

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité :Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé du mémoire

***Analyse de la calcination du calcaire
en présence d'un déchet par
Microcalorimétrie***

Présenté par :

S.GUENNOUNMr D.TOUIL

Encadré par :

Mme K.MOUSSI

Année universitaire 2017/2018

RESUME

La calcination des mélanges de calcaire et de farine crue à ciment en présence de différentes quantités de déchets solides (1%, 2% et 5 %) a été analysée par les techniques micro- calorimétriques ATG et DSC. La présence de ces déchets organiques influence le comportement thermique du calcaire et de la farine. La température au sommet du pic de la décomposition du calcaire et de la calcination de la farine dépend de la teneur en déchet D1, D2 et DM. L'incorporation du déchet dans le mélange dans la mesure de 2 % entraîne favorablement aussi bien la décomposition du calcaire que la calcination de la farine crue à basse température.

ABSTRACT

The calcination of limestone and raw cement flour mixtures in the presence of different amounts of solid wastes (1%, 2% and 5%) was analysed by micro-calorimetric techniques TGA and DSC. The presence of these organic wastes influences the thermal behaviour of limestone and flour. The temperature at the top of the peak of both of limestone decomposition and of flour calcination depends on the waste content D1, D2 and DM. The incorporation of the waste into the mixture until 2% causes favourably the decomposition of limestone and the calcination of raw flour at low temperature.

ملخص

تم تحليل تكليس الخلائط الجيرية ودقيق الأسمنت الخام في وجود كميات مختلفة من النفايات الصلبة (1 % ، 2 % و 5 %) بواسطة تقنيات المسعرات المجهرية ATG و DSC. يؤثر وجود هذه النفايات العضوية على السلوك الحراري للحجر الجيري والدقيق. درجة الحرارة في الذروة تحلل الحجر الجيري أو تحميص الدقيق يعتمد على محتوى النفايات D1 ، D2 و DM. يؤدي دمج النفايات في الخليط إلى حد 2% بشكل إيجابي إلى تحلل الحجر الجيري وتحميص الدقيق الخام عند درجة حرارة منخفضة.

Mes vifs remerciements vont à mon promoteur, Mr le Professeur Djamel Touil de l'université Saad Dahleb de Blida et ma co promotrice Mme Karima MOUSSE, chercheuse au niveau du centre de recherche des énergies renouvelables (CDER), de m'avoir aidée et de m'avoir transmis tous leurs savoir-faire et connaissances.

Je tiens à remercier le président de jury, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie également le membre de jury d'avoir bien voulu examiner ce travail et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail : ma petite famille, mes amis ainsi que des personnes que j'ai eu l'honneur de connaître tout au long de ce parcours et qui m'ont conseillée, orientée et aidée. Du fond du cœur je vous dis : MERCI.

INTRODUCTION.....	6
 CHAPITRE 1 : LA CALCINATION DU CALCAIRE DANS L'INDUSTRIE DU CIMENT	
1.1. Introduction.....	7
1.2. Description du procédé de fabrication du ciment par voie sèche.....	7
1.3. Décomposition du calcaire et besoins calorifiques	12
1.4. Réduction de la consommation d'énergie.....	16
 CHAPITRE 2 : VALORISATION ENERGETIQUE DES DECHETS SOLIDES	
2.1. Introduction.....	18
2.2. Déchets	18
2.3. Utilisation des déchets dans l'industrie cimentière	20
2.4. Données de consommation de déchets combustibles.....	23
2.5. Impacts de l'utilisation des déchets combustibles.....	23
 CHAPITRE 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX	
3.1. Introduction.....	27
3.2. Matériaux étudiés.....	27
3.3. Techniques expérimentales.....	28
 CHAPITRE 4 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	
4.1. Introduction	35
4.2. Caractérisation de la structure des matériaux.....	35
4.3. Caractérisation granulométrique de la farine crue à ciment et du calcaire.....	37
4.4. Traitement thermique (ATG/ DSC) du calcaire et de la farine crue à ciment en présence de différents types de déchets.....	39
 CONCLUSION.....	 51
 BIBLIOGRAPHIE.....	 52

LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure 1.1 : Procédé de fabrication de ciment par voie sèche.....	7
Figure 1.2 : Exemple d'une ligne de cuisson par voie sèche.....	10
Figure 1.3 : Circuit fermé de broyage du clinker.....	12
Figure 1.4. Le calcaire de la cimenterie.....	12
Figure 3.1 : Diffractomètre (PHILIPS X Pert).....	29
Figure 3.2 : L'analyseur thermique simultané –NETZSCH-STA 409 PC Luxx®.....	32
Figure 3.3 : Granulométrie de type MASTERSIZER 2000.....	33
Figure 3.4: Four à moufle à hautes températures- Nabertherm GmbH.....	33
Figure 4.1 : DRX de la farine crue à ciment.....	35
Figure 4.2 : DRX du calcaire.....	36
Figure 4.3. Distribution granulométrique des particules de la farine crue à ciment.....	37
Figure 4.4 : Distribution granulométrique des particules de calcaire.....	38
Figure 4.5 : TG courbes de la décomposition de : CaCO ₃ , CaCO ₃ + 1% D1, CaCO ₃ + 2 % D1, CaCO ₃ + 5 % D1.....	40
Figure 4.6 : TG courbes de la décomposition de : CaCO ₃ , CaCO ₃ + 1% D2, CaCO ₃ + 2 % D2, CaCO ₃ + 5 % D2.....	40
Figure 4.7 : TG courbes de la décomposition de : CaCO ₃ , CaCO ₃ + 1% DM, CaCO ₃ + 2 % DM, CaCO ₃ + 5 % DM.....	41
Figure 4.8 : TG courbes de la décomposition de la : farine, farine + 1% D1, farine + 2 % D1, + 5 % D1.....	42
Figure 4.9 : TG courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% D2, farine + 2 % D2, farine + 5 % D2.....	42

Figure 4.10 : TG courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% DM, farine + 2 %
DM, farine + 5 %
DM.....43.

Figure 4.11 : DSC courbes de la décomposition de : calcaire, calcaire + 1% D1, calcaire +
2 % D1, calcaire + 5 %
D1.....44

Figure 4.12 : DSC courbes de la décomposition de : calcaire, calcaire + 1% D2, calcaire +
2 % D2, calcaire + 5 %
D2.....44

Figure 4.13 : DSC courbes de la décomposition de calcaire, calcaire + 1% DM, calcaire + 2
% DM, calcaire + 5 %
DM.....45

Figure 4.14 : DSC courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% D1, farine + 2 %
D1, farine + 5 %
D1.....45

Figure 4.15 : DSC courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% D2, farine 2 % D2,
farine + 5 %
D2.....46

Figure 4.16 : DSC courbes de la décomposition de la : farine, farine + 1% DM, farine + 2
% DM, farine + 5 %
DM.....46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Teneurs des oxydes dans le cru.....	8
Tableau 1.2 : Teneurs moyennes des composants secondaires d'une farine crue.....	10
Tableau 1.3 : Composition moyenne et propriétés du gaz naturel distribué en Algérie.....	15
Tableau 1.4 : Facteur d'émissions gazeuses (kg/t ciment).....	16
Tableau 2.1 : Déchets utilisés comme combustible dans les fours à ciment de l'UE.....	22
Tableau 3.1 : Composition des Matériaux.....	28
Tableau 4.1 : perte de masse et température de décomposition du calcaire.....	48
Tableau 4.2 : Perte de masse et température de décomposition de la farine crue.....	49

Grâce à la valorisation des déchets, l'industrie cimentière participe depuis de nombreuses années à l'effort collectif pour la préservation des ressources naturelles et le traitement des déchets.

Qu'ils soient industriels ou ménagers, les déchets sont brûlés non pas pour être détruits, mais pour être transformés en combustibles. Les déchets collectés sont traités sur des plateformes de préparation et utilisés comme combustibles dans les fours de cimenterie. La valorisation de ces déchets apporte, en effet, une part significative de l'énergie thermique au cours de la fabrication du ciment. Aujourd'hui, 30 % de l'énergie calorifique utilisée pour la fabrication des ciments provient de la combustion des déchets.[10]

La décomposition thermique des particules de carbonate de calcium contenu dans la farine crue a fait l'objet d'études approfondies au fil des dernières années en raison de son importance dans la production du clinker et la consommation de chaleur pour l'industrie du ciment. De plus, cette décomposition thermique, fortement endothermique ayant un impact environnemental important a incité l'industrie cimentière à mettre en œuvre un certain nombre de stratégies visant à réduire les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂, par la réduction de la consommation d'énergie.[3]

Le présent travail vise à analyser au laboratoire la calcination du calcaire et de la farine crue à ciment en présence de différents déchets. Cette analyse est effectuée au moyen des techniques micro calorimétriques DSC (calorimétrie à balayage différentiel) et ATG (analyse thermique gravimétrique). Ceci permet de mettre en évidence la contribution de ces déchets dans la consommation globale d'énergie du processus de calcination.

Le présent document s'articule autour de quatre chapitres:

- Le premier chapitre présente le procédé de fabrication du ciment portland par voie sèche ainsi que le processus de calcination du calcaire et ses impacts énergétique et environnemental.
- Le deuxième chapitre s'intéresse à la valorisation énergétique des déchets solides en cimenterie.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en œuvre.
- Le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus et leurs interprétations.

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

**LISTE DES
ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES
ET TABLEAUX**

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

LA CALCINATION DU CALCAIRE DANS L'INDUSTRIE DU CIMENT

CHAPITRE 2

VALORISATION ENERGETIQUE

DES DECHETS SOLIDES

CHAPITRE 3
TECHNIQUES EXPERIMENTALES
ET MATERIAUX

CHAPITRE 4

RESULTATS ET

INTERPRETATIONS

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

1.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord un résumé des principales étapes du procédé de fabrication du ciment portland par voie sèche, en particulier la préparation et la mise en œuvre du mélange cru à ciment. Nous décrivons ensuite, le processus de calcination du calcaire et ses impacts énergétique et environnemental dans cette industrie.

1.2. 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 1.1. 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. De ce fait la voie sèche est de plus en plus utilisée au cours des dernières décennies.

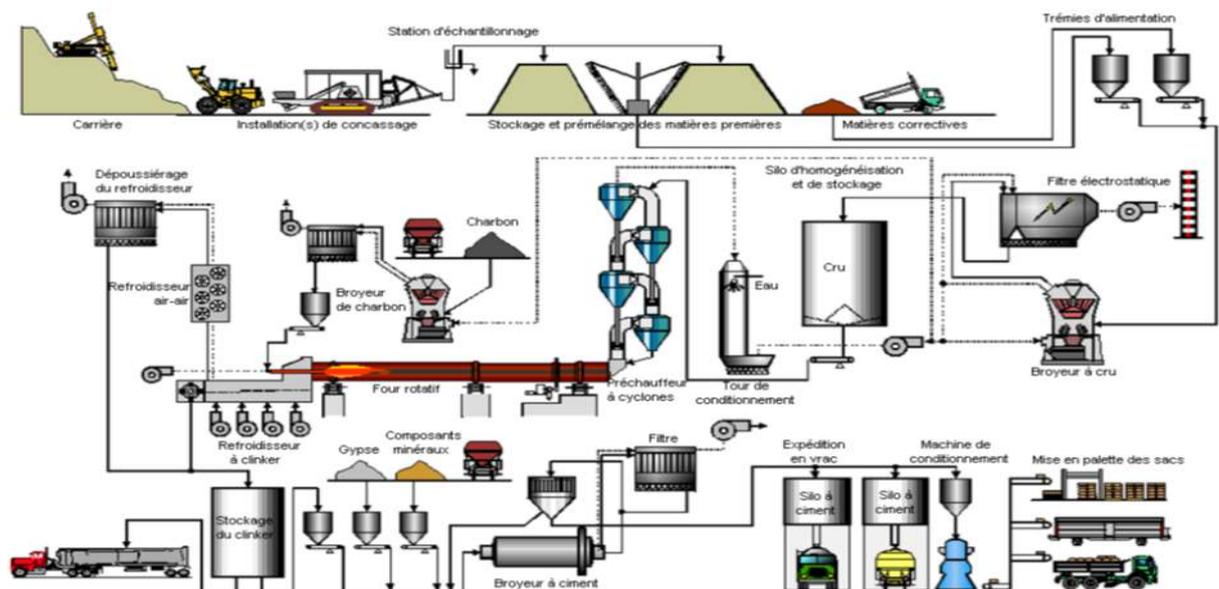


Figure 1.1 : Procédé de fabrication de ciment par voie sèche [1]

1.2.1. Préparation de la farine crue

Le cru à partir duquel est fabriqué le clinker, est constitué par un mélange de matières premières naturelles de compositions chimiques adéquates. Les matières premières extraites de la carrière 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 et broyés doit être réalisée, de manière à disposer d'un mélange de caractéristiques chimiques et physiques uniformes dans sa masse. Une opération d'homogénéisation, généralement réalisée par des moyens pneumatiques, permet d'obtenir une propriété constante à l'échelle d'une production industrielle. Elle est mise en œuvre en deux temps: la pré homogénéisation des matériaux provenant directement des carrières puis l'homogénéisation parfaite après broyage de ces matières. La préparation du cru consiste à réaliser un mélange homogène de calcaire, d'argile et éventuellement de matériaux complémentaires dans les proportions permettant d'obtenir un clinker dont la composition chimique respecte les limites précisées par le Tableau 1.1 suivant:

Tableau 1.1 : Teneurs des oxydes dans le cru [2]

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'inscrivent les compositions des crus de cimenteries dans leur 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 calcaire, d'argile ou argilo-calcaire (marnes), 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 tels que :

- Les cendres volantes, (résidu de la composition du charbon).
- Les cendres de pyrite, (résidu de grillage de ce minerai).
- La bauxite, (minerai naturel d'aluminium, qui apporte les compléments d'alumine).
- Le sable, (silice à peu près pure).
- Les laitiers de haut fourneau, (sous-produit de la fabrication de la fonte).
- Les schistes, (issus du métamorphisme des argiles).

