

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement
Discipline : Chimie
Spécialité : Matériaux et Environnement

Présentée et soutenue le 3 Mai 2018 par :

Mohammed DAHHOU

**Synthèse de ciments à base de boue-alumines, sous-produits
de potabilisation des eaux**

JURY :

Nacer KHACHANI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Président
Mohammed EL MOUSAOUTI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Encadrant
Abdelkrim CHAHINE	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, Kenitra	Rapporteur
M'Hamed TAIBI	PES, Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur
Abdelaziz CHAOUCH	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, Kenitra	Examineur
Souad MOUSTAHSINE	Dr, Office National d'électricité et d'eau potable	Invitée

Année Universitaire : 2017-2018

DEDICACES

Au nom de Dieu qui m'a permis de réaliser cette thèse et avec une grande joie que je dédie ce modeste travail à :

*A ma très chère mère **Fatima TOUZZELTI***

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement, qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

*A mon cher Père **Bouazza DAHOU***

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

*A mon frère **Walid** et à ma sœur **Soukaina***

En témoignage des liens fraternels solides qui nous unissent. Aucune dédicace ne saurait leur exprimer mes sentiments. Je leurs souhaite beaucoup de bonheur et de réussite.

A mes grands-parents spécialement

*A mon grand-père **Haj Ali TOUZZELTI** (Que son âme repose en paix)*

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde.

*A ma grand-mère **M'barqa EL BALI** (Que son âme repose en paix)*

Pour ses sacrifices. Que Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde.

*A ma grand-mère **Haja Yamina EL HACHIMI**.*

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous.

*A tous mes oncles et mes tantes de ma famille **TOUZZELTI***

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

Ma famille vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de Bonheur, et de santé.

*A tous les membres de ma famille **DAHOU***

Veillez trouver dans ce colossal travail l'expression de mon Affection.

*A mon directeur de Thèse Monsieur **Mohammed EL MOUSSAOUITI***

Pour tout ce qu'il a fait pour moi afin de parvenir à mon objectif.

« La valeur ne se mesure pas aux dimensions. Sois ce que tu es, mais sois-le à fond »
Martin Luther King

AVANT PROPOS

Les travaux présentés dans le cadre de ce mémoire de thèse ont été réalisés au Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur le professeur **Mohammed El Moussaouiti**. Les travaux des essais mécaniques et caractérisation physico-chimique des ciments ont été réalisés aux Laboratoires d'Asment Témara, Groupe Votorantim.

L'achèvement de ce travail mené sur plusieurs années procure une grande satisfaction. Il est l'occasion de se remémorer les différentes embûches qu'il a fallu surmonter mais surtout les personnes qui m'ont permis d'en arriver là. J'adresse de chaleureux remerciements en premier lieu à mon directeur de thèse, Monsieur **Mohammed EL MOUSSAOUITI** professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je ne pouvais souhaiter meilleur encadrement car tout en étant présent, il m'a laissé une autonomie de réflexion certaine. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je voudrais remercier Monsieur **Nacer KHACHANI**, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui a su inspirer le titre de cette thèse, il m'a fait l'honneur d'être le président du Jury de ma thèse et il a pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Ses remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle.

Je remercie également Monsieur **M'Hamed TAIBI**, Professeur à l'école Normale Supérieure de Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse, et pour les suggestions et les remarques judicieuses qu'il m'a indiqués.

Monsieur **Abdelkrim CHAHINE**, professeur à la Faculté des Sciences de Kenitra, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail et pour toutes remarques intéressantes qu'il m'a faites. Je le remercie pour les conseils scientifiques qu'il a apportés, en jugeant une partie de cette thèse, ainsi que pour son immense aide pour mener à bien ces travaux.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Abdelaziz CHAOUACH**, professeur à la Faculté des Sciences de Kenitra, pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du Jury.

Je remercie tout le personnel de la direction régional de la côte Atlantique de l'ONEE, Plus particulièrement Madame **Souad MOUSTAHSINE**, chef de service de la station de traitement des boues d'unité de production de l'eau potable, d'avoir bien voulu m'accepter au sein du service de production d'eau potable et de m'avoir donné l'opportunité d'acquérir une expérience intéressante. Je la remercie pour son aide, sa rigueur et ses conseils précieux.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Adnane EL HAMIDI**, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour sa gentillesse et sa modestie inégalées. Nos discussions enrichissantes et ses nombreuses propositions ont amené un certain éclairage sur mes travaux.

"Last but not least", j'exprime ma gratitude à mon cher ami **Muhammad Azeem Arshad**, Doctorant à la Faculté des Sciences de Rabat pour les nombreuses discussions techniques que nous avons eues, sa disponibilité et son soutien.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, aux enseignants-chercheurs pour leurs soutiens et leurs encouragements, à mes collègues spécialement, **Ghizlane AZIATE, Sana DABI, Redouan BARBACH** et **Saïd OUAATTA**, chers amis qui n'ont jamais hésité à m'apporter de l'aide ainsi qu'à tous les, doctorant(e)s et personnel de la Faculté des Sciences de Rabat.

En fin, je tiens à témoigner toute ma reconnaissance et ma gratitude à ma famille pour m'avoir toujours encouragé et soutenu. Je les remercie infiniment pour leurs patiences et leurs présences. Ils ont su s'imposer ou s'effacer quand il le fallait. Je sais que je pourrais toujours compter sur eux. Merci pour tout !

