



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Analyse spectroscopique des chlorures dans la farine chaude

Présenté par :

◆ **ELMOUSTANSIRI HAJAR**

Encadré par :

◆ **Abdelaziz AYADI, (Société)**

◆ **Pr A.OULMEKKI (FST)**

Soutenu Le XX Juin 2017 devant le jury composé de:

- **Pr A. OULMEKKI**
- **Pr H.C. AMEZIANE**
- **Pr J.E. HAZEM**

Stage effectué à Lafargeholcim

Année Universitaire 2016 / 2017

Dédicace

Aucun mot, aucune expression ne pourront témoigner notre amour, notre reconnaissance et gratitude envers ceux qui nous ont guidés et encouragés, autant par leurs sacrifices abondants que par leur soutien inconditionnel gravés aux fonds de nos cœurs et esprits, envers ceux qui nous ont faits ce que nous sommes devenus aujourd'hui : Nos chers parents, merci pour tout. À nos frères et sœurs, pour leur encouragement et leur bonté, nous exprimons nos profondes reconnaissances et notre grand respect. À toutes nos familles, nos amis et tous ceux que nous aimons. Nous dédions ce travail, expression de notre grand amour avec tous nos vœux de bonheur et de prospérité.

Remerciement

L'élaboration de ce travail de projet de fin d'études n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien de plusieurs personnes, qu'elles trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

*Je voudrais aussi remercier infiniment mes encadrant **Mr, Abdelaziz AYADI** et **Mr.MHAMDI Abdallah** pour leur assistance, leur disponibilité, et leur esprit large. Ils m'ont beaucoup éclairé, et ils étaient d'une si grande gentillesse.*

Envers qui je suis très reconnaissant pour leur suivi régulier de mon travail et tous les moyens qu'ils ont mis à ma disposition.

*Mes chaleureux remerciements vont également à l'ensemble du personnel de la cimenterie **LafargeHolcim Ras El Ma** qui était toujours prêt à répondre positivement à mes demandes, et à me rendre service.*

*Je remercie aussi **Mr A.OULMEKKI** ainsi que **Mr H.C.AMAZIANE** et **Mr J.E HAZEM** d'avoir accepté d'honorer par leur présence à ma soutenance. Je tiens aussi à exprimer mes profonds respects à **mes enseignants** respectueux pour les efforts méritoires qu'ils ont consentis tout au long de la période de ma formation.*

*Tous mes remerciements à toute personne qui a participé à l'élaboration de ce travail
Soit de près ou de loin.*

Sommaire

Introduction	5
Chapitre 1: Présentation du groupe :	6
I-Holcim Maroc :	7
I-1/Historique de Holcim Maroc :	7
I-2/Historique de la fusion :	8
II-LafargeHolcim Ras El Ma:.....	9
II-1/situation géographique et choix du site Holcim Ras El Ma:	9
II-2/choix du site:	9
II-3/Les principales activités:	9
II-4/L'administration de LafargeHolcim:	10
II-5/Organigramme de LafargeHolcim Maroc:.....	11
Chapitre 2: Généralités sur le ciment et procédé de fabrication :	12
I/Généralités sur le ciment:	13
I-1/La petite histoire du ciment:	13
I-2/Qu'est ce qu'un ciment:	13
I-3/ les différentes voies de fabrication:.....	14
II-Description du procédé de fabrication utilisé par LafargeHolcim Fès:.....	15
Chapitre3 : Techniques d'analyses et contrôle de qualité:	22
III-1/Les essais physiques:.....	22
A/ la finesse:	22
B/ Essais de résistance à la flexion et la compression:	22
C/ Essai de prise :.....	23
II-2/Les essais chimiques:.....	23
A/ La perte au feu :	23
B/ Le pourcentage d'humidité :.....	24
C/Détermination de la teneur en fluorine :	24

Chapitre4 : Adaptation du spectrophotomètre pour l'analyse des chlorures dans la farine chaude:	26
I-Introduction:	27
II-Définition	27
III-Spectrophotométrie et spectroscopie à rayons X:	28
III-1/ spectroscopie :	28
III-2/ Principe de fonctionnement du Spectrophotomètre à rayons X:	29
III-3/ Préparation des échantillons et création du programme :	30
□Description du logiciel et étapes de création de la courbe de calibrage :	30
IV/Les effets négatifs des chlorures sur les produits cimentiers :	36
Conclusion	36

Introduction:

L'un des plus grands secteurs d'industries au Maroc est l'industrie cimentière. Face à une population mondiale qui ne cesse d'augmenter et un développement croissant, l'industrie cimentière est devenue parmi les activités économiques les plus importantes, que ce soit à l'échelle internationale ou nationale, la raison pour laquelle les industries cimentières travaillent de plus en plus sur l'optimisation de la fabrication de leurs produits pour répondre aux demandes clientèles et offrir au marché un produit spécifique avec un rapport Qualité / prix adéquat.

C'est pour cette raison qu'en juillet 2015 ; les deux groupes qui opéraient au Maroc, Lafarge ciment et Holcim Maroc se sont fusionner pour ne former qu'une seule entité: LafargeHolcim Maroc qui va devenir le leader national des matériaux de construction.

Pour ce projet de fin d'études, j'ai eu l'occasion d'effectuer mon stage au sein d'une de ces filiales, LafargeHolcim Ras EL Ma - cimenterie de Fès-, qui comporte une ligne complète de production du ciment .C'était une bonne occasion pour se familiariser avec le monde industriel et une bonne opportunité pour transformer ma formation théorique que j'ai acquis au sein de la faculté des sciences et technique Fès, à une application dans la pratique.

L'objectif du cet stage, est de créer une courbe de calibrage (courbe d'intensité en fonction de la concentration) qui va représenter une base de donner des chlorures dans le spectrophotomètre à rayons X .

Chapitre 1: Présentation du groupe

I-Holcim Maroc :

I-1/Historique de Holcim Maroc :



Figure 1 : Le groupe LafargeHolcim Ras El Maa

1972 : Création de la première cimenterie au Maroc, à Oujda, sous le nom de la Cimenterie Maghrébine (CIMA), avec un capital de 75 millions de dirhams qui se répartissait à l'égalité entre le Maroc par le biais de l'ODI et l'Algérie par le biais de la (SNMC).

Le projet CIMA fut mis en veilleuse et placé provisoirement sous l'administration industrielle de l'ODI à cause du retrait algérien de l'opération en 1975.

1979 : Mise en route de l'usine d'Oujda.

1980 : Installation à Fès d'un centre d'ensachage d'une capacité de 500000 tonnes par an.

1985 : Création de Ciments Blanc du Maroc à Casablanca.

1989 : Installation d'un centre de broyage à Fès d'une capacité de 350 000 tonnes par an.

1990 : Début des travaux pour la réalisation d'une ligne complète de production de clinker à Fès et lancement de l'activité BPE avec l'installation d'une première centrale à béton à Fès.

1993 : Démarrage de l'unité de Fès Ras El Ma portant la capacité de production globale à 1,9 million de tonnes par an.

1997 : Installation d'une centrale à béton à Rabat et d'une autre à Casablanca.

1999 : Construction d'une seconde centrale à béton à Casablanca. Mise en service d'un centre de broyage et d'ensachage à Nador. Mise en service des installations de valorisation de combustibles de substitution à l'usine de Fès Ras El Ma, d'une troisième centrale à béton à Casablanca et d'une autre à Nador.

2001: Certification ISO 9001 et ISO 14001 de la cimenterie Fès.

2002: Changement de l'identité visuelle: CIOR devient Holcim Maroc. Démarrage de la nouvelle activité granulats (Benslimane). Début des investissements relatifs à la rationalisation du dispositif industriel de Fès. .

2004 : Extension de la cimenterie de Fès.

2005 : Démarrage du centre d'ensachage et de distribution de Settât.

2006 : Extension du centre de Nador.

2007 : Démarrage de la cimenterie de Settât et de la plateforme de prétraitement de déchets Ecoval.

2008 : Lancement du projet de doublement de capacité de production de l'usine de Fès. Certification ISO 9001 et ISO 14001 du centre de Nador.

2009 : Création du premier réseau de distribution des matériaux de construction au Maroc: BATIPRO-Distribution. Certification ISO 9 001 et ISO 14 001 du centre de distribution de Casablanca, de la cimenterie de Settât et de la plateforme de traitement de déchets Ecoval

2010 : Lancement du projet de doublement de la capacité de production clinker de la cimenterie de Fès.