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 (Siedel et coll, 1980) dit facteur de saturation est généralement retenu.

$$Kst = \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 1,1 Al_2O_3 + 0,7 Fe_2O_3} \quad (1.1)$$

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.

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1.2)$$

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 :

$$MAF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (1.3)$$

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 citées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Teneurs moyennes des composants secondaires d'une farine crue [2].

Elément	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

1.2.2. Cuisson du clinker

La cuisson est le processus de transformation de la farine crue par un apport thermique suffisant, pour obtenir des réactions chimiques complètes (clinkérisation) conduisant à la formation des principaux composés du clinker (produit semi-fini). Un exemple du procédé de cuisson est représenté en Figure 1.2.

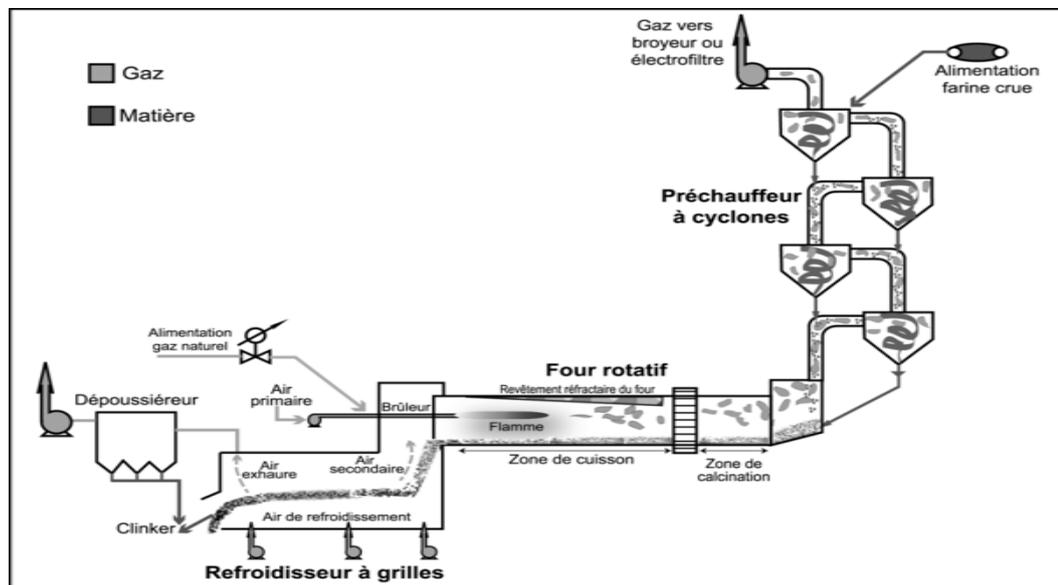


Figure 1.2 : Exemple d'une ligne de cuisson par voie sèche

Le préchauffage de la farine crue, ayant un refus au tamis de 160 μm (de l'ordre de 1 à 1,5%) et une humidité de 8 à 9%, s'effectue dans la partie supérieure du préchauffeur à suspension (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 de charbon, de fuel, de gaz ou de tout produit à haut pouvoir calorifique. Des ventilateurs situés après le préchauffeur et le refroidisseur véhiculent 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. 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 d'une forte hétérogénéité granulométrique (0,1 – 40mm) tombe dans un refroidisseur où se produisent les échanges thermiques permettant une récupération de chaleur et le refroidissement du clinker.

Le clinker 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 des carrières, du type de ciment fabriqué et du déroulement de la cuisson.

1.2.3. Broyage du clinker

Le ciment est obtenu par broyage des granulés de clinker, avec addition d'un faible pourcentage de gypse (4 – 5%) et éventuellement d'un ou deux constituants secondaires. Les opérations dites de broyage du ciment ont pour but d'accroître la réactivité du clinker, par augmentation de sa surface spécifique et par création de défauts de cristaux en surface de grains. Ce traitement développe les propriétés hydrauliques du ciment et lui confère ses propriétés rhéologiques. La surface spécifique Blaine d'un ciment portland ordinaire, d'une valeur supérieure ou égale à 300 m²/kg dans l'industrie du ciment, est une condition de première satisfaction pour la préparation du béton [3]

Le broyage du clinker dans un broyeur à boulets est réalisé en circuit ouvert ou en circuit fermé. Dans le premier cas le réglage de la finesse s'obtient par l'ajustement du débit d'alimentation. Le broyage en circuit fermé (Figure 1.3), procédé le plus répandu, permet de renvoyer à l'entrée du broyeur les particules insuffisamment réduites qui ont été collectées par un séparateur dynamique. Afin d'éviter le sur broyage des particules, le broyeur est traversé par un courant d'air dont le rôle est d'emporter les fines particules au fur et à mesure de leur formation. L'air sortant du broyeur contient 50 à 500 g/m³ de fines particules de matière (les poussières). Celles-ci ne sont entraînées que si la vitesse du flux d'air est suffisamment élevée (au moins 15 à 20 m/s); en pratique le débit d'air nécessaire est de l'ordre de 700 à 1500 Nm³/h par tonne de produit. Les filtres à manches, les

dépoussiéreurs à tubes cyclones et les électrofiltres sont utilisés pour épurer les gaz des poussières résiduelles qu'ils contiennent avant leur rejet à l'atmosphère

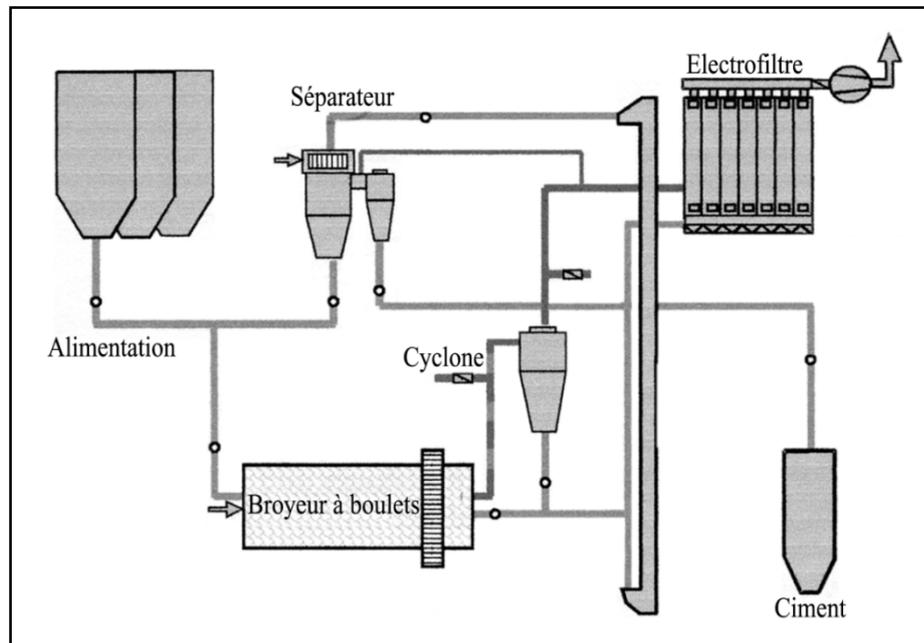


Figure 1.3 : Circuit fermé de broyage du clinker

1.3. Décomposition du calcaire et besoins calorifiques

1.3.1. Réception et stockage du calcaire

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 $[\text{Ca}, \text{Mg}] (\text{CO}_3)_2$.



Figure 1.4. Le calcaire de la cimenterie.

Les gisements calcaires naturels comme les roches calcaires, les marnes ou la craie fournissent le carbonate de calcium. La silice, l'oxyde de fer et l'alumine sont présents dans différents minerais et minéraux comme le sable, les schistes argileux, l'argile et le minerai de fer. 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'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 ktonnes de matériaux.

1.3.2. Propriétés d'usage

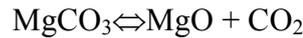
- La teneur en chaux libre et magnésie (CaO et MgO) du calcaire doit être supérieure à 80% et la teneur en oxyde de carbone (CO) doit rester inférieure à 5%. Le CaO formé par calcination est très réactif ; il se combine lentement avec les oxydes présents et les composés déjà formés.
- La finesse optimale 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 rechercher 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. A cet effet, après broyage, le refus du calcaire au tamis de 80 μ m doit être inférieur à 10%. La masse volumique apparente varie de 500 à 700 kg/m³ et la masse volumique absolue varie de 2200 à 2500 kg/m³.

1.3.3. Calcination du calcaire

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, les carbonates de calcium, qui constituent près de 80 % du cru, sont décomposés lors du chauffage en oxyde de calcium (CaO) et CO₂ en 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. Dans la pratique, du fait de la présence des oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_3 la dissociation thermique du carbonate de calcium commence dès 750 °C. 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 à $T = 350$ °C est d'ordre de $\Delta H_{298K} = 1395$ kJ / kg.

1.3.4. Besoins calorifiques et impact environnemental

L'énergie thermique est essentiellement liée à la cuisson des matières premières (les matériaux devant être portés à une température de l'ordre de 1450 à 1500°C), en particulier la décarbonatation du carbonate de calcium. Des besoins calorifiques annexes sont cependant nécessaires pour assurer le séchage des produits d'addition (argile, laitier, etc...).

Différents combustibles peuvent fournir la chaleur nécessaire au procédé de calcination. Les trois combustibles les plus utilisés dans le four à clinker sont par ordre d'importance décroissante :

- Le gaz naturel,
- Le fuel (lourd),
- Le charbon pulvérisé et le coke de pétrole

Du fait de leur coût et sa disponibilité, le gaz naturel est le principal combustible utilisé dans l'industrie du ciment en Algérie. Le gaz naturel distribué sur le territoire national peut provenir de différents sites de production [4], sa composition est donc soumise à des variations fonctions des stratégies d'approvisionnement, elles-mêmes pouvant varier suivant les périodes de l'année. Le gaz naturel reste cependant un mélange composé essentiellement d'alcane et de gaz inertes, avec une teneur majoritaire en méthane d'au moins 85% quelle que soit la provenance du gaz. Une composition moyenne de gaz naturel de type HassiR'mel et Adrar est donnée, à titre indicatif dans le Tableau 1.3 suivant :

Tableau 1.3 : Composition moyenne et propriétés du gaz naturel distribué en Algérie [4].

Constituant	Formule	(% Molaire)	Adrar (% Molaire)
Azote	N ₂	6,15	2,30
Oxyde de carbone	CO ₂	0,19	6,12
Méthane	CH ₄	85,10	88,31
Ethane	C ₂ H ₆	5,90	2,48
Propane	C ₃ H ₈	1,92	0,61
Iso-butane	I-C ₄	0,24	0,06
N-butane	nC ₄	0,33	0,06
N-pentane	nC ₅	0,17	0,06
Densité		0,6399	0,6449
PCS (th/Nm ³)		9,45	8,16

Les besoins mondiaux en énergie pour la fabrication du ciment sont estimés à environ 6540 Giga MJ/an pour les combustibles. Par ailleurs, l'énergie représente 30 à 40% du prix de revient du ciment (hors frais d'amortissement).

