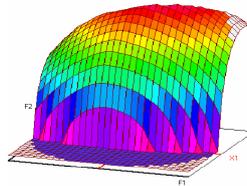




Année Universitaire : 2012-2013



Master Sciences et Techniques CAC Agiq
Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion industrielle
de la qualité

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

L'influence de l'humidité des ajouts sur la qualité du
ciment

Présenté par:

BA MOHAMMED Bouchra

Encadré par:

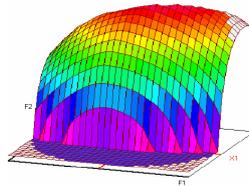
- | | |
|-------------------------------|------------------|
| - M ^r . A. AYADI | Holcim Ras El Ma |
| - P ^r . H. CHTIOUI | FST Fès |

Soutenu Le 19 Juin 2013 devant le jury composé de:

- | | |
|-------------------------------|---------|
| - p ^r . H. CHTIOUI | FST Fès |
| - p ^r . HALILOU | FST Fès |
| - p ^r . EL ASRI | FST Fès |



Stage effectué à : Holcim Ras El Ma (Fès)



Master ST CAC Agiq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: BA MOHAMMED Bouchra

Année Universitaire : 2012/2013

Titre: L'influence de l'humidité des ajouts sur la qualité du ciment

Résumé

La résistance à la compression est la propriété essentielle décrivant la qualité du ciment. Elle est liée aux pourcentages des différents ajouts. Malgré l'avantage des ajouts utilisés peut intervenir des inconvénients tel que l'influence de leurs humidités sur la qualité du ciment.

Dans le but d'évaluer cette influence de l'humidité les facteurs choisis dans cette études, la surface spécifique de Blaine, le taux de pré-hydratation, les résistances, et l'humidité des ajouts.

Avec ces facteurs on a montré qu'il existe des fortes corrélations entre des différents facteurs et postulé un modèle linéaire pour optimisé l'humidité du mélange des ajouts.

Mots clés: cpj 45 ; cpj35 ; ciment ; ajouts ; modèle linéaire.



Introduction

Le ciment est un produit très commun dans la civilisation contemporaine, mais il est mal connu du grand public. Sa fabrication fait appel à des connaissances approfondies et des techniques spécifiques qu'il faut adapter tout le temps avec les matières premières qui changent avec le temps ainsi qu'avec le coût d'énergie qui devient de plus en plus élevé.

L'industrie du ciment consomme une très grande énergie surtout dans le four lors de la préparation du clinker. Avec l'utilisation des ajouts dans la production du ciment Portland on a résolu en grande partie ce problème du coût énergétique, du moment que la consommation en clinker (constituant principal) baisse en fonction du taux d'ajout utilisé.

En faisant varier les pourcentages d'ajouts, on pourrait obtenir en fonction des domaines d'utilisation, différents types de ciments avec les propriétés physiques demandées.

Le marché étant très exigeant, les producteurs ont été forcés de satisfaire les besoins du client en offrant sur le marché, un produit formulé spécifique avec un rapport Qualité / Prix très adéquat.

Cependant malgré les avantages techniques et économiques apportés par l'utilisation des ajouts tels que le calcaire, la pouzzolane et le gypse au ciment, ces derniers peuvent avoir des inconvénients surtout sur la qualité du produit fini.

C'est dans ce sens où s'intègre la présente étude effectuée au sein de la cimenterie HOLCIM RAS EL MA dans le cadre du projet de fin d'études. En effet les ajouts utilisés dans la cimenterie sont humides et leurs concentrations en eau peuvent se répercuter sur la qualité du produit final « le ciment ». Cette influence de l'humidité sera étudiée. On utilisera l'outil statistique pour traiter les résultats d'analyses effectuées au sein du laboratoire d'analyse chimique à HOLCIM.

Pour cerner ce sujet nous avons jugé nécessaire de le subdiviser en 3 chapitres :

- **Chapitre I : dans lequel sera décrit le procédé de fabrication du ciment à Holcim Ras El Ma.**
- **Chapitre II : qui décrira différentes caractéristiques du ciment avant de donner une idée sur les différents ajouts utilisés lors de la fabrication du ciment ainsi que leurs rôles vis-à-vis de la définition de la qualité du ciment.**
- **Chapitre III : dans lequel on étudiera différents paramètres en relation avec l'humidité du ciment et on fera une étude de corrélation entre ces différents paramètres. En fonction de cette étude, une analyse de régression linéaire sera faite. On définira le seuil d'humidité acceptable pour le mélange.**

Chapitre 1: fabrication du ciment à Holcim Ras El Ma

I. Présentation générale de Holcim RAS EL MA (Fès) :

☞ **Holcim Maroc**



Holcim, l'un des leaders mondiaux du ciment, du béton et des granulats, Holcim Maroc est un groupe cimentier national. Présent sur le marché national depuis 1978, Holcim Maroc, avec 470 collaboratrices et collaborateurs, produit des matériaux de construction pour les usages les plus variés. A ces produits s'ajoutent les supports techniques et logistiques adaptés aux besoins du client.

☞ La cimenterie de Fès Ras El Ma

La cimenterie de Fès Ras el Ma, d'une capacité annuelle de broyage ciment de 1 000 000 de tonnes de ciment utilise le procédé de fabrication à voie sèche intégrale. Le four, principal équipement de la cimenterie, a été mis en service en 1993. La cimenterie comporte des ateliers de concassage, broyage, homogénéisation et stockage de la farine, cuisson et stockage du clinker, broyage des combustibles, broyage du ciment et ensachage expédition du ciment.

☞ Le projet d'extension de la cimenterie et ses objectifs

A l'issue de la fermeture du centre de Doukkarat en 2004, et dans la perspective d'évoluer au même rythme que celui du volume du marché de la région du centre nord, Holcim Maroc a lancé un projet d'extension de grande envergure, d'un montant dépassant les 320 millions de Dirhams.

Ce projet avait comme objectifs :

- satisfaire le marché régional en ciment (toutes qualités confondues) ;
- optimiser les coûts de production et de distribution ;
- assurer la mouture et la distribution du ciment à partir d'un seul site et mieux maîtriser l'impact du procédé sur l'environnement ;
- améliorer la satisfaction des clients en terme de temps d'attente ainsi que de logistique.

II. Fabrication du ciment au sein de Holcim Ras El Ma :

1-Généralités sur le ciment:

1-1 Historique du ciment :

La mise au point du ciment Portland a été le fruit des recherches assidues effectuées dans les milieux de la science et de l'industrie, au XIX^e siècle, pour produire un ciment naturel de qualité supérieure

En 1817, le Français [Louis Vicat](#) découvrit le principe de l'hydraulicité des chaux et publia ses travaux sans prendre de brevet.

En 1824, le Britannique [Joseph Aspdin](#) déposa un brevet pour un produit semblable à celui décrit par Louis Vicat, qu'il nomma « ciment Portland » parce qu'une fois pris (prise du ciment) il avait la couleur de la [pierre extraite](#) de la [presqu'île de Portland](#), sur la [Manche](#). Le nom s'est conservé. On l'utilise partout dans le monde, de nombreux fabricants y ajoutant leur marque commerciale.



1-2 Définition :

Le ciment peut être défini selon deux approches chimiques et physiques.

☞ Définition chimique :

Le ciment est composé d'oxydes minéraux dont les deux principaux sont la chaux (CaO) et la silice (SiO₂). Tels quels, ces oxydes n'ont aucune propriété hydraulique. C'est le traitement Thermique qui leur permet de se combiner entre eux et de former ainsi d'autres composants qui, eux sont hydrauliques.

☞ Définition physique :

Le ciment est un liant hydraulique qui peut prendre et durcir sous l'eau et qui se présente sous la forme d'une poudre très fine.

1-3 Composition du ciment :

La composition du ciment peut être vue selon :

La composition en oxydes minéraux qu'on notera "composition chimique " (voir tableau 1)

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Teneur en %	21.35	4.59	5.52	63.89	1.37	2.72	0.41	0.13

Sa
compos
ition en
différen
ts

modules (combinaison de ces oxydes minéraux) qu'on notera

« Composition minéralogique » (voir tableau N° : 2).

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Ca O libre
47.15	25.69	2.84	16.78	2.32

Tableau 2 : Composition minéralogique du ciment Portland

- C = chaux (CaO)
- S = silice (SiO₂)
- A = alumine (Al₂O₃)
- F = oxyde de fer (Fe₂O₃)

2- procédé de fabrication du ciment au sein de Holcim Ras El Ma :

La fabrication du ciment est un processus très complexe dans lequel les matières premières subissent des transformations physico-chimiques successives jusqu'à l'obtention du produit fini. Ce procédé comprend deux phases essentielles :

La première phase du procédé comprend la fabrication du clinker suite à la cuisson d'un mélange dit « cru » composé en grande proportion de calcaire à 80%, de l'argile à 15% e de schiste à 4 % qui peut être remplacé par le sable et de 1% minerais de fer. Le clinker constitue en quelque sorte le ciment dans son état pur.

La deuxième phase est le broyage du clinker mélangé à des matières de corrections (ajouts) constitués, dans le cas de l'unité de Ras El Ma, de cendre volante, gypse, calcaire, et pouzzolane.



L'Usine HOLCIM ras el ma produit trois types du ciment :(cpj35, cpj45, cpj55), qui diffèrent entre eux par la nature et les pourcentages des ajouts avec les quelles en dilue le clinker.

Avant de donner plus de détail sur le processus de fabrication du ciment (au sein de Holcim Ras El Ma) on donnera un bref aperçu sur les voies utilisables pour fabriquer le ciment.

2-1 différentes voies de fabrication du ciment :

Il existe quatre principaux procédés de fabrication du ciment qui diffèrent entre eux selon la nature du traitement thermique utilisé:

- ☞ **La voie humide:** la matière première, après concassage est délavée dans l'eau, puis broyée en humide. La pâte obtenue est homogénéisée, puis alimente le four. Cette méthode est abandonnée pour des raisons d'économie d'énergie.
- ☞ **La voie semi humide:** la matière première est préparée en voie humide, puis séchée avant le four.
- ☞ **La voie semi sèche:** la farine crue, sèche, passe d'abord dans un granulateur où elle est humidifiée.
- ☞ **La voie sèche:** La matière première, une fois concassée, est broyée à sec, homogénéisée, et avant l'entrée au four, elle est chauffée à travers des cyclones (type DOPOL). La farine alimente le four rotatif à une température de 900 °C à 1000 °C. cette voie sèche vu le gain énergétique.

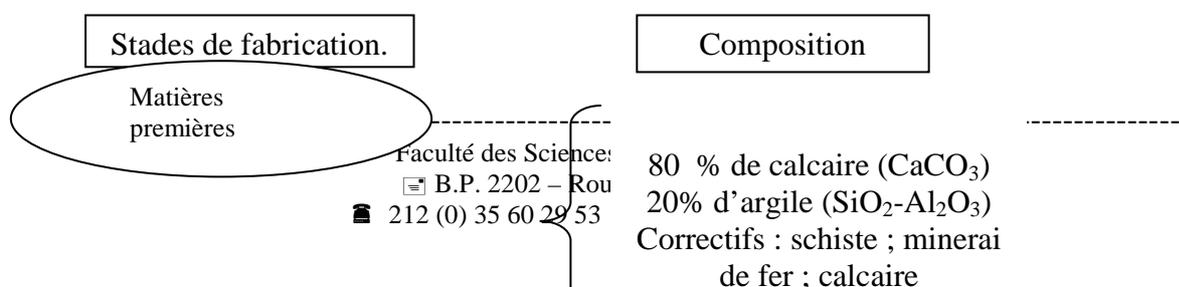
2-2 procède de fabrication au sein de Holcim Ras El Ma :

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

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

Depuis la carrière d'où sont extraites les matières premières jusqu'à la distribution, la fabrication du ciment est réalisée suivant différentes étapes de transformation physiques et chimiques.

Le procédé de fabrication du ciment est représenté par le schéma suivant (figure1).



