



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Mise en place d'un programme d'analyse des chlorures dans le cru par spectromètre à XRF

Présenté par :

- ◆ Yasmine Boukhlof

Encadré par :

- ◆ Mr. AYADI ABDLAZIZ (HOLCIM)
- ◆ Pr. ABDELLAH FARAH (FST)

Soutenu Le 6 Juin 2017 devant le jury composé de :

- Pr **A.FARRAH**
- Pr **M.CHAOUQI**
- Pr **M.K.SKALLI**

Stage effectué à LA SOCIETE HOLCIM

Année Universitaire 2016 / 2017

Introduction

Dans un domaine aussi délicat que la cimenterie et devant la concurrence aigüe, les crises économiques du marché et les exigences du client, l'instauration d'une culture d'amélioration continue et l'augmentation de la performance qualité et productivité devient une nécessité évidente pour le maintien de la compétitivité au sein du marché marocain.

Dans cette optique la société **LAFARGE-HOLCIM** s'est engagée dans une démarche d'amélioration et de réorganisation globales, visant à atteindre l'excellence industrielle en termes de qualité et productivité. Notre projet de fin d'étude s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif l'amélioration de la performance qualité et de la productivité.

Le présent rapport expose le travail réalisé dans le cadre de notre projet selon le plan suivant :

- Le premier chapitre comprendra une présentation de l'organisme d'accueil l'objectif fixés par LAFARGE HOLCIM, l'équipe de travail au sein de la société
- Le deuxième chapitre sera dédié à la planification et description de procédés de fabrication du ciment dans l'usine
- Le troisième chapitre constitue un chapitre analytique de deux volets lies qui décrit la démarche de contrôle qualité adoptée par le service soit le volet des analyses physiques le volet des analyses chimiques.
- Le quatrième chapitre, représente la problématique traitée au cours de ce projet de fin d'études, le fruit de nos analyses ainsi la partie expérimentale qui nous permet de valider cette nouvelle méthode tout en se basant sur les critères de validation des méthodes d'analyse, les solutions que nous avons élaborées et la mise en place d'un plan d'actions amélioratrice de la performance de processus d'analyse

Avant-propos

Ce projet est issu du stage de fin d'études que j'ai réalisé dans le cadre de l'obtention de licence en Génie chimique dont les enseignements sont dispensés par la faculté des sciences et techniques de Fès.

Au cours de ce stage, que j'ai effectué au siège de la société HOLCIM à Fès - Ras El Ma, entre le 14 Avril 2017 et le 25 Mai 2017, et surtout dans le service de contrôle de qualité, j'ai eu pour mission la validation d'un nouveau moyen d'analyse des chlorures contenu dans le cru par spectroscopie afin de remplacer la méthode chimique classique en vue de suivre en continu la qualité du ciment produit.

Cette période d'activité dans le laboratoire m'a permis de m'introduire dans le milieu professionnel, de prendre contact avec le milieu du travail, de tester mes possibilités d'adaptation personnelles et de mettre en application toutes les connaissances théoriques et pratiques acquises lors des études.

Une telle occasion offerte par HOLCIM m'a pu apprendre énormément de choses grâce à l'appui considérable du personnel.

Vous trouverez donc dans ce rapport, le résultat d'un stage que je qualifierais à la fois une expérience bien appropriée dans la vie professionnelle et un enrichissement à titre personnel.

Remerciements

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **RIBI Najib**, directeur de la cimenterie Lafarge HOLCIM-FES, et Monsieur **ROUIJEL Hamid** qui ont bien voulu m'accorder ce stage et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en m'accueillant.

Je souhaite remercier également aussi mon encadrant de stage au sein de la société, **Mr AYADI Abdelaziz**, Responsable de laboratoire de contrôle de qualité de la cimenterie HOLCIM FES, pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à ce travail et pour m'avoir accordé une grande liberté de recherche.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à mon encadrant, **Mr FARAH Abdellah** pour avoir toujours pris le temps de répondre à l'ensemble de mes questions et pour leur investissement tout au long de cette année riche en enseignements.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des acteurs rencontrés tout au long de ce stage, **Mr MHAMDI Abdellah**, **Mr SOUIKIK Moumaim**, **Mr El ATTAR Jalal**, **Mr ABDLOUHAB Rachdi**, **Mr Hassan AISSOUAL**, **Mr SALAMA Ahmed**, **Mr Driss BOUMAAZ** pour leur précieuse aide et pour leur investissement et leur appui dans leur domaine de compétence.

Sommaire

Avant-propos	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Listes des formules	
Abréviations	
Introduction	

CHAPITRE 1

I. Présentation générale du groupe Lafarge Holcim	
1. Holcim	1
2. Lafarge	1
3. Fusion Lafarge Holcim	1
II. Présentation de HOLCIM MAROC	
1. Généralités	2
2. Cadre juridique	3
3. Historique.....	3
4. Hiérarchie de HOLCIM Maroc.....	6
5. Activités principales de HOLCIM Maroc.....	7
III. Présentation Holcim Fès - Ras El Ma	
1. Généralités	9
2. Organigramme	9
3. Présentations des services.....	10

CHAPITRE 2

IV. Processus de fabrication du ciment dans HOLCIM Fès-Ras El Ma	
1. Définition du ciment	12
2. Matières premières	12
3. Ciments produits	13
4. Les différentes voies de fabrication du ciment	15
5. Description du procédé de fabrication utilisé	17
a. Extraction de la matière première	17
b. Concassage.....	17
c. Transport des matières premières	17
d. Pré-homogénéisation	18
e. Broyage cru	18
f. Dépoussiérage	19

g. Préchauffage	19
h. Four rotatif	19
i. Refroidisseur du clinker	21
j. Stockage du clinker	21
k. Broyage du clinker	22
l. Ensachage	22
m. Expéditions.....	22

CHAPITRE 3

V. Techniques d'analyses et contrôle de qualité

1. Analyses chimiques	
a. Perte de feu	24
b. Dosage de fluorine	24
c. Dosage des chlorures	25
d. Analyse par fluorescence à rayon X	25
e. Finesse	26
2. Analyses physiques et mécaniques	
a. Essai de prise	26
b. Résistance à la flexion et à la compression	27

CHAPITRE 4

I. Problématiques	28
II. Généralités	
1. Définition du cru	28
2. Chlorures	
a. Caractéristiques des chlorures.....	29
b. Effets des chlorures	29
3. Analyse chimique par titrateur potentiométrique.....	31
4. Analyse par spectrophotomètre à rayon X	32
III. Adaptation du spectromètre a rayon X pour analyse des chlorures	
1. Relevé des mesures quotidiennes.....	34
2. Démarche d'analyse	34
3. Résultats.....	35
4. Démarche des préparations des étalons.....	38
5. Démarche de programmation	39
6. Évaluation des résultats	40

CONCLUSION GENERALE

Chapitre 1 : aperçu sur HOLCIM

I. Présentation générale du groupe LafargeHOLCIM

1. HOLCIM

HOLCIM est l'un des plus grands producteurs mondiaux de ciment. D'origine suisse, le groupe est fondé en 1912, aujourd'hui il est présent sur les 5 continents dans plus de 70 pays.

Cette présence témoigne de la stratégie mondiale la plus diversifiée de l'industrie du ciment. Le groupe HOLCIM emploie près de 90 000 personnes et dispose d'une capacité de production de ciment proche de 200 millions de tonnes par an.



Fig.1 : ancien slogan de HOLCIM

2. Lafarge

Le groupe LAFARGE est le numéro un mondial des matériaux de construction, il rassemble 80 000 collaborateurs dans 76 pays et a réalisé un chiffre d'affaire de 16 milliards d'euros en 2009. Il exerce des activités dans le ciment, les bétons, les granulats, les plâtres, les produits de spécialités et dans les bios activités. Il occupe la place de numéro 2 mondial sur le marché du ciment avec 57 usines réparties dans plus de 15 pays.



Fig.2 : ancien slogan de LAFARGE

3. Fusion Lafarge HOLCIM

Fruit de la fusion de HOLCIM et de Lafarge, Lafarge-HOLCIM s'est fixé pour objectif de devenir un nouveau leader dans un monde nouveau.

La fusion a toutefois fait davantage que de simplement créer une entreprise plus grande, avec une envergure à vocation internationale. La nouvelle société a défini une stratégie et établi une planification lui permettant de tirer le meilleur parti de la plateforme issue de la fusion, en

améliorant la performance et en optimisant les actifs, en nous focalisant sur nos clients, afin de nous permettre de maximiser le flux de trésorerie disponible et d'assurer la création de valeur pour nos actionnaires. A l'avenir, la génération de flux de trésorerie disponible et l'EBITDA opérationnel constitueront les indicateurs financiers clés permettant de mesurer notre succès.

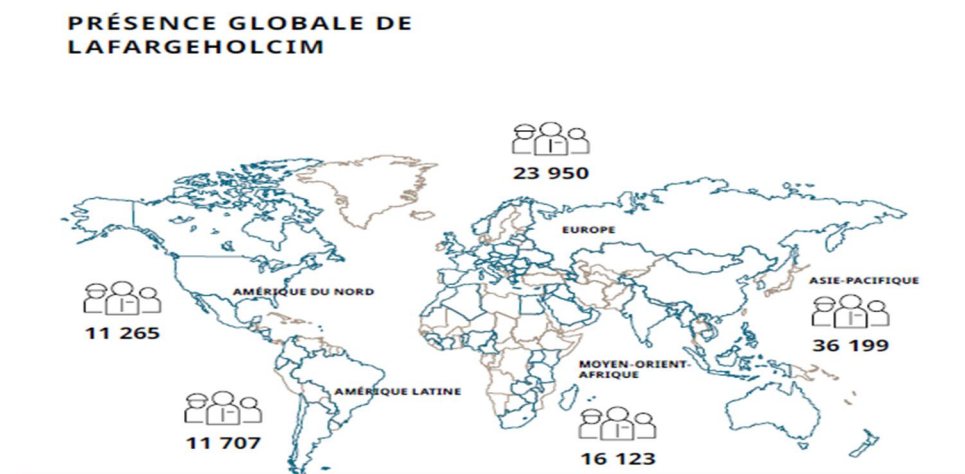


Fig.3 : distribution du groupe Lafarge-HOLCIM dans le monde

II. Présentation de HOLCIM MAROC

1. Généralités

HOLCIM Maroc est un groupe national de production des matériaux de construction situé dans différentes régions du Maroc et disposant d'une capacité de production de 4.5 millions de tonne par an.

Elle exploite trois cimenteries (Oujda, Fès et Settat), un centre de broyage, d'ensachage et de distribution (Nador) et un centre d'ensachage et de distribution (Casablanca).

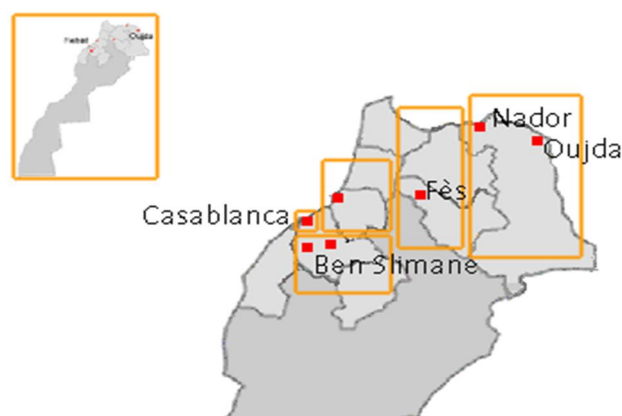


Fig.4 : distribution de HOLCIM au MAROC

Cet organisme national utilise dans le processus de fabrication toutes types de technologie récente.