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 du mono oxyde de carbone (CO) du dioxyde de carbone (CO₂) et les oxydes d'azote (NO_x), générées dans ces fours de cuisson contribuent notablement au réchauffement de l'atmosphère. Le CO₂ provenant de la combustion dépend de la consommation calorifique de l'installation. Les émissions sont comprises entre 300 et 500 kg de CO₂ par tonne de clinker pour tous combustibles confondus. 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 décarbonation 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. La seule manière de réduire ces émissions est d'incorporer les ajouts (laitiers des hauts fourneaux, tuf, pouzzolane, etc.) au ciment. On les utilise généralement en substitut du clinker, car ils disposent d'une aptitude au développement des résistances mécaniques similaires au clinker. Le Tableau 1.4 donne les facteurs d'émissions moyennes de ces polluants gazeux

Tableau 1.4 : Facteur d'émissions gazeuses (kg/t ciment)

Emission	Combustion gaz naturel	Calcination matière
CO ₂	500	300
CO	1,3.10 ⁻⁶	-
NO _x	1,9	-

1.4.Réduction de la consommation d'énergie

Les cimentiers n'ont pas attendu l'évolution du contexte réglementaire pour entreprendre des actions de réduction de la consommation d'énergie. C'est à partir du choc pétrolier, dans les années 1970 que l'industrie cimentière a commencé à optimiser ses besoins énergétiques. De même l'efficacité énergétique est également une préoccupation de longue date, en effet les systèmes de récupérations de la chaleur des fours à des fins de préchauffage sont adoptés dans les procédés de fabrication du ciment depuis fort longtemps. Ainsi donc cette orientation prise très tôt à conduire les cimentiers à adopter une approche visant à valoriser des sources locales de résidus d'une part et à contribuer à la réduction de plus en plus des émissions de CO₂ d'autre part.

Les fours de cuisson du clinker, qui fonctionnent à haute température (1500 – 2000°C), sont utilisés pour incinérer des résidus industriels (boues de station d'épuration, combustibles extraits des ordures ménagères, etc...). Ces déchets hydrocarbonés sont utilisés comme appoints combustibles, pour autant que leurs produits de décomposition n'affectent pas le processus de cuisson et la qualité du clinker. L'intérêt de ce processus de recyclage est double, puisqu'il permet à la fois une préservation de l'environnement et des économies d'énergie calorifique. Le gain énergétique n'est toutefois pas total, car ces déchets doivent parfois faire l'objet d'une part de préparation ou de

conditionnement et d'autre part d'un contrôle préalable de leurs propriétés[5], telles que la densité, l'homogénéité, le taux d'humidité, etc...

En 2007, l'un des plus grands cimentiers au monde (Lafarge) a revalorisé plus de 7,7 tonnes de biomasse, de déchets, de sous-produits industriels et agricoles, plus de 10 millions de tonnes de CO₂ ont été épargnés. Le bénéfice pour la planète équivaut à plus de 660 millions d'arbres plantés chaque année[6].

2.1. Introduction

Dans la fabrication du ciment, il est possible de remplacer des matières premières primaires et des combustibles par différents types de déchets de manière à préserver les ressources naturelles. Ainsi, ce chapitre montre que les caractéristiques de la cuisson même du clinker rendent possibles des applications bénéfiques pour l'environnement du recyclage des déchets en énergie ainsi qu'en matière.

2.2. Déchets

Les déchets s'entendent par « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». En d'autres termes rapportés par IGONI ET AL. (2008)[7], les déchets se réfèrent à « tout ce qui est rejeté comme sans aucune utilité, sans valeur ou en excès dans un contexte donné » ou encore, d'après Byrne (1997)[8], « tout matériau n'ayant aucune valeur directe pour son propriétaire et dont celui-ci voudrait se débarrasser ». Le double aspect légal et économique respectivement de désappropriation et de perte d'utilité ou de valeur détermine l'importance des différents modes de traitement adaptés, en fonction de la nature et de la composition des déchets.

2.2.1. Déchets organiques et inorganiques

Les déchets, toutes catégories confondues, peuvent être regroupés en 2 grandes fractions : les déchets inorganiques (non combustibles) et les déchets organiques (combustibles).

Les déchets inorganiques regroupent les catégories de matière comme le verre, la poterie, les matériaux métalliques, les cailloux et les particules fines comme le sable, tandis que la fraction organique correspond aux déchets alimentaires, les papiers de toutes sortes, les cartons, les matières plastiques de toutes sortes, les textiles, le caoutchouc, le cuir, le bois et les déchets de jardins et espaces verts[9]. Les déchets organiques, d'après CHAUVIN (2004)[10], représentent l'ensemble des résidus ou sous-produits générés par l'agriculture, les industries agroalimentaires ou les collectivités. Ils sont composés de matière organique non synthétique caractérisée par la présence d'atomes de carbone issus d'organismes vivant végétaux ou animaux.

2.2.2. Traitement des déchets organiques

Un déchet est considéré comme « résultant ou non d'un traitement et n'étant plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de sa part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ». En effet, le processus de traitement des déchets s'entend par des opérations unitaires ou successives de broyage, compactage, digestion anaérobie, extraction de l'eau, compostage, incinération, etc., permettant la réduction, la transformation, la réutilisation, la mise en décharge, le stockage et l'élimination de déchets solides, liquides et gazeux[11]. Les traitements biologiques aérobie et anaérobie, par leurs nombreux avantages, constituent des options particulièrement intéressantes pour les déchets organiques. Ils permettent, entre autres, (i) la réduction des gisements par diminution de la masse de déchets ; (ii) la valorisation énergétique par récupération de méthane (CH₄) en traitement anaérobie ; la production d'un compost valorisable comme amendement organique des sols agricoles en traitement aérobie[12].

2.2.3. Valorisation énergétique des déchets organiques

Les processus de transformation et d'élimination des déchets organiques par combustion sont le plus souvent utilisés dans les PED pour une réduction du volume des déchets et pour une récupération d'énergie. Le procédé est généralement une combustion avec de l'oxygène en excès par rapport aux besoins stoechiométriques. Le volume initial des déchets peut être réduit de 85 à 95%[9]. La chaleur produite par la combustion est partiellement stockée dans les produits de la combustion (les gaz de combustion) et partiellement transférée par convection, conduction et rayonnement à travers les surfaces en contact du processus, les déchets entrants et les résidus de combustion.

La valorisation de déchets et résidus organiques à des fins de production d'énergie, est généralement pratiquée localement, au niveau des agro-industries et des fermes agricoles, en milieu périurbain et rural. Cette pratique est souvent favorisée par une surabondance de résidus ayant des propriétés agronomiques relativement pauvres[13]. En outre, le déficit d'accès à des combustibles conventionnels et propres accroît la dépendance des populations marginalisées vis-à-vis des sources d'énergie traditionnelles comme le bois, les résidus de récoltes et les déjections animales[14, 15, 16].

2.3. Utilisation des déchets dans l'industrie cimentière

De nombreux types de déchets différents sont utilisés en tant que matières premières ou combustibles ou les deux, doivent apporter la valeur ajoutée suivante au four à ciment : pouvoir calorifique du déchet, valeur matière du déchet.

On a évalué les types de matériaux les plus adaptés pour être incinérés dans des fours à ciment; ceux-ci peuvent inclure:

- Les pneus usés;
- Les viandes, farines animales et graisses d'animaux;
- Les plastiques;
- La sciure de bois imprégnée;
- Les déchets de bois, de papier, de cartons, d'emballages;
- Les boues (fibres papetières, boues d'épuration);
- Les déchets agricoles et organiques;
- Le schiste, le schiste pétrolifère ou bitumineux;
- Les boues de charbon;
- Les résidus de distillation;
- Les poussières de charbon ou de coke/anodes/coke chimiques;
- Les huiles usées, les eaux souillées à l'huile;
- Les solvants usagés;

Avant d'envisager l'utilisation des déchets, il convient de tenir compte de plusieurs principes fondamentaux comme la sélection appropriée des déchets et une analyse approfondie de la procédure d'admission et de prétraitement des déchets. Afin de maintenir les niveaux de qualité du clinker qui capture les cendres du combustible, il convient de traiter ces déchets. Il n'existe pas de réponse unique quant au choix du type de déchet pouvant finalement être utilisé dans une usine donnée. L'étude et les décisions dépendront du procédé de production du clinker et des conditions d'exploitation, des matières premières et de la composition des combustibles, des points d'alimentation, de la technique d'épuration des gaz résiduaux utilisée, des problèmes donnés de gestion des déchets ainsi que des exigences des réglementations européennes et nationales existantes.

2.3.1. Utilisation de déchets comme combustibles

Les conditions de la cuisson du clinker sont idéales pour l'utilisation de différents types de déchets à la place des combustibles conventionnels. De nombreux types de déchets différents sont utilisés en tant que combustibles, y compris les cendres résiduelles. Qu'ils se présentent sous forme solide, liquide ou pâteuse, les déchets sont définis par leur origine, par exemple industrielle, agricole et urbaine. Parmi ces points d'alimentation, il n'existe en général qu'un seul moyen de faire traverser les gaz résiduaires des combustibles par la zone de plus haute température du four, à savoir à travers le brûleur principal. Pour ce qui est des autres points d'alimentation, la température et le temps de séjour dépendent de la conception et de la conduite du four, comme décrit ci-dessus. Les déchets et résidus qui alimentent le brûleur principal sont décomposés dans la zone de chauffe primaire où la température élevée de la flamme peut atteindre 2 000 °C. Des brûleurs à plusieurs canaux sont conçus pour l'utilisation de différents types de combustibles, y compris de déchets combustibles. Les déchets alimentant un brûleur auxiliaire, un préchauffeur ou un précalcinateur brûlent à une température plus basse parfois insuffisante pour détruire les matières organiques halogénées. Les composés volatils présents dans les déchets introduits avec la matière ou les déchets solides peuvent se vaporiser. Ils ne traversent pas la zone de chauffe primaire et peuvent ne pas être décomposés ou ne pas s'intégrer chimiquement au clinker. L'incinération de déchets contenant des métaux volatils (mercure, cadmium, thallium) ou des composés organiques volatils peut donc entraîner une augmentation des émissions de ces substances si leur mise en œuvre est inappropriée. Il convient de prêter une attention particulière aux déchets contenant des composants pouvant se volatiliser à des températures moins élevées avant la zone de décarbonatation (par exemple hydrocarbures, solvants, huiles usagées). En effet, ceux-ci doivent être introduits dans les zones de température élevée adéquates du four. Le Tableau 2.1. répertorie différents types de déchets, dangereux ou non, utilisés comme combustible dans les fours à ciment européens.

Tableau 2.1 : Déchets utilisés comme combustible dans les fours à ciment de l'UE [17].

N° de groupe	Types de déchets combustibles (dangereux et non dangereux)
1	Bois, papier, carton
2	Textiles
3	Plastiques
4	Caoutchouc/Pneus
5	Boues industrielles
6	Boues de stations d'épuration municipales
7	Farines, graisses animales
8	Déchets de charbon/carbone
9	Déchets agricoles
10	Déchets solides (sciures imprégnées)
11	Solvants et déchets associés
12	Déchets de pétrole et huileux

2.3.2. Contrôle et exigences de qualité des déchets

La qualité constante des déchets utilisés comme matières premières ou combustibles, ou les deux, dans les fours à ciment est essentielle. Étant donné qu'ils sont entièrement absorbés par le clinker, ils doivent atteindre différents niveaux de qualité et il convient également de réduire au minimum leurs effets négatifs en matière d'émissions atmosphériques. Un système d'assurance qualité est nécessaire de manière à garantir les caractéristiques du déchet combustible ; il doit notamment contenir des dispositions concernant l'échantillonnage, la préparation des échantillons, l'analyse et le contrôle extérieur. Les déchets présentant un pouvoir calorifique adéquat peuvent remplacer le combustible principal dans les fours à ciment. Il convient de noter que le pouvoir calorifique de ces déchets est très variable . Les déchets combustibles ou les déchets comportant des fractions calorifiques séparables utilisés comme combustible sont généralement préparés à l'extérieur de la cimenterie. Ces déchets sont normalement préparés par le fournisseur ou par les organismes spécialisés dans le traitement des déchets dans des installations de gestion des déchets spéciaux de manière à pouvoir être utilisés dans des fours à ciment sans aucun traitement supplémentaire à la cimenterie. De plus, les déchets livrés sont également contrôlés et régulièrement analysés par le personnel de la

cimenterie avant d'être utilisés dans le four à ciment. Différents critères de qualité sont contrôlés à l'aide d'un équipement de laboratoire spécial.