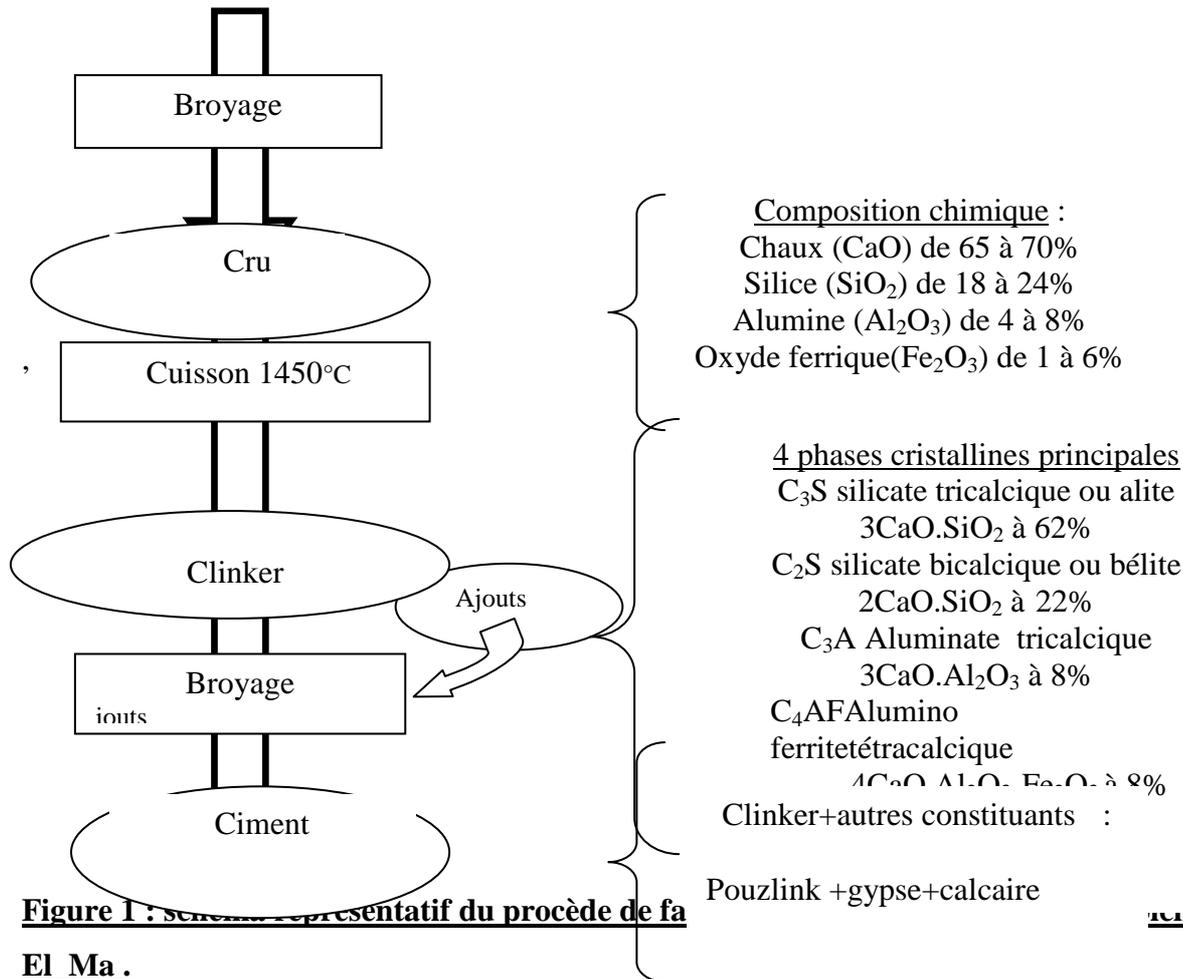


Figure 1 : schéma représentatif du procédé de fabrication du ciment.

El Ma .

2-2-1 Préparation du cru:

a - L'extraction des matières premières:

Les matières premières utilisées en cimenteries doivent contenir certains éléments chimiques à savoir : le carbonate de calcium, l'oxyde de fer, l'Alumine et la silice. A l'usine Ras El Ma, on utilise comme matières premières : le calcaire et l'argile, qui sont extraits, par abattage à l'explosif, des carrières à ciel ouvert à proximité de l'usine. Les matières premières correctives : Schiste, Sable et Minerai de Fer sont extraites d'autres carrières et sont transportés jusqu'à l'usine pour être stockés.

La Chaux (CaO) nécessaire est apportée par les roches calcaires. L'alumine (Al₂O₃), la silice (SiO₂) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃) sont apportés par les argiles, les schistes et le minerai de fer.

b- Préparation mécanique du cru:

Concassage :

En vue d'optimiser et faciliter le stockage et la manutention des matières premières, les blocs extraits au niveau de la carrière sont introduits au niveau du concasseur pour réduire leurs dimensions à une granulométrie de (5 à 10 cm).

Quatre trémies sont prévues pour stocker respectivement le calcaire, le schiste, l'argile et le minerai de fer concassés

Broyage :



Un dosage bien précis des différentes matières premières concassées est assuré par des doseurs installés après chaque trémie de stockage.

Ce dosage permet d'assurer une composition chimique stable de la matière à broyer même si la matière première change avec le temps.

Les matières dosées issues des trémies alimentent un broyeur à galets afin de produire un cru de finesse de l'ordre de 0,1 mm. Les matières grossières sont recyclées pour un rebroyage. Le broyage du cru à pour but, d'augmenter la surface spécifique des grains ce qui favorisera la cuisson.

La matière broyée appelée farine ou cru est transportée par des aéroglisteurs vers l'atelier « Homogénéisation / stockage ». Un système de dépoussiérage est prévu pour éviter les émissions de poussières lors du transport.

c- Atelier « Homogénéisation / stockage »:

Comme son nom l'indique, son rôle est d'homogénéiser d'une part, et d'assurer un stock assez suffisant de farine (cru broyé) d'autre part. Ainsi, On peut maintenir une alimentation continue du four avec une matière « farine » de composition plus ou moins stable.

La composition du mélange du cru broyé est donné par le tableau 3:

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
%	16-26	4 – 8	2 – 5	0 – 3	0-0,5	58-67	1-5	0-1	0,1-0,5	0-1,5

Tableau 3: pourcentage des éléments chimiques constituant le cru.

2-2-2 Préparation du clinker:

a- ligne de cuisson :

La cuisson s'effectue selon le procédé voie sèche intégrale. La ligne de cuisson est constituée de :

- Une tour de préchauffage à cinq étages de cyclones dite aussi tour DOPOL.
- Un four rotatif de 3.8 m de diamètre et de 62 m de longueur utile et dont la vitesse de rotation peut atteindre 2.4 tour /min.

Le préchauffage permet essentiellement de préparer la farine des points de vue chimique et thermique.

Cette préparation consiste à sécher, déshydrater et décarbonater partiellement la matière crue en réutilisant une partie de l'énergie calorifique évacuée par les gaz d'exhaure du four.

Le four rotatif est conçu pour la cuisson de matières pulvérulentes de faibles dimensions. Le capot de chauffe à la sortie du four est équipé d'un brûleur spécial qui atteint une température maximale d'environ 1450°C.

L'air secondaire chaud qui vient du refroidisseur situé en aval pénètre dans le four en étant mélangé à l'air primaire de combustion et traverse le four à contre courant de la matière. La flamme résultante de la combustion du coke de pétrole se trouve à l'extrémité la plus basse du four. La matière est introduite à l'autre extrémité et avance lentement sous l'effet de la rotation et de l'inclinaison du four.

Pour protéger la virole du four et ses équipements auxiliaires et pour éviter les pertes de chaleurs importantes, le four rotatif est garni de briques réfractaires, adaptées aux nécessités de chaque zone.



Au fur et à mesure de son avancement dans le four, la matière complète sa décarbonatation et se transforme par cuisson jusqu'à ce qu'elle devienne « clinkérisé ».

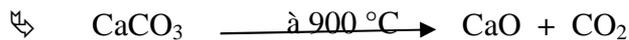
La matière qui sort du four est le clinker qui se présente sous forme de grains gris foncés arrondis dont les dimensions sont irrégulières.

b- phases de cuisson :

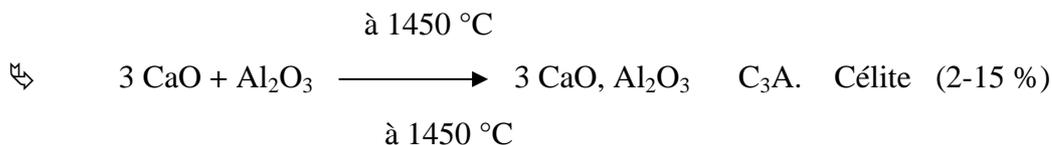
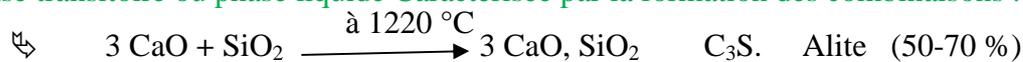
❖ Dans le four on distingue trois phases :

☞ Phase de décarbonatation ou fin décarbonatation :

Comprise entre 820 et 900°C



☞ Phase transitoire ou phase liquide Caractérisée par la formation des combinaisons :



(5-15%)

- C = chaux (CaO) → basique
- S = silice (SiO₂) → acide
- A = alumine (Al₂O₃) → acide
- F = oxyde de fer (Fe₂O₃) → acide
- Magnésie (MgO) → basique

Le clinker contient encore en faibles quantités des alcalins (Na₂O, K₂O), de la magnésie (MgO), divers traces de métaux.

La teneur en alcalin et magnésie doit rester faible car ces matières peuvent influencer défavorablement sur le durcissement du ciment

☞ Phase de clinkerisation :

(1420 à 1450) °C : transformation de C₂S en C₃S.

c- Refroidissement :

A l'aval du four le clinker sort avec une température dépassant 1400°C et chute vers 100°C dans un refroidisseur à grilles pour subir une trompe rapide afin de figer les C₃S et de les empêcher de redevenir des C₂S chose qui influe sur la qualité de clinker en matière de sa composition et qui influe par la suite sur l'atelier de broyage cuit parce que les C₂S sont difficiles à broyer. Les refroidisseurs permettent aussi de baisser la température du clinker pour faciliter la manutention et le stockage.

2-2-3 Préparation du ciment :



Le clinker et les ajouts, qui sont des matériaux grossiers par rapport à la granulométrie du ciment, sont introduits au niveau du broyeur dans des proportions prédéfinies pour subir des efforts mécaniques du broyage et produire ainsi le ciment qui est d'une finesse inférieure à 40 microns. L'atelier de broyage comprend le broyeur, le séparateur (qui sélectionne les particules selon leur grosseur) et le dépoussiéreur du broyeur. Les pourcentages des ajouts (gypse, calcaire, cendre volante, pouzzolane) différents selon la qualité souhaitée du ciment (cpj35, cpj45 et cpj55). (Voir tableau 4).

Ciment	CPJ35	CPJ45	CPA55
Calcaire	23%	8%	0%
Cendres volantes	3%	2.52%	0%
Gypse	2%	3.14%	4.64%
Clinker	72%	66.34%	86.36%
Pouzzolane	0%	20%	9%

Tableau 4: Pourcentage de différentes matières dans le ciment en fonction du type de ciment.

2-2-4 Ensachage et expédition :

Le ciment est transféré par voies pneumatique et mécanique vers des silos de stockage de plusieurs milliers de tonnes.

L'atelier d'ensachage et de distribution du ciment de l'usine de Fès- Ras El Ma est conçu pour la livraison des différents types de ciments, en sac ou en vrac sur camions ou wagons. Il comporte trois ensacheuses rotatives: une de capacité 90t/h et deux de capacité 120t/h.

Sa distribution se fait par l'intermédiaire de négociants en matériaux de constructions répartis sur un vaste secteur de rayonnement économique avec une forte concentration dans les zones urbaines.

Chapitre 2 : propriétés du ciment et influence des ajouts sur sa qualité

Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement. Ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets. C'est également, lors du broyage que l'on ajoute au clinker le gypse (2 à 5%) indispensable à la régulation de prise du ciment, on obtient alors le ciment « portland »,

Les ciments « à ajouts » sont obtenus par l'addition au clinker, d'éléments minéraux supplémentaires contenus dans les pouzzolanes, le calcaire, les cendres de centrale thermique.

I. Quelques caractéristiques physico-chimiques du ciment.

1. Le ciment portland contient quatre constituants principaux.

La composition du ciment de point de vue minéralogique joue un rôle important dans sa résistance. Les différents constituants du ciment, leur rôle sont explicités ci-dessous

Le ciment Portland contient quatre constituants principaux :

☞ **Le silicate tricalcique C_3S ($3CaO.SiO_2$) :**



L'élément noble du ciment est le silicate tricalcique, qui lui donne ses fortes résistances. Il agit principalement sur les résistances aux jeunes âges : plus le taux sera élevé, plus les résistances aux jeunes âges seront importantes.

☞ **Le silicate bicalcique C_2S ($2CaO.SiO_2$):**

Les ciments à forte teneur en silicate bicalcique auront des résistances moindres à l'échéance de 28 jours, mais qui se développeront par la suite.