2. Cadre juridique

- Raison sociale : HOLCIM (MAROC).
- Forme juridique : société anonyme de droit privé.
- Date de création : 1976
- Activité : production et commercialisation du ciment et matériaux de construction.
- Implantation : Oujda, Fès (Ras El Ma), Nador, Casablanca, Settat.
- Capacité de production : 4.5 MT/an
- Part du marché : 22%
- Capital social : 421.000.000 MAD.
- Registre commercial : 24713.
- N° de production fiscale : 512367.
- Affiliation à la CNSS : 1515123.
- Tél : +212 (0) 522 58 60 00
- Fax : +212 (0) 522 78 67 99
- Site web : www.Holcim.co.ma

3. Historique

Le nom HOLCIM est simple et facile à retenir :

 **Hol** rappelle les origines du Groupe (le village Holderbank)

 **Cim** symbolise l'activité du ciment.

Ce changement intervient alors que le groupe HOLCIM, l'actionnaire majoritaire a décidé d'unifier, dans le cadre d'une nouvelle stratégie de communication le nom de toutes ses filiales à travers le monde.

Dates	Evènements
1972	La Création d'une entreprise pour la construction d'une cimenterie à Oujda. La Cimenterie Maghrébine (CIMA). Son capital de 75 millions de dirhams se répartissait à égalité entre le Maroc par le biais de l'Office pour le Développement Industriel (ODI), et l'Algérie par le biais de la Société Nationale des Matériaux de Construction (SNMC).
1976	La Création de La Cimenterie de l'Oriental (CIOR), Société anonyme pour Poursuivre la réalisation de la cimenterie d'Oujda.
1979	La mise en route de l'unité d'Oujda (deux lignes de cuisson), sa capacité de production est de 1,2 Mt / an.
1980	La création d'un centre d'ensachage à Fès de 0,5 Mt an de capacité.
1982	La création d'un centre d'ensachage à Casablanca de 0,35 Mt an de capacité. Réalisation d'une voie de chemin de fer pour acheminer une partie de la production d'Oujda vers Fès et Casablanca. Acquisition de 85 wagons-citernes pour le transport du ciment en vrac.
1989	CIOR installe à Doukkarat (Fès) un centre de broyage d'une capacité de 350000 t/ an.
1990	CIOR lance la réalisation d'une unité de production de clinker à RasEl Ma.
1993	Mise en route de L'usine de Ras El Ma.
1996	Démarrage d'une Unité de broyage / ensachage à l'usine de REM.

2000	La démarche ISO 9001 et ISO 14001 a été mise en place à l'usine de FÈS REM pour garantir la maîtrise et l'amélioration continue de la quantité des produits et services ainsi que le respect de l'environnement.
2001	La mise en place de dispositif de traitement de combustibles de substitution et d'un laboratoire spécifique doté d'équipement à la pointe de la technologie.
2002	CIOR change de nom et d'identité visuelle et devient HOLCIM Maroc.
2003	Démarrage de HOLCIM Granulats.
2004	Extension de la cimenterie de Fès.
2005	Démarrage du centre d'ensachage et de distribution de Settat.
2006	Extension du centre de Nador.
2007	Démarrage de la cimenterie de Settat et de la plateforme Ecoval
2008	Lancement du projet de doublement de capacité de production de l'usine de Fès.
2009	Création du premier réseau de distribution des matériaux de construction au Maroc : BATIPRO Distribution.
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

4. Hiérarchie de HOLCIM

Lafarge-HOLCIM Maroc est le leader national du secteur des matériaux de construction avec près de 50 sites industriels et 1300 collaborateurs présents sur l'ensemble du territoire marocain. Il est considéré comme le premier promoteur du secteur du BTP (bâtiment et des travaux publics) dans le Maroc.

Le présent organigramme donne une idée générale sur la hiérarchie de HOLCIM dont ce qui concerne la distribution dans les différentes villes du Maroc et la structure interne de la société.



Fig. 5 : organigramme hiérarchique de HOLCIM

5. Activité de HOLCIM Maroc

a. Ciment

Elle occupe une position de premier plan dans la production de ciment, prêt à l'emploi. Elle possède plusieurs centres de fabrication répartis dans le Maroc

- ✚ Une cimenterie à Oujda, Fès et Settat
- ✚ Centre de broyage, d'ensachage et de distribution à Nador
- ✚ Un centre d'ensachage et de distribution à Casablanca



b. Bétons

Le béton est le matériau de construction le plus important de notre époque. Sa durabilité, ainsi que le confort et la sécurité qu'il offre, figurent parmi ses nombreux avantages. HOLCIM offre un savoir-faire étendu dans le développement et la production de bétons, dans le marché de l'oriental, du centre et du centre nord dans 7 centrales dont six fixes (Fès, Salé, Nador et 3 à Casablanca) et un mobile.



c. Granulats

HOLCIM (Maroc) S.A. démarre en 2002 l'activité granulats avec la filiale HOLCIM Granulats qui exploite une carrière dans la région de Benslimane.



d. BATIPRO

Ce projet a pour objectif la modernisation des circuits de distribution du ciment en particulier et, par ricochet, de tous les matériaux de construction, en particulier de gros œuvre. A cet effet, HOLCIM Maroc a créé, en janvier 2009, une société nommée BATIPRO dit S.A. au capital de 5 millions de MAD, chargée de mettre en place le système de franchise et de jouer le rôle de franchiseur et d'opérateur d'un réseau de distribution de matériaux de construction sous l'enseigne BATIPRO Distribution.



e. Ecoval

Plateforme de prétraitement des déchets dans la région El Gara a 40 Km de Casablanca. Il a démarré en 2007 et contient plusieurs ateliers de prétraitement et de conditionnement des déchets industriels produits en fonction de leurs caractéristiques physiques et chimiques ainsi de leur nature.



f. MATEEN

Société de promotion immobilière lancée en 2007 par HOLCIM Maroc et deux opérateurs immobiliers marocain et français. Il a démarré en 2007 et joue comme rôle le développement des bases afin d'atteindre un progrès dans le secteur du BTP et devenir le promoteur d'un projet pilote dans le segment du logement.



II. Présentation HOLCIM Fès - Ras El Ma

1. Généralités

L'usine, qui a été mise en service en 1993, utilise le procédé de fabrication à voie sèche intégrale. Située à 25 Km au sud de Fès, elle a été conçue avec une possibilité de doublement de capacité si les besoins du marché le justifient. Elle s'étend sur 230 hectares et produit actuellement trois types de ciment : le CPJ 45, CPJ 35 et CPA55.

Faits et Chiffres de l'usine de Ras El Ma

Capacité de Production en Tonne	600 000
Production Clinker en Tonne	360 000
Production Ciment en Tonne	180 000
Nombre d'employés	180

2. Organigramme

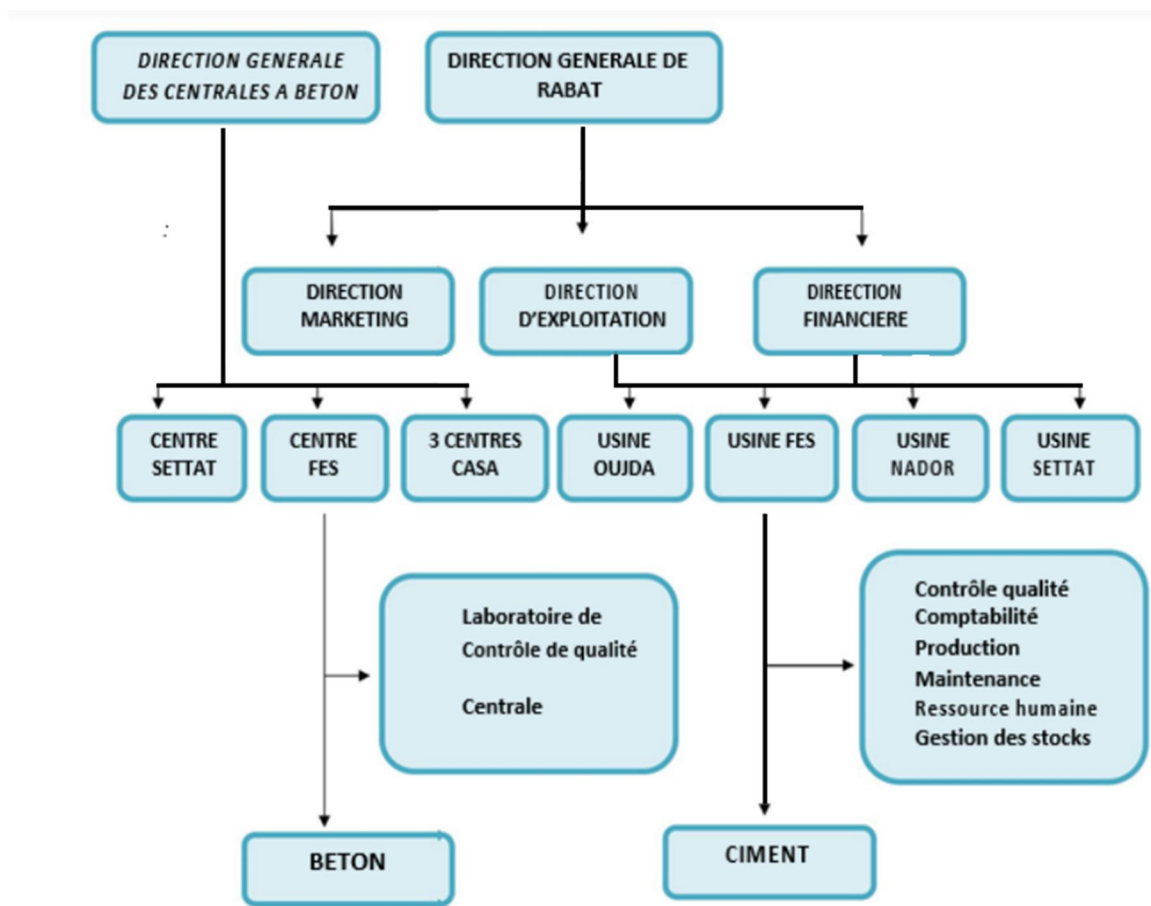


Fig.6 : organigramme de la société Ras El Maa

3. Présentation des services

Les services de HOLCIM travaillent en collaboration entre eux, comme c'est indiqué par l'organigramme. On procèdera à une analyse détaillée des différents services de l'usine.

↳ Direction de l'usine

Elle se trouve au sommet de l'organisation dans la mesure où elle s'occupe des missions suivantes :

- Fixation des objectifs.
- Contrôle des résultats.
- Encouragement et motivation du personnel.

↳ Le service de production

Le service production occupe une place importante au sein de HOCIM, il est considéré comme le moteur de l'usine, l'organisation de ce service est assurée par :

- Le laboratoire de contrôle qualité.
- La salle de contrôle
- Le bureau de gestion.

Toutes ces données et autres lui permettant de dresser un rapport journalier qui fera la base des réunions journalières des responsables des services concernés avec la direction afin d'étudier l'évolution de ces données et prendre les décisions correctives tout en assurant un suivi permanent de la production.

↳ Service expédition

Le responsable expédition s'occupe de la réception, le stockage, et la distribution des produits aux clients en vue de garantir la qualité et les délais de livraison.

↳ Service administration des ventes

L'administration des ventes désigne l'ensemble des tâches administratives relatives à la conclusion d'une vente, ce métier contribue à fournir des informations clés aux métiers du marketing et aux métiers techniques sur les comportements des clients.

Le Service maintenance

Le service maintenance occupe une grande place au sein de HOCIM, dans la mesure où il assure la disponibilité des machines en bon état pour une production dans des bonnes conditions. Ce service comprend la maintenance électrique, la maintenance mécanique, le bureau des méthodes et enfin le magasin qui alimente le service.

Le service commercial

Le service commercial et marketing constitue un des piliers les plus importants de l'usine.

Le commerce peut mener plusieurs activités en même temps :

- La prospection cela veut dire ramener des nouveaux clients à l'entreprise.
- La communication entre la société et les clients ciblés.
- Le service avant et après-vente en écoutant les remarques des clients.

Service ressources humaines

HOLCIM est une société moderne qui emploie un nombre important de salariés de différentes catégories. Le facteur humain tient toujours son rôle leader dans la mise en œuvre de l'usine et son développement.

La mission service ressources humaines s'articule autour de 3 axes principaux :

- Le recrutement.
- Le parcours professionnel.
- L'accompagnement des personnes et des équipes.