2.4. Données de consommation de déchets combustibles

Les déchets combustibles sont utilisés pour couvrir les besoins énergétiques. Cependant, la consommation des déchets combustibles n'a cessé d'augmenter ces dernières années. En 2004, l'Europe a utilisé 6,1 millions de tonnes de déchets de différents types en tant que combustibles dans les fours à ciment. Sur cette quantité, près d'un million de tonnes étaient des déchets dangereux. On constate dans les pays de l'UE une augmentation considérable de la substitution des combustibles traditionnels par des déchets combustibles, passant de 3 % en 1990 à environ 17 % en 2007, soit une économie d'environ 4 millions de tonnes de charbon[17]. De grandes différences peuvent toutefois être observées d'un État membre à l'autre malgré des possibilités similaires d'augmenter le taux de substitution. En 2007, certaines usines atteignaient déjà des taux de substitution supérieurs à 80 %. Les déchets combustibles peuvent fournir jusqu'à 100 % de l'énergie consommée, par exemple dans un four en voie sèche composé d'un four rotatif, d'un préchauffeur à double colonne à quatre étages et d'un refroidisseur planétaire. Il convient de noter que le pouvoir calorifique de ces déchets est très variable (de 3 à 40 MJ/kg).

La documentation technique montre que les combustibles conventionnels présentent un pouvoir calorifique (moyen, net) de 26 à 30 MJ/kg, par exemple, pour le charbon standard ou de 40 à 42 MJ/kg pour le fioul standard, alors que les déchets solides peuvent afficher un pouvoir calorifique de 8,5 MJ/kg et pouvant atteindre 40 MJ/kg pour la matière plastique[18].

2.5. Impacts de l'utilisation des déchets combustibles

2.5.1. Impact Énergétique

L'industrie du ciment est parvenue à améliorer l'efficacité énergétique des combustibles utilisés dans la fabrication du ciment et poursuit ses efforts dans ce sens. Cependant, le pouvoir calorifique des déchets combustibles utilisés dans le procédé constitue un critère de qualité très important pour bénéficier d'une amélioration de l'efficacité énergétique et apporter un intrant positif au procédé thermique qui supporte la calcination [17, 19].

2.5.2. Impact Environnemental

Dans l'état actuel des connaissances, l'utilisation de déchets appropriés n'a qu'une influence mineure sur les émissions de métaux pendant la cuisson du clinker du fait de la grande capacité de rétention des métaux liés aux particules du préchauffeur et du collecteur de poussières. Il a été remarqué que le mode d'introduction des combustibles dans le four (point d'alimentation) est très important en raison de l'effet qu'il peut avoir sur les émissions. Le comportement de chaque métal dans le four rotatif, les conditions d'alimentation et l'efficacité du collecteur de poussières sont des facteurs déterminants pour les émissions de métaux pendant la production de clinker. Les conditions d'alimentation sont en soi déterminées par la concentration en métal des matières premières et des combustibles utilisés. Étant donné que le rapport matière première/masse du combustible pour la production de clinker est d'environ 10:1, cela signifie que les éléments introduits par les matières premières déterminent les émissions. Dans la pratique, l'utilisation de déchets peut entraîner la diminution ou l'augmentation de l'apport total d'éléments individuels dans le four. Les métaux non volatils sont en grande partie emprisonnés dans la matrice du clinker et sortent du four avec le flux de clinker.

Les métaux semi-volatils, comme le Pb et le Cd, forment des cycles stables à l'intérieur du four. Ces éléments sont rejetés du cycle et une grande quantité est capturée soit par le clinker soit par les poussières.

Le Hg et le Tl sont des cas particuliers en raison de leur volatilité. Les températures du procédé les plus fréquentes conjuguées avec une haute volatilité sont la cause d'une capacité d'élimination insuffisante et établissent pour chaque installation un lien spécifique entre la charge d'entrée et la concentration d'émission dans la cheminée. En fonction de la température du gaz résiduaire, du mercure est présent sur les particules ou sous forme de vapeur, ou les deux, dans le collecteur de poussières. Par conséquent, afin de réduire les émissions de mercure et de métaux volatils, il peut être nécessaire de limiter leur apport dans le four. Lors de la combustion de déchets combustibles provenant de fractions de déchets mélangés, une analyse de réception systématique peut être nécessaire pour surveiller l'apport en métaux volatils.

La présence de constituants inorganiques NO_x, HCl et HF dans le gaz résiduaire n'est pas affectée par le choix de la matière à cuire. Dans l'état actuel des connaissances, la valorisation des déchets dans la production du ciment n'a qu'un effet négligeable sur ces

émissions s'ils sont introduits dans le four par les points d'alimentation appropriés. Il en va de même pour les émissions de SO₂, de CO et de COT, à condition que la valorisation des déchets n'augmente pas l'apport de composés soufrés volatils ou de composés organiques volatils avec le cru.

Le SO₂ qui se forme est lié au clinker dans le four rotatif et dans le précalcinateur sans mesures/technique complémentaires.

Pour répondre à ce grand défi, l'industrie cimentière a mis en oeuvre plusieurs solutions pour réduire les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) générées lors de la cuisson à haute température du calcaire matière de base du clinker. Pour réduire les émissions de CO₂ qui proviennent de deux sources : les émissions énergétiques et les émissions de procédés, l'industrie cimentière a mis en oeuvre plusieurs solutions et cela depuis plusieurs années.

Nous en citerons les principales :

- Incorporer dans les matières premières, avant cuisson, certains matériaux sélectionnés déjà carbonatés ou ne contenant pas de calcaire.
- Incorporer dans les ciments, des constituants réduisant d'autant la quantité de clinker constituant de base du ciment.
- Utiliser des combustibles de substitution, comme certains déchets.

2.5.3. Impact Productif

L'utilisation de déchets dans la cuisson du clinker peut modifier les concentrations en métal du ciment produit. En fonction de l'apport total par le biais des matières premières et des combustibles, la concentration de chaque élément dans le produit peut fluctuer en conséquence de l'utilisation de déchets. Étant donné que le ciment est mélangé avec des granulats, par exemple des graviers ou du sable, pour la production du béton ou du mortier, c'est donc le comportement des métaux dans le matériau de construction (béton ou mortier) qui finalement est déterminant dans l'évaluation des impacts environnementaux des déchets utilisés dans la cuisson du clinker. Les émissions de métaux provenant du béton ou du mortier sont faibles. Les résultats de tests approfondis ont confirmé que les métaux étaient fermement incorporés dans le bloc de ciment. De plus, le béton sec présente une haute résistance à la diffusion qui empêche également la libération de métaux. Des tests réalisés sur le béton et le mortier ont montré que les concentrations en métaux des éluats sont sensiblement inférieures aux limites prescrites par exemple par la réglementation nationale. Le stockage sous différentes conditions, en partie extrêmes, n'a

donné lieu à aucune émission ayant un impact sur l'environnement. Cela est également vrai lorsque l'échantillon de matériau est broyé ou réduit avant les essais de lixiviation.

Un choix rigoureux des déchets accompagné d'une surveillance attentive permet d'éviter que des émissions de métaux dans une mesure dommageable pour l'environnement ne se produisent en raison de l'utilisation de déchets. Les ordres de grandeur des émissions de métaux sont en partie inférieurs aux normes de réduction de la pollution atmosphérique en vigueur. L'utilisation de déchets n'a aucun impact négatif sur la qualité environnementale du produit. Dans ces conditions, il est possible de continuer à utiliser du ciment sans restriction dans la production du béton et du mortier. La recyclabilité de ces matériaux ne sera nullement affectée. La teneur en métaux des ciments allemands est régulièrement analysée. Les dernières valeurs publiées remontent à 2001. Leur comparaison avec les résultats d'études antérieures n'a révélé aucune augmentation de la teneur en métaux des ciments malgré une augmentation considérable de l'utilisation de déchets sur la période concernée[20].

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en œuvre afin d'analyser au laboratoire la calcination du calcaire et de la farine crue à ciment en présence de différents déchets solides utilisés.

3.2. Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont d'origines diverses. Deux composts (nommé D1 et D2) nous ont été fournis par la station expérimentale agronomique de l'Université de *Chlef à l'Ardh Elbaydha*. Un déchet modèle (un mélange combustible modèle, nommé DM) a été préparé et mis en place, de composition la plus proche possible de celle des déchets solides ménagers.

Le calcaire et La farine crue à ciment utilisés dans la présente étude provenaient de la cimenterie de *Meftah (Algérie)*. Le tableau 1 donne la composition de ces déchets.

Ces déchets solides ont été séchés dans un four à 110 C °pendant 2 h, puis broyés et tamisés pour obtenir des particules de taille inférieure à 100 µm qui constituent par la suite les échantillons de la présente étude.

Tableau 3.1 : Composition des Matériaux.

Type de matériau	Composition	Désignation
Composte mature	Déchet ménager + Déchet vert dans le rapport 1: 1	 D1
Composte mature	Déchet vert	 D2
Déchet Modèle	Bois 59 % ; Carton 24% ; Plastique 17 %	 DM

3.3. Techniques expérimentales

Afin d'atteindre les objectifs fixés dans la présente étude, les matériaux solides utilisés au cours des diverses étapes du procédé ont été caractérisés. Ainsi divers dispositifs d'analyse ont été utilisés.

3.3.1. Caractérisation des matériaux étudiés

3.3.1.1. Analyse minéralogique (DRX)

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière et permet d'identifier les espèces minérales (ou composés chimiques) qui la constituent.

La diffractométrie de rayons X ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée

Cette technique a été utilisée afin d'analyse des minéraux contenus dans la farine crue à ciment et dans le calcaire.

a) Appareillage

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre **PHILIPS X Pert** (Figure 3.1), couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données.



Figure 3.1 : Diffractomètre (PHILIPS X Pert).

b) Caractéristiques techniques

- Puissance du générateur à RX : 40 mA, 45 Kv.
- Tube radiogène céramique à anticathode de cuivre.
- Logiciel pour l'acquisition des données : DataCollector de PANalytical.
- Logiciel pour traitement des données : HighScore Plus de PANalytical.
- Longueur d'onde Cu K α [\AA] : 1,5418.
- Angle de départ [$^{\circ}2\text{Th.}$] : 2,0000.

- Angle final [$^{\circ}2\theta$.] : 70,0000.
- Taille du pas [$^{\circ}2\theta$.] : 0,0170.
- Temps du pas [s] : 91,7599.

c) Méthode d'analyse

L'échantillon solide finement broyé est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; celle-ci est régie par :

La loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$ (où λ = longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes sont obtenus en enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident.

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre rayons X, sont interprétés.

3.3.1.2. Analyses thermiques

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc....

L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique à balayage différentiel DSC.

a) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique adaptée à l'étude des variations de masse, l'allure d'une courbe thermogravimétrie dépend largement de la cinétique de mesure (vitesse d'échauffement ou de refroidissement). Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo balance qui comporte trois parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement. Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent

sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation des poids. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température T_i , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à T_f désignant la fin de la réaction.

b) L'Analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC), ou « Differential Scanning Calorimeter » DSC

La DSC est une technique d'analyse thermique basée sur la mesure du flux de chaleur différentiel entre un échantillon et une référence inerte soumis au même programme de chauffage ou de refroidissement linéaire.

L'analyse enthalpie différentielle est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et de quantifier la chaleur.

c) Conditions et méthode d'utilisation

L'Analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) et l'analyse thermo-gravimétrique (TG) ont été réalisées en utilisant l'appareil 409 STA PC Luxx de type DSC / TG (Figure 3.2) avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ jusqu'à $1270\text{ }^{\circ}\text{C}$ et en utilisant $25\text{ ml} / \text{min}$ d'un mélange d'air et d'azote dans les proportions volumiques respectives de 25% d'air et 75% d'azote, ce qui correspond à un pourcentage d'oxygène de 5%. Le choix d'un milieu oxydant à 5% d'oxygène est le résultat d'un compromis entre un pourcentage suffisamment élevé pour assurer la combustion des volatils et la calcination de la farine crue et du calcaire.