☞ **L'aluminate tricalcique C_3A ($3CaO.Al_2O_3$) :**

L'aluminate tricalcique donne, par hydratation, de l'aluminate monocalcique hydraté et dégage de la chaux libre hydratée. C'est aussi un élément actif de la résistance des ciments ; il contribue notamment beaucoup, par la rapidité relative de sa réaction, aux résistances dans les premiers temps. C'est également la première cristallisation du trisulfo-aluminate (ou ettringite) produite par l'hydratation de C_3A en présence de gypse, ainsi que des réactions physico-chimiques complexes qui sont à l'origine du raidissement de la pâte de ciment : ce qu'on appelle la prise du ciment.

Les ciments à forte teneur en C_3A auront des résistances à court terme et une chaleur d'hydratation plus élevée que les ciments à faible C_3A , mais par contre des résistances plus faibles à long terme.

☞ **Le ferro-aluminate tétracalcique C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$):**

Quant au ferro-aluminate tétracalcique, il s'hydrate, mais ne joue aucun rôle dans le durcissement du ciment.

2- L'Hydratation des constituants du ciment.

La notion d'hydratation regroupe la totalité des réactions chimiques mises en jeu entre le ciment et l'eau. Le processus est initiée dès qu'il y a contact entre les deux phases.

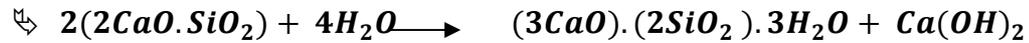
L'hydratation du ciment portland va combiner les réactions d'hydratation des principaux constituants du clinker.

D'une manière générale la réactivité avec l'eau des différentes phases minérales d'un ciment respecte l'ordre suivant $C_3A > C_3S > C_2S = C_4AF$

Dans une poudre de ciment portland en contact avec l'eau, l'aluminate tricalcique (C_3A) réagit en premier, se dissout et se recristallise. Vient ensuite la réaction d'hydrolyse, de l'alite-Silicate tricalcique (C_3S) forme autour des grains une pellicule de gel et met en même temps des ions Ca^{2+} en solution. L'hydrolyse et la recristallisation de (C_3A) sont rapides. Cette activité est si grande qu'il faut la retarder par le gypse, l'aluminate et ferrite présentent une plus grande vitesse d'hydratation par rapport aux silicates, mais fournissent une contribution modeste aux résistances mécaniques.

☞ **Les réactions principales de l'hydratation du ciment :**

(C.S.H) ou (tobermolite) = l'hydrosilicate de calcium

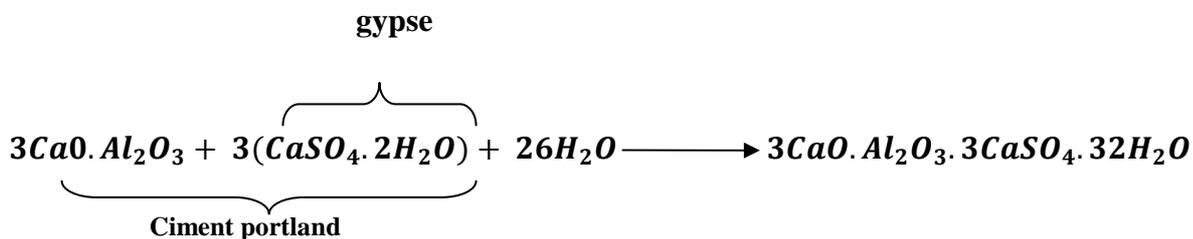


Le "CSH" ou tobermolite

- occupe entre 50% et 60% du volume solide d'une pâte de ciment complètement hydratée.
- est un gel solide qui a les propriétés d'un corps solide.
- a une structure en feuillet, formée de cristaux très petits et mal cristallisés. La surface spécifique des C-S-H est très élevée (100 à 700 m²/g). La cohésion des
- C-S-H est due, en partie, aux forces de Van der Waals entre les particules colloïdales des C-S-H.

NB : Gel = substance constituée de particules de dimensions nanométriques avec un ordre structurel interne.

☞ Formation de l'ettringite :



Les 4 principaux constituants anhydres donnent en présence d'eau, naissance à des silicates et aluminates de calcium hydratés pratiquement insolubles dans l'eau.

3-la prise du ciment:

C'est l'épaississement et la perte de mobilité de la pâte du ciment. L'une des plus importantes propriétés techniques du ciment est sa rapidité de prise. La confection des éléments devient difficile (début de prise) ou impossible (fin de prise). Les délais de prise doivent correspondre au temps de préparation des éléments. Généralement, le gypse est utilisé en quantité de 2 à 6 %, en qualité de régulateur de prise

☞ Mécanisme de la prise :

Le mécanisme de la prise du ciment passe par trois phases:

☞ Phase dormante :

Où la pâte pure (ciment et eau) reste en apparence inchangée pendant un certain temps (de quelques minutes à quelques heures suivant la nature du ciment). En fait, dès le malaxage, les premières réactions se produisent, mais sont ralenties grâce aux ajouts de gypse

☞ Début de la prise :

Après une ou deux heures pour la plupart des ciments, on observe une augmentation brusque de la viscosité. C'est le début de prise, qui est accompagné d'un dégagement de chaleur.

☞ Fin de la prise :

La fin de prise correspond au moment où la pâte cesse d'être déformable et se transforme en un matériau rigide. Le temps de début de prise est déterminé à l'instant où l'aiguille de Vicat ($S = 1 \text{ mm}^2$, masse = 300 g) ne s'enfonce plus jusqu'au fond d'une pastille de pâte pure de ciment.

Remarque:

☞ Fausse prise :

Un durcissement anormal du béton. Soit il durcit très lentement à cause d'un excès de SO_4 dans le mélange qui provoque la formation de l'ettringite par une grande quantité alors le C_3A prend un temps très long pour se libérer. Soit il durcit très rapidement quand le mélange est pauvre en ion SO_4 , on aura la formation d'un composé (C_4AF) qui a le caractère du durcissement instantané.

☞ Prise normale :

Formation de l'ettringite autour du C_3A est optimale. Le temps pour que C_3A se libère de cette membrane est celui désiré pour la mise en place du béton.

4-résistance du ciment:

On a l'habitude de considérer le durcissement comme la période qui suit la prise et pendant laquelle l'hydratation du ciment se poursuit. La résistance mécanique continue à croître très lentement, mais la résistance à 28 jours est la valeur conventionnelle.

La figure 2 représente les différentes étapes du phénomène du durcissement du ciment.

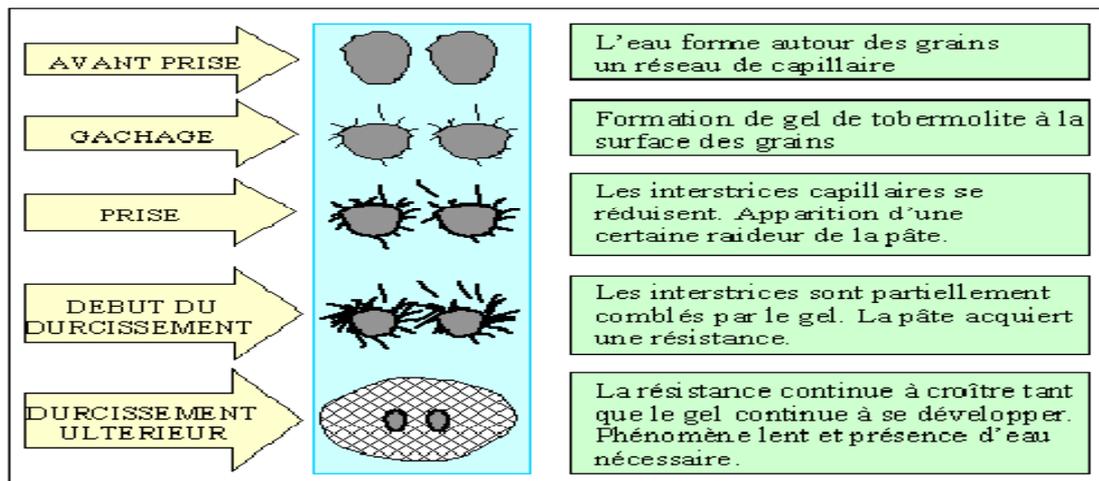


Figure2: le mécanisme du durcissement du ciment.

En gâchant le ciment avec l'eau, on obtient une pâte dans laquelle l'eau entoure chaque grain de ciment en formant un réseau capillaire. Les composés anhydres du ciment sont alors attaqués en surface par l'eau pour produire des composés hydratés. Dans le cas des silicates de calcium C_3S et C_2S , la chaux hydratée se dissout et il se dépose des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en plaquettes hexagones alors que les silicates de calcium hydratés forment un gel composé de fines aiguilles à la surface du



ciment. Ces aiguilles se développent en dimension et en nombre tout en réduisant les interstices capillaires entre les grains. Quand les aiguilles entre les grains de ciment se rapprochent, la pâte devient plus raide. Cette rigidité est au début faible et peut encore être facilement détruite mécaniquement. C'est le début de la prise.

Après quelques heures, les interstices capillaires sont partiellement comblés par le gel. La pâte de ciment acquiert une certaine résistance. C'est le durcissement qui commence. La résistance continue à croître à mesure que le gel devient plus compact, d'une part, parce qu'il y a un accroissement de la cohésion entre les aiguilles et accroissement du feutrage des aiguilles, d'autre part, parce qu'il se formerait des joints de soudure entre les aiguilles de tobermolite (CSH) des divers grains de ciment.

Dans les pâtes de ciment durcies, il reste toujours des grains de ciment non hydratés. L'hydratation des grains de ciment continue non seulement des mois, mais des années durant, pour autant que le gel soit entouré d'eau, car le gel de tobermolite (CSH) ne peut se former qu'en présence d'eau.

II. Ajouts et leur influence sur la qualité de ciment.

Différents ajouts sont utilisés à Holcim Fès tels que: le calcaire, le gypse et la pouzzolane qui définissent la qualité du ciment et jouent un rôle important dans son durcissement.

Ces ajouts et leurs effets sur les caractéristiques du ciment de point de vue hydratation, prise et résistance seront explicités ci-dessous.

1- Calcaire .

☞ Formation

Le calcaire se forme dans les milieux aquatiques (le plus souvent en mer). Il résulte du dépôt puis de la lente sédimentation d'éléments microscopiques tels que les algues, les phytoplanctons ou encore des animaux à coquille calcaire (oursins, huîtres, coraux, moules). Les calcaires contiennent souvent de nombreux fossiles.

☞ Composition minéralogique

Le calcaire est une roche sédimentaire, constitué principalement de carbonate de calcium 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, de la silice, de la sidérite et surtout de dolomite qui est un carbonate double de calcium et magnésium de formule $[\text{Ca}, \text{Mg}](\text{CO}_3)_2$.

Un terrain ou une formation rocheuse est considérée comme calcaire lorsqu'elle contient plus de 50% de CaCO_3 .

☞ Utilisation

Le calcaire est utilisé dans l'industrie de la construction comme pierre de construction et granulats, et en tant que première composante du ciment portland et de la chaux. Les calcaires sont utilisés sous des formes granulométriques diverses, en agrégats et en moellons, mais aussi broyés, moulus ou micronisés.

Ils sont également utilisés sous différentes formes chimiques:



- CaCO_3 (calcaire) : carbonate de calcium .
- CaO (chaux vive) : oxyde de calcium .
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (chaux hydratée ou chaux éteinte) : hydroxyde de calcium .

Naturellement, la chaux capte le gaz carbonique atmosphérique et se transforme à nouveau, au long des millénaires, en carbonate de calcium. Ce processus chimique, cet amour lent, serein et indéfectible du calcium pour le carbone, a permis à notre planète de produire une atmosphère respirable.

2- Gypse

☞ Composition

Le gypse est une roche formée par un processus d'évaporation d'une mer ; sa conservation n'a été possible que grâce aux dépôts ultérieurs de matériaux sédimentaires imperméables car cette roche est très sensible à l'érosion.

Le gypse est constitué de sulfate hydraté de calcium naturel très présent dans la plupart des roches sédimentaires. Il se forme surtout dans des eaux calmes, fortement salées (bien que le gypse ne contienne pas de sodium, celui-ci favorise sa formation) et bien minéralisées comme les lagunes.

