment, Ciment, Béton, Plâtre et Chaux, 4, 815 (1995) 250-253.
- [13] **Touil D., Chikhi S., Boughedaoui M.,** Evaluation de la surconsommation énergétique dans la cimenterie de Meftah: Impact sur l'environnement, Journée mondiale de l'environnement, Alger, 20 juin (2000).
- [14] **Jacques., Yvon.,** Fragmentation, techniques de l'ingénieur, A5060.
- [15] **Blazy P., El-aid j.,** Fragmentation (généralités, théorie), techniques de l'ingénieur, A5050.
- [16] **Jacques., Yvon.,** Propriétés du solide, techniques de l'ingénieur, A5850.
- [17] **Delubac G.,** broyage, mines et carrières (les techniques), France 1996
- [18] **Schumann R.,** Principals of comminution size distribution TP1189 (1940).
- [19] **Rosin P., Rammler E.,** The laws governing of powder coal, oct (1973).
- [20] **Gaudin A.M., Meloy TG.,** Model and comminution distribution equation for single fraction, mars (1962) PP 40-43.
- [21] **Bond F. C.,** Grinding ball size selection, Min. Eng. 10 (1958) 592 – 594.
- [22] **Epstein B.,** Logarithmico-Normal distribution in breakage of solids. Industrial and Engineering Chemistry, 40, 12, (1948) 2289-2291.
- [23] **Reid K.J.,** A solution to the batch grinding equation, Chem.Eng. Sc, 20, (1965) 953 – 963.
- [24] **Arbiter N. et Bharny U.N.,** Correlation of product size, capacity and power in tumbling mills, Trans. AIME, 217, (1960) 245.
- [25] **Herbst J.A. et Fuerstenau D.W.,** The zero order production of fine sizes in comminution and its implications in simulation, SME / AIME, 241, (1968) 538-548.
- [26] **Herbst J.A. et Fuerstenau D.W.,** Mathematical simulation of dry ball milling using specific power information, SME/ AIME, 254, (1973) 343-348.
- [27] **Austin L.G et Luckie P.T.,** Methods for determination of breakage distribution parameters, Powder technology, 5, (1971) 215-222.

[28] **Austin L.G. et Brame K.**, A comparison of the Bond method for sizing wet tumbling ball mills with a size-masse balance simulation model, *Powder Technology*, 34, (1984) 261-274.

ANNEXES

Annexe I

Principe d'analyse chimique

L'analyse complète de ciment, clinker et de matière première par chimie classique comporte les dosages suivants :

Insoluble, SO_3 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , les alcalis, chlorure et chaux libre.

La perte au feu (PAF)

La perte au feu est constituée de H_2O , CO_2 et les matières volatiles contenues dans la matière.

On pèse 2g de l'échantillon à analyser qu'on met dans un creuset en nickel, pesé préalablement, on porte le tout dans un four à moufle à 1000°C pendant 20 min, la perte de poids jusqu'à 1000°C représente la perte au feu de l'échantillon.

L'analyse chimique par fusion alcaline

Dans certain matière (matière crue), les liaisons chimiques entre les éléments des différents constituants sont très solides et ne peuvent être rompues par aucun acide minéral ou organique (attaque directe) de ce fait on a recours à une méthode de décomposition de ce produit à haute température par un sel dit «fondant» (Na_2CO_3)

Ce fondant réagit avec les éléments du produit pour former des sels dont la plupart sont solubles dans l'acide minéral "HCl"

Le but de l'attaque par fusion alcaline est la solubilisation de la totalité des éléments chimiques constitutifs qui composent la matière première.

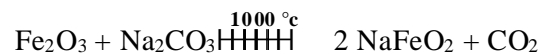
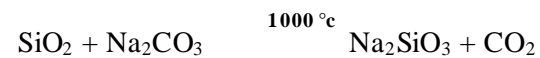
Mode opératoire

a) Mise en solution

- Sécher, broyer finement (à moins de 100 microns) et homogénéiser les matières à analyser.
- Peser sur un verre de montre 0,5 g de l'échantillon à 0,0001 gramme près (soit **m**).

- Verser l'échantillon dans un creuset en platine propre et calciné.
- Ajouter environ 0,5 g de carbonate de sodium (Na₂CO₃) et mélanger intimement au moyen d'un agitateur en verre.
- Couvrir le mélange avec environ 0,5 g de Na₂CO₃ pour éviter la projection de matière lors de la fusion.
- Préchauffer le creuset sur une plaque chauffante.
- Placer le creuset dans un four à moufles à 1000 °C pendant 01 heure.
- Agiter toutes les 05 minutes le contenu du creuset.

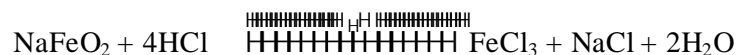
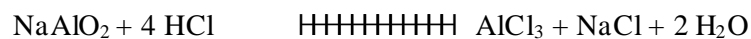
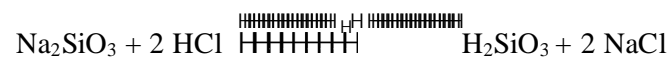
Le mélange subit les transformations suivantes :



La totalité de la silice, de l'alumine et du fer se trouve sous forme de silicate, aluminat et ferrite de sodium.