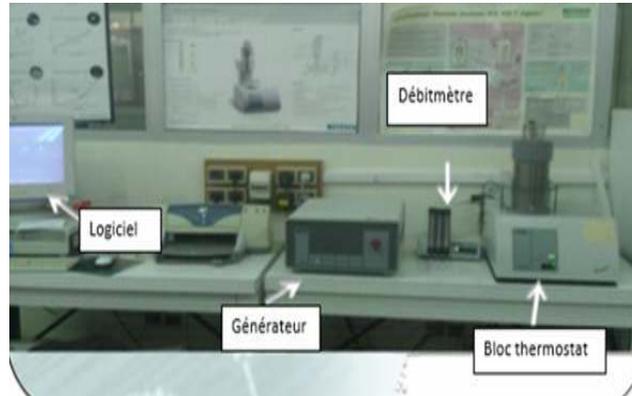


Figure 3.2 : L'analyseur thermique simultané (NETZSCH-STA 409 PC Luxx®).

3.3.1.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée par tamisage pour la fraction brute et par diffraction laser d'un granulomètre de type MASTERSIZER 2000 (Figure 3.3) sur une suspension de la poudre de farine et de calcaire d'une fraction de particules inférieure à $120\mu\text{m}$.

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules représente le diamètre de la sphère équivalente ayant même volume que la particule.



Figure 3.3 : Granulomètre de type(MASTERSIZER 2000)

3.3.2. La calcination

La Figure 3.4 montre le four à moufle utilisé lors des essais de calcination du calcaire et de la farine crue à ciment en présence des déchets dans le cadre de la présente étude.



Figure 3.4: Four à moufle à hautes températures (Nabertherm GmbH)

Grâce à son excellente isolation, il est particulièrement économe et le temps de chauffage est réduit en raison de la chaleur emmagasinée et la conductibilité thermique réduite. La température maximale de chambre atteinte est de 1200 °C (2192 °F). En outre, il se caractérise par les avantages suivants :

- Il possède une isolation thermique multicouche économique de haute qualité
- Carcasses en tôle structurée en inox, à double paroi, donc température extérieure réduite et

grande stabilité.

- Excellente uniformité de température grâce au système spécial d'aération et d'évacuation.
- Les plaques céramiques chauffantes avec résistances intégrées.
- Equipé d'un programmeur permettant d'éviter au maximum les erreurs de commande. Un thermocouple grande longévité est utilisé pour mesurer et régler la température dans la chambre de four (NiCr-Ni $T_{max} < 1200\text{ °C}$ ou PtRh-Pt $T_{max} > 1200\text{ °C}$).

4.1. Introduction

La caractérisation physico-chimique des échantillons de calcaire et de farine crue lors de la calcination, en présence des déchets permet une meilleure compréhension des phénomènes associés pendant le traitement thermique (ATG/ DSC). Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus et leurs interprétations.

4.2. Caractérisation de la structure des matériaux

Les Figures 4.1 et 4.2 représentent les diffractogrammes sur poudre de la farine crue à ciment et du calcaire. L'analyse par radiocristallographie de la farine crue à ciment (Figure 4.1) a permis l'identification des phases minérales suivantes :

- Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ essentiellement ;
- Quartz SiO_2 ;
- Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- Argiles de type :
 - *Kaolinite $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$;
 - * Orthoclase $\text{K Al}_2 \text{Si}_3 \text{Al O}$

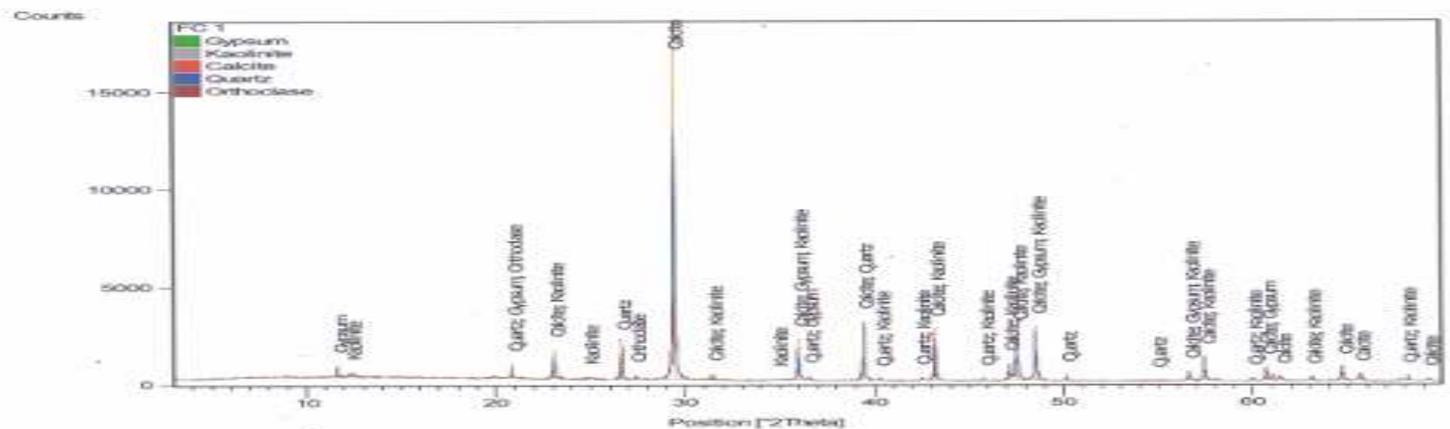


Figure 4.1 : DRX de la farine crue à ciment.

La Figure 4.1 montre en général une structure cristalline de tout le matériau et une faible structure amorphe dans le domaine de 10° à 23° . Le diagramme de diffraction présente un pic à 29° qui est attribué à la présence de la calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$.

D'autre part, une structure amorphe du domaine de 10° à 23° montre la présence de kaolinite de formule chimique $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ avec quelque trace de quartz SiO_2 qui est une espèce minérale de groupe des silicates composé de dioxyde de silicium SiO_2 (silice) et de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ espèce minérale formée de sulfate déshydraté. Le diagramme montre aussi qu'il y a des traces d'argiles de types kaolinite $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ et d'orthoclase $\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$.

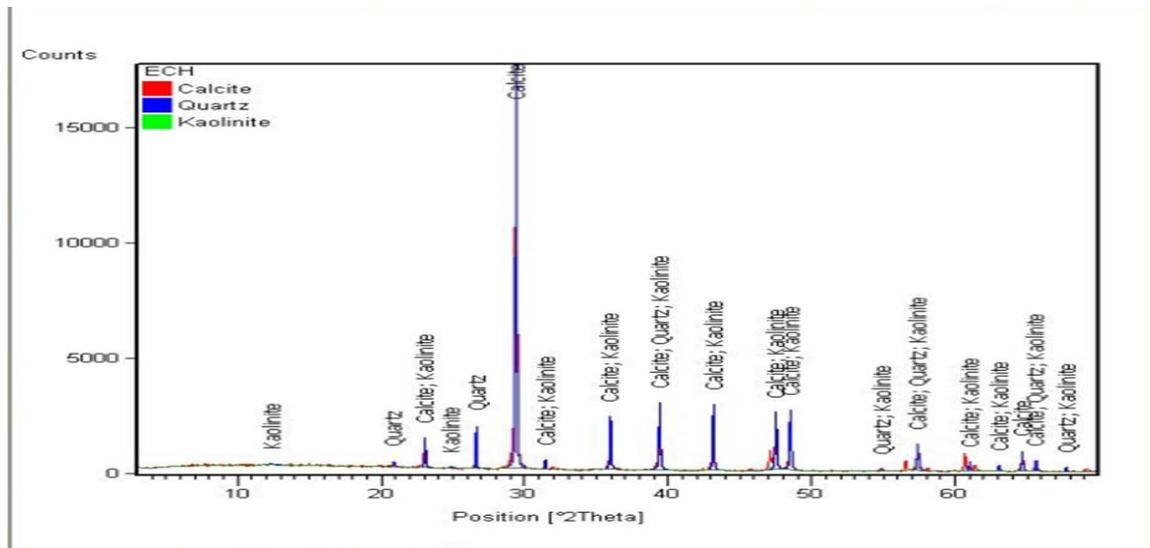


Figure 4.2 : DRX du calcaire.

Par ailleurs, le dépouillement du spectre correspondant au calcaire (Figure 4.2) a révélé les phases minérales suivantes

- Calcite : $\text{Ca}(\text{CO}_3)$;
- Quartz : SiO_2 ;
- Kaolinite : $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$.

Une prédominance de la calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ dont la raie caractéristique (29 \AA) est la plus intense dans le diffractogramme,

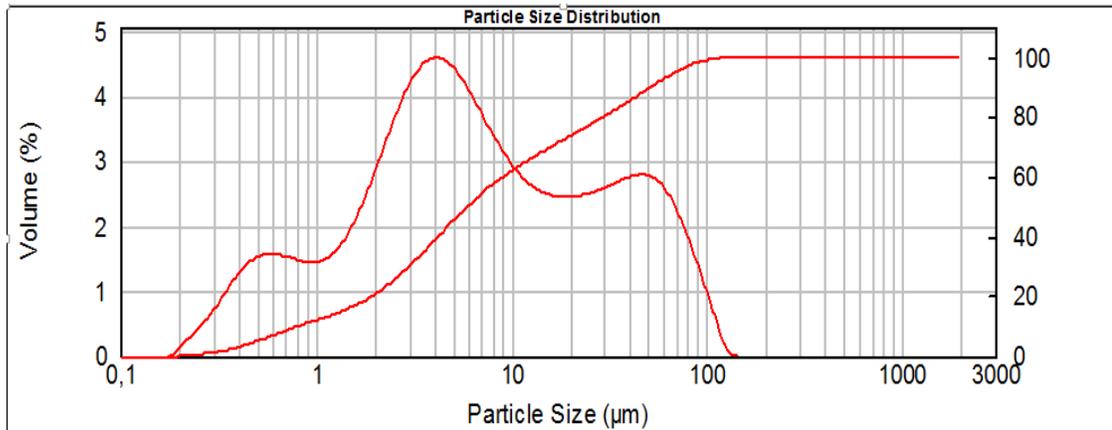
- la présence de la kaolinite indique que le calcaire est essentiellement marneux.

La courbe granulométrique du calcaire est donnée par la Figure 4.4, donnant la répartition en taille de particules. La taille des fines particules de 10% est de 0,815 μm et la taille médiane des particules (50%) est de 5,935 μm . Par contre celle des grosses particules d'un passant de 90% est de 51.108 μm .

d(0.1): 0,815 um

d(0.5): 5,935 um

d(0.9): 51,108 um



Size (µm)	Volume In %										
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	1,39	11,482	2,40	120,226	0,07	1258,925	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	1,56	13,183	2,29	138,038	0,00	1445,440	0,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	1,83	15,136	2,24	158,489	0,00	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	2,20	17,378	2,22	181,970	0,00	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,07	1,905	2,64	19,963	2,23	208,930	0,00	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,26	2,188	3,09	22,909	2,27	239,883	0,00	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,42	2,512	3,51	26,303	2,32	275,423	0,00	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,62	2,884	3,85	30,200	2,38	316,228	0,00	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,86	3,311	4,07	34,674	2,46	363,078	0,00	3801,894	0,00
0,035	0,00	0,363	1,11	3,802	4,16	39,811	2,52	416,869	0,00	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	1,29	4,365	4,10	45,709	2,44	478,630	0,00	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	1,39	5,012	3,93	52,481	2,44	549,541	0,00	5754,399	0,00
0,052	0,00	0,550	1,42	5,754	3,68	60,256	2,23	630,957	0,00	6606,934	0,00
0,060	0,00	0,631	1,40	6,607	3,38	69,183	1,89	724,436	0,00	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	1,35	7,586	3,07	79,433	1,45	831,764	0,00	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	1,31	8,710	2,79	91,201	0,98	954,993	0,00	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	1,31	10,000	2,57	104,713	0,46	1096,478	0,00		
0,105	0,00	1,096		11,482		120,226		1258,925	0,00		

4.4. Traitement thermique (ATG/ DSC) du calcaire et de la farine crue à ciment en présence de différents types de déchets

4.4.1. Influence des différents types de déchet sur le processus de décomposition du calcaire et la farine crue à ciment

Les profils TG du mélange du calcaire ou de la farine crue à ciment avec différentes quantités de déchets (1%, 2%, 5 %) à savoir le déchet 1 (D1), le déchet 2 (D2) et le déchet modèle (DM) sont présentés sur les Figures 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 et 4.10. On constate que Le processus de décomposition des mélanges contenant ces différents déchets sont similaires. Cette représentation met en évidence 3 phases de perte de masse à vitesses différentes mais il n'y a qu'une seule phase ou la perte au feu est importante correspondant à la décomposition du carbonate de calcium.