☞ Utilisation

Le gypse est utilisé comme régulateur de prise dans le ciment à cause de la présence du sulfate de calcium. Ajouté en faible quantité aux autres constituants du ciment au cours de sa fabrication, il produit les ions sulfates nécessaires pour réguler la prise et influencer les performances finales. Une partie de ces ions sulfates est produite par la libération des sulfates alcalins contenus dans le clinker et participent aux réactions d'hydratation.

Beaucoup d'usines utilisent du gypse naturel ou synthétique comme régulateur de prise.

Remarque : le gypse peut commencer à réagir et à blanchir à partir de 70°C .

3-Pouzzolane

☞ Historique

Le terme pouzzolane trouve son origine à Pouzzoles, petit port du Golfe de Naples (Italie). De très beaux vestiges en béton de pouzzolane sont connus de longue date. Ainsi, Jung (1957) donne la définition suivante : «Les pouzzolanes de Pozzuoli (Italie Centrale), sont des cendres trachytiques claires et friables, qui sont susceptibles d'être utilisées comme ciment naturel»

☞ Définition

«...Une matière siliceuse ou silico-alumineuse possédant en elle-même peu ou pas de propriétés de prise mais qui, finement divisée et en présence de chaux, réagit avec l'hydroxyde de chaux à la température ordinaire pour former un composé ayant les propriétés d'un ciment».

☞ Origine



La pouzzolane naturelle est d'origine volcanique, elle améliore la qualité hydraulique des ciments. La pouzzolane est une roche naturelle constituée par des scories (projections qui indiquent la profondeur du magma qui l'a créé) volcaniques basaltiques ou de composition proche. Elle possède une structure alvéolaire

☞ Composition chimique

Du point de vue chimique, la pouzzolane est essentiellement constituée de :

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Soufre sous forme de sulfure	Soufre sous forme de sulfate
43 à 55%	12 à 24%	8 à 15%	moins de 0,5%	moins de 1%

Table
au5:
comp
ositio
n

chimique de la pouzzolane.

Les pouzzolanes sont donc des matériaux essentiellement composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer. Leur composition peut être variée.

☞ Aspect physique

La pouzzolane est généralement rouge ou noire, avec toutes les teintes intermédiaires, exceptionnellement grise.

☞ Réactivité

Les pouzzolanes ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau, mais réagissent, à température ambiante en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium [Ca (OH)₂] pour former un hydrate stable. Les matériaux pouzzolaniques réagissent lentement dans le ciment. Elles améliorent les résistances finales à long terme et la durabilité.

En présence du clinker, les minéraux de la pouzzolane (SiO₂, Al₂O₃) réagissent avec la chaux libérée par hydratation du clinker, évitant ainsi à celle-ci de se carbonater et de libérer de l'eau.

☞ Utilisation

Ce sont des matériaux légers de densité sèche inférieure à un, poreux, abrasifs, réfractaires et isolants. La pouzzolane est utilisée essentiellement:

- Dans l'industrie, additionnée de ciment, elle permet la confection de matériaux pour la construction de bâtiment, elle entre dans la fabrication d'argiles à tuiles.
- Elle possède des propriétés intéressantes pour l'isolation thermique et phonique.
- Pour drainer et aérer le substrat tout en retenant bien la tourbe.

☞ Avantage

Mélangée à la chaux, la pouzzolane naturelle se comporte comme le ciment. En effet le mélange ne requiert pas de cuisson, il suffit d'un simple broyage pour obtenir une matière maléable qui a les caractéristiques d'un liant hydraulique réduisant ainsi les coûts de production.



Chapitre 3: partie pratique

Le ciment à Holcim Ras El Ma comme il a été déjà évoqué est constitué d'un mélange de clinker et d'ajouts à savoir : le calcaire, le gypse et la pouzzolane.

Ces ajouts influencent sur le ciment suivant leur teneur en humidité car le ciment étant un produit anhydre c'est à dire à vide d'eau une présence excessive d'humidité amorce sa pré-hydratation. La qualité du ciment est ainsi affectée dans la mesure où on assiste à un phénomène de fausse prise, donc la pré- hydratation du produit est un facteur dont la maîtrise est primordiale. Ceci fera l'objet de ce chapitre.

1-Matériels et méthodes:

1-1 Echantillonnage:

Une prise d'échantillons journalière durant un mois a été effectuée au niveau du broyeur de ciment

- à l'entrée pour les différents ajouts :
 - ☞ le calcaire ;
 - ☞ le gypse ;
 - ☞ la pouzzolane ;
- à la sortie pour le ciment produit final.

1-2 Méthodes d'analyse :

1-2-1 Paramètres analysés:

Ce travail à été effectué au laboratoire d'analyse chimique dans le quel on a effectué des essais sur nos échantillons qu'il s'agit du calcaire, de pouzzolanes, de gypse et du ciment après broyage.

☞ Pour le ciment, plusieurs paramètres ont été analysés :

- l'humidité ;
- le taux de pré-hydratation;
- les résistances pour 2j et 7j et 28j ;
- surface spécifique Blain.

☞ Pour les ajouts, seule l'humidité a été analysée.

a- Détermination de l'humidité.

C'est la détermination de l'eau libre à 105°C d'une matière donnée, cela consiste à calculer le rapport entre la perte de masse d'un échantillon portée à une température de 105°C à sa masse initiale.

☞ Principe

Peser une quantité de matière, sécher à l'étuve jusqu'à poids constant et en déduire le pourcentage d'eau.

☞ Expression des résultats

Soit : m_T : Tare de la capsule en g.

m_H : Prise d'essai (matière humide) en g.



m_s : Masse de la capsule + prise d'essai (matière séché) en g.

$$\% \text{Humidité} = ((m_H + m_T) - m_S) / m_H * 100$$

b- Mesure de la perte au feu.

☞ Objectif :

Déterminer le taux de perte en masse après un traitement thermique à une température bien définie. On calculera la perte au feu à 120°C (lié aux pertes en eau libre) et à 450°C (lié aux pertes en eau liée)

☞ Domaine d'application:

Matière première, cru, clinker, ciment.

☞ Matériel:

- four à moufle;
- creuset en platine;
- spatule;
- balance électronique de précision;
- dessiccateur.

☞ Mode opératoire:

- Nettoyer le creuset en platine avec un pinceau.
 - Compléter le nettoyage avec de l'eau distillée.
 - Sécher le creuset au four pendant 10 minutes afin d'éliminer l'humidité du creuset.
 - Laisser refroidir au dessiccateur.
 - Tarer le creuset sur balance soit masse m_t .
 - Peser une masse m de matière dans le creuset.
 - Remettre le creuset dans le four pendant 20 minutes à la température souhaitée.
 - Refroidir 5 à 10 minutes dans le dessiccateur.
 - Peser le creuset soit masse m_f
- on calcule les PAF à 120°C et à 450°C.

☞ Résultats:

Soient :

m_t : Tare du creuset en g

m : Prise d'essai en g

m_f : masse du creuset + prise d'essai après traitement thermique en g .

$$PAF = \frac{(m_t + m) - m_f}{m} \times 100$$

C- Détermination du Taux de pré-hydratation.

Le taux du ciment hydraté est noté par « W k ».

W k peut être mesuré de la façon suivante:

$$W k (\%) = PAF (450^\circ C) - PAF (120^\circ C)$$

d- Détermination de la résistance.

☞ Objet :



Il permet de déterminer la contrainte de flexion. La rupture est effectuée sous charge concentrée dans une machine munie d'un dispositif comportant 3 appuis.

☞ **Mode opératoire :**

La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil appelé presse, muni d'un dispositif qui casse les moules en détectant la force qu'ils ont supportés en Méga Pascal (MPa).

Pour le cas dernier il faut d'abord préparer des moules de béton. Ces moules vont subir des périodes différentes (2 jours, 7 jrs et 28 jrs) dans une humidité constante .

Remarque :

La classification du ciment est basée sur ce paramètre.

- CPJ 35 à une résistance moyenne d'environ 35 MPa à 28j
- CPJ 45 à une résistance moyenne d'environ 45 MPa à 28j
- CPJ 55 à une résistance moyenne d'environ 55 MPa à 28j



Figure 3 : Presse



Figure 4 : moule de béton

Preparation des moules de béton.

- eau 225g
- ciment 450g
- Sable normalisé 1350 g

Tous est malaxé après lubrification, les moules sont remplis en deux couches et soumises à 60 chocs à la température 20°C, et humidité relative dépassant 50% dans la salle de préparation.

E -Détermination de la surface spécifique du Blaine.

☞ **Objectif :**

Détermination de la finesse du ciment après broyage. Elle est caractérisée par la surface spécifique des grains.

☞ **Définition :**

La notion de finesse de mouture est liée à la notion de "surface spécifique" qui désigne le total des aires de tous les grains contenus dans une quantité unité.

Cette aire est d'autant plus grande que les grains sont plus petits, donc que la finesse de mouture est grande. Il est connu, par ailleurs, que la vitesse d'écoulement d'un fluide à



travers un corps granulaire est d'autant plus faible que les grains qui composent ce corps sont plus fins : cette vitesse décroît donc quand la finesse de mouture augmente.

Surface spécifique et vitesse d'écoulement sont liées à un même facteur la finesse de mouture.

Il est possible de déterminer la surface spécifique d'un corps granulaire en mesurant la vitesse d'écoulement de l'air à travers ce corps; et cette surface massique caractérise la finesse de mouture

☞ Principe :

Faire passer, dans des conditions bien définies, une certaine quantité de ciment, mesurer le temps de passage, et en déduire la surface spécifique par application d'une formule. $SSb = K \sqrt{t}$

Avec :

K = constant de surface.

☞ Matériel utilisé :

L'appareil utilisé pour déterminer la finesse de mouture de ciment est appelé «Perméabilimètre de Blaine». Il se compose pour l'essentiel d'une cellule dans laquelle est placé le ciment à tester et d'un manomètre constitué d'un tube en verre en forme de U rempli, jusqu'à son repère inférieur d'une huile légère. La cellule est équipée d'une grille en sa partie inférieure. Un piston sert à tasser le ciment dans la cellule sous un volume V.

La surface massique de ciment étudié mesurée directement par l'appareil. Il s'agit de faire passer un volume d'air connu au travers d'une poudre de ciment. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la surface massique de cette poudre est importante et plus le temps t mis par l'air pour traverser la poudre est longue: Dans les conditions normalisées décrites, la surface est proportionnelle à \sqrt{t}

1-3 Méthodes statistiques appliquées.

a- Introduction

La statistique a plusieurs objectifs qui peuvent être de nature descriptifs, exploratoires, décisionnels (tests), ou de modélisation, selon le type de recherche, à savoir : la représentation des structures de données, la confirmation ou l'explication de modèle théorique, ou prédiction d'événements.

Dans notre étude nous présentons en premier, les notions de corrélation, et de modèle puis en second, et avec détail les différentes méthodes utilisées dans la modélisation statistique, et plus particulièrement les méthodes linéaires.

b- Notion de corrélation.

Le terme de corrélation est utilisé dans le langage courant pour désigner la liaison (relation / association) entre 2 variables quelconques. En statistique, le terme de corrélation est réservé pour désigner la liaison entre 2 variables quantitatives (le plus souvent continues).

Liaison entre 2 variables quantitatives X et Y

Rôle symétrique (on peut permuter X et Y)

☞ corrélation (positive).

-Il existe une liaison entre X et Y:



- Quand X augmente, Y augmente
- Quand X diminue, Y diminue
- ☞ **corrélation (négative).**

- Il existe une liaison entre X et Y:
- Quand X augmente, Y diminue
- Quand X diminue, Y augmente
- c- Modèle Linéaire.**

Le modèle linéaire est l'outil statistique le plus habituellement exploité pour l'étude des données. Un modèle dit " linéaire dans les variables " si les variables n'y interviennent que sous la forme de combinaisons linéaires.

☞ **Modèle de Régression linéaire simple :**

La régression simple est l'étude de la liaison (ou la relation) linéaire entre deux variables: Y (variable à expliquer ou à prédire) et X (variable explicative ou prédictive).

Le modèle s'écrit:

$$Y = a_0 + a_1 X + \varepsilon \dots\dots\dots$$

Avec

Y = variable à expliquer.

X = variable explicative.

a_i = paramètres du modèle

ε = erreur de spécification (différence entre le modèle vrai et le modèle spécifié), cette erreur est inconnue, car liée à plusieurs facteurs non facilement identifiable.

d- validation d'un modèle linéaire simple.

☞ **Coefficient de corrélation R^2**

Le R^2 ou coefficient de détermination mesure la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression. Il est utilisé à la fois en régression simple et en régression multiple. Il permet d'avoir une idée globale de l'ajustement du modèle. Il s'interprète comme la part de la variance de la variable Y expliquée par la régression, varie entre 0 et 1 et s'exprime souvent en pourcentage.