Le service de sécurité

La fonction sécurité est obligatoire dans toutes les entreprises. En effet ce service permet de gérer la prévention des risques professionnels pour assurer la sécurité et protéger la santé des travailleurs de l'établissement. Il va s'agir notamment :

- D'évaluer les risques professionnels
- Mettre en place une organisation et des moyens adaptés

Planifier les actions de prévention, d'information et de formation à propos de ces risques professionnels.

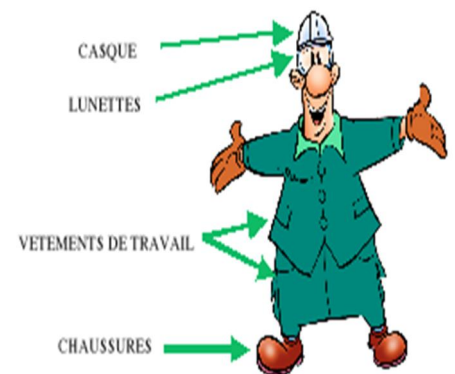


Fig.7 : les équipements de sécurité

Chapitre 1 : Fabrication du ciment dans HOLCIM

I. Processus de fabrication du ciment dans HOLCIM Fès-Ras El Ma

1. Définition du ciment

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité, même sous l'eau. »

Mais si elle peut varier d'une cimenterie à l'autre en de la qualité du gisement exploité, la composition du cru reste dans des proportions bien définies :

- Carbonate de calcium (CaCO_3) : de 77 à 83 %
- Silice (SiO_2) : de 13 à 14%
- Alumine (Al_2O_3) : de 2 à 4%
- Oxyde ferrique (Fe_2O_3) : de 1,5 à 3 %

2. Matières premières

Les matières premières qui rentrent dans la fabrication du ciment sont essentiellement de calcaire et d'argile ou de toutes matières renfermant essentiellement de la chaux CaO de la silice SiO_2 de l'alumine Al_2O_3 , et l'oxyde ferreux Fe_2O_3 .

Les matières premières sont principalement :

Calcaire	<ul style="list-style-type: none">• Ajout qui diminue la résistance du ciment et qui peut être remplacé par la Pouzzolane qui a les mêmes caractéristiques.• C'est le composant principal du clinker.• L'élément majeur dans le calcaire est le (CaCO_3)
Le schiste	<ul style="list-style-type: none">• Le schiste est une roche métamorphique d'origine sédimentaire.• Le gisement de schiste se trouve à 20 km de sud-ouest de la ville de Fès (BHALIL).• Il intervient comme élément de correction par sa composition riche en silice.

Minerai de fer	<ul style="list-style-type: none"> • Il provient d'une carrière qui se trouve à 17 km d'AZRO • Il compense le manque de Fe₂O₃
Fluorine	<ul style="list-style-type: none"> • Une espèce minérale composée de fluorure de calcium CaF₂ • Le gisement de la fluorine se situe dans la région du MIDELT

Les matières utilisées comme ajouts Ce sont le gypse, pouzzolane, calcaire et quelques matières de correction :

La pouzzolane	<ul style="list-style-type: none"> • C'est une matière volcanique utilisé pour la fabrication de tous types de ciment sauf le CPG35 • C'est un agent de solidification et durcissement qui participent au renforcement de la résistance aux attaques chimiques et la durabilité, à la réduction du retrait au séchage
Le gypse	<ul style="list-style-type: none"> • Le gypse est un minéral composé de sulfate hydraté de calcium de formule CaSO₄, H₂O. • Le gisement du gypse se situe dans la région d'IFRANE. • Cette matière est utilisée comme régulateur de prise, est doit avoir un pourcentage ≥ 38
Les matières de correction	<ul style="list-style-type: none"> • Sont généralement le sable et le minerai de fer. • Elles sont ajoutées au cru et leurs pris est élevée car elle est fournie par des fournisseurs étrangers

3. Types de Ciments produits et leurs caractéristiques

CPG est une abréviation de Ciment Portland avec ajout de constituants secondaires ce Nom donnée à ce type de ciment car sa couleur ressemble à celle de la pierre extraite des carrières de l'île de Portland en Angleterre.

Pour répondre aux besoins spécifiques de ses clients, LAFARGE-HOLCIM Maroc met à leur disposition une large gamme de ciments : CPJ 35, CPJ 45 et CPJ 55.

	Définition	Caractéristiques	Conditionnement	Domaine d'utilisation
<u>CPJ 35</u>	<p>Le CPJ 35 est un ciment portland composé, résultant de la mouture de :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Clinker (+65 %) ✓ Complément à 100 % d'un ou plusieurs ajouts tels que les calcaires, la pouzzolane ou les cendres volantes ✓ Gypse pour régulariser la prise. 	<p>Conformément à la norme mondiale, le ciment CPJ 35 se caractérise notamment par :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Une résistance moyenne à 28 jours est de 30 MPa ✓ Un début de prise à 20 °C mesuré sur pâte pure ne se manifeste qu'après 1h30 ✓ Une expansion à chaud est inférieure à 10 mm ✓ Le retrait à 28 jours mesuré sur mortier normal reste inférieur à 800 µm/m ✓ La teneur en SO3 est inférieure à 4 % 	<p>Le CPJ 35 est conditionné en sacs de 50 kg et à la demande, peut être conditionné en sacs de 25 kg. Il peut également être livré en vrac.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Le béton courant non armé ou faiblement armé : remplissage, maçonnerie ✓ Béton de résistance mécanique moyenne ou peu élevée.
<u>CPJ 45</u>	<p>Le CPJ 45 est un ciment portland composé, résultant de la mouture de :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Clinker (+65 %) ✓ Complément à 100 % d'un ou plusieurs ajouts tels que les calcaires, la pouzzolane ou les cendres volantes ✓ Gypse pour régulariser la prise. 	<p>Conformément aux normes mondiales, le ciment CPJ 45 se caractérise notamment par :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Une résistance moyenne à 28 jours est de 40 MPa ✓ Un début de prise à 20 °C mesuré sur pâte pure ne se manifeste qu'après 1h30 ✓ Une expansion à chaud est inférieure à 10 mm ✓ Le retrait à 28 jours mesuré sur mortier normal reste inférieur à 800 µm/m ✓ La teneur en SO3 est inférieure à 4 % 	<p>Le CPJ 45 est conditionné en sacs de 50 kg et, à la demande, peut être conditionné en sacs de 25 kg. Il peut également être livré en vrac.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Béton : structures porteuses, fondations... ; ✓ Béton armé courant ; ✓ Travaux spéciaux : barrages, génie civil, industriel, centrales thermiques...
<u>CPJ 55</u>	<p>Le CPJ 55 est un ciment portland composé résultant de la mouture de :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Clinker (+65 %) ✓ Complément à 100 % d'un ou plusieurs ajouts tels que les calcaires, la pouzzolane ou les cendres volantes ✓ Gypse pour régulariser la prise. 	<p>Conformément aux normes mondiales le ciment Super Blanc se caractérise par :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Une résistance moyenne à 28 jours est de 50 MPa ✓ Un début de prise à 20 °C mesuré sur pâte pure ne se manifeste qu'après 1h ✓ Une expansion à chaud est inférieure à 10 mm ; le retrait à 28 jours mesuré sur mortier normal reste inférieur à 1000 µm/m. ✓ La teneur en SO3 est inférieure à 4 % 	<p>Le CPJ 55 est livré en vrac. A la demande, il peut être conditionné en sacs de 50 kg.</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ouvrages en béton armé fortement sollicité ✓ Préfabrication et béton manufacturé ✓ Coulis d'injection ✓ Travaux exigeant un décoffrage rapide et de hautes résistances initiales

4. Les différentes voies de fabrication du ciment

Il existe 4 principaux procédés de fabrication du ciment qui diffèrent entre eux par la nature du traitement thermique utilisé.

la voie humide

- La matière première, après son concassage est délavée dans l'eau, puis broyée en humide. La pâte obtenue est homogénéisée, puis alimente le four
- méthode abandonnée pour des raisons d'économie d'énergie.

la voie semi humide

- la matière est préparée en voie humide, puis séché avant le four.

la voie semi sèche

- la farine crue, sèche, passe d'abord dans un gradateur ou elle est humidifiée.

la voie sèche

- La matière première, une fois une fois concassée est broyée à sec, homogénéisée, et avant l'entrée au four, elle se chauffe à travers des cyclones. A l'entrée du four rotatif, la farine est sous une température de 900°C à 1000 °C.
- cette voie est plus rentable et plus optimale au niveau énergétique

Le procédé de fabrication du ciment utilisé à l'usine de Ras El Ma est la **voie sèche**

Le schéma suivant illustre le processus de fabrication du ciment à l'usine de Ras El Ma

LA FABRICATION DU CIMENT

VOIE SÈCHE

- | | | | |
|---|------------------------------|----|----------------------------|
| 1 | Carrières (calcaire, argile) | 10 | Refroidisseur |
| 2 | Sondeur | 11 | Stockage clinker |
| 3 | Dumper | 12 | Ajouts |
| 4 | Chargeur | 13 | Broyeur ciment |
| 5 | Concasseur | 14 | Silos à ciment, expédition |
| 6 | Préhomogénéisation | | |
| 7 | Broyeur à cru, sécheur | | |
| 8 | Préchauffeur, précalcinateur | | |
| 9 | Four rotatif | | |

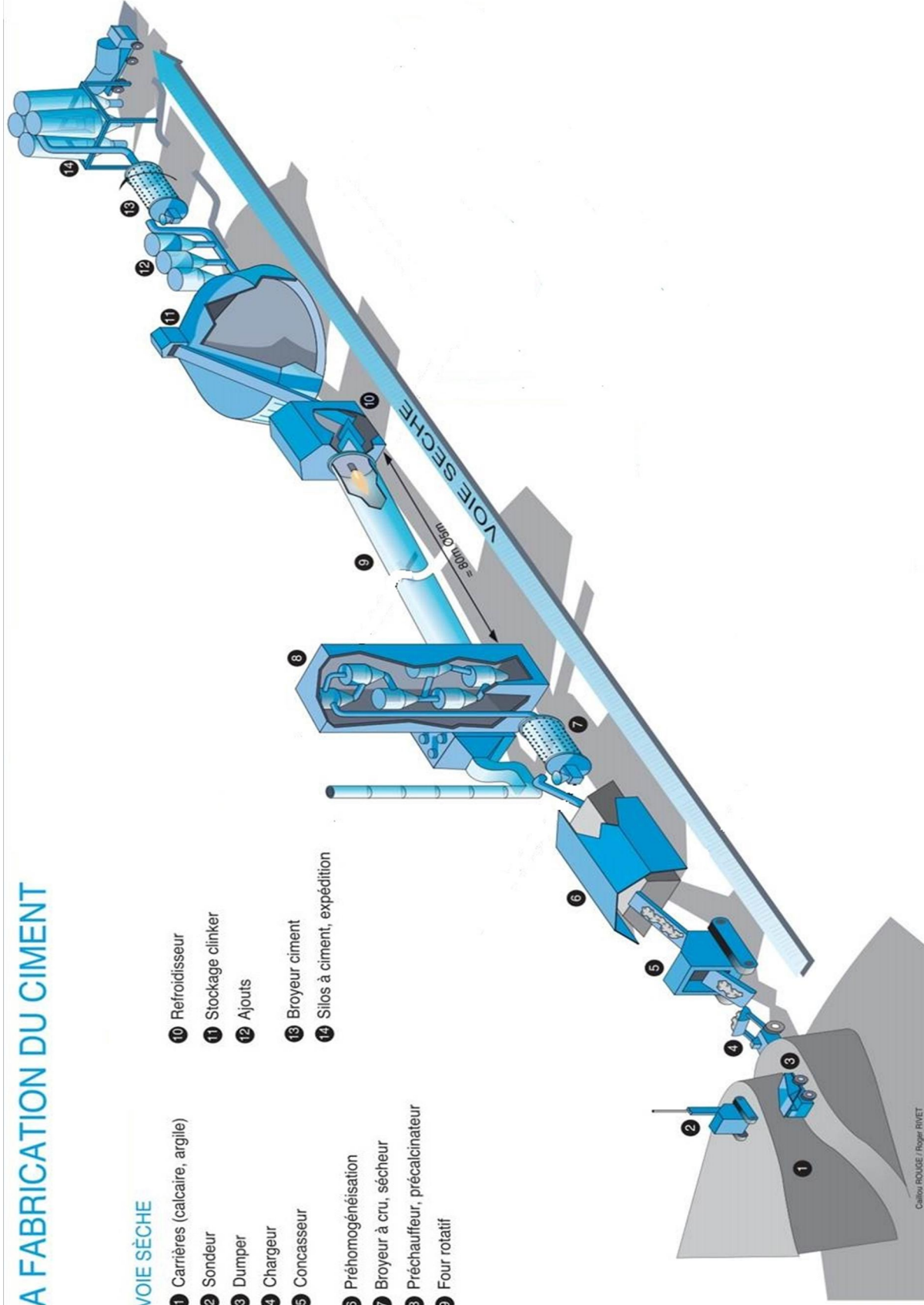


Fig.8 : schéma du procédé de fabrication du ciment par voie sèche à LAFORGE-HOLCIM Ras El Maa

5. Description du procédé de fabrication utilisé

La fabrication du ciment est un procédé complexe qui exige un savoir-faire, une maîtrise des outils et des techniques de production, des contrôles rigoureux et continus de la qualité.

n. Extraction de la matière première

Les matières premières sont extraites de la carrière généralement à ciel ouvert.