2012 : Doublement de la capacité de production clinker de l'usine de Fès

I-2/Historique de la fusion :

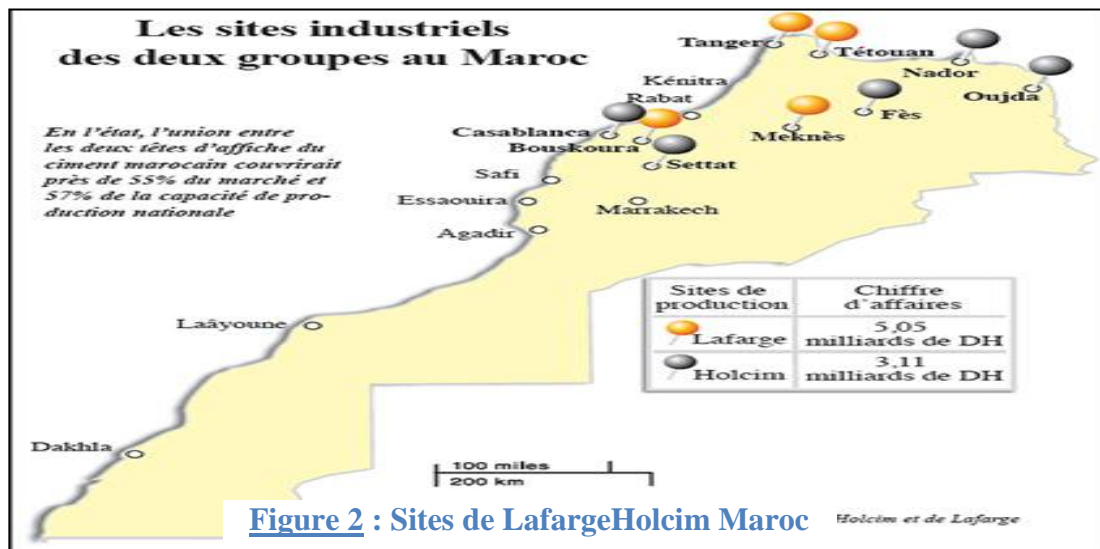
Le jeudi 17 mars 2016, Lafarge Ciments et Holcim Maroc ont annoncé leur fusion pour devenir ainsi le nouveau groupe LafargeHolcim Maroc.

A travers ce terme, LafargeHolcim Maroc ambitionne d'être l'acteur de référence dans le secteur de métaux de construction.

Cette opération doit conforter la relation qui lie le groupe à ces partenaire et n'induit pas de changement au niveau de leur relation contractuelle .LafargeHolcim Maroc, en effet, a repris à sa charge tous les engagements précédemment pris par Lafarge ciments et Holcim Maroc.

II-LafargeHolcim Ras El Ma:

II-1/situation géographique et choix du site Holcim Ras El Ma:



La cimenterie Lafarge Holcim Ras El Ma est située à 25 Km au sud de la ville de Fès à proximité de l'autoroute FES-CASABLANCA.

II-2/choix du site:

Le site n'était pas choisi au hasard, mais en tenant compte de plusieurs raisons:

- ✓ Disponibilité de la matière première en qualité et en quantité (présence d'une carrière calcaire à proximité de l'usine).
- ✓ La disponibilité d'alimentation en eau (eaux de forages ont été réalisés à côté de l'usine) et en énergie (l'électricité est alimentée par l'ONEP).

II-3/Les principales activités:

Les principales activités des ciments sont: le béton, le ciment et les granulats.

Ciment:



LafargeHolcim Maroc exploite 3 cimenteries (Oujda, Fès et Settat); un centre de broyage et d'ensachage à (Nador) et un centre de distribution (Casablanca).

LafargeHolcim produit trois types de ciments : CPJ 35, CPJ45, CPJ55.

Béton:

Le béton est le matériel de construction le plus utilisé dans le monde. LafargeHolcim Bétons, filiale à 100% de LafargeHolcim Maroc, produit du béton prêt à l'emploi dans des unités appelées centrales à béton et assure son transport jusqu'à lieu d'utilisation dans des camions malaxeurs.

Granulats :

LafargeHolcim Maroc a démarré en 2012 l'activité granulats avec la filiale LafargeHolcim Granulats qui exploite une carrière dans la région de Benslimane.

II-4/L'administration de LafargeHolcim:

LafargeHolcim est gérée par une administration comptant plusieurs services qui travaillent en collaboration entre eux et avec un esprit d'équipe pour mener leurs tâches au meilleur à savoir:

➤ **Service des ressources humaines :**

Il assure la communication entre la Direction et l'administration, la mise en œuvre de la sécurité et la formation pour le seul but qui est la modernisation et le développement de l'usine.

➤ **Le service de maintenance:**

Il assure la gestion du stock du matériel et l'outillage de travail, en les classant selon deux types: matériel électroniques et mécaniques.

➤ **Le service de Comptabilité :**

Il se charge d'établir la comptabilité d'exploitation qui dégage les éléments constitutifs de coûts de revient déterminer ainsi le prix des ventes. Il se charge aussi du contrôle, traitement des différents mouvements des fonds de l'entreprise en distinguant leurs affectations.

➤ **Le service de contrôle de qualité:**

Il a pour objectif de contrôler l'exploitation et la fabrication du clinker et du ciment, il a pour mission principales :

- Le contrôle chimique de la composition chimique du clinker et du ciment.
- Le contrôle physique du produit finis.
- Le contrôle des méthodes et d'outils de travail.

➤ **Le service de production:**

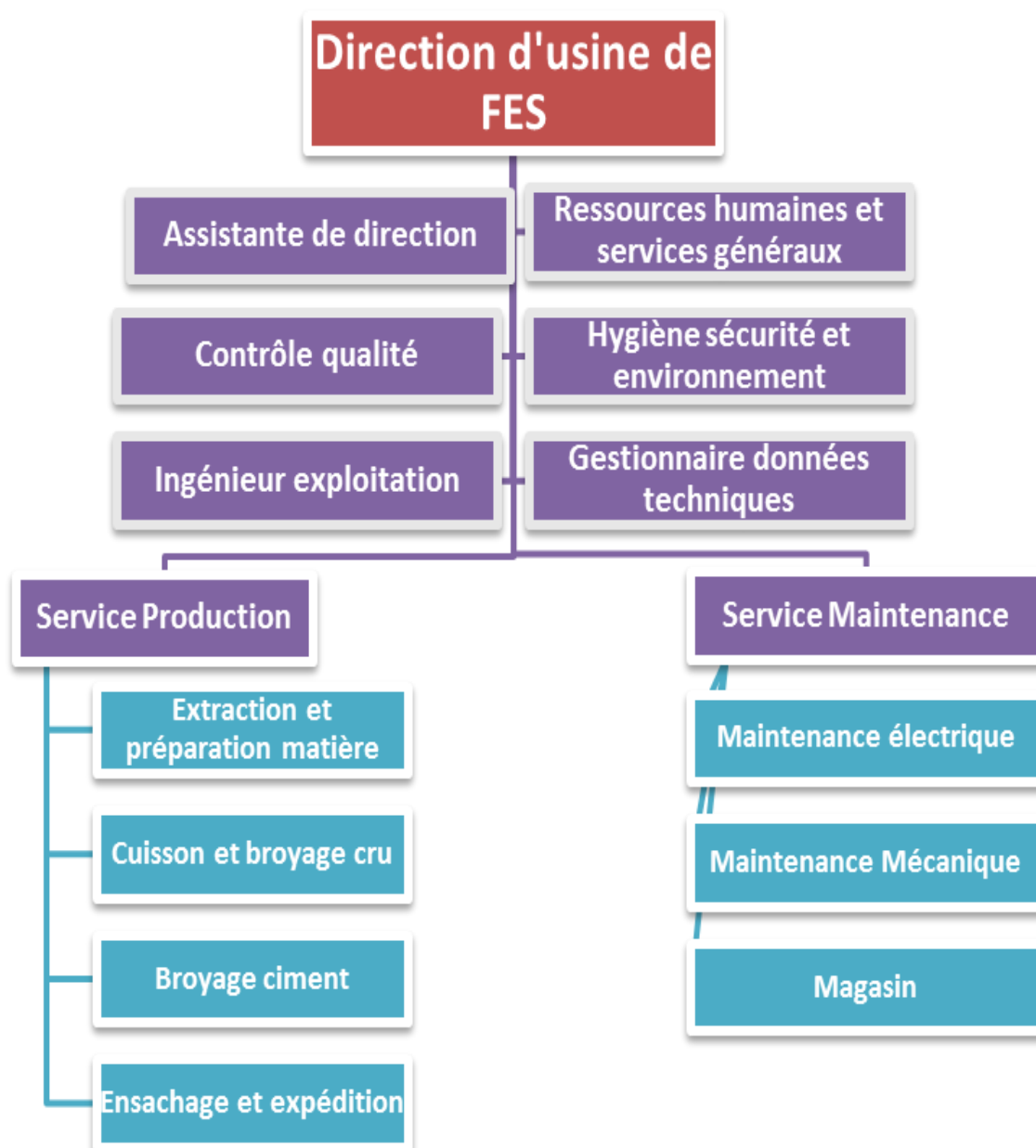
Les ateliers composant la fabrication du ciment (concassage de matière première, pré-homogénéat ion, broyage cru, broyage cuit.....) fonctionnent automatiquement, leurs suivi se fait à

partir d'une salle de contrôle. Le service de production est donc composé de chefs de postes, d'opérateurs et de rondiers qui assurent la production 24h/24h.