- Sortir le creuset et le tremper directement dans une capsule en porcelaine contenant de l'eau distillée froide afin de détacher la masse de matière adhérente aux parois du creuset.
- Ajouter 05 ml d'acide chlorhydrique 1 + 1.
- Transvaser le contenu de creuset dans une capsule en porcelaine propre en lavant plusieurs fois le creuset avec de l'eau distillée chaude.

Il y'aura formation de chlorures, d'aluminium, de fer et d'acide silicique.

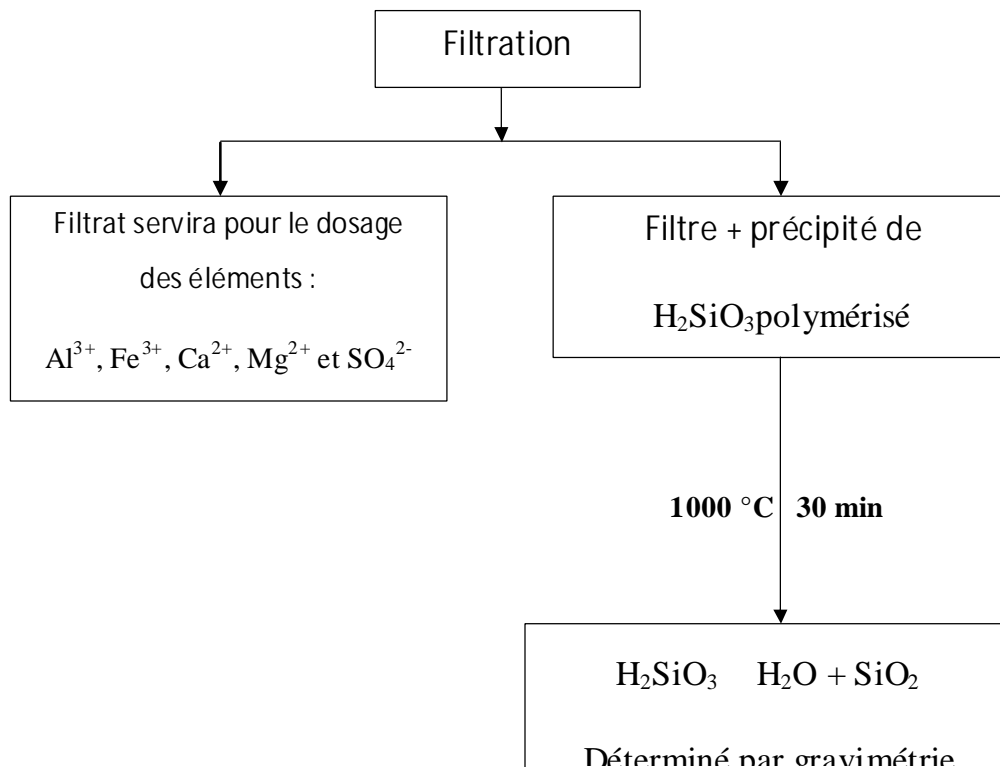


- Couvrir la capsule à l'aide d'un verre de montre et la mettre sur un bain marie jusqu'à évaporation. (aspect gélatineux).
- Placer la capsule dans une étuve de séchage à 100°C pendant 03 heures.
- Retirer et ajouter avec précaution 05 ml d'acide chlorhydrique concentré (12 N).
- Porter la capsule sur un bain de sable durant 10 min.

On obtient



- Filtrer la solution sur filtre moyen sans cendres (bande jaune) et recueillir le filtrat dans un fiole de 500 ml, l'acide silicique (H_2SiO_3) polymérisé restera dans le filtre (précipité) et les autres éléments (alumine, fer, chaux, magnésium et sulfates) passent en solution sous forme ionique (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} et SO_4^{2-})
- Laver le précipité 10 à 12 fois avec de l'eau distillée bouillante pour éliminer les chlorures.
- Laisser refroidir le filtrant jusqu'à température ambiante et compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.



b) Détermination de la silice

- Introduire le filtre et son contenu dans un creuset en porcelaine (ou) alumine) propre et préalablement calciné et pesé (**m1**).
- Bruler complètement le filtre en plaçant le creuset à l'entrée du four à moufles.
- Placer le creuset dans le four à 1000 °C ± 50 °C pendant 01 heure.
- Retirer et laisser refroidir dans un dessiccateur pendant jusqu'à température ambiante.
- Peser, soit **m2**.
- Calculer le pourcentage de la silice comme suit :

$$\text{SiO}_2 = \frac{m_2 - m_1}{m}$$

c) Détermination de l'oxyde de calcium (CaO)