Le calcaire est extrait par abattage en grande quantité au moyen d'explosifs et l'argile est extrait à l'aide des pelles mécaniques.

Le transport des matières se fait par camion jusqu'au concasseur.



Fig. 9 : carrière de calcaire près de l'usine

o. Concassage

Le concassage consiste en la fragmentation de corps assez durs en morceaux de 2 à 20 mm Elle est destinée à réduire les dimensions des blocs de calcaire extraits, en vue d'optimiser et faciliter leur manutention et leur stockage.

Le concassage est maintenu en continu où l'alimentation s'effectue en continue à l'aide des convoyeurs par une vitesse telle que la matière parvient à la finesse voulue pendant la traversée de l'appareil.

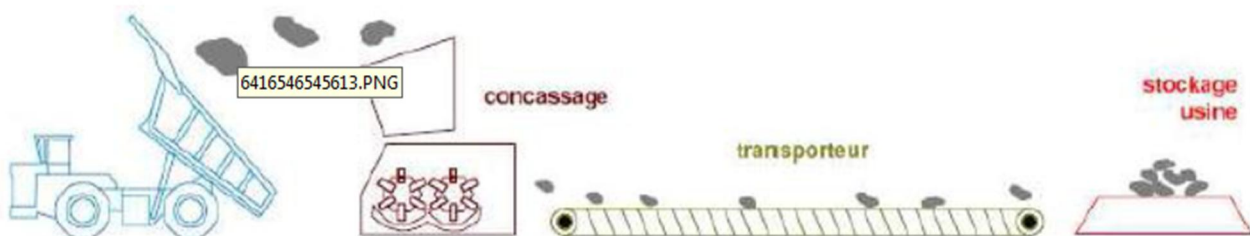
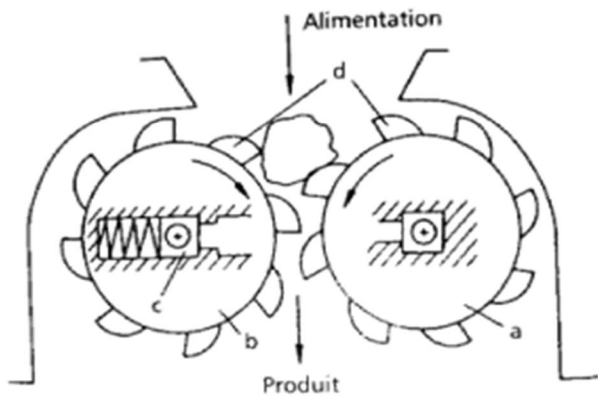


Fig.10 : schéma illustrant le concassage



- Concasseur à deux cylindres :
 a) cylindre à support fixe; b) cylindre à support mobile;
 c) dispositif d'écartement du cylindre; d) dents.

Fig.11 : schéma de concasseur a deux cylindres



Fig.12 : image du concasseur a HOLCIM Ras El Ma

p. Pré-homogénéisation

La pré-homogénéisation des matières premières est une opération qui consiste à assurer une composition chimique régulière du mélange des matières premières. Des échantillons du mélange des matières premières sont prélevés lors de la constitution dans une station d'échantillonnage, ces échantillons sont analysés au niveau du laboratoire de l'usine. Les résultats de ces analyses permettent de définir les corrections nécessaires à apporter au mélange des matières premières, ce mélange est dénommé en cimenterie par le cru.

q. Broyage cru

Le broyage du cru est une opération qui consiste à préparer un mélange homogène avec une bonne répartition granulométrique pour assurer les meilleures conditions de cuisson de la farine. Le broyage du cru consiste à l'introduire dans le broyeur à cru dans lequel il subit des actions mécaniques pour l'obtention de la farine. La farine obtenue (qui est une poudre fine) est stockée dans un silo après avoir subi une opération d'homogénéisation pour obtenir une composition chimique régulière des matières premières qui seront introduites dans le four pour cuisson.



Fig.13 : broyeur a cru

r. Dépoussiérage

Le transport de la farine du cru par des aéroglisteurs 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.

s. Préchauffage

Etape incontournable dans les installations de cuisson modernes (voie sèche, semi sèche et semi humide), le préchauffage permet essentiellement de préparer la farine du point 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. Quelques soient les technologies utilisées (préchauffeurs à cyclones, grilles Lepel...), les préchauffeurs améliorent donc le rendement thermique global de l'installation de cuisson.

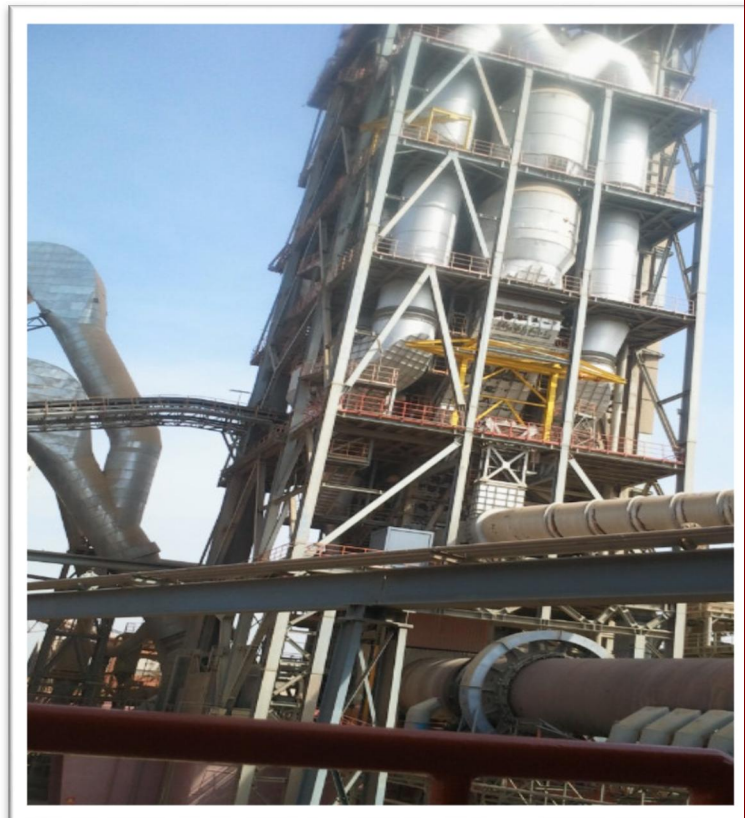


Fig.14 : tour de préchauffage

t. Four rotatif

Les systèmes des fours sont conçus en cimenterie pour répondre aux exigences chimiques du procédé durant lequel la matière crue est transformée en clinker.

Le four rotatif est un cylindre en acier reposant sur des stations de roulement, il est garni intérieurement par des produits réfractaires. Durant la cuisson, le four rotatif est animé d'un mouvement de rotation, la disposition en pente du four permet le mouvement de la matière première qui est injectée de l'autre extrémité par rapport à la flamme de chauffe. Durant ce déplacement, la matière se transforme par cuisson tout en avançant de son état initial jusqu'à ce qu'elle devienne « linéarisée » à la température de 1450 °C.



Fig.15: four rotatif a HOLCIM RAS EL MAA

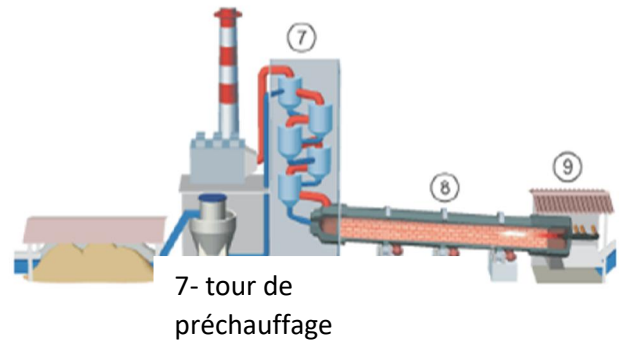
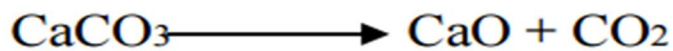


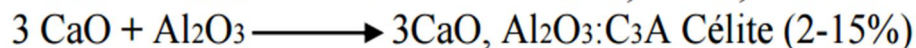
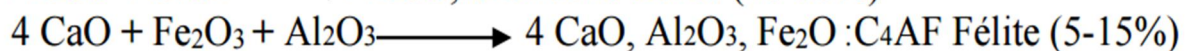
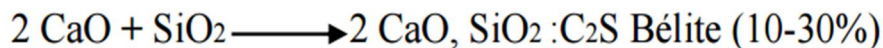
Fig.16 : schéma de cuisson de ciment

Dans le four on distingue trois phases :

☒ **Phase de décarbonatation** : Dissociation de CaCO_3 (400-500°C)

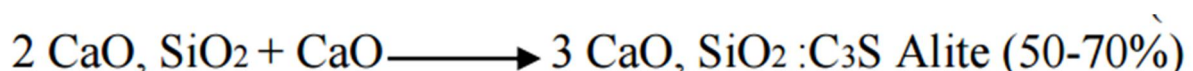


☒ **Phase transitoire** ou phase liquide Caractérisée par la formation des combinaisons provisoires (900-1300°C)



1250-1300°C : Apparition de la phase liquide.

☒ **Phase de clinkérisation** : transformation de C_2S en C_3S (1300 à 1450 °C)



Le combustible utilisé est le coke de pétrole en marche normale et le gasoil au moment de chauffage (parfois, le charbon, les grignons d'olives ou les pneus).

En effet, la température de la zone de cuisson est de l'ordre de 1450°C , ce qui permet la combinaison des silicates bi calciques $(\text{CaO})_2$

SiO_2 (Bélite) avec la chaux libre pour donner les cristaux de silicates tricalciques $(\text{CaO})_3 \text{SiO}_2$ (Alite) qui grossissent, granulent, et forment ainsi du clinker qui se présente sous forme de grains gris foncés arrondis dont les dimensions sont irrégulières.

La chaleur nécessaire pour la réalisation de ces réactions est assurée par la combustion du coke de pétrole et des pneus déchiquetés, la rotation et l'inclinaison du four permettant la progression de la matière de l'entrée à la sortie.

u. Refroidisseur du clinker

Le rôle des refroidisseurs consiste à garantir la trempe du clinker pour avoir une structure minéralogique et des dimensions de cristaux favorables. Les refroidisseurs permettent aussi de baisser la température du clinker pour faciliter la manutention et le stockage.

v. Stockage du 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.

Le silo a une capacité de 5000 tonnes.