➤ **Le service de sécurité :**

Il est le moteur pour la réalisation et l'encadrement de l'effectifs de l'usine pour produire un ciment avec un objectif de zéro accident, il a pour mission l'animation de la sécurité, le soutien de la hiérarchie en matière de sécurités, l'animation d'un comité de sécurité de l'usine et la gestion du réseau inter-usines.

II-5/Organigramme de LagargeHolcim Maroc :



Chapitre 2: Généralités sur le ciment et procédé de fabrication

I/Généralités sur le ciment:

I-1/La petite histoire du ciment:

L'industrie cimentière a vu le jour à la fin du 19^{ème} siècle. Depuis, les techniques de fabrication et les performances du ciment n'ont cessé de s'améliorer.

C'est un produit très commun dans la civilisation contemporaine, mais il est mal connu du grand public. Sa fabrication est une prouesse technique que l'on ne soupçonne pas.

Les Romains, dont les ouvrages ont traversés les siècles, fabriquaient un mortier capable de pendre sous l'eau en y ajoutant la pouzzolane. Ils y ajoutaient aussi la tuile broyée, ce qui améliorait la prise et le durcissement pour préparer ce qu'ils appelaient: "opus caementicium".

En 1971, un ingénieur nommé Louis Vicat a élaboré la théorie d'hydraulicité. Il fut le premier à donner dans son mémoire à l'académie des sciences des indications précises sur les proportions du calcaire et d'argile d'un mélange qui, après cuisson à une température donnée et broyage, donne naissance à un liant hydraulique industrialisable: **le ciment artificiel**. De ce fait, sa découverte avait un impact considérable dans le monde des ciments industriels, ainsi que sur les constructions contemporaines. La réaction qui se fait entre la poudre du ciment et l'eau produit un minéral artificiel insoluble, et plus les grains du ciment sont fins, plus l'hydratation s'effectue rapidement. Le durcissement a lieu aussi bien à l'air ou sous l'eau.

I-2/Qu'est ce qu'un ciment:

Le ciment est un liant hydraulique constitué d'une poudre minérale, d'aspect grisâtre, obtenue par broyage et cuisson d'un mélange des matières premières à savoir le *Calcaire, Minerai de Fer- le schiste, Fluorine, Le gypse* et *Pouzzolane*. Mélangé à l'eau, il forme une pâte plastique liante capable d'agglomérer en durcissant, des substances variées.

Le produit de la cuisson, appelé clinker, forme une combinaison de chaux, de silice, d'alumine et d'oxyde ferrique.

Nom	Symbole -	Masse Molaire(g/mol)	Notation cimentière
Silice	SiO ₂	76	S
Chaux	CaO	56	C
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	159,69	F
Alumine	Al ₂ O ₃	101,96	A

Le clinker obtenu n'est qu'un produit semi fini. Généralement, on lui ajoute le gypse et la pouzzolane pour obtenir le ciment.

- Les matières premières constituantes du ciment:

- *Calcaire*: est utilisé comme matière première. Il représente 70% du tonnage des matières premières utilisées.

-Minerai de fer - le schiste: utilisés comme matières de correction, ils sont ajoutés au mélange avec des proportions différentes et peu importantes juste pour enrichir le produit final avec les silices et le fer.

-Fluorine: une espèce minérale composée de fluor de Calcium, de formule chimique CaF_2 ;

elle est apportée d'un gisement à proximité de la région d'Azrou.

-Le gypse : retardateur de prise.

-Pouzzolane : roche volcanique.

I-3/ les différentes voies de fabrication:

Il existe quatre voies de fabrication du ciment, qui diffèrent entre eux par la nature du traitement thermique utilisé.

a/ Voie humide: Le procédé le plus ancien, le simple mais il demande énormément d'énergie.

Les matières premières sont broyées finement puis mélangées avec de l'eau pour former une pâte liquide (28% à 42% d'eau). Cette dernière est ensuite acheminée à l'entrée d'un four rotatif, pour la préparation du clinker. Cette méthode de fabrication est abandonnée, pour des raisons d'économie d'énergie.

b/ Voie semi humide: (dérivée de la voie humide);

La matière est préparée par voie humide, puis débarrassée d'une partie de son eau avant cuisson.

c/ Voie sèche: (La plus utilisée):

Les matières premières concassées, broyées à sec puis homogénéisées, forment une poudre (farine crue), cette poudre est envoyée dans le four rotatif pour la clinkerisation.

d/ Voie semi sèche: (dérivée de la voie sèche);

Le cru est aggloméré en boulettes avant la cuisson.

II-Description du procédé de fabrication utilisé par LafargeHolcim Fès:

II-1/ Procédé de fabrication :

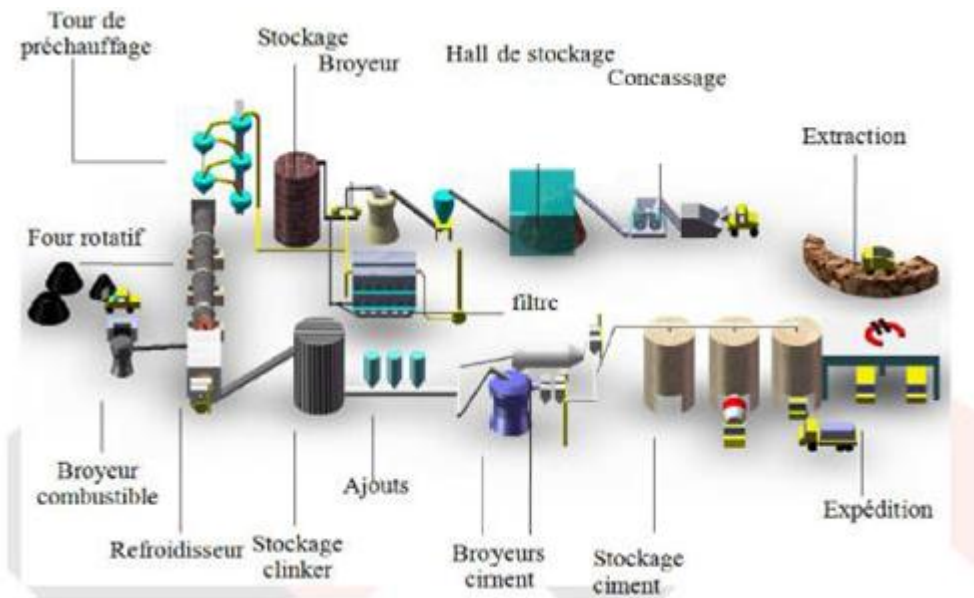


Figure 2 : Procédé de fabrication du ciment

1/ Extraction des matières premières:



Figure 3 : Carrière Calcaire RAS EL Maa

La carrière en cimenterie constitue la source en matières premières, lesquelles subiront des transformations physico-chimiques pour fabriquer le produit ciment. Les matières premières doivent contenir certains éléments chimiques (Carbonate de calcium, oxyde de fer, Alumine et silice) et sont généralement des calcaires et des argiles (schiste), elles sont extraites au niveau de la carrière sous forme de blocs de dimensions très variées.

Deux carrières sont mis à la disposition de l'usine: l'une est située à la proximité de l'atelier du concassage donne du calcaire (matière riche en chaux), et l'autre est située à la région du Fès (Bhalil) donne du schiste. Le reste des matières premières est soit pris depuis les sources de la région ou porté depuis l'étranger selon les besoins. L'extraction du calcaire représente 70 % du tonnage des matières premières nécessite l'emploi d'explosifs il est extrait des parois rocheuses de la carrière à ciel ouvert à proximité de l'usine par abattage à l'explosif.

La Florine est aussi ajoutée au départ, comme matière première. Elle est portée d'un gisement à proximité d'Azrou. Elle est utilisée en faible quantité dans le mélange.

Toutes les matières premières qu'on vient de citer doivent être soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulières.