En régression simple, un R^2 proche de 1 est suffisant pour dire que l'ajustement est bon.

☞ **Test student pour signification du coefficient du modèle.**

Test utilisé est le test << t >> de Student. Un coefficient sera dit significatif (c'est-à-dire que la variable a une influence sur la réponse), s'il est, pour un risque donné, significativement différent de 0. On testera donc l'hypothèse:

$$H_0 = \langle\langle a_i = 0 \rangle\rangle$$

Contre l'hypothèse :

$$H_1 = \langle\langle a_i \neq 0 \rangle\rangle$$

$$t_i = \frac{|a_i|}{\underline{\quad}}$$



Pour cela, on calcule :

$$S_i$$

Avec :

a_i = coefficient du modèle avec la valeur absolue .

s_i = variance commune du coefficients du modèle.

☞ La *p*-value

La *P*-value est la probabilité, sous, H_0 d'obtenir une statistique aussi extrême (pour ne pas dire aussi grande) que la valeur observée sur l'échantillon.

Aussi, pour un seuil de significativité α donné, on compare *P* et α , afin d'accepter, ou de rejeter H_0 .

- si $P \leq \alpha$, on va rejeter l'hypothèse (H_0 en faveur de H_1)
- si $P > \alpha$, on va rejeter H_1 (en faveur de H_0).

On peut alors interpréter la *P*-value comme le plus petit seuil de significativité pour lequel l'hypothèse nulle est acceptée.

☞ Analyse de variance

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus.

Précisons ces notions en introduisant un vocabulaire spécifique à l'analyse de variance.

Le tableau de l'analyse de variance se présente alors de la façon suivante:

Variation due à	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	$p - 1$	$\frac{\text{SCEL}}{p - 1} = \text{CML}$	$F_{\text{obs}} = \frac{\text{CML}}{s^2}$
Résidus	SCER	$n - p$	$\frac{\text{SCE}}{n - p} = s^2$	
Totale	SCET	$n - 1$		

Tableau 6: de l'analyse de variance

SCEL: "somme des carrés des écarts dues à la liaison".



SCER: "somme des carrés des écarts des résidus".

SCET: «somme totale des carrés des écarts».

p est le nombre de coefficients estimé à partir du modèle.

n est le nombre d'expériences réalisées

Pour prendre la décision de la validation de la droite avec l'analyse de variance en en utilise la p value comme le test de student même principe.

2-Résultats et discussions:

2-1 Résultats:

Les différents résultats des analyses sont représentés par les tableaux A₁, A₂, A₃, A₄, A₅, A₆ (voir annexe):

➤ Dans les tableaux A₁ et A₃, sont indiqués les humidités des ajouts ainsi que L'humidité du mélange des ajouts (calculé). Ceci pour les deux types de ciments cpj 45 et cpj 35.

➤ Les tableaux A₂ et A₄ regroupent les résultats des différents paramètres analysés : surface spécifique du blaine, humidité du mélange des ajouts (calculée), w_k et les résistances à 2, 7 et 28 jours.

➤ Les tableaux A₅, A₆ représentent les calculs statistiques des prévisions du modèle et des résidus.

2-2 Discussions:

2-2-1 Etude corrélative:

Une étude statistique(en utilisant le tableur excel) des résultats des tableaux A₂ et A₄ (en annexe) permet de déterminer les coefficients des corrélations entre les différents paramètres étudiées pour le ciment cpj45 (tableau 7) et le ciment cpj 35 (tableau 8)

Matrice de corrélation entre les variables pour cpj 45 :

	ssb(cm2/g)	humidite du melange	wk (%)	résistance 2j(MPa)	résistance 7j(MPa)	résistance 28j (MPa)
ssb(cm2/g)	1					
Humiditedumelange	-0,906104	1				
wk (%)	-0,958256	0,9499682	1			
résistance 2j(MPa)	0,8530638	-0,69163	-0,860496	1		
résistance 7j(MPa)	0,943324	-0,920823	-0,982843	0,8418639	1	
ésistance 28j (MPa)	0,9574228	-0,905743	-0,984214	0,9171824	0,9775915	1

Table au 7 : représ ente la corrélation entre les varia

bles pour cpj 45

Matrice de corrélation entre les variables pour cpj 45 :

	ssb(cm2/g)	humidite du melange	wk (%)	résistance 2j(MPa)	résistance 7j(MPa)	résistance 28j (MPa)
ssb(cm2/g)	1					
humiditedumelange	-0,6978473	1				
wk (%)	-0,7943571	0,9506636	1			
résistance 2j(MPa)	0,8021964	-0,8482511	-0,9520645	1		



résistance 7j(MPa)	0,7785220	-0,805611	-0,921934	0,991161	1	
ésistance 28j (MPa)	0,7895574	-0,7643657	-0,9024379	0,985725	0,990471	1

Tableau 8 : représente la corrélation entre les variables pour cpj35

- La valeur 1 signifie que les deux variables sont exactement corrélées, c'est le cas d'une relation exactement linéaire entre deux variables.
- La moitié manquante de la matrice peut être complétée par une symétrie.

Discussion :

Nous constatons que des fortes corrélations existent entre les différents paramètres pris deux à deux.

On remarque que, l'humidité du mélange est fortement corrélée avec le taux de pré-hydratation pour les deux qualités de ciment ces corrélation sont positives qui veut dire que les deux paramètres considérés suivent les mêmes variations.

On peut tire aussi, qu'il existe des fortes corrélations négatives entre humidité du mélange et les résistances à 2j ,7j et 28j et aussi le cas pour le taux de pré-hydratation ces corrélation négatives s'expliquent par le fait que leurs variations sont opposées (Lorsque les valeurs de l'une augmentent, les valeurs de l'autre diminuent).

Contrairement, la surface spécifique blaine est négativement corrélée avec l'humidité du fait que leurs variations sont opposées. Leur corrélation positives avec la résistance indique qu'ils varient dans le même sens.

2-2-2 Evolution de la résistance du ciment en fonction du taux de pré hydratation:

Les figures, illustrent les variations de la résistance mécanique à la compression pour les types de ciment cpj45et cpj35 à 2 j ,7 j et 28 j, en fonction du taux de pré-hydratation.

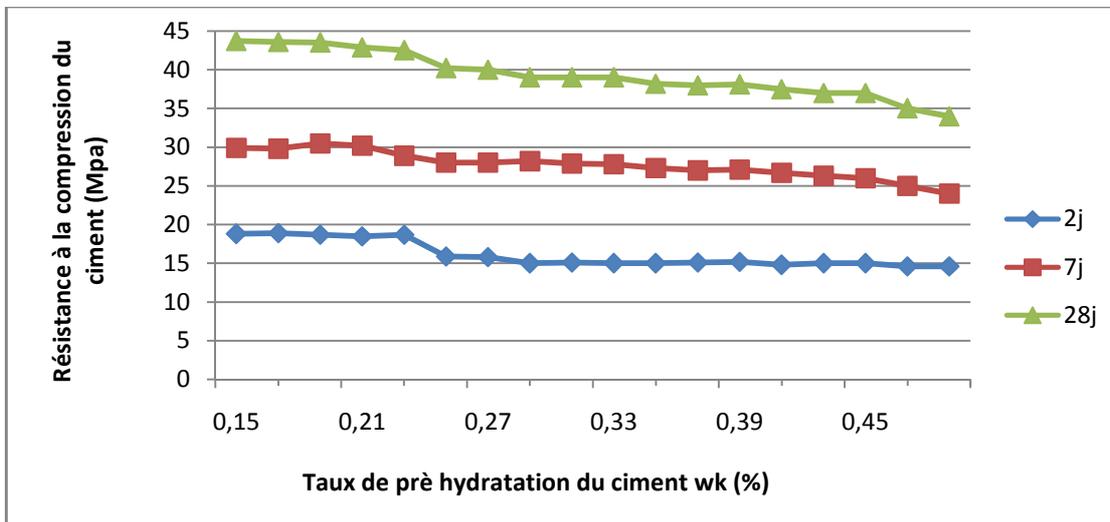


Figure 5: influence du taux de pré-hydratation du ciment sur les résistances mécaniques pour le ciment cpj 45.

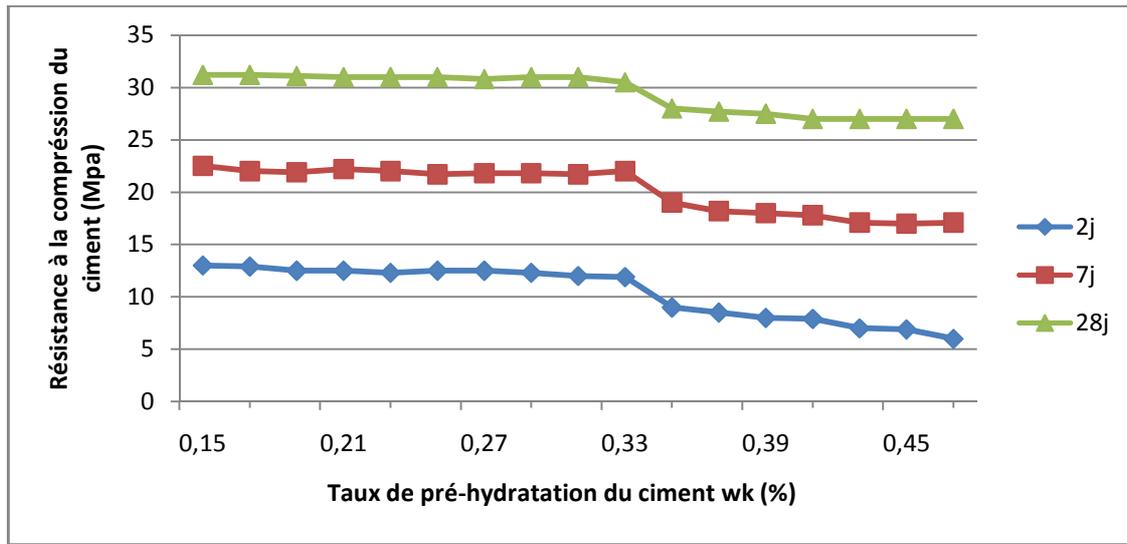


Figure 6: influence du taux de pré-hydratation du ciment sur les résistances mécaniques

pour le ciment cpj 35.

Discussion :

➤ **Evolution dans deux jours :**

On constate d'après les figures que la résistance mécanique à 2 jours pour les deux qualités du ciment qui doit être maintenue à 9.5 (Mpa) pour cpj 35 et 17 (Mpa) pour cpj 45 est très affectée par le taux de pré-hydratation quand celui-ci augmente une chute dans les résistances et remarquable. Cette décroissance rapide de la résistance s'explique entre autre par l'hydratation d'une grande quantité des fines du ciment.

Evolution dans sept jours :

La courbe de la variation de la résistance mécanique du ciment en fonction du taux de pré-hydratation montre une grande similitude avec celle de deux jours. En effet, même à cet âge l'augmentation du taux de pré-hydratation diminue les résistances mécaniques, du fait qu'il doit être de 20 (Mpa) pour cpj 35 et 29 (Mpa) pour cpj 45.

➤ **Evolution dans vingt huit jours :**

La courbe représentative de la dureté à 28 j, montre que la diminution dans les résistances continue en fonction de l'augmentation du taux de pré-hydratation de ciment. Cet âge il est considéré comme significatif de la résistance du ciment pour cpj 45 les résistances doivent être de 44.5 (Mpa) pour cpj 45 et 31 (Mpa) pour cpj 35 cette âge dépend de la classe de ciment, il est choisi comme « normale » pour la résistance. D'après le graphe on a pour w_k de 0,6% une perte de 22% des résistances pour cpj 45 et une perte de 14% des résistances est remarquée pour cpj 35 à $w_k = 0,5%$ cette perte de résistance peut se répercuter sur la qualité du ciment.

On remarque aussi, qu'il y a toujours une diminution de la résistance avec le temps pour l'augmentation du taux de pré-hydratation.

Interprétation :



Notre souci est de chercher le seuil du taux de pré-hydratation du ciment à ne pas dépasser pour garder les résistances dans les normes désirées.

L'analyse de l'évolution de la résistance en fonction du taux de pré-hydratation montre qu'afin d'éviter une baisse importante dans les résistances à la compression on doit garder le taux de pré-hydratation inférieur à 0.22 % pour cpj 45 et ne dépasse pas les 0.3 % pour cpj 35 .ces pourcentage peuvent être les limites supérieurs au dela des quelles on a une chute marquée par un palier dans les resistances .ce résultat apparaît raisonnable pour les deux qualités du ciment (voir figure 5 et figure 6).