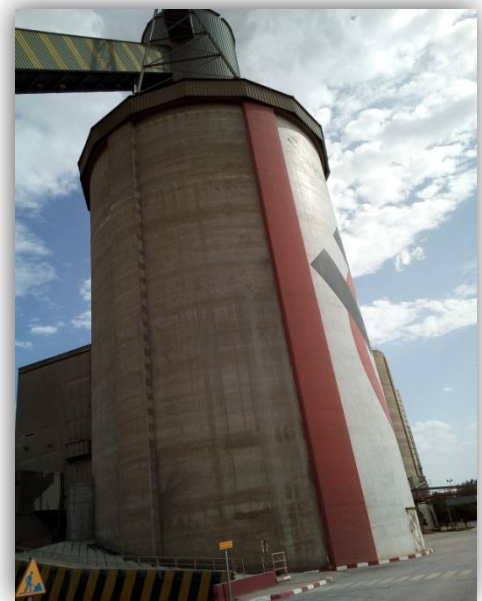


Fig. 17 : silos de clinker

w. Broyage du clinker et 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), le dépoussiéreur du broyeur et accessoirement la presse à rouleaux.

x. Ensachage

Chaque type de ciment (CPJ35, CPJ 45, CPJ 55) est emballé dans un sac de 50 kg sinon il se vent en vrac.

L'ensachage est assuré par 4 installations identiques produisant 90 tonnes par heures.



Fig. 18 : ensachage des sacs de 50 kg

y. Expéditions

L'expédition des différents types de ciment se fait en sacs de 50 kg et en vrac soit par route soit par train. Le chargement des camions en sacs se fait manuellement ou à l'aide des appareils, le chargement des wagons en sac est assuré par des chargeurs de wagons, l'expédition du ciment en vrac par camion ou wagons citernes se fait directement à partir des silos de stockage

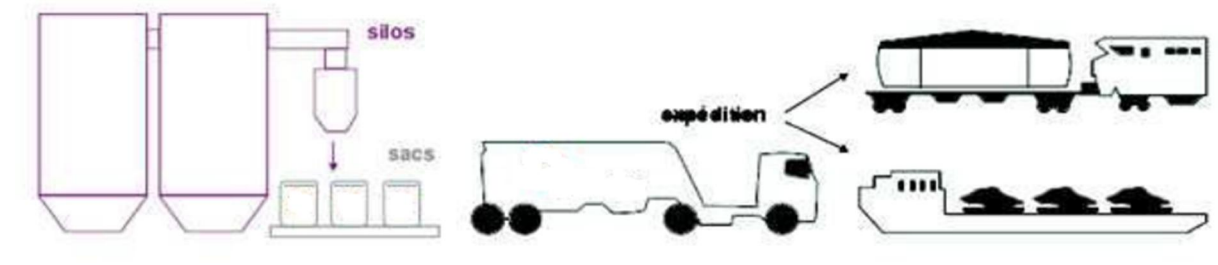


Fig. 19 : schéma illustrant l'ensachage et l'expédition

Chapitre 3 : Techniques d'analyse et contrôle de qualité

I. Introduction

Conformément aux normes marocaines en vigueur relatives au ciment et à la circulaire fixant les modalités pratiques d'attribution de cette marque, la Direction LAFARGE-HOLCIM Ciments Usine de Fès s'engage à respecter ces textes.

Ainsi, les rôles majeurs du service qualité sont :

- Observer toutes les spécifications des normes visant les produits fabriqués
- Veiller à l'application des mesures prises pour assurer la qualité des produits intermédiaires (cru, clinker, constituants ciments)
- Exercer les contrôles définis par la norme sur les produits finis (autocontrôle), ainsi que ceux qui lui incombent au titre de la circulaire relative à la marque de conformité aux normes marocaines relatives au ciment
- Définir les dispositions et les contrôles nécessaires pour assurer la permanence de la qualité du matériel d'essais et la fiabilité des résultats
- Faciliter la tâche des agents de vérification dans l'exercice de leurs fonctions.
- Dans une société cimentière, le four est le corps de l'usine, tandis que le laboratoire est le cerveau de l'usine, c'est pour cela que la mission du laboratoire au sein de HOLCIM est très importante.
- Le laboratoire a pour but de contrôler la qualité des échantillons prélevés de façon régulière tout au long du procédé de la fabrication depuis les matières premières jusqu' au produit fini. Afin de connaître leur teneur en différents composés et de pouvoir ainsi les doser.

Les différents contrôles effectués sont :

- ❖ Un contrôle des matières premières chaque semaine.
- ❖ Un contrôle de sortie broyeur a cru chaque 2 heures.
- ❖ Un contrôle de la farine chaude 3 fois par jour.
- ❖ Un contrôle de clinker chaque 2 heure.
- ❖ Un contrôle de ciment chaque 2 heures.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs et que rectifie automatiquement la salle de contrôle. Pour que le ciment `répond à des normes marocaines très sévères sur lesquelles les cimenteries s'engagent.

II. Analyses chimiques

Dans le laboratoire de HOLCIM Ras El Ma on trouve différentes procédures chimiques nécessaires pour effectuer ces contrôles.

1. Perte de feu

Cette expérience nous permet de déterminer la teneur en H₂O et CO₂ dans la farine traitée, qui ont été évacués pendant un traitement thermique dans un four à moufle pendant 25 min.

$$P.A.F (\%) = \left(\frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_2} \right) * 100$$

m₁: masse du creuset en (g)

m₂ : prise d'essai en (g) (presque 1 g)

m₃ : poids du creuset + prise d'essai après calcination



Fig.20: four a moufle 1000 ° C

2. Dosage de fluorine

Pour déterminer la teneur en fluorine dans un échantillon (cru, ciment et clinker), on utilise un potentiomètre, après la solubilisation de l'échantillon.

L'échantillon est fusionné avec de l'hydroxyde de sodium dans un creuset en nickel puis dissout avec de l'eau distillé et de l'acide citrique.



1- Peser une masse de 1 échantillon avec 20g de NaOH



2- chauffer pendant 5 min dans le four a 600 C



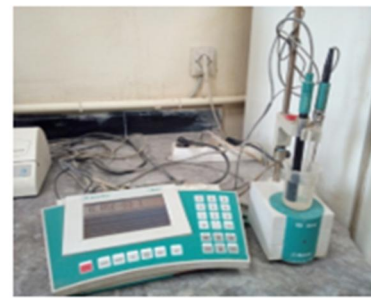
3- laisser refroidir et chauffer avec le bec benzène



4- chauffer 150 ml de 1 acide citrique et rincer le creuset dans le bécher



5- ajouter dans une fiole de 250 ml et ajuster avec 1 eau



6- doser la solution préparée avec potentiomètre

Après l'ajout de la solution TISAB la teneur en fluorine est déterminée avec une électrode de fluorine sélective d'ion et un ion mètre.

3. Dosage des chlorures

Le principe repose sur le dosage potentiométrique. Le titrage se fait par une électrode d'argent et une solution d'AgNO₃ servant à précipiter les ions chlorures présents dans l'échantillon analysé sous forme d'AgCl selon la réaction suivante :

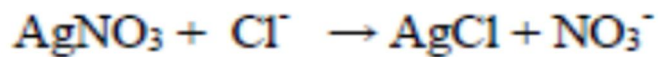


Figure 21 : Titreur des ions

En générale cette analyse se fait dans le laboratoire pour ne pas avoir un bouchage au niveau des cyclones.

4. Analyse par fluorescence à rayon X

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour X-ray fluorescence) est une Technique d'analyse élémentaire qui permet de :

- Qualifier les éléments chimiques présents dans un échantillon.

Après cette étape nous connaissons les éléments constituant l'échantillon (ex. : Carbone, Fer, Chrome, Nickel...).

- Quantifier les éléments présents (ex. : Carbone 0.02 %, Fer 72,98 %, Chrome 18 %)

Le principe de l'analyse est le suivant :

nous excitons l'échantillon avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayon X) et nous analysons le rayonnement propre réémis par l'échantillon.

Le mécanisme de l'analyse sera traité dans le prochain chapitre.



**Fig.22 : Spectromètre a
XRF**

5. Finesse



Fig.23 : Tamiseur

Son objectif est de déterminer la granulométrie des échantillons.

Le tamisage est réalisé à 200 μm ,90 μm et 45 μm .

À L'aide d'un courant d'air, on crée une différence de pression entre les 2 niveaux du tamis. Les grains qui passent à travers le tamis sont entraînés par le courant d'air et les grains dont les dimensions sont supérieures aux mailles du tamis constituent donc les refus.

$$\text{Expression du résultat : } R (\%) = \frac{m_2}{m_1} * 100$$

Avec m_1 : poids pesé avant tamisage en (g)

Et m_2 : poids pesé après tamisage en (g)

III. Analyses physiques et mécaniques

Un département fonctionnant dans les conditions climatiques prévues par les normes en vigueur est doté de tous les équipements nécessaires au déroulement des essais physiques et mécaniques. Ces équipements sont entretenus, vérifiés et étalonnés systématiquement.

1. Essai de prise

Cet essai a pour but de déterminer le temps de prise pour un ciment ; c'est la durée entre l'instant où le ciment est mis en contact avec l'eau de gâchage et le début de durcissement. Les essais sont réalisés par l'aiguille de Vicat donnant deux repères pratiques, le début et la fin de prise.

On mesure alors le début de prise et il est marqué par l'arrêt de l'aiguille dans le ciment à une distance de $4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ du fond du moule et la fin de prise par l'arrêt de l'aiguille à une distance de 1mm du fond du moule.

On prépare un mélange composé de 500 g de ciment et 260 ml d'eau afin de s'assurer que le ciment fabriqué répond bien et à la proportion ciment \ eau standard appliquée dans la maçonnerie.



Fig.24 : L'aiguille de VICAT

2. Résistance à la flexion et à la compression

Les essais de flexion et de compression permettent de déterminer la résistance du ciment. Pour cela on mélange dans un malaxeur 450g du ciment avec 225ml d'eau et 1350 g de sable normalisé

Après on remplit des moules, on les conserve à une température de 20 C pendant 2 jours, 7 jours ou 28 jours selon la période voulue.