2/ Concassage:

L'atelier du concassage est situé à 50 m de la carrière calcaire. Il comprend un concasseur à marteau à double rotor, qui convient pour un concassage de toutes matières friables ou demi-dures. La marche du concasseur est entièrement automatisée, lui conférant un fonctionnement optimum et très sécurisé.

Le concassage est une opération destinée à réduire les dimensions des blocs de calcaire extraits, en vue d'optimiser et faciliter leur stockage et manutention. Les matériaux sont réduits par le concasseur à une taille maximale de 80 mm.

Le dépoussiérage de l'atelier de concassage est réalisé par des filtres à manches, permet la récupération des matières très fines pour les remettre au circuit.

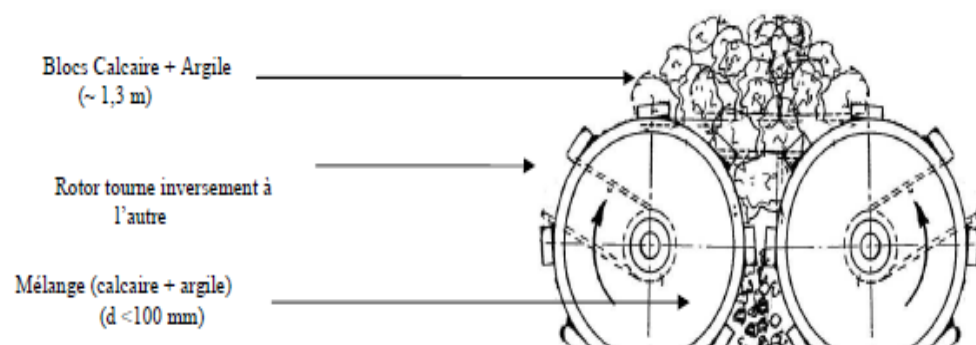


Figure 4 : Concasseur à cru

3/ Transport :

Les matières concassées sont transportées jusqu'à l'usine le plus souvent par des bandes transporteuses.

4/ Pré-homogénéisation :

C'est une opération qui consiste à assurer la composition chimique régulière du mélange des matières premières. En effet, le mélange cru doit respecter des proportions chimiques bien déterminé (78% calcaire et 22% schiste). Cette action est contrôlée par un PGNAA (prompt Gamma Activation Analysis). Ce dernier donne des informations importantes sur la composition chimique du mélange et sur la proportion de chaque élément chimique, ces données vont être interprétées ensuite par la salle du contrôle.

5/ Broyage cru :

C'est une opération qui consiste à préparer un mélange homogène avec une bonne répartition granulométrique pour assurer les meilleures conditions de la cuisson du mélange cru (farine crue). Il consiste à l'introduire dans le broyeur à cru où il subit à des actions mécaniques afin de l'obtenir à la sortie du concasseur avec une dimension comprise entre 0 et 200 μ m.

Les matières premières sont introduites dans le broyeur pour être finement broyée.

6/ Dépoussiérage :



Figure 5 : Filtres à manches

Le transport de la farine du crû par des aéroglesseurs risque de générer des poussières. Le système de dépoussiérage consiste à éliminer les émissions des poussières par l'utilisation de filtres à manches ou d'électro-filtres pour une meilleure protection de l'environnement. A noter que le dépoussiérage n'est pas une opération spécifique à la farine, d'autres ateliers (le broyage du ciment par exemple) comportent des

systèmes de dépoussiérage.

7/ Homogénéisation :

Dès sa sortie du broyeur, La farine crue produite est transportée par des aéroglesseurs vers un silo d'homogénéisation dont le rôle est d'homogénéiser le cru de façon à ce que le mélange acquière sa composition chimique optimale et ses caractéristique uniformes pour en assurer une bonne cuisson et obtenir un clinker d'une qualité constante.

8/Préchauffage :



Figure 6 : Tours de préchauffage.

Avant introduire la farine crue dans le four, elle passe d'abord par une tour de préchauffage, composée de cinq cyclones disposés verticalement et d'un ventilateur situé à sa partie basse qui sert à propulser les gaz chauds du four vers les cyclones. Les matières crue remonte par élévateurs jusqu'à la partie supérieure du tour, puis, elle descend et au même temps elle se réchauffe lors de son contact avec les gaz chauds.

Cette opération permet essentiellement de préparer la matière du point de vue chimique et thermique.

9/ cuisson :



Figure 7 : Four rotatif de cuisson

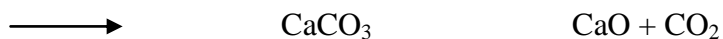
Au pied du 5^{ème} cyclone, la farine crue est obtenue chaude, ($T=1000^{\circ}\text{C}$) et pré-calcinée à ce moment-là elle est prête à alimenter le four rotatif pour la préparation du clinker.

Le Four rotatif est de forme cylindrique de 3,6m de diamètre, de 64m de longueur, et une pente d'inclinaison de 3%.

Dans le four on distingue 3 parties, en effet, tout au long de la cuisson, un ensemble de réactions physico-chimiques conduit à l'obtention du clinker:

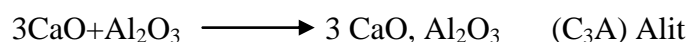
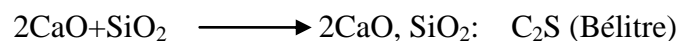
La décarbonatation :

La décarbonatation du carbonate du calcium CaCO_3 donne de la chaux vive selon la réaction:



Phase de cuisson ou phase transitoire :

Caractérisée par la formation de la combinaison provisoire ($900-1200^{\circ}\text{C}$) ;



Phase de clinkerisation :

Transformation de C_2S en C_3S (1300 à 1400°C).



Le combustible utilisé est le coke du pétrole (pet coke) en marche normale et le gasoil pour la flamme. Parfois on ajoute au pet coke les grignons d'olive ou les pneus.

En effet la température dans la zone de la cuisson est de l'ordre de 1400°C , permet la combinaison des silicates bi-calcique avec la chaux libre pour former les silicates tricalciques (les Alites).

Ces Alites, grossissent, granulent, et forment ainsi du Clinker qui se présente sous forme de grains gris foncés arrondis dont la dimension sont irrégulières.

La chaleur nécessaire à la réalisation de cette réaction est assurée par la combustion du coke de pétrole, et les pneus déchiquetés, la rotation et l'inclinaison permettent la progression de la matière de l'entrée du four vers la sortie.

10/ Refroidissement :

Une fois le clinker est sorti du four ($T= 1200-1400^{\circ}\text{C}$), il subit un traitement thermique sous la forme d'une trempe à l'air froid.

11/ silo à clinker :



Figure 8 : Silo à clinker

Le clinker issu du four est stocké dans des silos qui d'une part, confèrent à l'atelier de broyage ciment (étape suivante) une autonomie de marche en cas d'arrêt intempestif du four et d'autre part, prémunissent le clinker d'une dégradation physico-chimique que causerait un stockage prolongé à l'air libre.

12/ Broyage et stockage du ciment :

Après refroidissement, le clinker se présente sous forme de nodules gris foncé d'environ 2 cm de diamètre. Pour la fabrication du ciment, le clinker et les ajouts sont introduits au niveau du broyeur ciment avec des proportions prédéfinies. On distingue 2 types de broyeur :

✓ Broyeur BK3 :

C'est un broyeur à boulets. Les corps broyant sont constitués de boulets d'acier qui par chocs, font éclater le grain du clinker et amènent progressivement le ciment à l'état de fine farine, ne comportant pas que très peu de grain supérieur à 40 microns.



Figure 9: Broyeur ciment

✓ Broyeur BK4 :

C'est un broyeur à galets qui tourne sur une piste roulante en éclatant les grains du clinker et des ajouts, il est équipé par un séparateur qui ne laisse passer que les grains de dimension souhaitée.

La qualité finale est évaluée par des modules, c'est-à-dire des valeurs calculées à partir de la composition.

➤ Module de saturation au chaux :

$$LSF = \frac{CaO}{2,8.SiO_3 + 1,1.Al_2O_3 + 0,7.Fe_2O_3}$$

➤ Module silicique :

$$MS = \frac{SiO_3}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

➤ Module alumino-ferrique :

$$AF = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$



Figure 10 : Silos à ciment

13/ Logistique :

Les expéditions comprennent le stockage du ciment, son conditionnement (ensachage en sac de 25kg) en cas de livraison par sacs et son chargement sur l'outil de transport (camion-citerne, camion plateau équipé de grue de déchargement si nécessaire). C'est l'interface de l'usine avec le client.