- Prélever à l'aide d'une pipette 50 ml du filtrant de la silice
- Mettre dans un bécher de 600 ml et compléter avec de l'eau distillée jusqu'à environ 200 ml.
- Ajouter ensuite :
 - 20ml d'une solution de triéthanolamine (TEA) 1 :4,
 - 10 ml d'une solution de KOH 2N afin de porter le Ph de la solution à 13
 - 0,2 à 0,3 g d'indicateur Calcon (apparition d'une coloration violette)
- Titrer avec une solution d'EDTA (Sel disodique de l'Éthylène Diamine Tétracétique) 0,03 M jusqu'au virage bleu limpide,
- Noter le volume d'EDTA versé, soit **V1**,
- Calculer le pourcentage de CaO comme suit :

$$\% \text{CaO} = \frac{0,03 * 56,08 * 500 * T_{\text{EDTA}} * V_1}{1000 * 50 * m_1} * 100$$

Avec : T_{EDTA} : titre de l'EDTA (en g de CaO / ml d'EDTA)

m_1 : poids de l'échantillon de l'analyse

d) Détermination de l'oxyde de magnésium (MgO)

- Prélever et mettre dans un bécher de 600 ml 50 ml du filtrat de la silice à l'aide d'une pipette.
- Diluer la solution avec de l'eau distillée jusqu'à 200 ml.
- Ajouter :
 - 200 ml de solution de triéthanolamine 1 :4
 - 10 ml d'une solution tampon PH 10
 - 0,2 à 0,3 g de l'indicateur de pourpre de phtaléine jusqu'à apparition d'une teinte violette
- Titrer avec la solution d'EDTA 0,03 M jusqu'au virage au rose pâle.
- Lire le volume d'EDTA versé, soit **V2**
- Calculer le pourcentage de MgO comme suite :

$$\% \text{MgO} = \frac{0,03 * 40,211 * 500 * T_{\text{EDTA}} * (V2 - V1)}{1000 * 50 * m1} * 100$$

T_{EDTA} : titre de l'EDTA en mg/ml

$m1$: poids de l'échantillon d'analyse

e) Détermination de l'oxyde de fer (Fe₂O₃)

- Prélever 50 ml de la solution du filtrant de la silice
- Verser dans un bécher de 600 ml et diluer avec de l'eau distillée jusqu'à 150-200ml
- Ajouter :
 - Quelques gouttes de bromophénol (2 à 3 ml)
 - NH₄OH 1 :10 jusqu'à coloration bleue (verser goutte à goutte)
 - 25 ml de HCl 0,1 N
 - 25 ml d'une solution tampon PH 1.4 (virage au jaune clair)
 - 0,2 à 0,3 g d'acide salicylique (coloration violette)
- Chauffer la solution à environ 50°C (ne pas dépasser 50°C)
- Titrer avec la solution d'EDTA 0,03 M jusqu'au virage de la couleur au jaune pâle

- Lire le volume d'EDTA versé, soit V_{EDTA}
- calculer le pourcentage de Fe_2O_3 comme suit :

$$\% Fe_2O_3 = \frac{0,03 * 159,692 * 500 * V_{EDTA} * T_{EDTA}}{2 * 1000 * 50 * m_1} * 100$$

f) Détermination de l'Oxyde d'aluminium (Al_2O_3)

- laisser refroidir la solution ayant servi au dosage de Fe_2O_3
- lui ajouter :
 - goutte à goutte une solution d'acétate d'ammonium CH_3COONH_4 jusqu'au virage bleu clair
 - 05 ml d'acide acétique (virage de la solution au vert clair)
 - 20 à 25 goutte d'indicateur PAN jusqu'à coloration rouge pomme
 - 03 à 04 gouttes d'une solution de complexonate de cuivre
- Chauffer jusqu'à ébullition (coloration violette de la solution), maintenir en légère ébullition
- Titrer avec la solution d'EDTA 0,03 M de titre T_{EDTA} jusqu'au virage du jaune au jaune paille
- Noter le volume d'EDTA versé, soit V_{EDTA}
- Calculer le pourcentage d'Oxyde d'alumine (Al_2O_3) comme suit :

$$\% Al_2O_3 = \frac{0,03 * 101,961 * 500 * V_{EDTA} * T_{EDTA}}{2 * 1000 * 50 * m_1} * 100$$

Annexe II

Tableau I : Cinétique de broyage de calcaire

Ouverture du tamis (mm)	Pourcentage pondéral cumulé (%)						
	0 min	0,5 min	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min
2	100	94	91	87	85	81	78
1,6	100	89	84	78	72	64	55
1	100	89	86	76	64	55	45
0,63	100	90	85	73	60	47	38
0,5	100	90	82	73	58	42	33
0,315	100	92	89	78	65	53	42

Tableau II : Cinétique de broyage de l'argile

Ouverture du tamis (mm)	Pourcentage pondéral cumulé (%)					
	0 min	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min
2	100	80	60	40	26	20
1,6	100	75	48	25	14	06
1	100	78	56	29	16	07
0,63	100	80	58	34	19	10
0,5	100	78	59	39	22	14
0,315	100	85	68	48	32	24