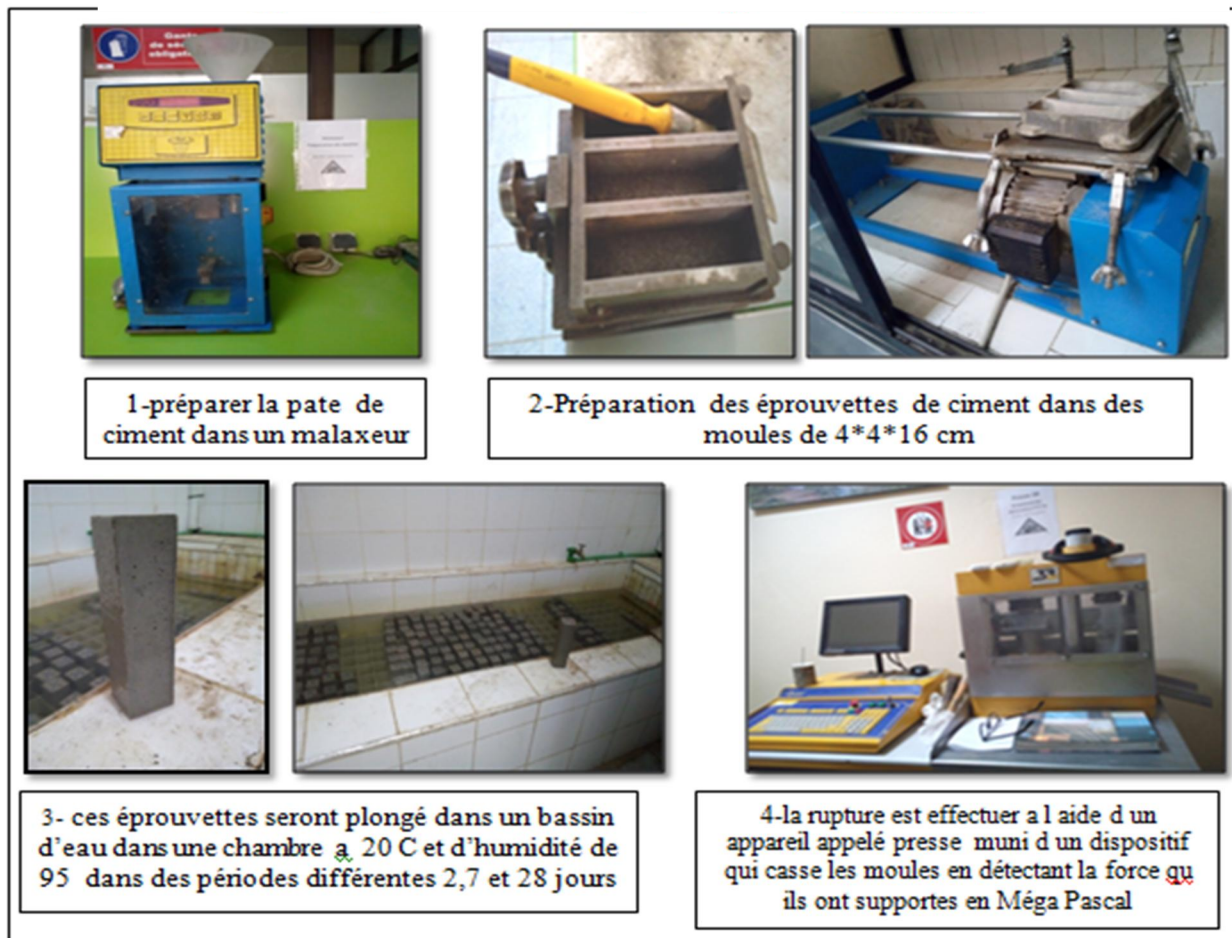
a. Flexion

Elle permet de déterminer la contrainte de traction par flexion. La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil à presse muni d'un dispositif qui casse l'éprouvette en affichant la pression supportée en Méga pascal.

b. Compression

Chaque demi éprouvette passe en compression sur faces latérales, entre deux plaques de métal dur. Enfin l'appareil à presse indique la pression limite à laquelle l'éprouvette a résisté.

Fig.25 : étapes de préparation des moules pour les essais de flexion et de compression



Chapitre 4 : mise en place d'un programme d'analyse des chlorures dans le cru par XRF

IV. Problématique

L'analyse des chlorures dans le mélange cru et le clinker se faisait par titrateur avec des solutions standards préparées et à partir des échantillons du mélange cru. Dernièrement, vu le coût cher des produits, les risques de santé, les risques d'erreur lors des préparations des étalons et du dosage, ainsi que le temps assez long nécessaire aux analyses (30 min), Holcim a voulu changer cette méthode d'analyse par une autre qui est moins cher et plus efficace.

Dans le cadre de l'assurance qualité, avant de remplacer la méthode d'étalonnage (utilisant le titrateur) par la nouvelle méthode basée sur l'utilisation du spectromètre, une étude de la validation de cette nouvelle méthode doit être effectuée dans le but de la mise en place comme une nouvelle méthode.

Cette étude de validation a été effectuée en faisant appel aux critères de validation des méthodes d'analyse : (l'erreur systématique, le temps, la capacité et le coût).

V. Généralités

5. Définition du cru

Un mélange homogène d'argile et de calcaire est réalisé. Les proportions sont déterminées selon leurs compositions chimiques et sont toujours proches de 80 % de calcaire et 20% d'argile.

Le mélange est broyé en une poudre de granulométrie inférieure à 200 microns. La poudre obtenue est homogénéisée par un mélangeur pneumatique ou mécanique. Le produit obtenu est appelé « le CRU »

Le Cru est placé dans un four rotatif où se produit une calcination qui transforme chimiquement le cru en clinker de ciment. Il reste ensuite à pulvériser le clinker avec du gypse pour obtenir un ciment Portland prêt à l'utilisation.

Le but du contrôle du cru de ciment est d'obtenir une entrée au four qui produira un clinker de ciment de qualité tout en minimisant la consommation d'énergie du four. Étant donné que la composition du clinker doit atteindre des cibles strictes, c'est aussi le cas du mélange de Cru.

6. chlorure :

a. caractéristiques des chlorures

Nom	Chlore	Cl
Numéro atomique	17	
Masse atomique	35.453 g/mol	
Série	Halogènes	
Point de fusion	-101.5 °C	
Point d'ébullition	-34.04 °C	
Configuration électronique	1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵	
Potentiel standards	-1.36 V	

L'ion chlorure Cl-

- c'est un atome de chlore chargé d'un électron supplémentaire
- c'est un ion négatif (anion), dit halogénure
- Il est aussi produit lors de la dissociation du chlorure d'hydrogène dans l'eau.
- Des chlorures peuvent être localement impliqués dans les pluies acides et phénomènes d'acidification d'eaux superficielles ou souterraines.
- Les ions cl- participent dans la formulation moléculaire des sels

b. Effets des chlorures sur le ciment

La présence de chlore dans la matière première a un effet sur le processus de la cuisson du ciment. Sa présence peut être détectée également dans les différents combustibles alternatifs (Pneus, les plastiques, les DIB ...) composant le pet coke d'où l'importance des analyses de chlores dans chaque étapes des processus de fabrication.

❖ Un bouchage des cyclones

La farine est introduite sous forme de poudre dans une tour de préchauffage où elle est chauffée par les gaz produits dans le four rotatif (phase de pré calcination). La farine descend ainsi par gravité, à contre-courant des gaz chauds du four.

Pendant cette étape les chlorures se fixent sur les parois des cyclones qui constituent la tour de préchauffage.

Au fil du temps, les parois de la série des cyclones superposés arrivent à une saturation et ne peuvent plus faire passer les gaz chauds et le cru. Par conséquent un problème s'oppose dû à une accumulation de la matière dont résulte un colmatage des cyclones de préchauffage suivi d'un arrêt du four

Ce qui apparaît d'une façon périodique des conflits sur le procédé de cuisson ainsi que sur la qualité du produit final.



Fig. 26 : échantillon de matière accumulé provoquant par la suite un bouchage de cyclones

❖ Corrosion par les composés Chlorés :

Les composés chlorés présents dans l'environnement des préchauffeurs de cimenterie sont : le gaz HCl, les chlorures alcalins NaCl et KCl, les chlorures de métaux lourds.

Leur source principale est le pet coke qui est composé de différents combustibles alternatifs (le charbon, Pneus, les plastiques, les DIB, les déchets automobiles...)

La haute teneur en composé chlorés ainsi que la haute température accélèrent la corrosion, par conséquent il y aura des chutes des plaques en aciers qui composent les cyclones.



Fig.27 : Chute des plaques des cyclones

❖ Impact du Chlore sur la qualité du ciment et du béton

La présence de chlorures dans le béton frais à des teneurs non maîtrisées augmente le risque de corrosion des aciers, et contribue également à perturber la prise ou le durcissement du ciment et les performances mécaniques du béton.

La Norme marocaine NM.10.01.004 précise les teneurs maximales rapportées à la masse de ciment. Elle spécifie les types de ciment pouvant être ainsi désignés et prescrit des spécifications physiques et chimiques complémentaires de celle de la norme ainsi citée. La teneur limite supérieure admissibles en Cl⁻ est exprimée en pourcentage (masse de chlorures rapportée à la masse de ciment) ne doit pas dépasser 0.1 % du poids de ciment utilisé.

Il est important pour le laboratoire de connaître la quantité de chlorure dans le ciment, afin d'empêcher tous conflits qui peuvent arrêté le procédent de fabrication.

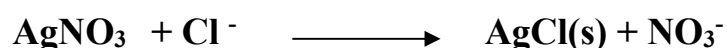
7. Analyse chimique par titrateur potentiometrique

H Principe

Le principe repose sur le dosage potentiometrique et le dosage se fait par une électrode d'argent et une solution d'AgNO₃.

Les chlorures sont dosés en milieu acide (en présence d'acide nitrique) par solution titrée de nitrate d'argent pour former un précipité de AgCl.

La réaction de précipitation est la suivante :



H Manipulation

- ✚ On pèse sur une balance de précision 25g du cru ou 0.5 g de l'alimentation four.
- ✚ On place dans le vase à titration la masse pesée et à l'aide d'une pipette de 5 ml, ajouter 5 ml de l'eau distille afin d'humidifier le milieu.
- ✚ Ajouter environ 20 ml de l'acide nitrique (0.1M).
- ✚ Bien mélanger et ajuster jusqu'au 150 ml avec de l'eau distillée.
- ✚ Mettre un barreau aimanté dans le vase à titration. Brancher l'agitateur magnétique. Choisir une vitesse de rotation telle que le barreau aimanté ne heurte pas l'électrode
- ✚ Placer l'électrode combinée (électrode d'argent + électrode de référence) et déjà relier au millivoltmètre dans le vase et mettre ce dernier sous tension.

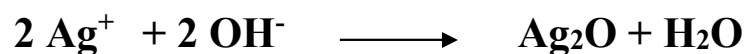
- ✚ Saisir la masse exacte sur le titrateur, mémoriser les données et lancer le dosage le dosage de la solution commence par l'ajout régulier de nitrate d'argent par le titrateur dans la solution, au fur et à mesure la courbe de l'atténuation en fonction du volume se dessine sur l'écran du titrateur



Fig. .28 : titrateur potentiometrique des chlorures

- ✚ A la fin Le pourcentage des chlorures s'affiche sur l'écran de l'appareil en indiquant la valeur en ppm.

Le dosage s'effectue en milieu acide nitrique afin d'éviter la formation d'hydroxyde métallique. Selon :



8. Analyse par spectrophotomètre a rayon X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse élémentaire d'un échantillon en déterminant sa composition en tel ou tel atome.

1) Caractéristiques

- ✚ Mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, ciments, verres...
- ✚ Mesurer les éléments lourds et non pas légers (faible numéro atomique Z) ; la mesure de l'hydrogène H, est impossible, celle du fluor F est délicate.

2) Principe physique

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X qui sont issus du tube Coolidge. Ils excitent les atomes de l'échantillon, ils leur transmettent de l'énergie, l'échantillon « entre en résonance » et l'état de l'atome ainsi excité est instable, elle va évacuer cette énergie en réémettant des photons X sous forme de tension qui lui sont propres - c'est la fluorescence.

Le spectre en énergie des rayons X accumulés révèle un certain nombre des pics caractéristiques qui nous permet de détecter des éléments présents. Les étapes sont :

1. Excitation

Un électron des couches internes est excité par un photon de la région des rayons X du fait de leur énergie importante

2. Désexcitation, émission caractéristique, fluorescence

Un électron d'une couche périphérique va redescendre pour combler la place laissée vide par l'électron qui a été éjecté où il va perdre de l'énergie, qui va être émise sous la forme d'un photon.