La diversité de la perte de masse enregistrée entre les différents mélanges avant le début de la calcination du calcaire peut être dû à la décomposition de la matière organique contenue dans ceux-ci. En effet, on constate à titre d'exemple que la perte de masse globale des mélanges de calcaire contenant le déchet 1, le déchet 2 et le déchet M à un pourcentage fixe de 2% sont respectivement de 47,34%, 36,28% et 65,82 %. Mais celui du calcaire pur est de 39,50%. L'addition de déchet 2 (2%) au calcaire n'a pratiquement aucun effet sur la perte de masse, contrairement au déchet 1 et déchet M qui avaient un effet positif sur l'augmentation de la quantité décomposée de la calcite.

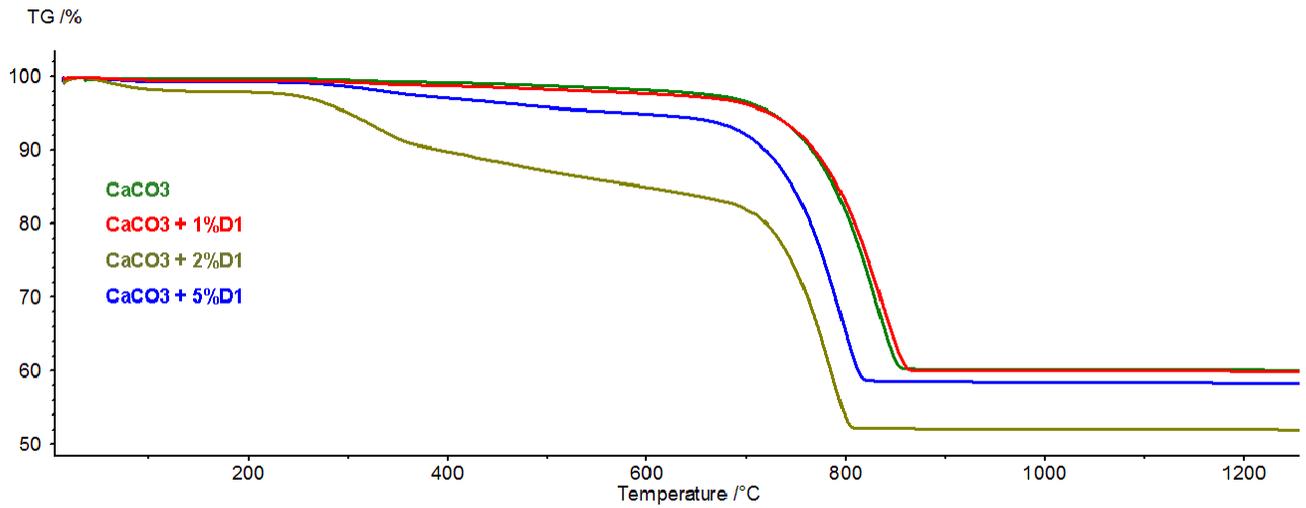
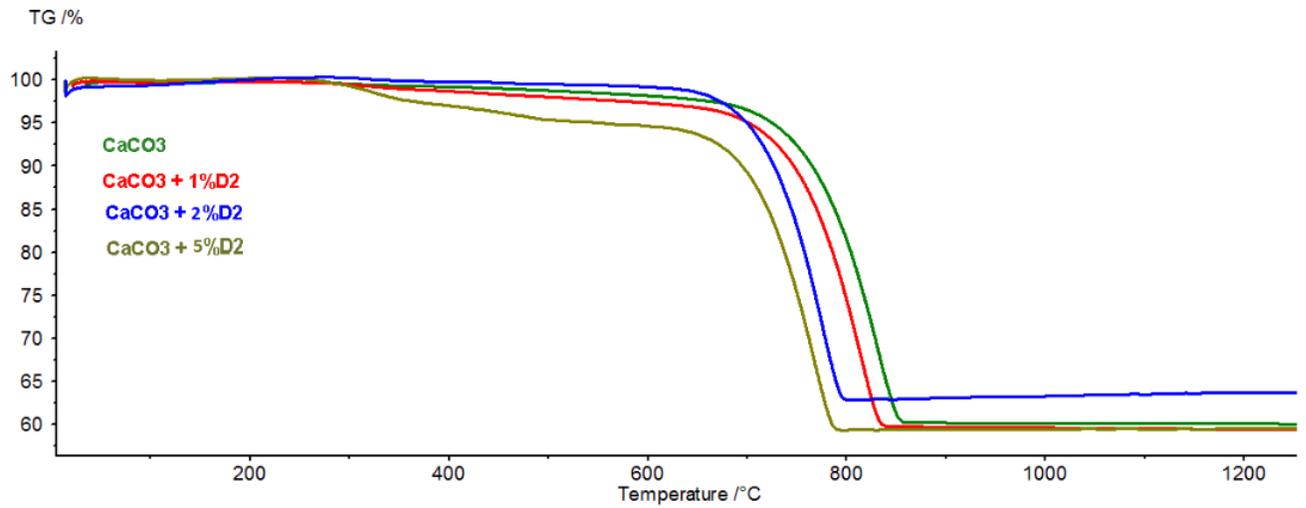


Figure 4.5 : TG courbes de la décomposition de : CaCO₃, CaCO₃ + 1% D1, CaCO₃ +



2 % D1, CaCO₃+ 5 % D1.

**Figure 4.6 : TG courbes de la décomposition de : CaCO₃, CaCO₃ + 1% D2, CaCO₃ +
2 % D2, CaCO₃+ 5 % D2.**

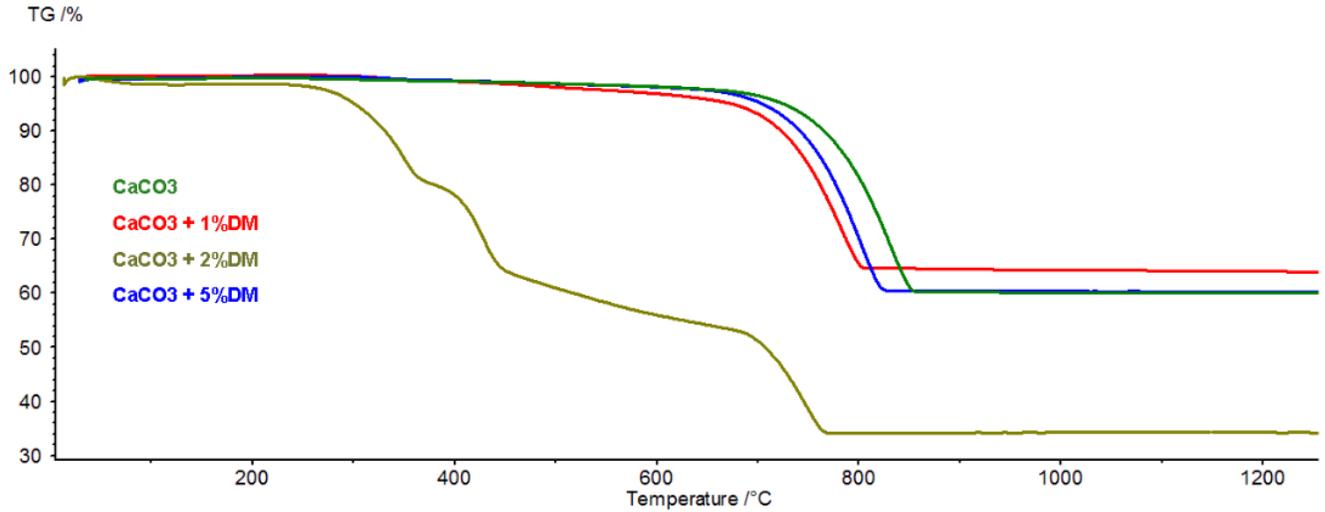


Figure 4.7 : TG courbes de la décomposition de : CaCO_3 , $\text{CaCO}_3 + 1\% \text{ DM}$, $\text{CaCO}_3 + 2\% \text{ DM}$, $\text{CaCO}_3 + 5\% \text{ DM}$.

De même pour le mélange cru à ciment, on aperçoit à titre d'exemple que la perte de masse globale des mélanges de farine contenant le déchet 1, le déchet 2 et le déchet modèle à un pourcentage de 5% sont respectivement de 39,26%, 39,75% et 37,15%. Mais celui de la farine pur est de 35,84%, représentant la perte au feu maximale contenu dans le mélange cru de matières premières à ciment. On dénote alors que l'incorporation de déchets n'a presque pas d'effet sur la perte au feu de la farine crue.

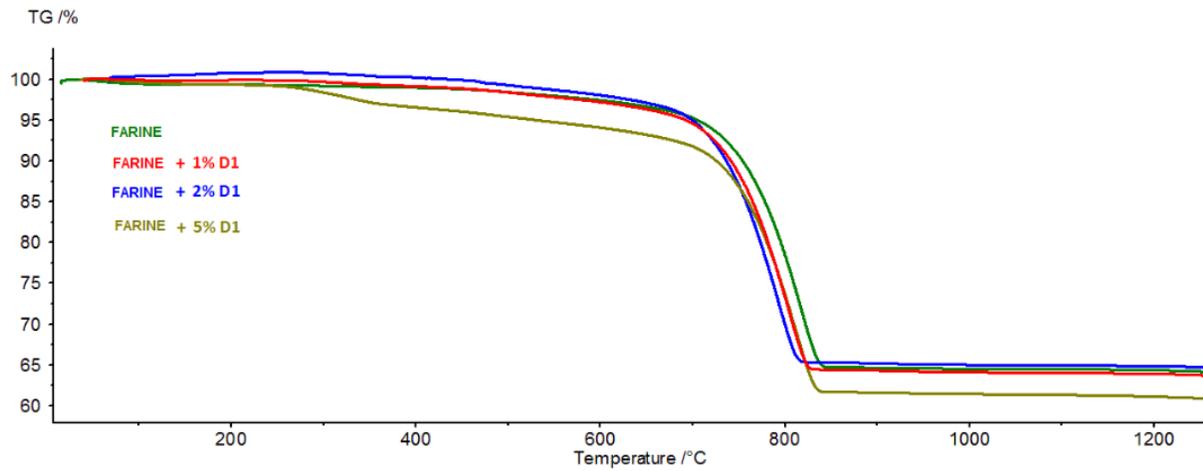


Figure 4.8 : TG courbes de la décomposition de la : farine, farine + 1% D1, farine + 2 % D1, + 5 % D1

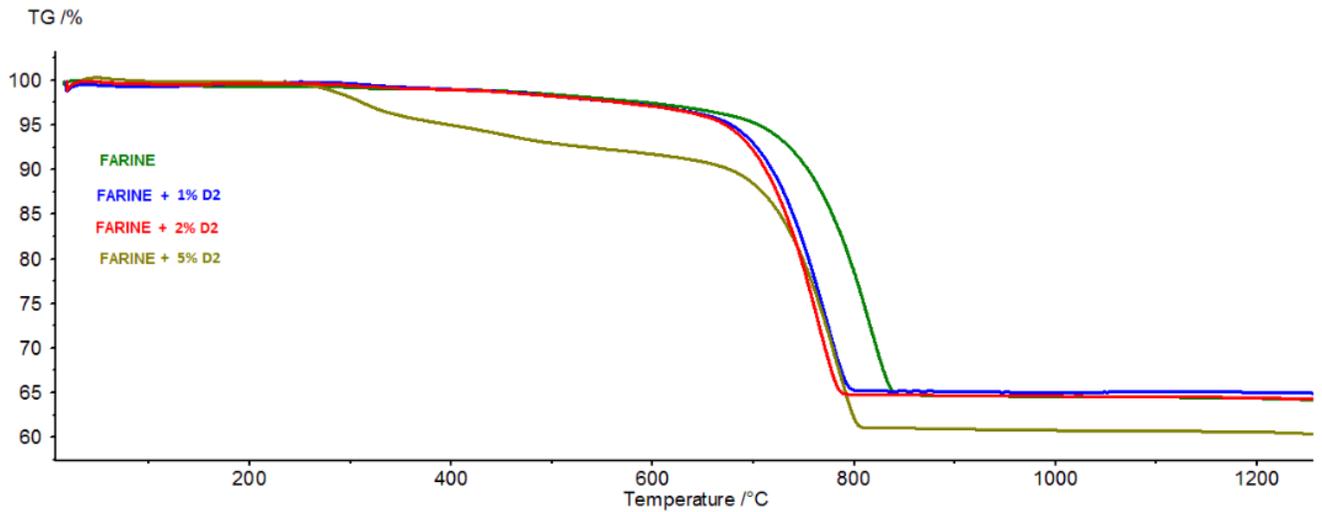


Figure 4.9 : TG courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% D2, farine + 2 % D2, farine + 5 % D2.