Tableau III : Vitesse de broyage de calcaire en fonction de la taille des particules

Diamètre moyen des particules (mm)	0,408	0,565	0,815	1,3	1,8	2,4
Si (min⁻¹)	0,1	0,12	0,11	0,09	0,06	0,02

Tableau IV : Vitesse de broyage d'argile en fonction de la taille des particules

Diamètre moyen des particules (mm)	0,408	0,565	0,815	1,3	1,8	2,4
Si (min⁻¹)	0,18	0,24	0,28	0,33	0,34	0,2

Tableau V : Cinétique de cuisson du calcaire

Classe granulométrique	Perte de masse (%)				
	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
[3-2] mm	1.2664	1.56	16.765	40.1486	41.46
[2-1,6] mm	0.8516	1.4612	15.35	39.99	41.35
[1,6-1] mm	1.0183	2.4825	6.75	38.042	40.915
[1-0,63] mm	1.2314	2.2271	13.335	33.5663	40.5
[0,63-0,5] mm	1.4338	3.2154	14.75	39.0034	40.525
[0,5-0,315] mm	1.4246	2.1092	14.08	39.5375	40.5115

Tableau VI : Cinétique de cuisson de l'argile

Classe granulométrique	Perte de masse (%)				
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
[3-2] mm	2.9352	3.6131	6.3635	8.4585	12.989
[2-1,6] mm	3.1628	3.8036	5.9848	7.976	12.8287
[1,6-1] mm	2.909	4.1365	6.6317	9.1662	11.5686
[1-0,63] mm	2.8658	4.7752	6.509	8.3377	12.7661
[0,63-0,5] mm	2.811	4.3497	6.042	8.243	12.8751
[0,5-0,315] mm	3.0825	4.6516	6.1684	8.6706	12.9713