3. Sélection des photons X

Ces photons émis sont dispersés par diffraction sur cristal afin de représenter leurs nombres en fonction de leurs énergies. Ce que l'on appelle « le spectre »

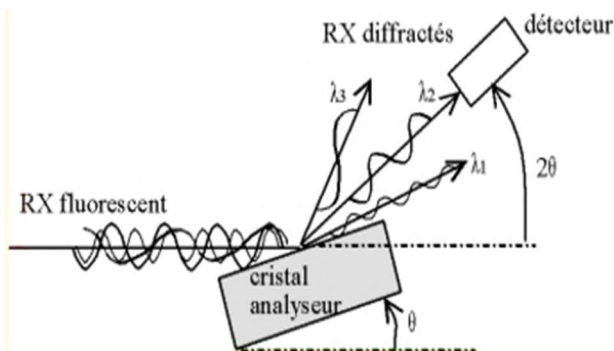


Fig.30 : sélection des photons X par diffraction sur un cristal

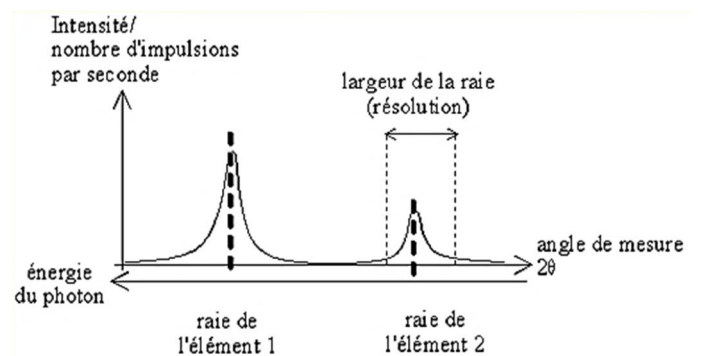


Fig.31 : schéma de spectre obtenu en fonction de l'énergie émise par chaque photon traduit sous forme d'intensité

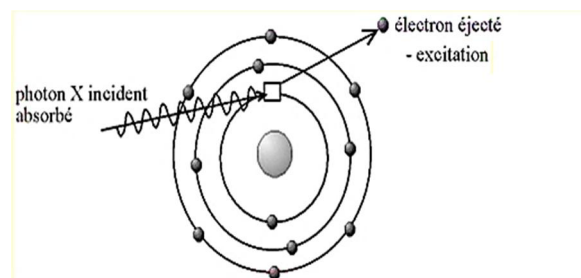


Fig.29 : excitation par émission fluorescente

Le spectromètre XRD

- Ces appareils offrent la meilleure précision possible
- Le temps de mesure atteint quelques minutes
- Ils permettent la mesure d'éléments légers, à partir du béryllium Be

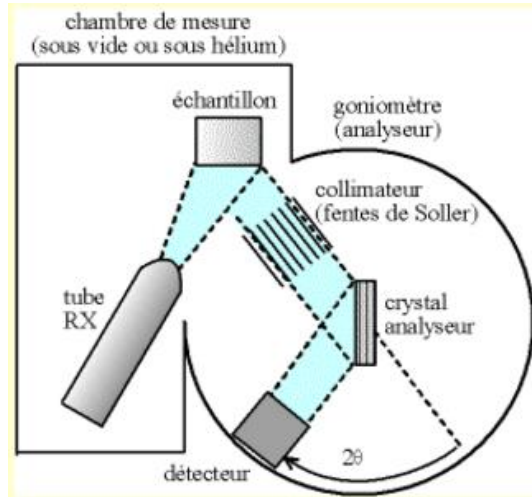


Fig.32 : Schéma de principe d'un appareil de fluorescence X dispersif en longueurs d'onde



Fig.33 : image du spectrophotomètre à XRF lié à un ordinateur dans le laboratoire

VI. Adaptation du spectromètre pour analyse des chlorures

1. Relevé de mesure

a. Principe

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.

b. Démarche d'analyse

Les analyses potentiométriques sont effectuées dans le laboratoire de l'usine ou bien envoyer une partie (100g) de chaque échantillon standard à un laboratoire accrédité. Les résultats ainsi obtenus vont nous servir pour la création du programme et lors du contrôle de la marche du spectromètre par le comité concerné.

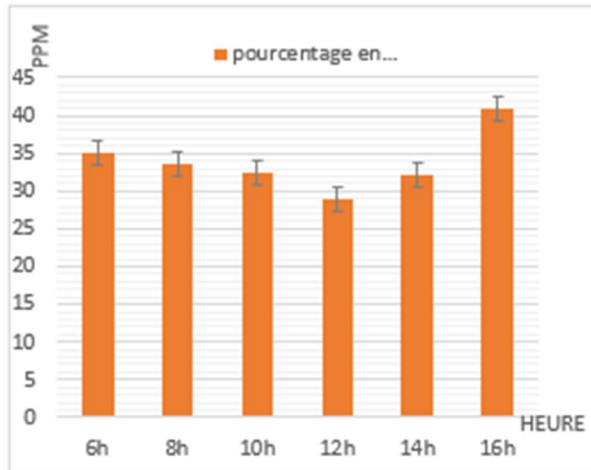
Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats ainsi obtenus lors des manipulations au sein de laboratoire où chaque échantillon a été analysé 3 fois afin d'éliminer l'erreur (l'incertitude) dû aux erreurs élémentaires produites lors de la mise en œuvre du processus de mesure, conduisant par la suite à des valeurs dispersées.

c. Résultats

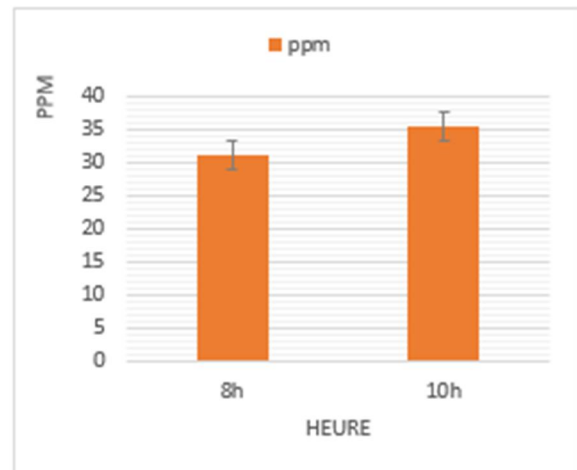
Le tableau représente les résultats d'analyse journalière des chlorures par la méthode chimiques durant 11 jours.

	6h	8h	10h	12H	14H	16H	Chlorures en ppm
Jour 1	35.11	33.67	32.51	29.04	32.22	40.85	
Jour 2	-	31.24	35.46	-	-	-	
Jour3	32.94	28.5	31.33	24.8	-	27.46	
Jour 4	29.45	35.63	48.87	-	31.01	24.64	
Jour 5	-	28.97	30.92	-	31.81	34.25	
Jour 6	-	-	32.98	36.74	-	-	
Jour 7	-	34	34.61	31.63	27.42	36.17	
Jour 8	-	-	-	29.12	24.97	-	
Jour 9	-	25.67	21.63	27.16	24.35	28.08	
Jour 10	22.04	24.98	23.74	26.47	30.20	-	
Jour 11	27.22	25.3	-	-	25.8	32.28	

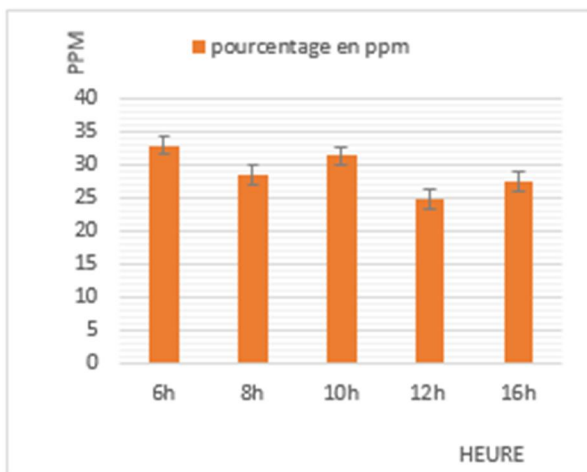
(-) : absence de résultats du de l'arrêt de production



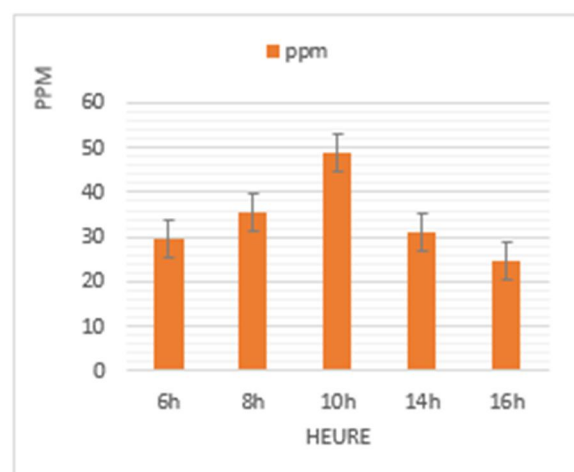
Courbe 1 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 1



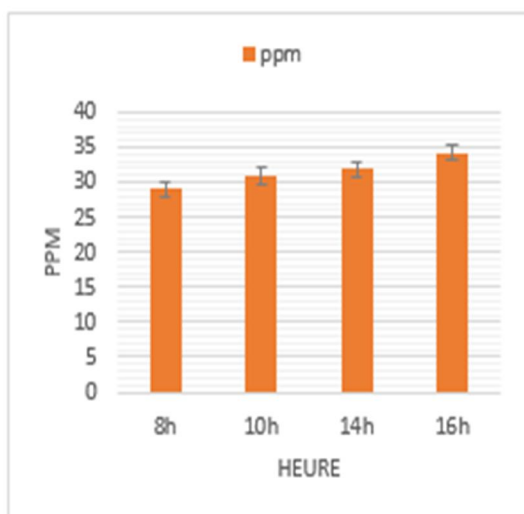
Courbe 2 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 2



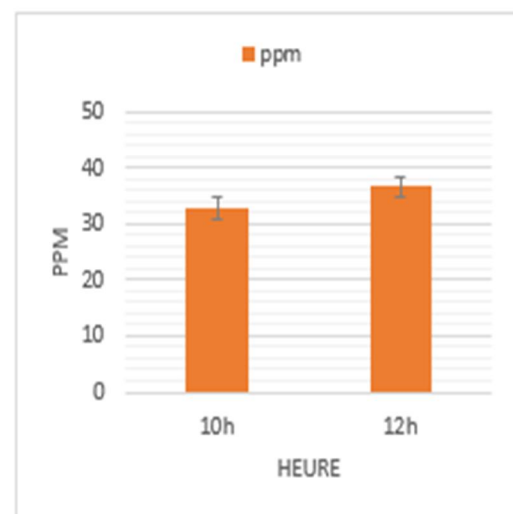
Courbe 3 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 3



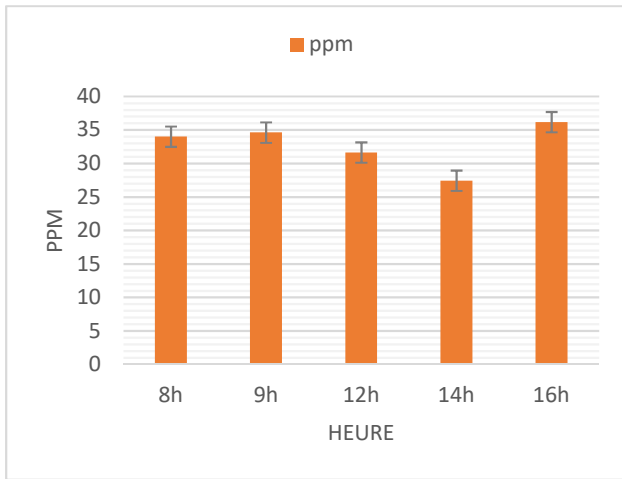
Courbe 4 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 4



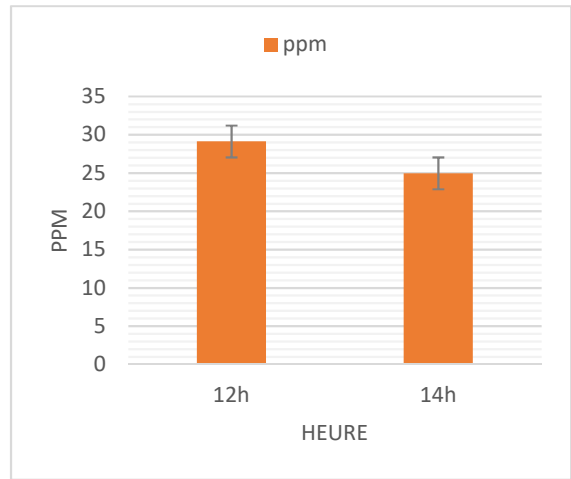
Courbe 5 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 5