Chapitre3 : Techniques d'analyses et contrôle de qualité

Dans une société cimentière, la présence d'un laboratoire de contrôle de qualité des produits cimentiers a une importance primordiale. En effet, tous les produits cimentiers (farine, cru, ciment, clinker....) subissent des analyses (physiques et chimiques) de contrôles de qualité dans le laboratoire d'analyse.

De ce fait, le contrôle de la qualité a non seulement pour objectif d'améliorer le produit, mais aussi de réduire les risques de mettre au marché des produits défectueux, ce qui pourrait porter atteinte à la réputation de l'entreprise.

III-1/Les essais physiques:

A/ la finesse:



Figure 11 Figure 6: Tamiseur

Ce procédé consiste la détermination de la granulométrie de l'échantillon en se servant d'un courant d'air qui crée une différence de pression entre deux niveaux du tamis. Les passants à travers le tamis sont entraînés par un courant d'air et les grains dont la dimension est supérieur aux mailles du tamis constituent donc de refus, cette opération permet de vérifier l'homogénéisation de l'échantillon et de contrôler aussi le bon fonctionnement du broyeur.

Mode opératoire

On remet la balance à zéro, puis on place notre échantillon sur son plat, on met ensuite le produit pesé dans le tambour de tamisage (40 μ), on règle le temps (3 Mn) et on fait marcher le tamisage. En fin, on repese le refus. Entre temps on doit absolument vérifier que le refus à 90 μ et nul.

m1 : poids pesé avant tamisage.

m2 : poids pesé après tamisage

$$\text{Taux de refus} = \frac{m2}{m1} \times 100$$

B/ Essais de résistance à la flexion et la compression:



Figure 12 : PRESSE

L'essai de rupture par flexion permet la détermination des contraintes de traction par flexion. La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil appelé PREESE, muni d'un dispositif qui casse les moules en détectant la force supportée en MPa. Un autre dispositif comprime chaque demi-prisme obtenu en détectant encore la pression supportée en MPa.

Mode opératoire: préparation des moules :

Dans le récipient d'un malaxeur on mélange 450g de ciment, de 225g d'eau et 1350g de sable. Le moulage s'effectue dans des moules en acier placés dans un appareil (table à chocs) afin de subir les 60 chocs. Après remplissage, on les conserve dans un bassin d'eau dans une chambre humide dont la température de l'eau est 20°C et le taux d'humidité est de 98%, pendant 2 jours (pour la vérification), 7 jours (pour la correction), puis 24 jours (pour l'expédition).

Au jour prévu les éprouvettes sont soumises à l'essai de la flexion à l'aide de la PRESSE.

C/ Essai de prise :



Figure 13 : appareil de Vicat

On effectue toujours cet essai au laboratoire, dont le but est de déterminer le temps de prise, c'est-à-dire la durée qui s'écoule entre l'instant où le liant est en contact avec l'eau de gâchage et le début de prise.

Pour cela, on prépare la même pâte que l'essai précédent, on la met ensuite dans un moule tronconique sur la plaque et on allume l'appareil.

L'aiguille dont le diamètre est très petit (1.13mm), s'enfonce dans la pâte chaque 10 min, lorsqu'elle est immobilisée, on relève la distance séparant l'extrémité de l'aiguille et la plaque base.

III-2/ Les essais chimiques:

A/ La perte au feu :



Figure 14 : Four à moufle

Le principe consiste à peser la masse de la matière avant et après le passage dans un four à 1000°C. C'est-à-dire la teneur en H₂O et CO₂ qui se sont volatilisés par déshydratation et calcination dans le four à moufle à la même température. Elle est appliquée sur le cru, le clinker et le ciment pour une durée de 20 min environ.

Mode opératoire :

On pèse le creuset en platine à l'aide d'une balance, puis on la remet à 0, on introduit notre échantillon dans le creuset et on note la masse. On porte le tout au four (1000°C), pour une durée de 20 minutes. On refroidit l'ensemble pendant 10 à 15 min puis on le repese.

$$\text{PAF (\%)} = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_2} \times 100$$

m1 : la masse du creuset en platine vide.

m2 : la masse de l'échantillon mesuré.

m3 : la masse finale de l'ensemble (échantillon+creuset).

B/ Le pourcentage d'humidité :

C'est le rapport entre la masse d'un échantillon porté à l'étuve vers 105°C et sa masse initiale afin de déduire le pourcentage d'eau par la formule :

$$\text{Taux d'humidité(\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

Avec :

m1 : masse pesée avant séchage.

m2 : masse pesée après séchage.

C/Détermination de la teneur en fluorine :

Pour déterminer la teneur en fluorine dans un échantillon (cru, ciment ou clinker), on procède de la façon suivante :



Figure 15 : PH mètre

Mode opératoire :

On pèse d'abord 0.5g de l'échantillon, puis 4g de NaOH dans un creuset de nickel, puis on l'introduit dans un four à 600°C pendant 5 min. On porte ensuite le creuset à une flamme de Bec Benzène. Après refroidissement, on immerge ce creuset dans un bêcher contenant 100ml de l'acide citrique chauffé auparavant, on verse ensuite le contenu du bêcher dans une fiole jaugée de 250ml, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. A l'aide d'une pipette, on prend 10 ml de cette solution, on ajoute 10 ml de l'eau distillée plus 10 ml d'une solution TISAB.

Chapitre4 : Adaptation du spectrophotomètre pour l'analyse des chlorures dans la farine chaude:

I-Introduction:

L'analyse de la composition chimique des produits fabriqués par l'usine (clinker, ciment, cru et farine chaude) se fait au laboratoire à l'aide d'un spectrophotomètre à rayons X.

Ce contrôle tient en compte la détermination de la composition chimique des échantillons à analyser afin de la garder dans les normes. Ceci est réalisé au laboratoire à l'aide d'un spectrophotomètre à rayons X qui donne la composition chimique de l'échantillon de tous ses éléments en %. Le spectrophotomètre est lié à l'ordinateur par un logiciel OXSAS et chaque élément a son propre programme qui permet de le déterminer.

L'analyse des chlorures dans la farine chaude n'était pas programmée; le but de mon sujet était alors la préparation des échantillons (étalons) qui vont nous servir à la création d'un programme de détection des chlorures par spectroscopie.

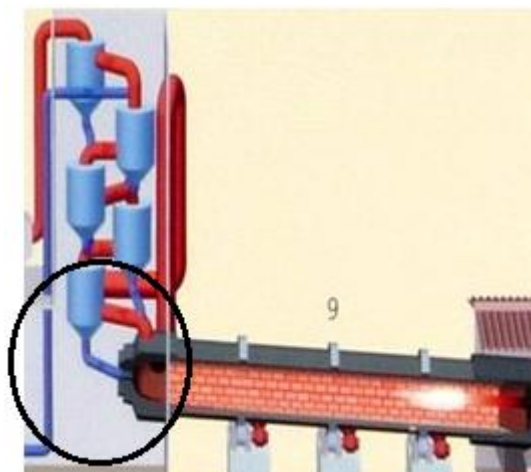


Figure 16: Prélèvements des échantillons de la farine chaude

II-Définition :

La farine chaude est l'ensemble des matières premières (cru) décarbonatées et préchauffées destinées à alimenter le four pour la préparation du clinker. Des échantillons sont portés au laboratoire chaque 4h, les analyses de chlorures sont faites sur ces échantillons par le titrateur.

III-Spectrophotométrie et spectroscopie à rayons X:

III-1/ spectroscopie :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres.



Figure 17 : spectrophotomètre à rayons X

III-2/ Principe de fonctionnement du Spectrophotomètre à rayons X:

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, un électron de la couche interne est arraché. Les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental. La désexcitation se fait par une transition électronique : un électron d'un niveau plus élevé descend pour remplacer la lacune. Cette transition électronique libère l'énergie sous forme de rayons X notamment.

Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre de l'énergie d'une longueur d'onde propre. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

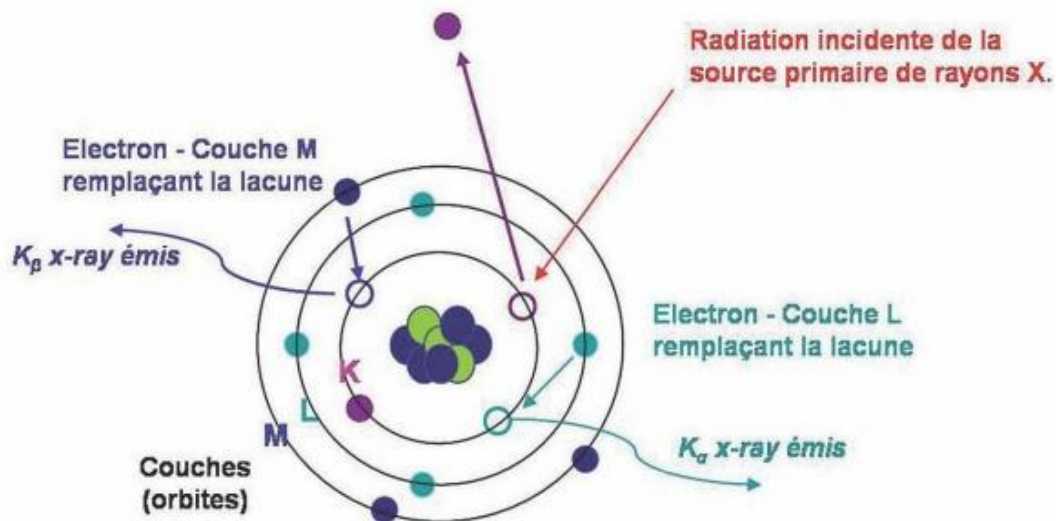


Figure 18 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre à rayons X

III-3/ Préparation des échantillons et création du programme :

1/ Préparation des échantillons et des étalons :

Mode opératoire de détermination des chlorures au laboratoire :

On prend une masse de 0.5g de notre échantillon, on la met dans une bécher de 250ml, puis on ajoute 10ml de HNO_3 (0.1M) et de l'eau désilée jusqu'à 100ml et on porte le tout au tritrateur automatique.

La solution titrante est une solution d' AgNO_3 de 0.1 molaire.



Figure 19 : Titrteur automatique

Résultats d'analyses :

Echantillon / Analyses	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech5	Ech6	Ech7	Ech8	Ech9	Ech10	Ech11	Ech12
Analyse1	0,3128	0,3728	0,1572	0,1897	0,2391	0,2002	0,3128	0,2737	0,2757	0,1897	0,1485	0,6322
Analyse2	0,2843	0,3834	0,1709	0,1899	0,2358	0,2184	0,2843	0,2812	0,2101	0,1899	0,1433	0,6012
Analyse3	0,1593	0,3834	0,1654	0,1941	0,2328	0,2741	0,1693	0,3180	0,3627	0,1940	0,1433	0,5998
Analyse4	0,2889	0,3684	0,1701	0,1866	0,2465	0,2473	0,2889	0,2861	0,2001	0,1866	0,1341	0,5912
Analyse5	0,2379	0,3556	0,1684	0,1345	0,2456	0,2135	0,2379	0,1375	0,2656	0,1340	0,1291	0,6001
Analyse6	0,2048	0,4841	0,1529	0,1854	0,2368	0,1736	0,2028	0,2678	0,2667	0,1845	0,1218	0,6132
Valeur Moyenne	0,2657	0,3799	0,1632	0,1797	0,2394	0,2211	0,2657	0,2854	0,2634	0,1798	0,1365	0,6063

Tableau : Analyse des chlorures dans la farine chaude en pourcentage

N.B : La Masse prise dans cette analyse est entre 0.5 et 0.6 grammes.

Avant de mettre les échantillons dans le spectrophotomètre, il faut d'abord préparer les pastilles (étalons). Pour ceci une masse de 20g de l'échantillon de la farine chaude est passée dans un sur-broyeur puis dans la presse à pastilles.



Figure 20 : presse à pastilles



Figure 20 : étalons

Une fois les pastilles sont préparées, on les porte au spectrophotomètre et on commence la programmation.

2/ Création du programme :

Pour préparer une méthode pour mesurer des concentrations inconnues, il est nécessaire de disposer d'une série d'échantillons standards avec des concentrations connues de tous les éléments à mesurer. Ces échantillons standards sont appelés étalons. Les valeurs de concentration sont nécessaires pour calibrer l'instrument.

➤ Etalon :

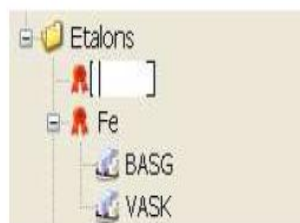
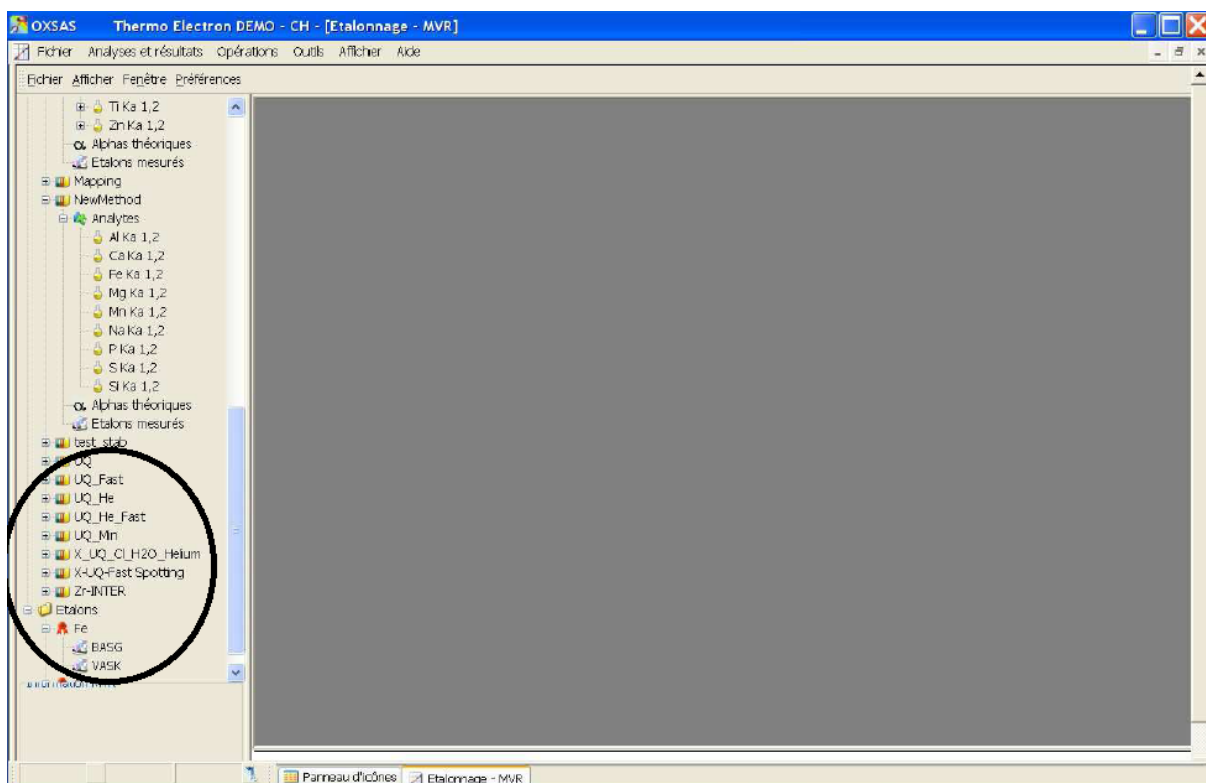
Un étalon est la matérialisation d'une grandeur donnée dont on connaît la valeur avec une grande exactitude. Un étalon peut servir à étalonner d'autres étalons de moindre exactitude ou des équipements de mesure de la même grandeur.