Annexe III

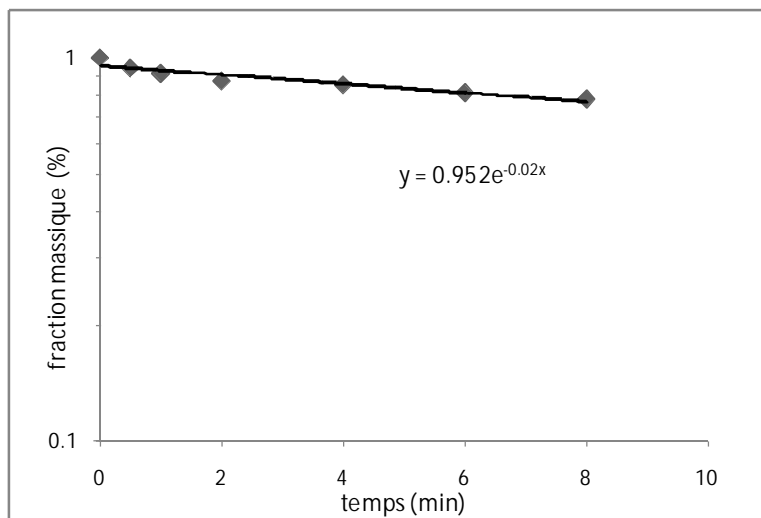


Figure 1 : Cinétique de broyage de calcaire de la classe [3 - 2] mm

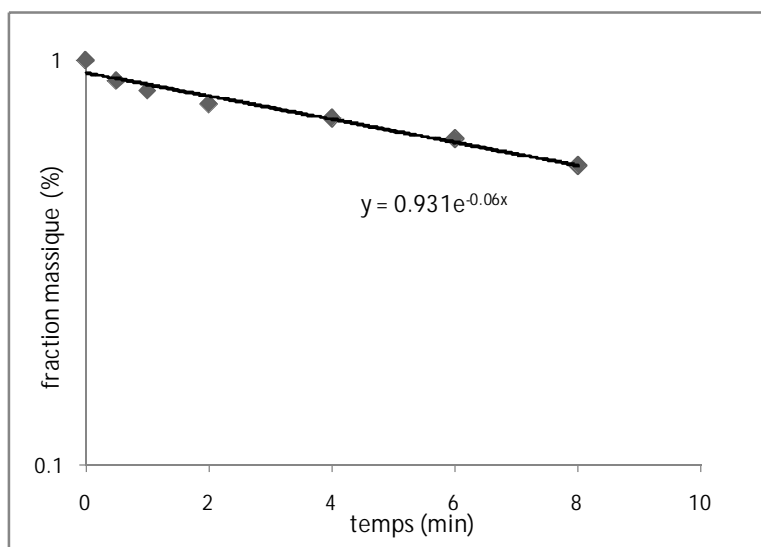


Figure 2 : Cinétique de broyage de calcaire de la classe [2 - 1,6] mm

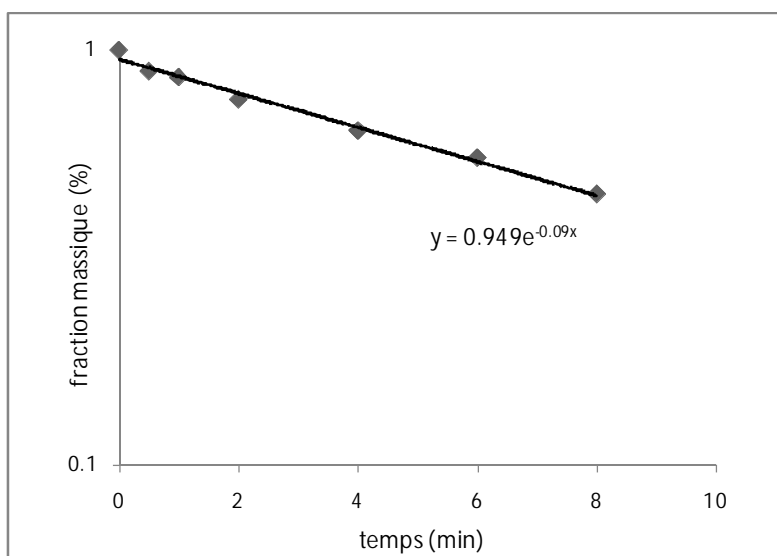


Figure 3 : Cinétique de broyage de calcaire de la classe [1.6 - 1] mm

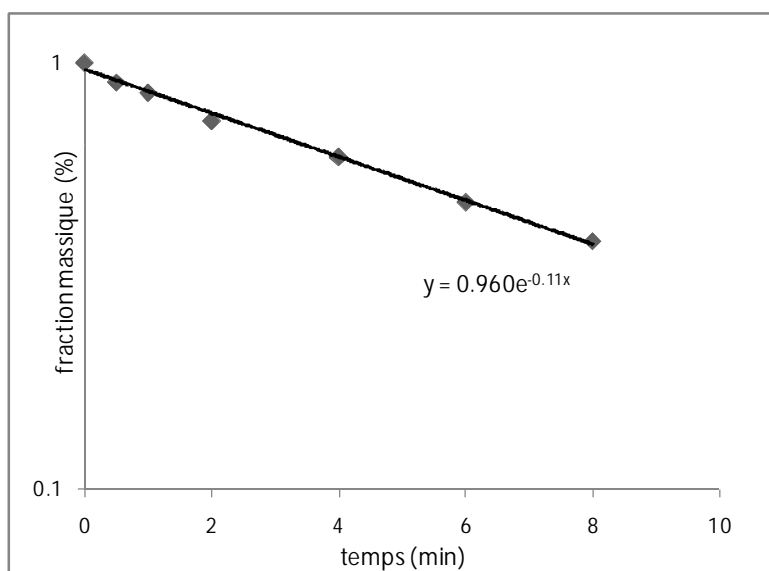