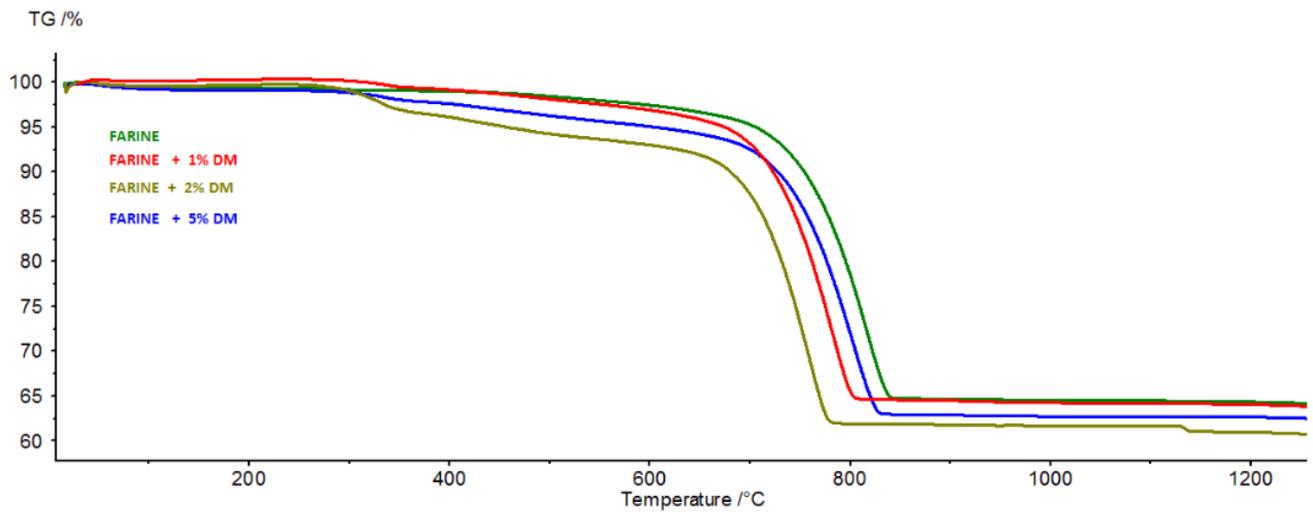


Figure 4.10 : TG courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% DM, farine + 2 % DM, farine + 5 % DM.

4.4.2. Influence des différents types de déchets sur le comportement thermique du calcaire et de la farine crue

Les profils DSC des mélanges sont présentés sur les Figures 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 , 4.15 et 4.16. Les paramètres calculées (La température caractéristique du processus de décomposition pour chaque mélange) .

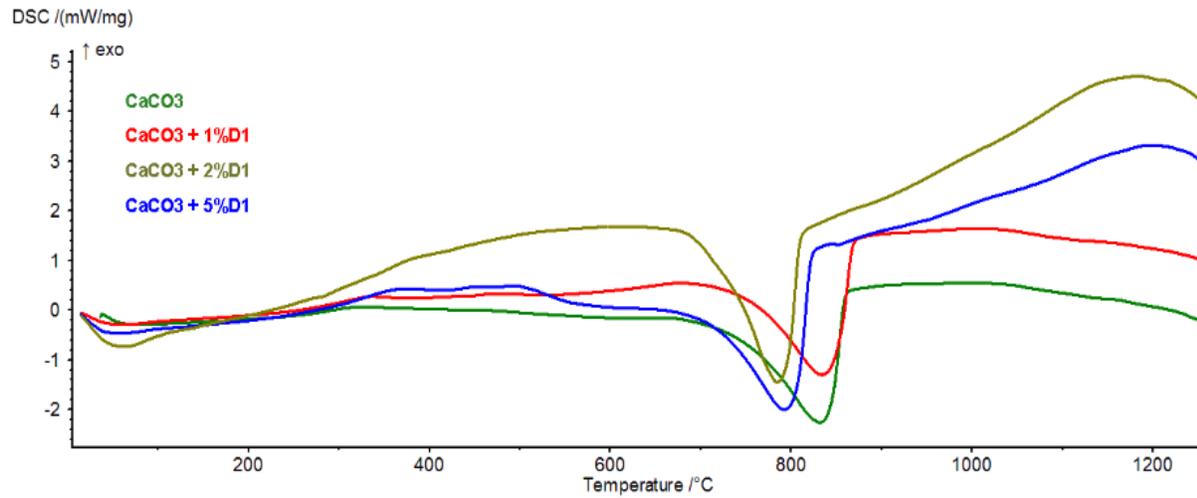


Figure 4.11 : DSC courbes de la décomposition de : calcaire, calcaire + 1% D1, calcaire + 2 % D1, calcaire + 5 % D1.

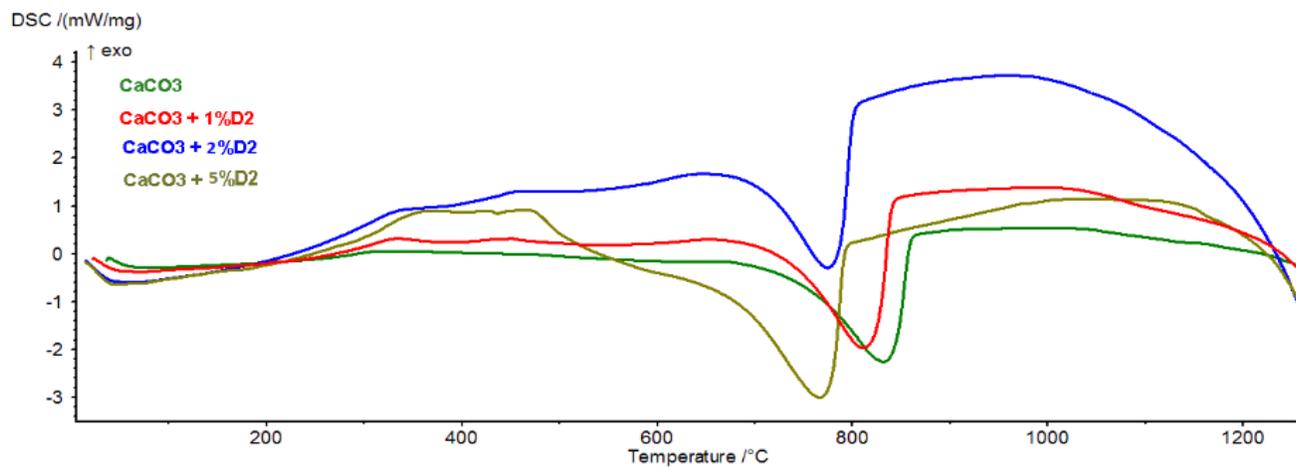


Figure 4.12 : DSC courbes de la décomposition de : calcaire, calcaire + 1% D2, calcaire + 2 % D2, calcaire + 5 % D2.

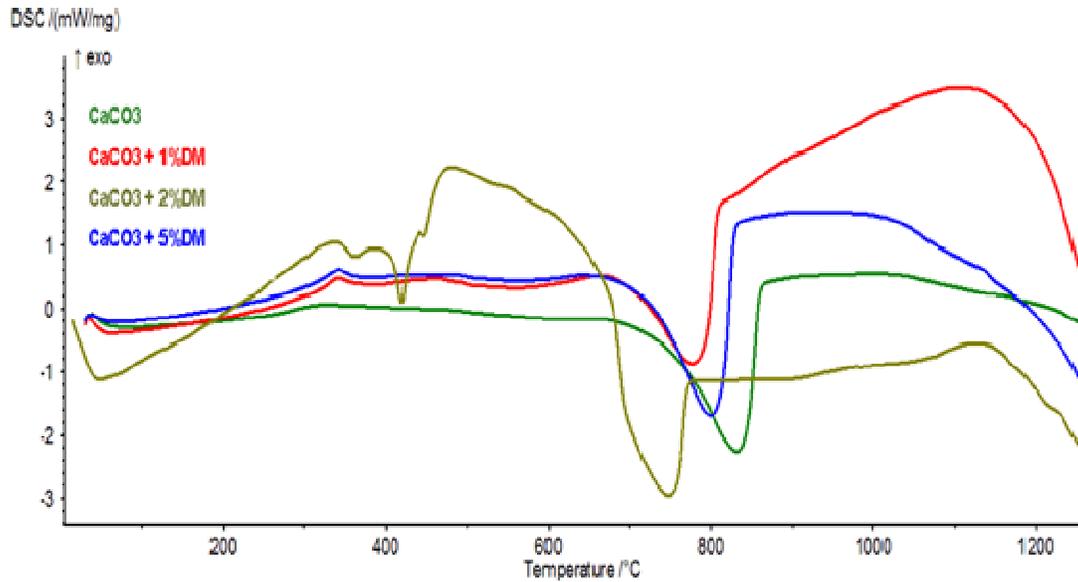


Figure 4.13 : DSC courbes de la décomposition de calcaire, calcaire + 1% DM, calcaire + 2 % DM, calcaire + 5 % DM.

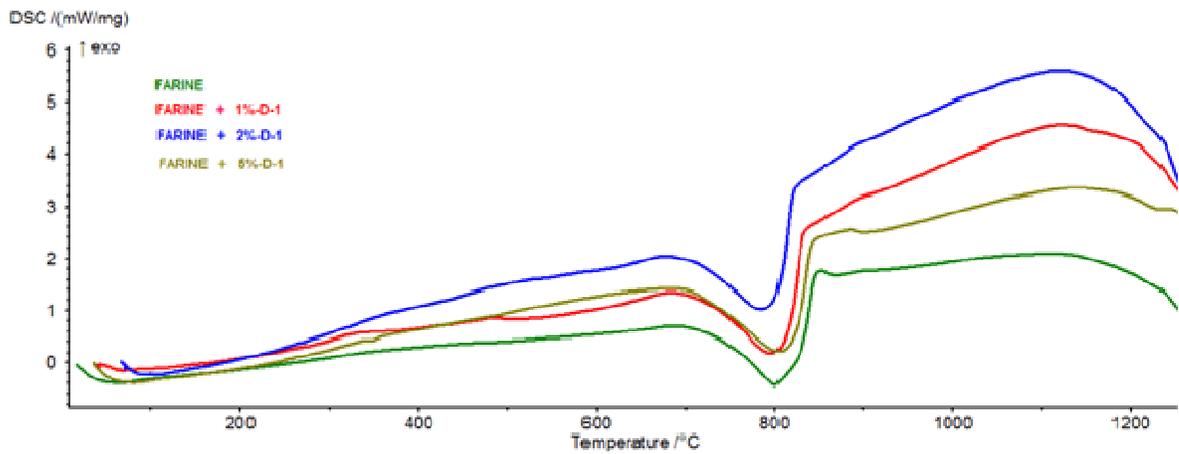


Figure 4.14 : DSC courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% D1, farine + 2 % D1, farine + 5 % D1.

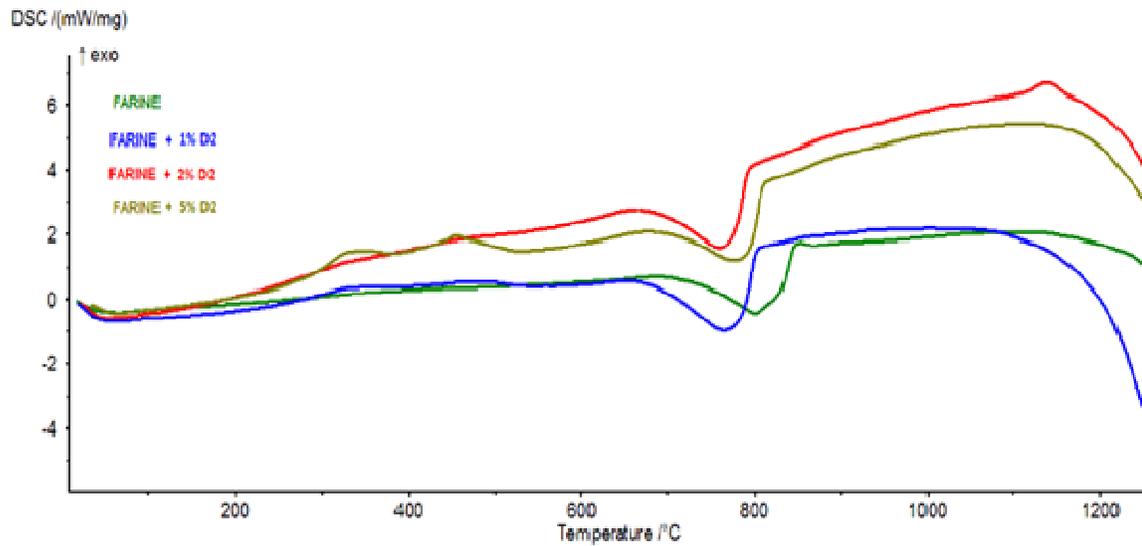


Figure 4.15 : DSC courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% D2, farine 2 % D2, farine + 5 % D2.