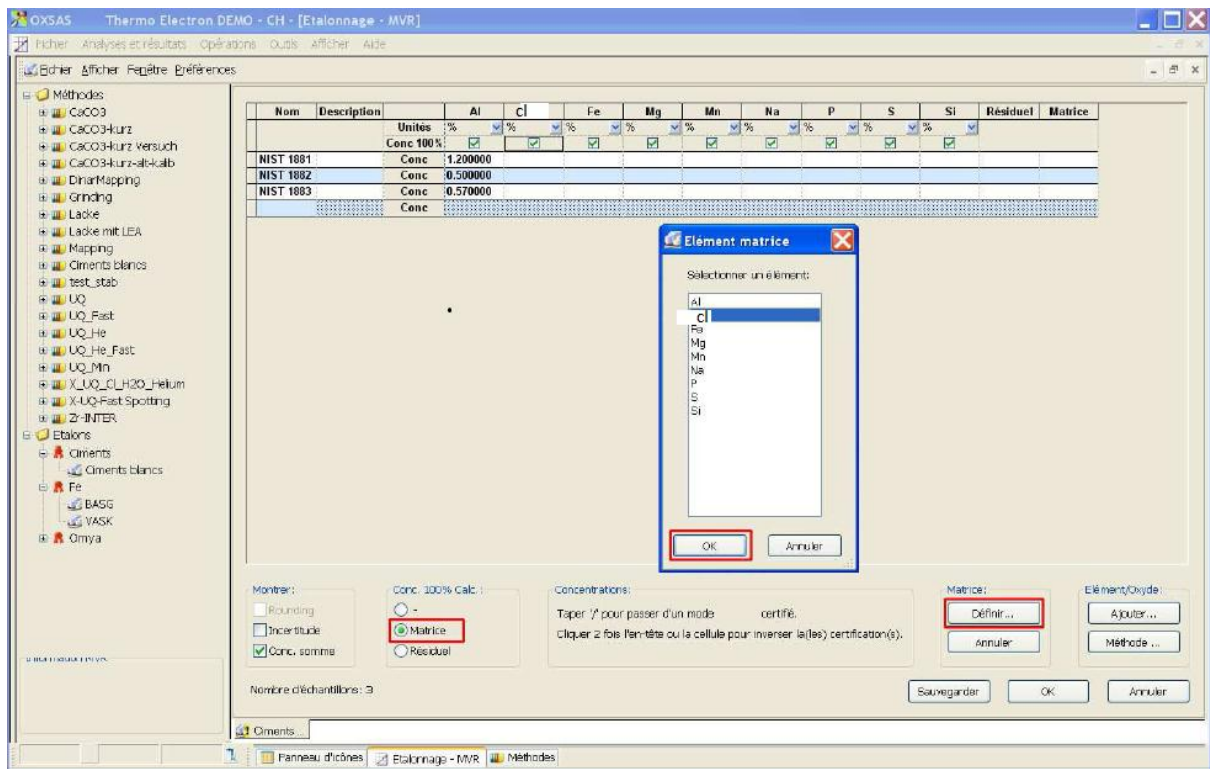
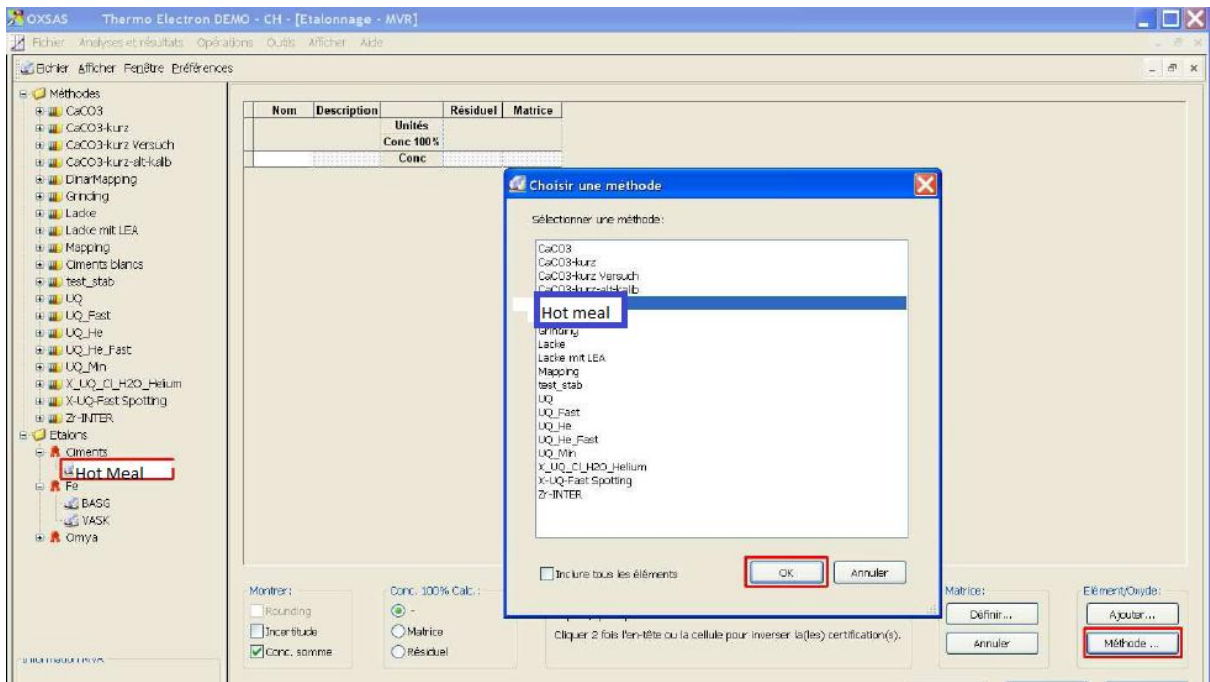
➤ Description du logiciel et étapes de création de la courbe de calibrage :

Logiciel d'analyse de fluorescence X OXSAS :

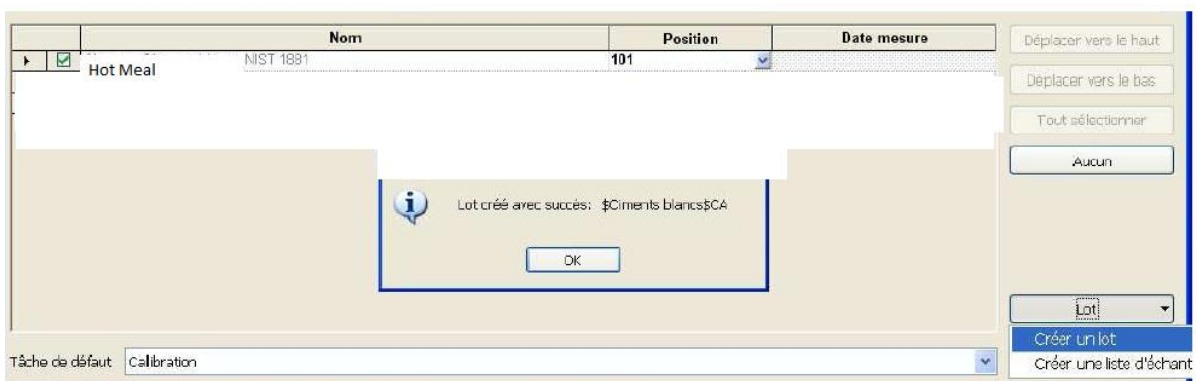
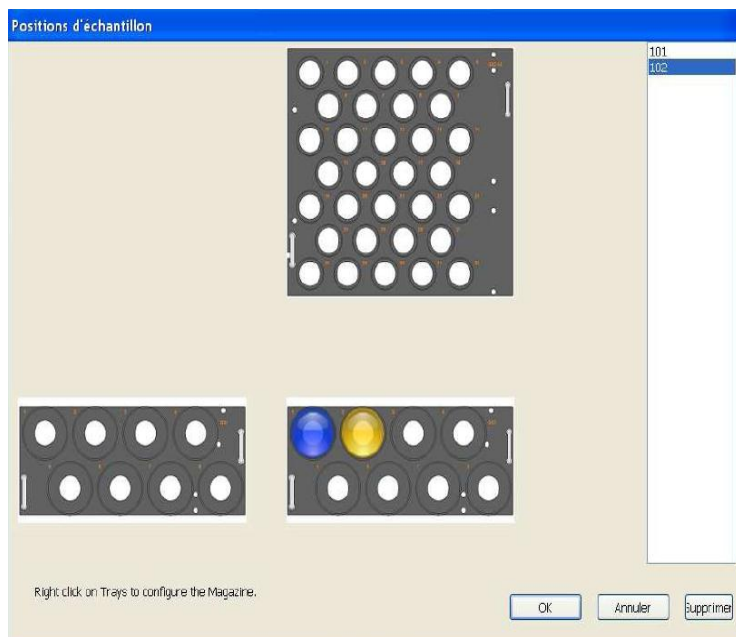
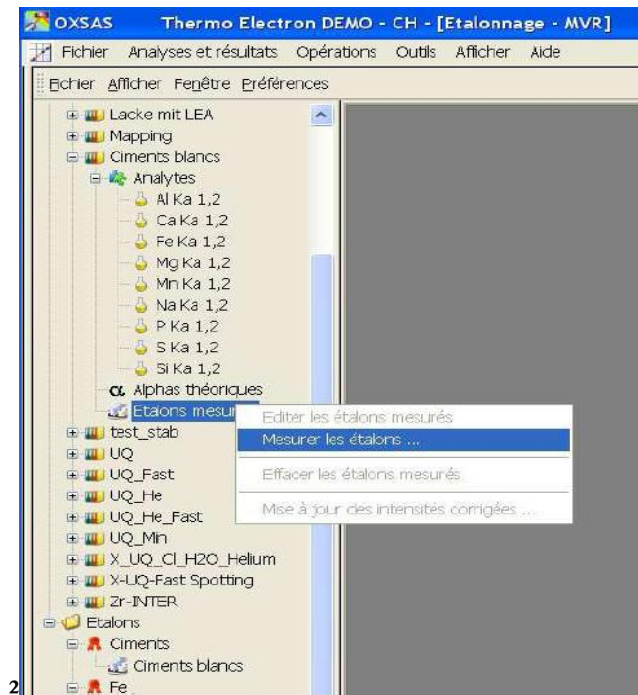
Améliorez l'efficacité et la productivité du laboratoire grâce à une solution logicielle personnalisable qui fonctionne avec les spectromètres XRF. Le logiciel d'analyse de fluorescence X Thermo Scientific OXSAS, souple et puissant, réalise des analyses d'échantillons de grande qualité et rapides à l'aide de modèles.