Figure 4 : Cinétique de broyage de calcaire de la classe [1 - 0,63] mm

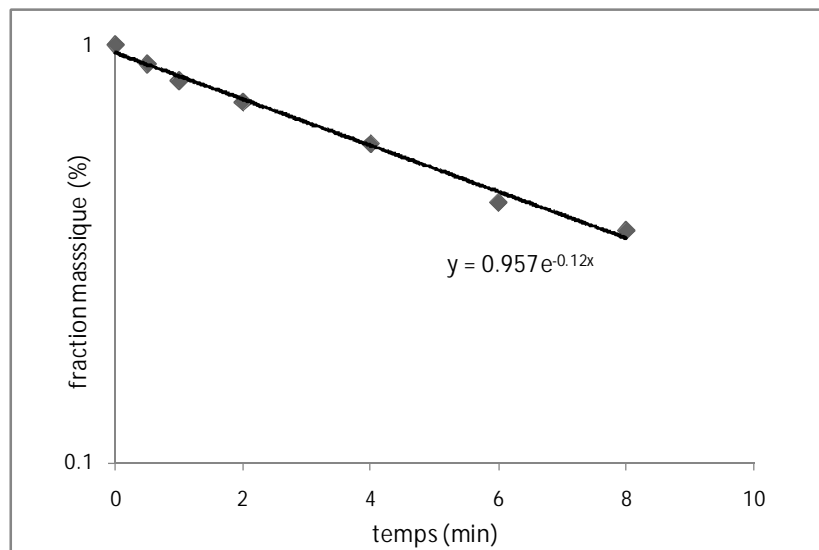


Figure 5 : Cinétique de broyage de calcaire de la classe [0,63 – 0,5] mm

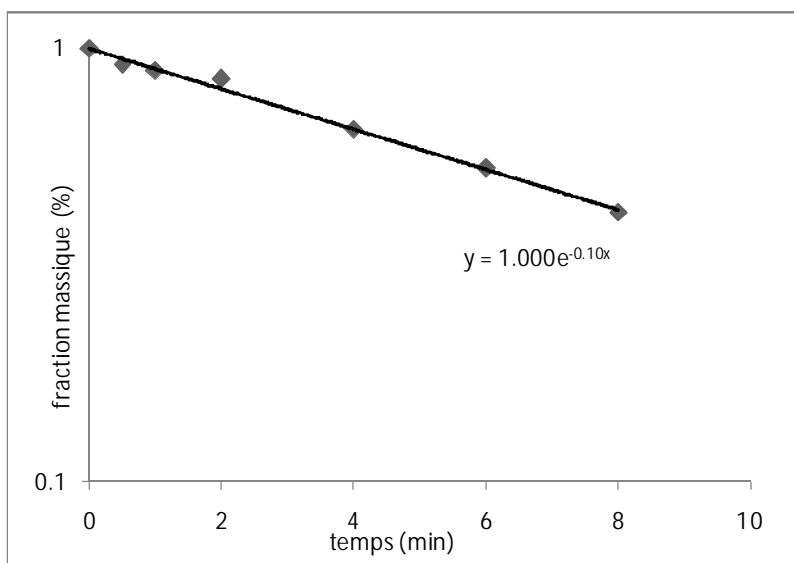


Figure 6 : Cinétique de broyage de calcaire de la classe [0,5 – 0,315] mm

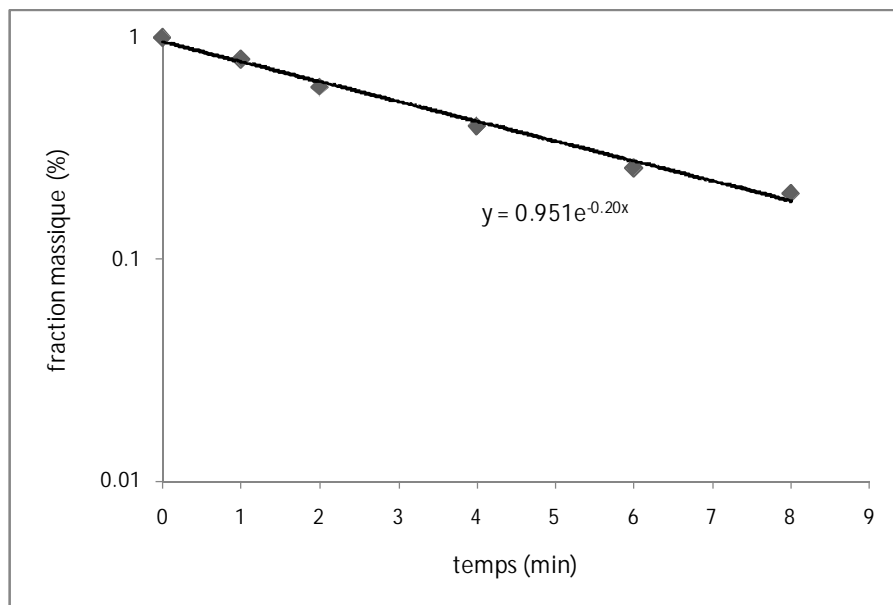