Conclusion et recommandations:

D'après ces résultats on a remarqué que lorsque l'humidité dans le broyeur est élevée, il y a pré-hydratation du ciment, pour résoudre ce problème la société Holcim Ras El Ma augmente le pourcentage du clinker dans le ciment afin d'obtenir les résistances mécaniques désirées. Ce qui augmente le **coût de fabrication** du ciment.

☞ C'est dans ce cadre que, nous recommandons :

De faire un apport d'une source de chaleur au niveau de l'entrée broyeur cette chaleur peut être apportée du refroidisseur de clinker sorti du four.

Dans le but de régler l'humidité du mélange des ajouts nécessaire pour garder le taux de pré-hydratation inférieur au seuil trouvé pour les deux types de ciment

REMARQUE : les ciments broyés à partir de clinkers riches en C_3A et alcalis sont plus sensibles à la pré-hydratation.

2-2-3 Prédiction du taux de pré-hydratation de ciment en fonction de l'humidité des ajouts:

On va proposer une équation pour prédire le taux de pré-hydratation à partir de l'humidité des ajouts.

Procédure : dans « utilitaire d'analyse » on cherche « régression linéaire ». on indique les données pour la variable y, et pour la variable x.

Y : le taux de pré-hydratation.

X : humidité du mélange des ajouts.

Analyse préliminaire :

Soit y et x deux variables aléatoires gaussiennes.

L'objet de la régression linéaire est de modéliser la variable aléatoire y par une certaine fonction de x.

Avant de déterminer cette fonction il conviendra de s'assurer de la normalité des variables (avec un test de Shapiro-wilk) avant d'effectuer une régression linéaire.

On va traiter la normalité des résultats obtenus par application de test ryan-joiner similaire au test de Shapiro-wilk par le logiciel Minitab. Pour s'assurer de la normalité des variables avant d'appliquer la régression.

Ce type de graphe est utilisé pour vérifier si un ensemble de valeurs suit une distribution normale.

Cette vérification se fait uniquement de façon visuelle donc subjective.



- Si l'hypothèse de distribution normale de cet ensemble de valeurs est acceptable, les points situés sur le graphique sont approximativement situés proche d'une ligne droite.
- Si des points sont très loin de cette droite hypothétique (impression visuelle), alors on peut considérer que ces points ne suivent pas la même distribution.

Pour le ciment cpj 45 :

Les résultats de normalité des deux variables:

Pour le taux de pré hydratation:

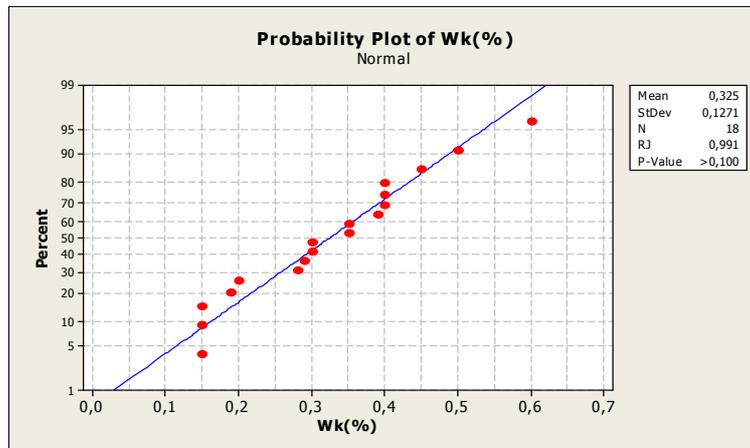


Figure 6 : Représentation graphique de la normalité pour le taux de pré hydratation

Pour l'humidité du mélange:

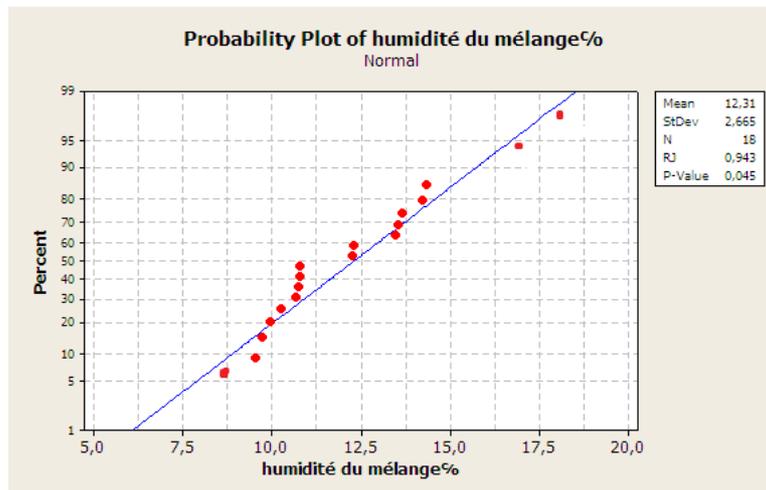


Figure 7 : Représentation graphique de la normalité pour l'humidité du mélange

Interprétation:

Le test de normalité montre que les valeurs des variables sont distribuées autour de la et sont très proches de celle-à. On peut conclure que les résultats obtenus des échantillons suivent la loi normale.



Les résultats affichés sont:

Vu que la normalité est vérifiée, on a fait l'étude du modèle de régression linéaire en utilisant le tableur excel.

☞ Pour ciment cpj 45:

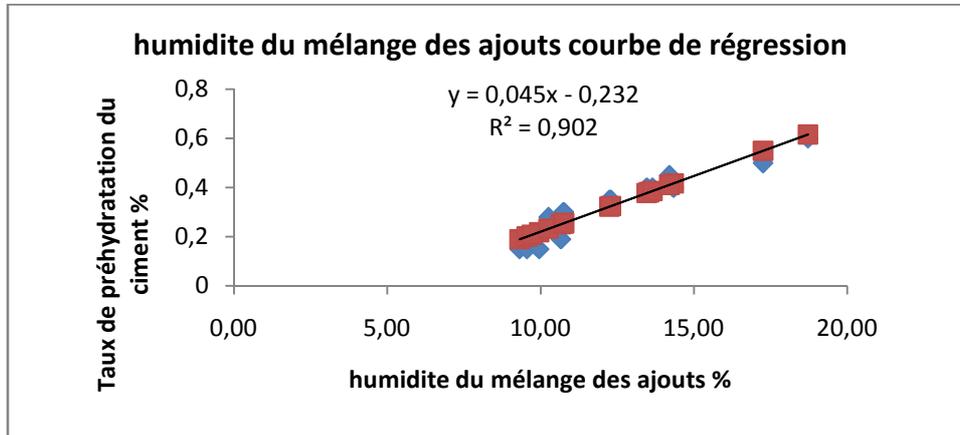


Figure 8 : Courbe de régression pour ciment cpj 45

D'après le graphique, il est clair qu'il y a une relation linéaire entre humidité des ajouts et le taux de préhydratation.

Donc le modèle proposé :

$$\text{Taux de pré-hydratation} = 0,045 * \text{humidité du mélange des ajouts} - 0,232$$

Validation du modèle :

<i>Statistiques de la régression</i>	
Coefficient de détermination multiple	0,949968206
Coefficient de détermination R ²	0,902439593
Erreur-type	0,040908017
Observations	18

Tableau 9: parametre de validation

-Le **coefficient de détermination multiple** : (dans le cas à deux variables, cela correspond simplement au coefficient r de corrélation) valeur $r = 0,94$ donc une relation forte entre le taux de pré-hydratation et l'humidité des ajouts.

-le **coefficient de détermination R²** : détermine la proportion du taux de pré-hydratation qui peut être expliquée par l'humidité des ajouts. Ce coefficient est de 0.90, ce qui veut dire que l'humidité des ajouts est utile pour expliquer le taux de pré-hydratation et que 90% des variations de ce dernier est expliquée par l'humidité des ajouts.

ANALYSE DE VARIANCE

	<i>Degré de liberté</i>	<i>Somme des</i>	<i>Moyenne des</i>	<i>F</i>	<i>Valeur critique</i>
--	-------------------------	------------------	--------------------	----------	------------------------



		<i>carrés</i>	<i>carrés</i>		<i>de F</i>
Régression	1	0,24767	0,24767	148,001	1,687E-09
Résidus	16	0,02678	0,00167		
Total	17	0,27445			

l'analyse de la

variance (ANOVA)

Suivant la loi de Fisher

La valeur critique de f: elle permet de vérifier si le lien observé est significatif ou simplement du au hasard. Le tableau de l'analyse de la variance a une valeur critique de 1,687E-09 cette valeur est inférieure au seuil critique 0.05 donc c'est significatif. IL ya bien un lien entre le taux de pré-hydratation et l'humidité de ciment.

	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>Probabilité</i>
Constante	-0,2323094	0,04681	-4,96238	0,000141
Variable X 1	0,04529109	0,00372	12,1656	1,69E-09

Les **coefficients**: sont les coefficients de la droite de régression

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 * X$$

On teste la contribution partielle de l'humidité des ajouts à l'intérieur du modèle.

Avec un p value= 0.0...% inférieur au seuil critique 0.05, cela veut dire que la variable humidité des ajouts est significative dans ce modèle.

Validation de la droite de régression par l'étude des résidus ei.

Une autre méthode permet d'évaluer la représentativité d'une droite de régression comme relation entre deux variables : l'étude des résidus. Pour chaque point (xi, yi) du diagramme de dispersion on peut calculer le résidu ei qui est la différence entre la valeur de yi observée et la valeur de Y prédite par la droite de régression (ei = yi - Yi). Évidemment, plus la droite est un bon modèle, plus ces résidus seront faibles. Ces résidus ei sont aléatoires et on peut supposer qu'ils suivent une Loi Normale de moyenne 0 (car $\sum ei = 0$) d'où : $ei \sim N(0, 1)$. La variance des ei est alors un reflet de la validité du modèle : plus elle est faible, plus les ei sont concentrés autour du centre 0 et, donc, plus les points sont proches de la droite de régression. (**Voir** tableaux A5 et A6)

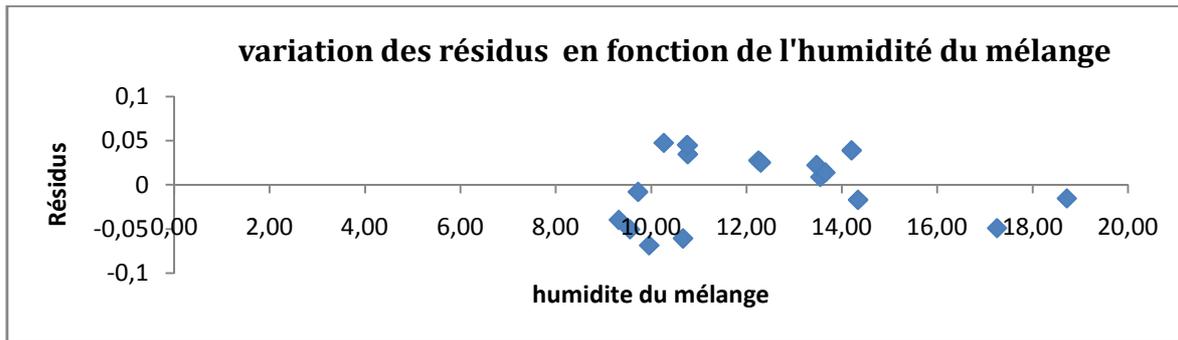


Figure 9 : résidus de la variable humidité du mélange.

Interprétation :

D'après le graphe des résidus on constate que les résidus sont distribués uniformément de part et d'autre et tout près de l'axe de x ($y=0$) qui signifie qu'il n'y a pas une dispersion des résidus qui implique que le modèle est validé.

Pour le ciment cpj 35 :

Test de normalité des variables donne les résultats suivant en utilisant logiciel minitab pour le ciment cpj 35 .