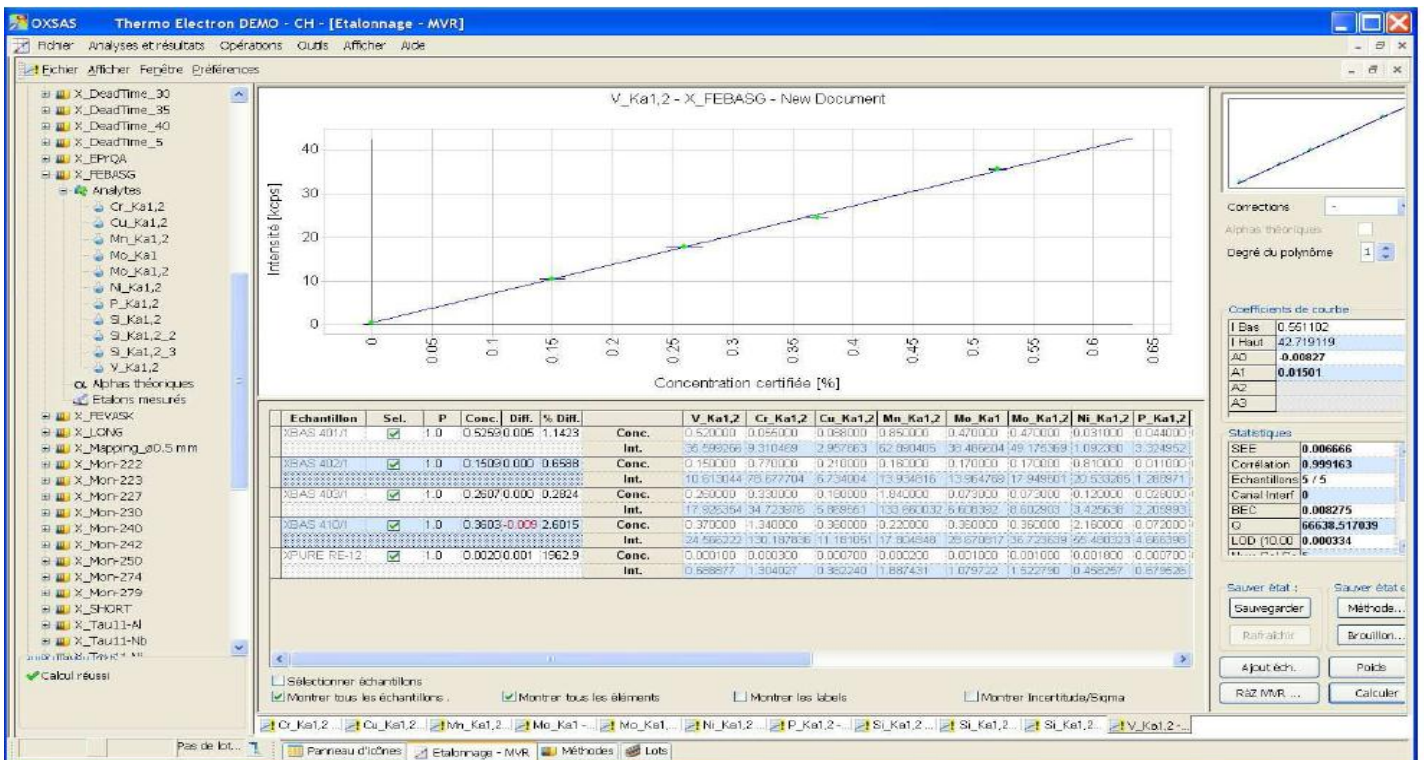
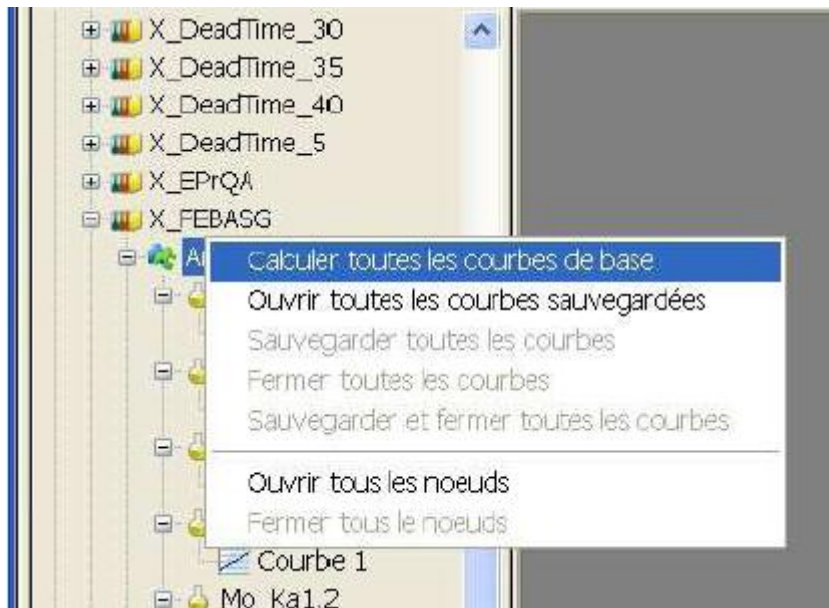
Le menu **Etalonnage - MVR** peut être ouvert comme indiqué dans la figure suivante :





Nom	Description	Unités	Al	Cl (Matrice)	Fe	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Résiduel
		Conc 100%	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
NIST 1881		Conc	1.200000	98.800000								
NIST 1882		Conc	0.500000	99.500000								
NIST 1883		Conc	0.570000	99.430000								
		Conc										





La courbe de calibration Créé est une courbe d'intensité en fonction de la concentration ; en effet ces étalons qui vont servir à la création de la courbe doivent être déterminé par un laboratoire certifié afin que la détermination de la courbe soit le plus exact possible. C'est pour cette raison, qu'on a fait six analyses pour chaque échantillon pour diminuer l'incertitude et pour que les résultats soit les plus exacts possible.

	<i>Analyse au laboratoire :</i>	<i>Analyse par spectrophotomètre :</i>
<i>Temps d'analyse</i>	40 à 45 Mn	8 à 10 Mn
<i>Risques sur la santé</i>	Risques de manipulation des produits chimiques (Acide nitrique, AgNO ₃).	Pas d'utilisation des produits chimiques.
<i>Résultats</i>	Incertitude élevée vu de la manipulation à la main et lors de la préparation des solutions.	Exactitude élevée : L'analyse est faite sur 1Å de la surface des pastilles donc les résultats sont très précis.

Ce tableau comparatif montre bien l'utilité du choix du Spectromètre à rayon X.

IV/Les effets négatifs des chlorures sur les produits cimentiers :

Les effets négatifs de ces chlorures apparaît dans le béton ; en effet ; La corrosion des armatures du béton armé est une des causes principales des désordres et de diminution de la capacité portante des structures. La présence de chlorures dans le béton frais à des teneurs non maîtrisées augmente le risque de corrosion des aciers, mais contribue également à perturber la prise, le durcissement et, au final, les performances mécaniques du béton.

Lorsqu'ils pénètrent dans le béton, les chlorures contribuent à l'attaque de la matrice cimentaire. Enfin les chlorures participent à l'apparition d'efflorescences à la surface du parement. Il est donc nécessaire de contrôler la teneur en chlorures dans les constituants des bétons.

Selon le cahier des normes de LafargeHolcim, la teneur des chlorures ne doit pas dépasser 0.1% dans le ciment.

Conclusion :

Au cours de ce travail, il m'a été possible de passer en revue la préparation du ciment portland. J'ai pu étudier le procédé de fabrication du ciment et du clinker, depuis les matières premières jusqu'à cuisson.

Mon stage effectué au laboratoire de contrôle de qualité m'a permis de comprendre les différentes analyses de contrôle de qui se font au sein de ce dernier sur les différents produits fabriqués.

Ainsi, de bien comprendre le fonctionnement du spectrophotomètre à rayons X. La courbe de calibrage crée permet de donner une meilleure analyse des échantillons du faite que cette analyse se fait sur 1\AA de l'échantillon.