Figure 8 : Cinétique de broyage de l'argile de la classe [3 - 2] mm

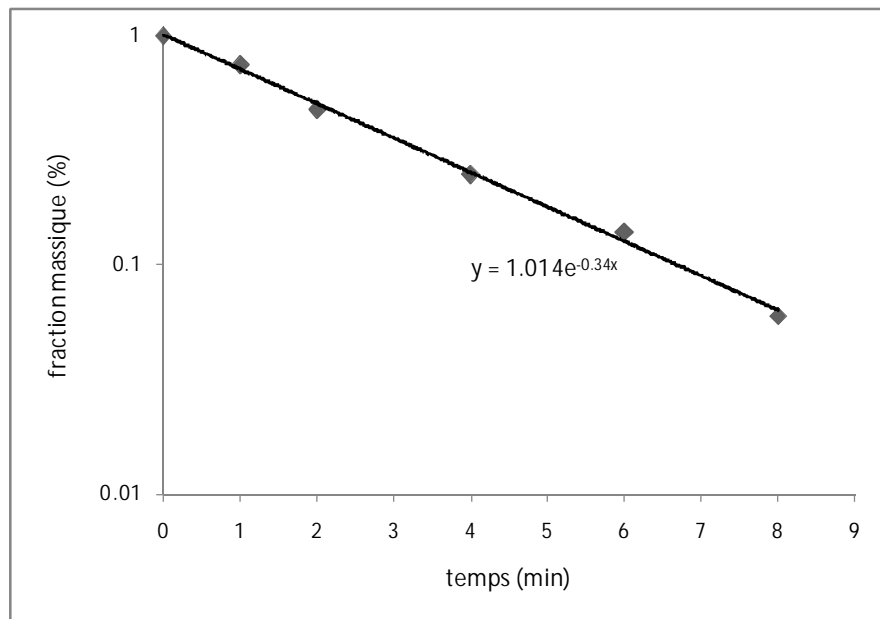


Figure 9 : Cinétique de broyage de l'argile de la classe [2 - 1,6] mm

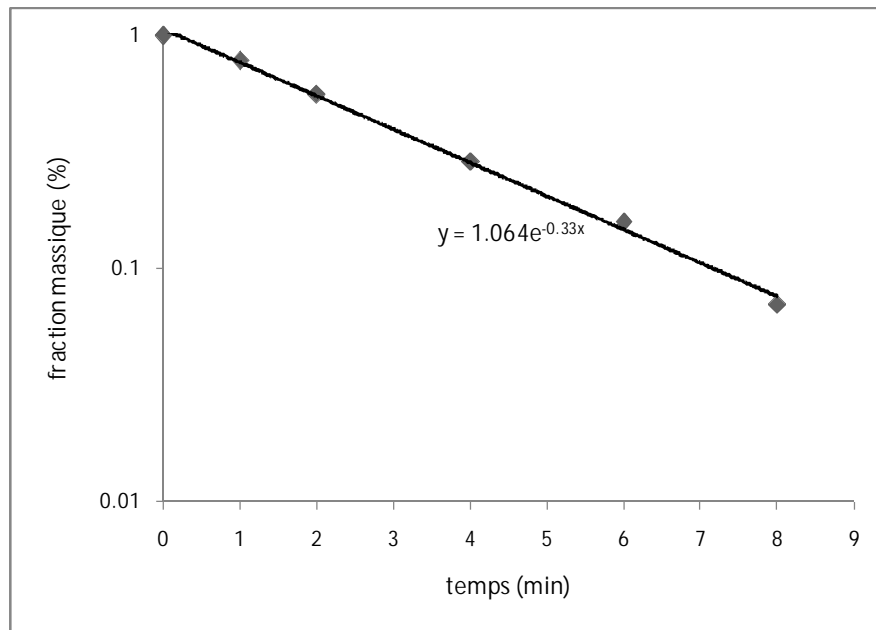


Figure 10 : Cinétique de broyage de l'argile de la classe [1.6 - 1] mm

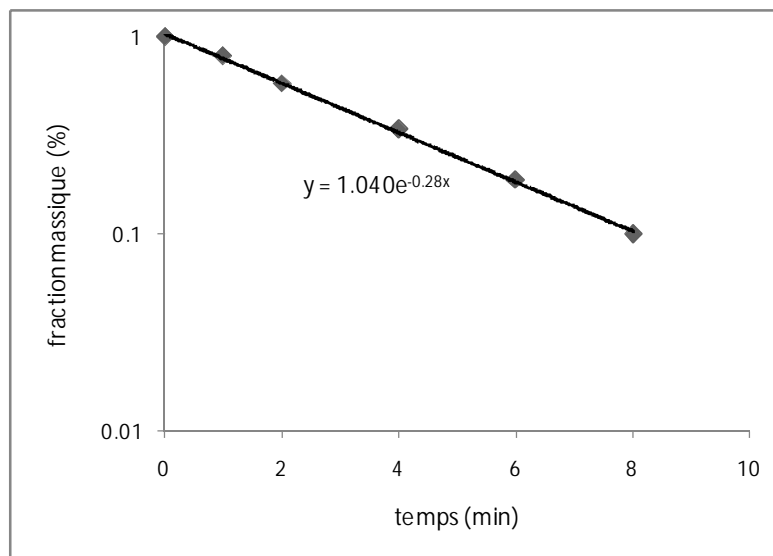


Figure 11 : Cinétique de broyage de l'argile de la classe [1 - 0,63] mm