Pour le taux de pré hydratation

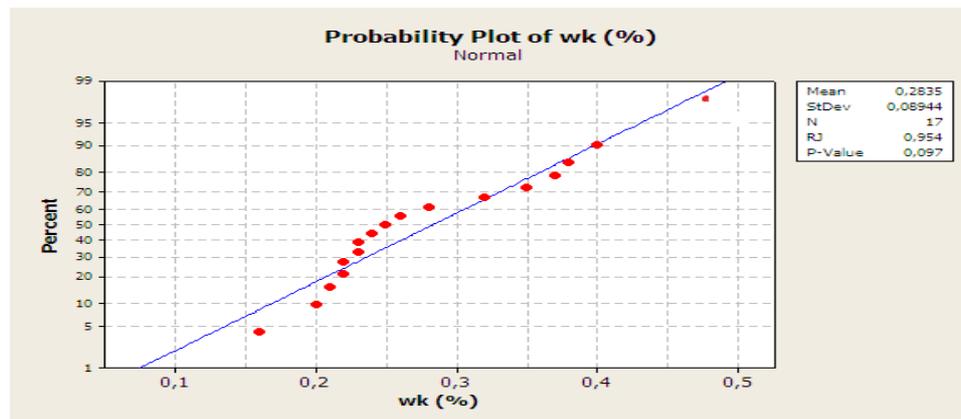


Figure 10 :Représentation graphique de la normalité pour le taux de pré hydratation

Pour l'humidité des ajouts.

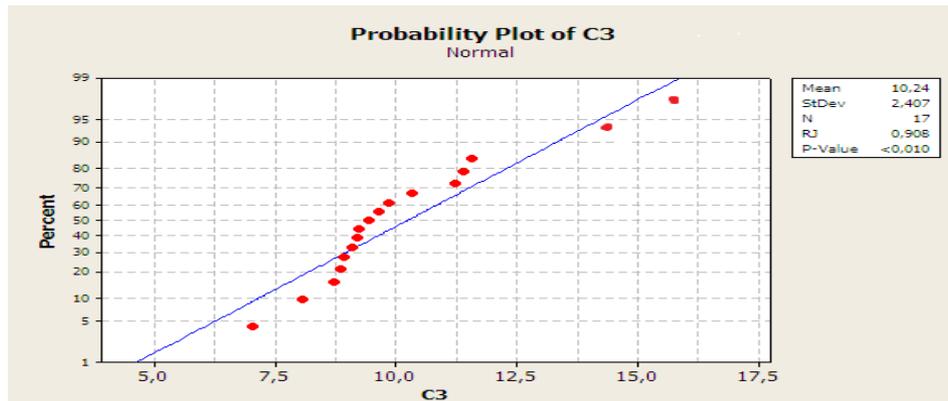


Figure 11 :Représentation graphique de la normalité pour l'humidité du mélange

Interprétation :

Comme pour ciment cpj45 les graphes qui testent la normalité des variables montre que les variables sont distribuées normalement autour de la droite pour le taux de pré-hydratation ainsi que pour l'humidité du mélange, les valeurs suivent donc une loi normale et on peut donc étudier la régression linéaire .

Pour ciment cpj 35 :

On procède de la même façon que pour le ciment cpj 45 ,les résultats sont donnés ci – dessous :

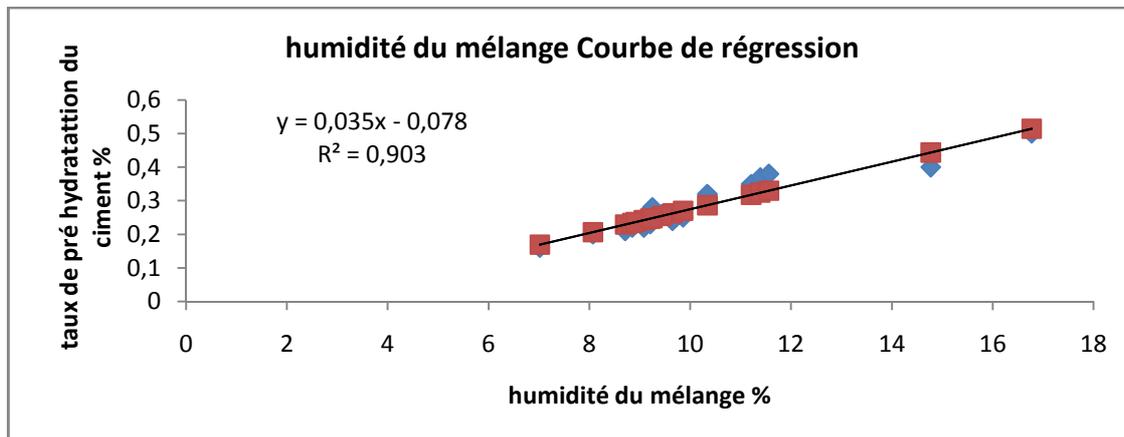


Figure 12 :Courbe de régression cpj 35.

Validation du modèle propos :

Donc le modèle proposé :

$$\text{Taux de pré-hydratation} = 0,035 * \text{humidité du mélange des ajouts} - 0,078$$



<i>Statistiques de la régression</i>	
Coefficient de détermination multiple	0,950663665
Coefficient de détermination R ²	0,903761403
Erreur-type	0,028655899
Observations	17

Tableau 10: paramete de validation

Le **coefficient de détermination multiple**: $r = 0,95$ justifiée qu'aussi pour ciment cpj 35 il existe une forte relation entre le taux de pré-hydratation et de l'humidité des ajouts.

-le **coefficient de détermination R²**: 90% des variations de taux de pré-hydratation est expliquée par l'humidité des ajouts pour le ciment cpj 35.

ANALYSE DE VARIANCE

	<i>Degré de liberté</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Valeur critique de F</i>
Régression	1	0,11567083	0,11567083	140,862621	5,0242E-09
Résidus	15	0,01231741	0,00082116		
Total	16	0,12798824			

-l'analyse de la variance;

* **la valeur critique de f**: on $5,0242E-09 < 0,05$ donc il existe vraiment un lien entre le taux de pré-hydratation et humidité des ajouts.

	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>Probabilité</i>
Constante	-0,07805745	0,03124865	-2,49794671	0,02460531
Variable X 1	0,035307161	0,00297485	11,868556	5,0242E-09

- **les coefficients** : avec un p- value de $0,00...% < 0,05$ les coefficients est significative dans ce modèle.

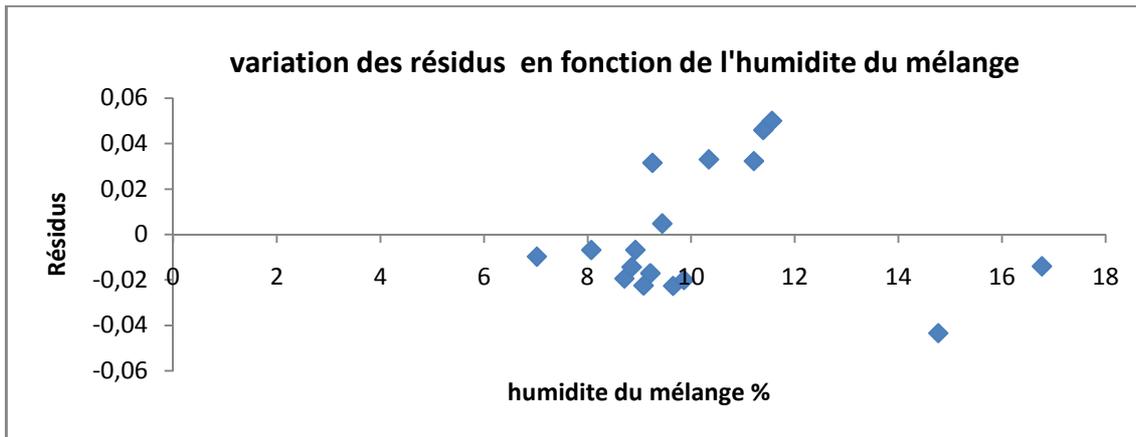


Figure 13 : résidus de la variable humidité du mélange.

Interprétation :

La validation d'un modèle de régression simple par l'analyse des résidus. D'après le graphe des résidus on observe que les résidus sont uniforme y 'a pas une grande dispersion.

La variance des résidus ne varie pas beaucoup on peut alors dire que le modèle est satisfaisant.

Tableau récapitulatif des modèles :

<u>Modèle</u>	<u>Pour ciment cpj 45</u>	<u>Pour ciment cpj 35</u>
prédiction de taux de pré-hydratation en fonction d'humidité des ajouts	$W_k = 0.0451 \cdot \text{humidité du mélange des ajouts} - 0.232$	$W_k = 0.0351 \cdot \text{humidité du mélange des ajouts} - 0.0780$

Tableau 11: récapitulatif des modèles

modèles

2-2-3 Optimisation de l'humidité du mélange des ajouts :

Pour un ciment de qualité cpj 45:

D'après les graphes de l'évolution de la résistance mécanique en fonction du taux de pré-hydratation est surtout la courbe du 28j l'âge considéré comme significatif de la résistance du ciment montre que pour avoir des résultats souhaitables en termes de durée mécanique on choisit comme valeur optimale $W_k = 0.19\%$

De ce fait on déduit l'humidité du mélange optimale à garder d'après l'équation

$$\text{Humidité du mélange} = (0.19 + 0.232) / 0,045 = 9.37\%$$

En utilisant l'équation trouvée pour cpj 35:

$$\text{Taux de pré-hydratation} = 0,0351 \cdot \text{humidité des ajouts} - 0.0780$$

De même pour le ciment cpj 35 d'après les figures de l'évolution de la résistance mécanique à 28j W_k optimal choisi est 0.22 % pour cette qualité de ciment



De ce fait on déduit l'humidité du mélange optimal à garder d'après l'équation
Humidité du mélange = $(0.22+0.0780)/0,035 = 8.51 \%$.

2-2-3 Influence de l'humidité sur le processus de broyage :

Une description du broyeur utilisé est donnée en annex .l'étude de l'influence de l'humidité sur le processus de broyage revient à étudier l'effet sur la granulométrie qui est à son tour liée à la surface spécifique de blaine .

donc ceci revient à faire l'étude de la corrélation entre le taux de pré-hydratation et la surface spécifique du blaine.

Relation entre taux de pré-hydratation et surface spécifique de Blaine.

D'après les résultats trouvés cités au tableau A₁ et A₄ (en annexe) on a obtenu les deux figures suivantes pour le cpj 45 et pour le cpj 35

➤ Pour cpj 45 :

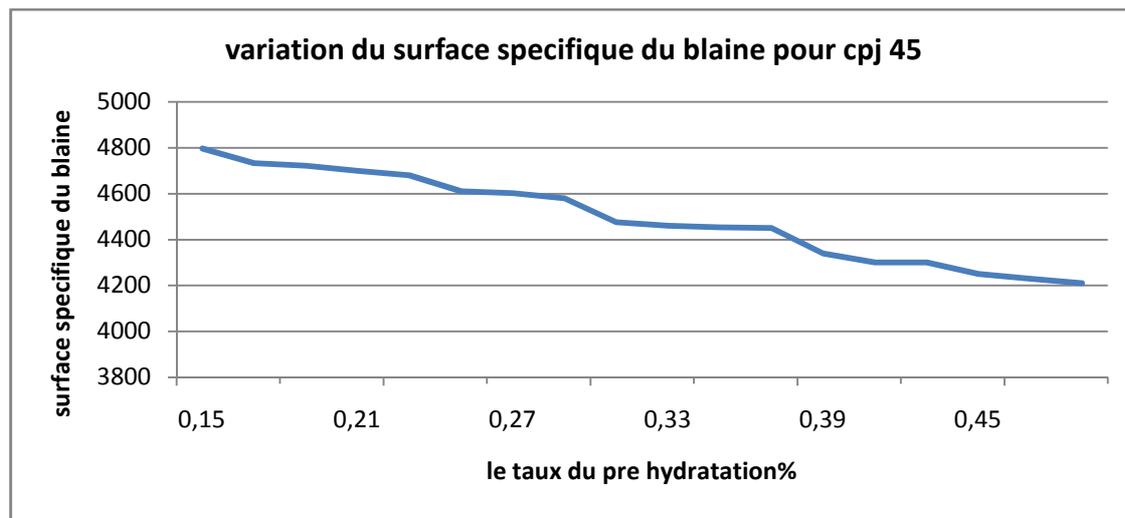


Figure 14 :

variation du surface spécifique du blaine pour cpj 45

➤ Pour cpj 35:

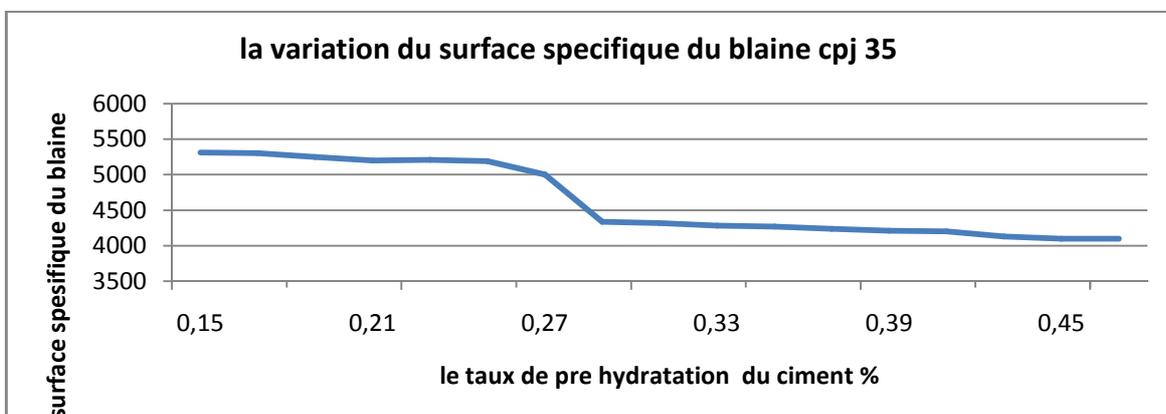


Figure 15: variation du surface spécifique du blaine pour cpj 35



Interprétation :

D'après les graphes on constate qu'une diminution en surface du Blaine du fait que cette dernière doit être de 4400 g/cm² pour cpj 45 et pour cpj 35 ne doit pas dépasser 5000 g/cm² est remarquée avec l'augmentation du taux de pré-hydratation (diminution en surface du Blaine signifie matière mal broyée). Un taux de pré-hydratation qui augmente indique que l'humidité du mélange des ajouts a l'entre broyeur est élevée.