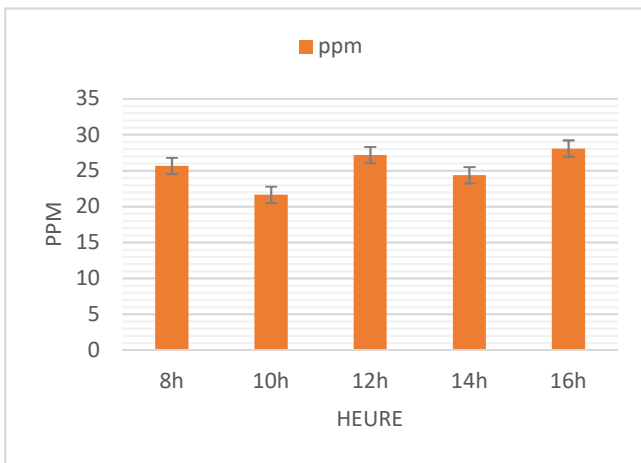
Courbe 6 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 6



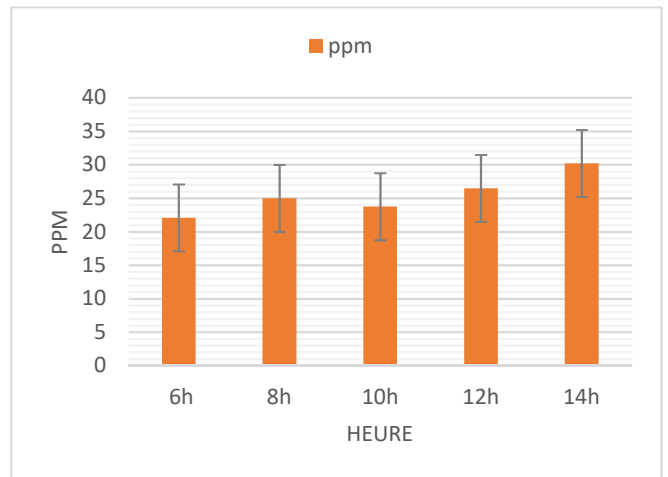
Courbe 7 variation des chlorures chaque 2h durant le jour



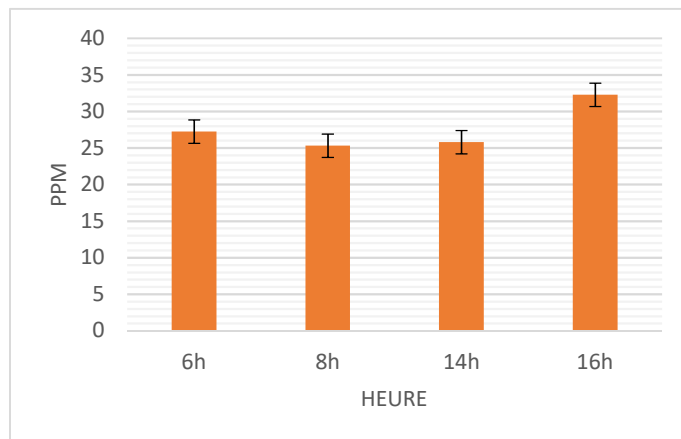
Courbe 8 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 8



Courbe 9 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 9



Courbe 10 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 10



Courbe 11 variation des chlorures chaque 2h durant le jour 11

2. Démarche de préparation des étalons

Le principe consiste à sur broyer l'échantillon dans un broyeur de type HERZOG pour l'amener à l'étape suivante qui sert à comprimer l'échantillon avant de le faire passer dans le spectromètre à XRF.

a. Broyage

On commence par peser 20 g de cru qu'on introduit ensuite dans le bol en carbure de tungstène, puis on ajoute deux gouttes de tri éthanolamine qui permet d'éviter l'agglomération des particules et pour améliorer leur finesse. Ensuite l'assiette est introduite dans un sur broyeur pendant 3 min pour obtenir des particules très fines.

b. Préparation des pastilles

On introduit environ 10g de l'échantillon, récupérée d'après le sur-broyage, dans un moule en acier puis on le met dans une presse à pastille pour obtenir en fin une pastille d'échantillon qui doit être identifié.



1-peser 20g de l'étalon de cru dans une balance



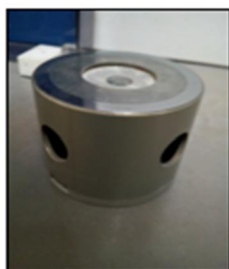
2-introduire l'échantillon dans le bol en carbure de tungstène



3-l'assiette est introduite dans un sur-broyeur pendant 3 min



4- mettre 10g de l'échantillon, récupérée dans un moule en acier puis préparer une pastille dans une presse à pastille



5-placer la pastille d'échantillon dans le porte échantillon



6-Le porte échantillon contenant la pastille est place dans le compartiment de mesure du spectromètre

3. Démarche de programmation

La programmation est effectuée sur un programme appelé OXSAS

La préparation d'une courbe est basée sur le tracé des courbes d'étalonnage. Ces courbes sont des droites dont la gamme des valeurs est large. La diversité des échantillons candidats en ce qui concerne les limites hautes et basses des éléments chimiques présents au sein de la matière a une grande importance. En effet, après avoir déterminé les marges de variations de chaque élément, la courbe d'étalonnage doit être obtenue avec les meilleures caractéristiques statistiques telles que les coefficients de corrélations.

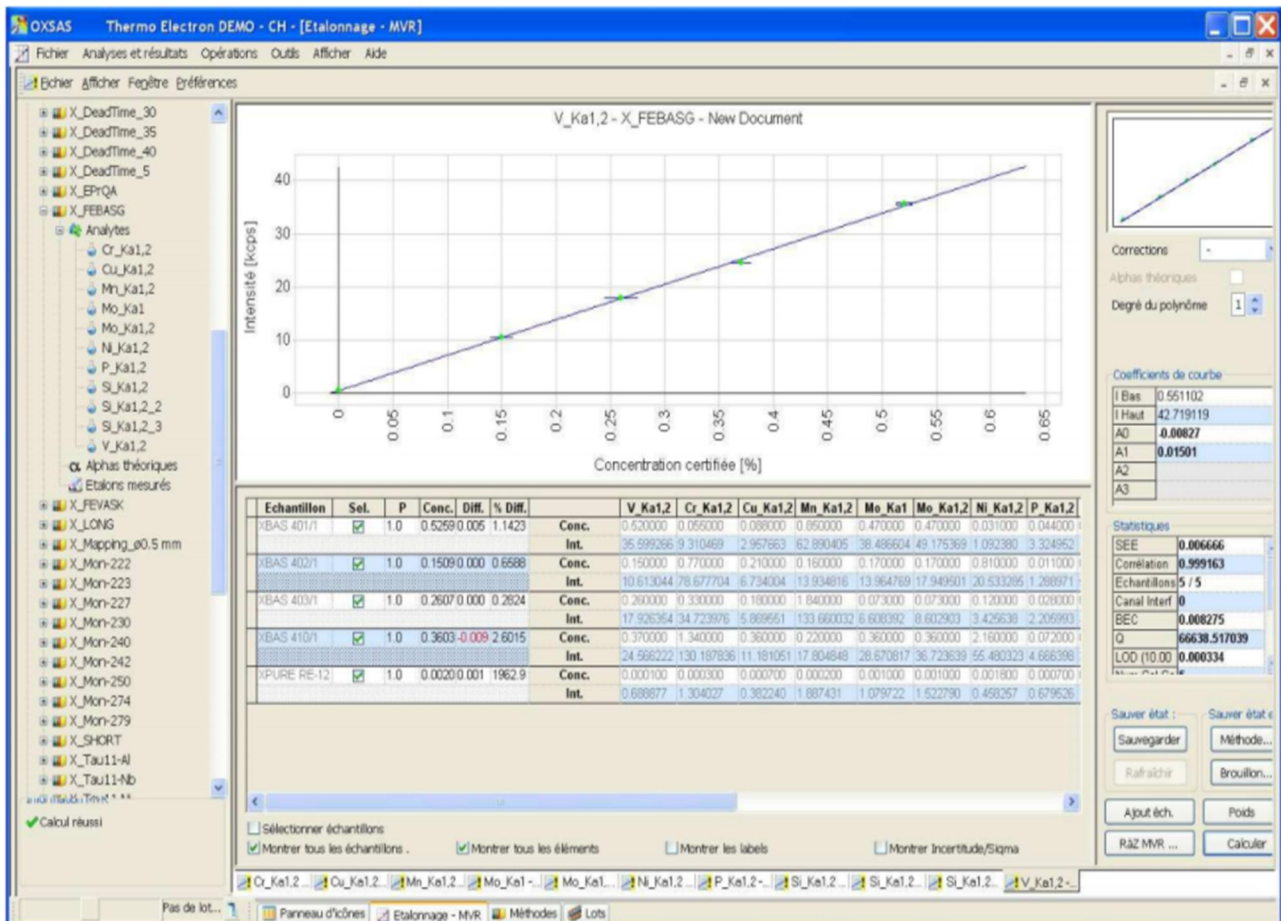
a. La calibration

La calibration consiste d'une part à faire passer tous les échantillons standards d'autre part à faire correspondre chaque intensité à sa concentration. Ceci en traitant un échantillon par échantillon.

b. Marges de variation

Les moyennes des résultats cités dans les tableaux précédentes vont nous guider lors du traçage de la courbe d'étalonnage.

c. Réalisation de la courbe d'étalonnage



d. Vérification du programme

Pour la vérification du programme on utilise des échantillons de concentration connu.

e. Action de correction

Au cas où la vérification a mis en évidence une dérive supérieure à 5%, on procède à une action de correction.

Exemple :

L'exemple suivant traite l'action de correction de la droite d'étalonnage des chlorures

On a fait l'analyse d'un échantillon accrédité dont la concentration en chlorures est 32 ppm, mais l'analyse par spectromètre n'a donné que 30.6.

$$\bullet \text{ Calcul de la dérivé } = \frac{32-30.6}{32} \times 100 = 4.375 \% < 5\%$$

Le dérivé de correction est de 4.375 % inférieur à 5% donc elle est tolérable.

4. Evaluation des résultats

Après avoir évalué tous les critères de validation on peut conclure que la méthode de dosage du cru par spectrométrie fluorescence X est valide et que les résultats donnés sont fiables puisque :

- ✚ La fiabilité de la méthode est prouvée par le test de correction
- ✚ Les essais chimiques des étalons de cru sont soumis inclus entre les limites de crédibilité grâce aux incertitudes chassées par répétabilité d'analyses.
- ✚ La méthode est sensible aux faibles variations de concentration.
- ✚ L'interprétation de la carte de contrôle permet de juger que la méthode est stable et par conséquent, elle est robuste.

CONCLUSION

Cette formation stagiaire au sein de laboratoire de Holcim Fès, m'a permis de pratiquer mes connaissances scientifiques requises au cours des trois années universitaire, ainsi que de participer à l'avancement de la recherche scientifique nécessaires à l'amélioration de la qualité.

Nous pouvons conclure d'après notre investigation stagiaire que le service du contrôle de qualité du ciment détient un rôle très important au sein de la hiérarchie administrative, vu le rôle qu'il peut jouer pour améliorer la production en terme de Qualité, dans le cadre de notre analyse nous pouvons conclure que la mise en place du spectromètre comme analyseur des chlorures est plus pratiques, cette méthode pourra réduire l'erreur d'analyse u cru.

Ces résultats pourront permettre des extensions de la recherche scientifique, car il sera très important de développer d'autres méthodes d'analyse des éléments nécessaire à la fabrication du ciment, ainsi que des modèles qui peuvent expliquer les différents résultats, nous devons s'attendre à ce que nos résultats permettront d'aider le service de contrôle de qualité.

BIBLIOGRAPHIE

- Ciments et bétons, MICHEL VENUAT.
- Généralités sur les agents de mouture, JP SMETS, ingénieur chimiste, janvier 1991 les ciments : géologie économique, MELIH TOKAY, association turque des producteurs de ciment.
- Chimie du clinker, BEFFAC (bureau d'étude, de formation, de fourniture et d'assistance cimentière.
- www.google.com
- <http://www.la.refer.org>
- Vocabulaire du béton, YVES AUBERT, éditions Eyrolles, 1976
- Fabrication du ciment, FUAT UEGUL, 1987
- Les combustibles pour l'industrie de ciment, YUCEL OKBAS, association turque des producteurs de ciment, Édition SAIM
- TORAMAN MATRAASI