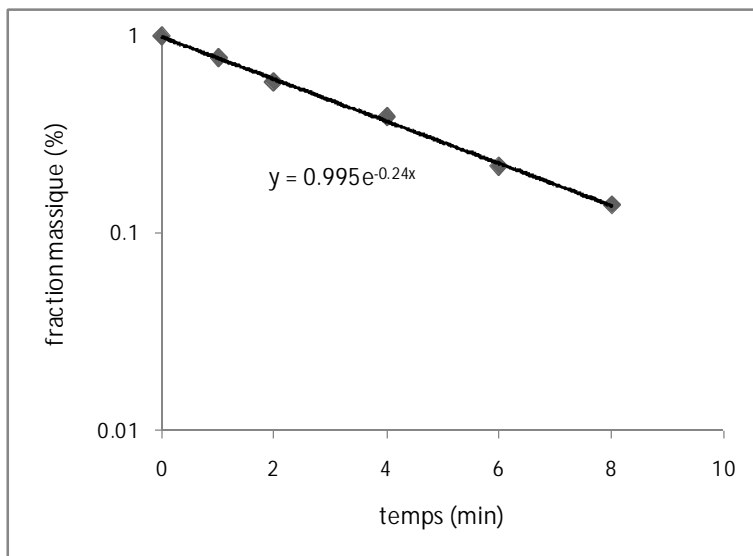


Figure 12 : Cinétique de broyage de l'argile de la classe [0,63 – 0,5] mm

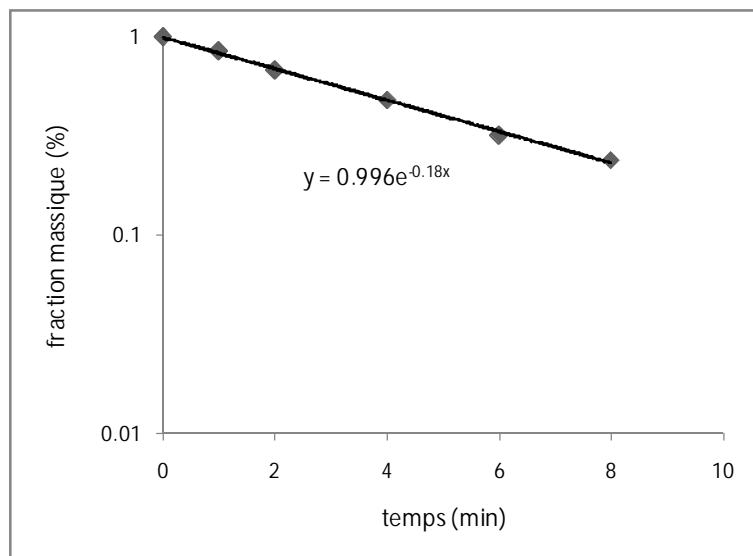


Figure 13 : Cinétique de broyage de l'argile de la classe [0,5 – 0,315] mm

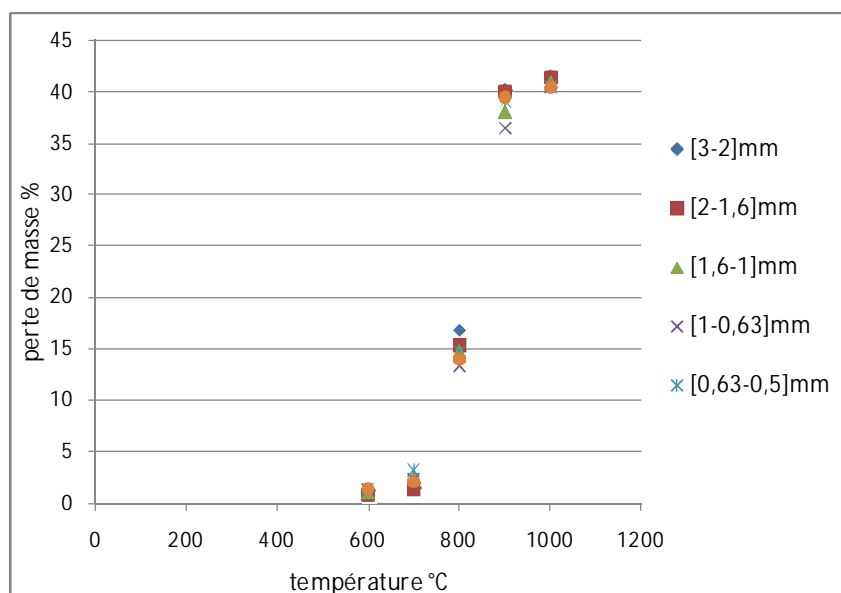


Figure 18 : Perte au feu de calcaire

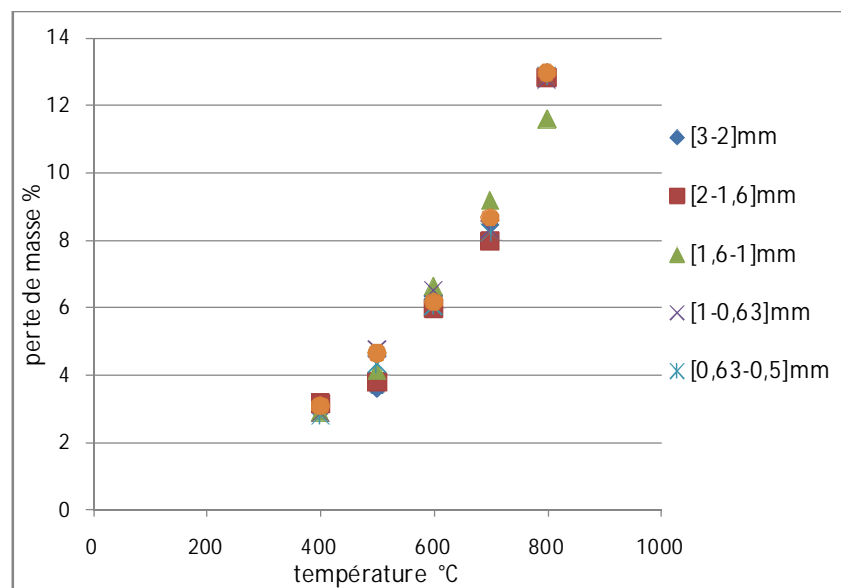


Figure 19 : Perte au feu d'argile