L'humidité présente dans la matière entrave son écoulement, donc la matière est mal broyée et on peut trouver une accumulation des refus au niveau de la cloison, bouchage progressif des lumières de la cloison donc on peut trouver des tailles de grain hétérogènes.

Quand l'humidité des ajouts augmente le taux de pré-hydratation du ciment augmente aussi leur augmentation influence sur le processus de broyage qui donne une matière mal broyée donc une surface spécifique Blaine qui diminue. Cette dernière a une grande influence sur la qualité de ciment car elle influence sur les résistances mécaniques. Car plus la finesse de mouture est grande plus les résistances sont grandes, et la finesse joue aussi sur la plasticité et la cohésion de la pâte de ciment ainsi que son pouvoir de rétention d'eau.

Conclusion générale



La société **Holcim Ras El Ma** m'a donné l'opportunité de valider ma formation par un stage de fin d'étude au sein de son laboratoire de contrôle de qualité.

Durant cette période, j'ai pu valoriser mes acquis théoriques, en les mettant en pratique par la réalisation d'analyses chimiques et de tous les calculs associés...

Aussi, ce stage était une occasion pour m'intégrer au domaine industriel et m'initier au travail du groupe.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à l'influence de l'humidité des ajouts sur la qualité de ciment. Pour cela nous avons proposé un modèle linéaire, ce qui nous a permis d'optimiser le pourcentage d'humidité des ajouts qui permet d'obtenir la qualité de ciment souhaitée.

Au terme de cette étude nous avons pu valider statistiquement le modèle postulé .dans le souci de confirmer la véracité de cette étude.

Le modèle mathématique que nous avons validé peut être utilisé en toute confiance pour prédire le taux de pré hydratation désiré.

Aussi cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'humidité des ajouts sur le processus de broyage.

Enfin, on peut conclure que l'humidité présente dans les ajouts peut causer une perte au niveau de la qualité pour le ciment pour cette raison leur maîtrise est essentielle pour les cimenteries.



annex

pouzzolane			calcaire			gypse			
humidité%	pourcentage%	quantité de liquide	humidité %	pourcentage%	quantité de liquide	humidité %	pourcentage %	quantité de liquide	humidité du mélange%
11	17	18,700	6	6	3,600	5	2	1,000	9,320
12	16	19,200	6	8	4,800	6	3	1,800	9,556
12	18	21,600	6	6,3	3,780	6	3	1,800	9,956
13	18	23,400	6	6	3,600	6	3	1,800	10,667
12	20	24,000	5,3	7,3	3,869	5,3	3	1,590	9,722
13	19	24,700	5	7	3,500	5,2	3	1,560	10,262
13	20	26,000	6,2	6	3,720	5	3	1,500	10,766
13	20	26,000	6,2	6,1	3,782	5	3	1,500	10,750
13	20	26,000	6,3	6,8	4,284	6	3	1,800	10,766
15	20	30,000	6,2	6	3,720	6	3	1,800	12,248
15	21	31,500	6,2	6,2	3,844	6	3	1,800	12,299
17	20	34,000	6,2	6	3,720	5,2	3	1,560	13,545
18	20	36,000	6,3	6	3,780	6	3	1,800	14,338
17	20	34,000	6,2	8	4,960	9,3	3	2,790	13,468
17,5	20	35,000	6	8	4,800	8,4	3	2,520	13,652
18	20	36,000	6,4	8	5,120	9,7	3	2,910	14,203
18	23	41,400	16	8	12,800	15	3,14	4,710	17,255
20	24	48,000	17	10	17,000	16	5	8,000	18,718

Tableau A₁ : représente humidité des ajouts pour 45

surface spécifique	humidite du mélange	W _k (%)	resistance 2j(MPa)	resistance 7j(MPa)	resistance 28j(MPa)
4797	9,32	0,15	18,8	29,9	43,7



4733	9,56	0,15	18,9	29,8	43,6
4722	9,96	0,15	18,7	30,5	43,5
4700	10,67	0,19	18,5	30,2	42,9
4680	9,72	0,2	18,7	28,9	42,5
4610	10,26	0,28	15,9	28	40,2
4602	10,77	0,29	15,8	28	40
4580	10,75	0,3	15	28,2	39
4476	10,77	0,3	15,1	27,9	39
4460	12,25	0,35	15	27,8	39
4453	12,30	0,35	15	27,3	38,2
4450	13,55	0,39	15,1	27	38
4340	14,34	0,4	15,2	27,1	38,1
4300	13,47	0,4	14,8	26,7	37,5
4300	13,65	0,4	15	26,3	37
4250	14,20	0,45	15	26	37
4230	17,26	0,5	14,6	25	35
4210	18,72	0,6	14,6	24	34

Tableau A₂ : représente les résultats pour ciment cpj 45

calcaire			gypse			humidite du melange
humidité %	pourcentage%	quantité de liquide	humidité %	pourcentage %	quantité de liquide	
6,66	23	15,31	9,4	3,5	3,29	7,02
7,3	23	16,79	11	6	6,6	8,07
9	23	20,7	7,4	5	3,7	8,71
8,48	22	18,656	10,2	6	6,12	8,85
9,75	23	22,425	6	5	3	9,08
9	23	20,7	8,6	5,5	4,73	8,92
9	22	19,8	10	6	6	9,21
9,57	22	21,054	10	5	5	9,65
9,3	22	20,46	12,3	5	6,15	9,86
9,3	23	21,39	10	5,5	5,5	9,44
9,8	23	22,54	7,55	7,5	5,66	9,25
11	23	25,3	8,3	7,5	6,22	10,34
11	23	25,3	12	6	7,2	11,21
12	22	26,4	9,6	7,5	7,2	11,39
12	22	26,4	10,35	8	8,28	11,56
15	23	34,5	14	7	9,8	14,77
17	23	39,1	16	7	11,2	16,77

Tableau A₃ : représente humidité des ajouts pour ciment cpj 35

surface spécifique	humidite du melange	wk (%)	resistance 2j(MPa)	resistance 7j(MPa)	resistance 28j (MPa)
5310	7,02	0,16	13	22,5	31,2
5300	8,07	0,2	12,9	22	31,2
5249	8,71	0,21	12,5	21,9	31,1
5200	8,85	0,22	12,5	22,2	31
5210	9,08	0,22	12,3	22	31
5189	8,92	0,23	12,5	21,7	31
5000	9,21	0,23	12,5	21,8	30,8



4339	9,65	0,24	12,3	21,8	31
4320	9,86	0,25	12	21,7	31
4282	9,44	0,26	11,9	22	30,5
4270	9,25	0,28	9	19	28
4240	10,34	0,32	8,5	18,2	27,7
4210	11,21	0,35	8	18	27,5
4201	11,39	0,37	7,9	17,8	27
4130	11,56	0,38	7	17,1	27
4100	14,77	0,4	6,9	17	27
4100	16,77	0,5	6	17,1	27

Tableau A₄ : représente les résultats pour ciment cpj 35

Observation	Prévisions pour Y	Résidus
1	0,18980358	-0,03980358
2	0,20049228	-0,05049228
3	0,21860872	-0,06860872
4	0,25081068	-0,06081068
5	0,2080106	-0,0080106
6	0,23246779	0,04753221
7	0,2552945	0,0347055
8	0,25456984	0,04543016
9	0,2552945	0,0447055
10	0,32241589	0,02758411
11	0,32472574	0,02527426
12	0,38115843	0,00884157
13	0,41707427	-0,01707427
14	0,37767102	0,02232898
15	0,38600458	0,01399542
16	0,41095997	0,03904003
17	0,54918837	-0,04918837
18	0,61544924	-0,01544924

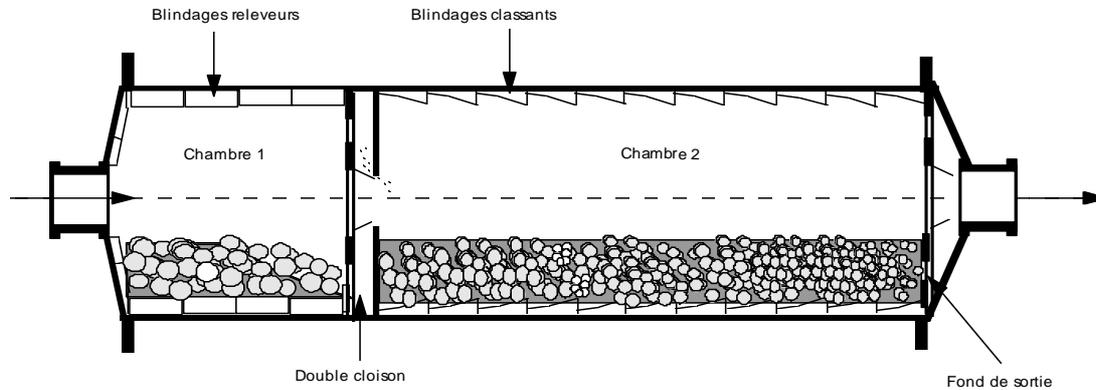
Tableau A₅ : représente les résidus pour ciment cpj 45

Observation	Prévisions pour Y	Résidus
1	0,16979882	-0,00979882
2	0,20687134	-0,00687134
3	0,22946792	-0,01946792
4	0,23441092	-0,01441092
5	0,24253157	-0,02253157
6	0,23688242	-0,00688242
7	0,2471215	-0,0171215
8	0,26265665	-0,02265665
9	0,27007115	-0,02007115
10	0,25524215	0,00475785
11	0,24853378	0,03146622
12	0,28701859	0,03298141
13	0,31773582	0,03226418
14	0,32409111	0,04590889
15	0,33009333	0,04990667

16	0,44342931	-0,04342931
17	0,51404363	-0,01404363

Tableau A 6: représente les résidus pour ciment cpj 35

Principe de fonctionnement du broyeur.



Le broyeur ciment est un tube cylindrique creux de grand diamètre et blindé à l'intérieur afin d'absorber les chocs. Il est divisé en deux chambres par un filtre sous forme de cloison.

La première chambre est celle de concassage qui contient des boules de 50 à 90mm ; pendant la rotation du broyeur les boules s'entrechoquent brisant ainsi la matière qui passe à la deuxième chambre avec des dimensions de 12 à 15mm.

La deuxième chambre est celle de finition, contenant des boules de 20 à 40mm ; au cours de la rotation du broyeur les boules s'entrechoquent avec la matière provenant de la première chambre à travers la cloison par aspiration. Cette matière sort du broyeur sous forme de grains très fins.

Le premier compartiment a pour rôle de réduire le matériau à 5% des résidus sur un tamis de 40 μ m et le deuxième compartiment doit réduire le matériau venant du premier compartiment à un résidu de 10 à 15 % sur un tamis de 90 μ m.



BIBLIOGRAPHIE

- www.holcim.ma
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pouzzolane>
- technique de l'ingénieur.
- Norme Marocains : Liants Hydrauliques et techniques des essais (Holcim)
- Systèmes de Management de la Qualité (ISO 9001 version 2000)
- Bétons et Matériaux de Construction (Holcim)
- Plan Qualité de Holcim (Maroc) Cimenterie de Fès (Holcim)
- Maîtrise statistique des méthodes
- Manuel des instructions de Travail et de Contrôle (Holcim)