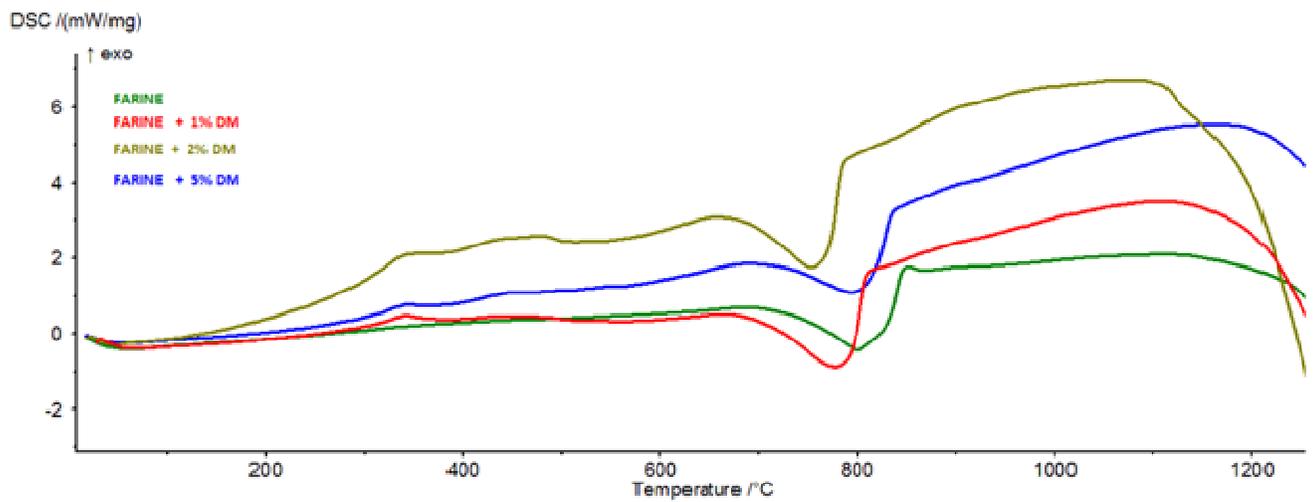


Figure 4.16 : DSC courbes de la décomposition de : farine, farine + 1% DM, farine + 2 % DM, farine + 5 % DM.

Selon ces résultats présents, les courbes pourraient être divisées en trois étapes de base comme suit :

Stade I : En dessous de 100 ° C, une légère réaction endothermique dans les conditions de pression atmosphérique a été observée. La perte de masse peut être principalement attribuée à l'évaporation de l'eau, en particulier de l'eau adsorbée par les échantillons.

Stade II : Dans une plage de température de 350 ° C à 500 ° C, des pics exothermiques sont observés dans certaines des courbes. Cette étape implique principalement la décomposition et la combustion des déchets en substances volatiles.

Tout le processus est exothermique et la réaction est rapide et produit des oxydes de carbone et de l'eau. Ainsi, ce résultat signifie que la fraction volatile de la matière organique contenu dans les déchets a entraîné une réduction de la consommation énergétique nécessaire pour la production de la chaux par la décomposition du calcaire et autant la calcination de la farine crue.

Stade III: Au-dessus de 600 ° C pour certains mélanges et 700 °C pour d'autres, la réaction est endothermique et correspond à une dernière perte de masse importante. Cette étape est régie par la décomposition thermique des carbonates qui peut être supposée être essentiellement de la calcite (CaCO_3) (voir Figure 4.2, DRX du calcaire) ce qui a donné de la chaux (CaO) et du dioxyde de carbone (CO_2) suivant la réaction : $\text{CaCO}_3 = \text{CaO (s)} + \text{CO}_2(\text{g})$.

À partir des courbes thermiques du calcaire et de la farine crue en présence de quantités variables de D1, D2 et de DM sont présentés dans les Tableaux 4.1 et 4.2 respectivement.

Tableau 4.1 : perte de masse et température de décomposition du calcaire.

Echantillons	Perte de masse totale %	Température de décomposition C°
calcaire	39.50	832.00
Calcaire + 1 % D1	39.17	833.80
Calcaire + 2 % D1	47.34	784.20
Calcaire + 5 % D1	41.59	794.00
Calcaire + 1 % D2	40.65	812.20
Calcaire + 2% D2	36.28	777.20
Calcaire + 5 % D2	40.74	767.10
Calcaire + 1 % DM	39.12	775.00
Calcaire + 2% DM	65.82	739.50
Calcaire + 5 % DM	38.92	801.20

Tableau 4.2 : Perte de masse et température de décomposition de la farine crue.

Echantillons	Perte de masse totale %	Température de décomposition C°
Farine crue	35.84	800.90
Farine crue + 1 % D1	36.38	794.80
Farine crue + 2 % D1	35.65	790.70
Farine crue + 5 % D1	39.26	794.00
Farine crue + 1 % D2	34.03	769.20
Farine crue + 2 % D2	34.90	759.80.20
Farine crue + 5 % D2	39.75	782.00
Farine crue + 1 % DM	36.16	776.30
Farine crue + 2 % DM	38.44	753.10
Farine crue + 5 % DM	37.15	792.70

4.4.3. Perte de masse et température de décomposition du calcaire et de la farine crue

L'influence de la concentration des déchets organiques sur la quantité décomposée du calcaire ou de la farine crue jusqu'à la température maximale (température du pic) a également été étudiée. Les résultats montrent que lorsque le déchet 1 et le déchet modèle sont présents à raison de 2%, la quantité de calcaire décomposé jusqu'à la température du pic est maximale. (Tableau 4.1). Ces données révèlent que la quantité de carbonate de calcium décomposée augmente par addition de déchet 1 et de déchet M à 2,0%, concentration à laquelle la vitesse de réaction est plus rapide. L'effet est plus important dans le cas du mélange calcaire- déchet modèle, où la perte de masse enregistrée est de 65.82 % (Tableau 4.1).

L'addition de déchet 2 à 2% au CaCO_3 n'a quasiment pas d'effet sur la décomposition de ce dernier (Tableau 4.1).

D'après les données du Tableau 4.1, il apparaît que dans le cas des mélanges calcaire-D1 et calcaire-DM la température au sommet du pic est la plus basse, lorsque la teneur en déchet est de l'ordre de 2 %, mais si celles-ci, augmente pour une valeur de 5% la température s'élève aussi ou en d'autres termes plus de temps est nécessaire pour une complète décomposition de CaCO_3 .

Concernant le mélange cru à ciment, il apparaît que dans le cas des trois mélanges farine-D1, farine-D2 et farine-DM (Tableau 4.2) que la température du pic augmente avec l'augmentation de la teneur en déchet de plus de 2% et l'effet est maximal lorsque ces déchets (D1, D2 et DM) sont présents à une concentration de 2%. Ainsi Ces données montrent clairement qu'il faut plus de chaleur pour achever la calcination de la farine crue à ciment après avoir atteint la température de pointe lorsque la concentration des déchets est supérieure à 2%. De même on perçoit que le mélange de farine-DM (ayant 2,0% de DM), a la plus faible température du pic (753.1 °C) que le la farine crue seule (800, 9 °C) et que les autres mélanges farine-déchet à différentes concentrations de déchets (1%,2%, 5%) donc l'effet du déchet modèle (2%) sur la température du pic est plus prononcé dans ce cas.

En conséquence, on dénote l'effet positif de l'incorporation de déchet modèle DM à 2 % de concentration sur la diminution de la température du pic dans le calcaire et dans le mélange cru.

La fabrication du ciment est un procédé très énergivore lié à la calcination du mélange crue de matière première. Afin de réduire la consommation du gaz naturel et les émissions de gaz à effet de serre associés, l'industrie cimentière est intéressée à valoriser énergétiquement des déchets, qui est une excellente alternative.

Cette étude était centrée à évaluer cette possibilité, à valoriser des biodéchets et à envisager une utilisation plus verte pour eux. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Les trois déchets solides étudiés pourraient être utilisés comme matériaux de base dans l'élaboration de mélanges crus de ciments, se substituant aux argiles et partiellement au calcaire. Leur température de combustion est supérieure à 200°C, ce qui garantit l'absence de combustion ou d'explosions dans l'étape de broyage. Leur combustion se produirait à l'intérieur du préchauffeur.
- Dans la zone de 350–500 C°, l'énergie est libérée en raison de la décomposition et la combustion des déchets en substances volatiles. Ce qui a entraîné une réduction de la consommation énergétique nécessaire pour la production de la chaux.
- Le mélange de déchets solides (D1, D2 et DM) avec du calcaire ou la farine crue dans la mesure de 2 % entraîne favorablement aussi bien la décomposition du calcaire et la calcination de la farine crue à basse température.
- La quantité de calcaire et de la farine décomposée à ces basses températures sont augmentées et le taux de réaction de décomposition devient plus rapide.

Perspective :

A la fin, cette recherche a ouvert la porte à des recherches nouvelles qui doivent s'intéresser à la

- Caractérisation physique et chimique des déchets utilisés.
- Influence d'autres paramètres sur la composition et l'environnement.

- [1] **Pliskin L.**, la fabrication du ciment, ciment français, Edition Eyrollis, Paris (1993).
- [2] **Seidel G., Huckauf H., Jochen S.**, Technologie des ciments, chaux, plâtre : Processus et Installations de cuisson, Septima, Paris (1980).
- [3] **Papadakis M et Venuat M.**, Industrie de la chaux du ciment et du plâtre, Dunod, Paris (1970).
- [4] **Sous-Direction des Techniques Distribution Gaz**, 2002 Guide Technique Distribution Gaz, SONELGAZ, Chlef, Algérie.
- [5] **Mokrzycki E et UliuszAlicja-B.**, Alternative fuels for the cement industry, Applied Energy, 74 (2003) 95-100.
- [6] **LAFARGE**,rapport de développement durable, 2006.
- [7]**A. HilkihIgoni, M. F. N. Abowei, M. J. Ayotamuno and C. L. Eze**,Effect of Total Solids Concentration of Municipal Solid Wasteon the Biogas Produced in an Anaerobic Continuous Digester,Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal. September, (2008).
- [8] **BYRNE K.** Environmental Science. United Kingdom: Thomas Nelson & Sons Ltd, (1997).
- [9] **Tchobanoglous, G., Theisen, H. and Vigil, S.A.** Integrated Solid Waste Management. McGraw-Hill, Inc., New York (1993).
- [10] **CHAUVIN M.** La réglementation française sur la valorisation agronomique des déchets organiques. Organisation et points principaux. ADEME Bretagne, (2004).
- [11] **BLIEFERT C., PERRAUD R.** Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets, 2ème édition. De Boeck. (2008).
- [12] **BAYARD R., GOURDON R., L. T.** Aide à la définition des déchets dits biodégradables, fermentescibles,méthanisables et compostables. Rapport final. Villeurbanne :Association RECORD, (2001).
- [13] **HÉDUIT M.** La filière biogaz dans les pays en développement.Québec: IEPF & ACCT, (1993).
- [14] **REDDY A. K. N., WILLIAMS R. H., JOHANSSON T. B.** Energy After Rio:Prospects and Challenges. New York: United Nations Development Programme, (1997).

[15] **GOLDEMBERG J., REDDY A. K. N., SMITH K. R., WILLIAMS R. H.** Rural energy in developing countries. In: GOLDEMBERG J. World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability. New York, (2000).

[16] **SAGAR A. D.** Alleviating energy poverty for the world's poor. Energy Policy, vol. 33, 1367-1372, (2005).

[17] www.cembureau.eu.

[18] Williams, P.T., Waste treatment and disposal, 2nd Edition, J. Wiley and Sons Ltd, (2005).

[19] ERFO, T., Glorius, Scoribel. Classification of solid recovered fuels, (2005).

[20] TWG CLM. Merged and sorted comments master spread sheet on draft 1 and information, (2007).