LISTE DES PUBLICATIONS

Le travail mené lors de cette thèse a donné lieu à plusieurs contributions scientifiques. Ci-dessous la liste de différentes publications et communications :

Articles publiés dans des journaux internationaux

1. Dahhou, M., Barbach, R., El Moussaouiti, M.: Alumina sludge's Influence on the physicochemical characteristicsof CPJ₅₅ cement. *Matec Web Conf.* 149 (2018). DOI:10.1051/mateconf/201814901058
2. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Arshad, M.A., Moustahsine, S., Assafi, M.: Synthesis and characterization of drinking water treatment plant sludge-incorporated Portland cement. *J. Mater Cycles Waste Manag.* (2017). DOI:10.1007/s10163-017-0650-0
3. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., El Morhit, M., Gamouh, S., Moustahsine, S.: Drinking water sludge of the Moroccan capital: Statistical analysis of its environmental aspects. *J. Taib. Univ. Sci.* 11 (5), 749-758 (2017). DOI:10.1016/j.jtusci.2016.09.003
4. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Benlalla, A., El Hamidi, A., Taibi, M., Arshad, M.A.: Structural Aspects and Thermal Degradation Kinetics of Water Treatment Plant Sludge of Moroccan Capital. *Waste Biomass Valor.* 7(5), 1177-1187 (2016). DOI:10.1007/s12649-016-9513-5
5. Benlalla, A., El Moussaouiti, M., Dahhou, M., Assafi, M.: Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. *Appl. Clay Sci.* 118,171-177(2015). DOI:10.1016/j.clay.2015.09.012
6. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Khachani, N., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S., Bouqallaba, K.: Physico-chemical characterization of sludge from a unit water drinking production. *Matec Web Conf.* 2 (2012). DOI:10.1051/mateconf/20120201017

Articles soumis à publication dans des journaux internationaux

1. Dahhou, M., Arshad, M.A., El Moussaouiti, M.: Exploitability of alumina sludge and waste oyster shells in the production of Portland cement. Submitted to *Waste Manage* (2018).
2. Dahhou, M., Barbach, R., El Moussaouiti, M.: Synthesis and characterization of belite-rich cement by exploiting alumina sludge. Submitted to *KSCE J. Civ. Eng.* (2018).
3. Dahhou, M., El Moussaouiti, M.: Synthesis of a reactive belite clinker by exploiting alumina-sludge and CaF₂, (2018).
4. Dahhou, M., El Moussaouiti, M.: Influence of sludge-based belite cement on the physicochemical properties of 52.5 N cement, (2018).

Conférences internationales

1. Dahhou, M., Barbach, R., El Moussaouiti, M.: Influence of the addition of alumina sludge on the physicochemical characteristics of CPJ₅₅ cement. 2nd International Congress on Materials & Structural Stability, 22-25 November 2017, Rabat, Morocco.
2. Dahhou, M., El Moussaouiti, Benlalla, A., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S.: Valorisation de la boue hydroxyde d'une station d'eau potable dans l'utilisation industrielle « élaboration d'un ciment ». 17^{ème} Congrès International & Exposition de l'Association Africaine de l'eau. 17-20 février 2014, Abidjan, Côte d'Ivoire.
3. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Bouqallaba, K., Khachani, N., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S.: Valorisation de la boue hydroxyde la station d'eau potable de Rabat. International Congress on Materials & Structural Stability, 27-30 November 2013, Rabat, Maroc.
4. Dahhou, M., El Moussaouiti, Gamouh, S., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S.: Etude d'impacts environnementaux de quelques métaux lourds présents dans les boues d'unité de production de l'eau potable de Bouregreg (Rabat, Maroc) International Congress on Materials & Structural Stability, 27-30 November 2013, Rabat, Maroc.
5. Dahhou, M., El Moussaouiti.: Contribution à la caractérisation et valorization des boues industrielles de potabilisation de Bouregreg. Journées international sous le theme : substance Naturelles et Développement Durable, 22-23 Juin 2012, Rabat, Maroc.
6. Dahhou, M., El Moussaouiti, Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S.: Caractérisation des boues de la stataion de traitement d'eau potable de Bouregreg (Rabat- Maroc). 16^{ème} Congrès International & Exposition de l'Association Africaine de l'eau, 20-23 février 2012, Marrakech, Maroc.
7. Dahhou, M., El Moussaouiti.: Contribution à l'étude de l'activation thermique des boues hydroxydes de Bouregreg. 2^{ème} colloque International, chimie, Environnement et Développement durable. 20-21 Octobre 2011, Rabat, Maroc.
8. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Khachani, N., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S., Bouqallaba, K.: Caractérisation physico-chimique de boues d'unité de production d'eau potable. INVACO2, Séminaire International "Innovation et Valorisation en Génie Civil et Matériaux de Construction. 23-25 novembre (2011) Rabat, Maroc.
9. Dahhou, M., El Moussaouiti, El Haiba, B.: Caractérisation et analyse des boues urbaines de Bouregreg. Le premier colloque International sur les changements climatiques et envirenement, 20-21 Mai (2010) Rabat, Maroc.

Journées Doctorales

1. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Bouqallaba, Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S.: Caractérisation physico-chimique et valorisation des boues hydroxyde de la station d'eau potable. 4^{ème} édition des Journées Doctorales, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, 19-21 février (2015).
2. Dahhou, M., El Moussaouiti, Gamouh, S., Moustahsine, S.: Caractérisation de quelques éléments traces dans les boues hydroxydes par une études chimiométriques. 3^{ème} édition des Journées Doctorales, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, 6-8 février (2014).
3. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Khachani, N., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S., Bouqallaba, K.: Apport des méthodes physico-chimiques d'analyse a la caractérisation des boues d'unité de production d'eau potable. 2^{ème} édition des Journées Doctorales, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, 15-16 janvier (2013).

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACES.....	1
AVANT PROPOS.....	2
LISTE DES PUBLICATIONS.....	4
TABLE DES MATIÈRES.....	6
TABLE DES FIGURES.....	10
LISTE DES TABLEAUX.....	13
PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	14
RÉSUMÉ.....	15
ABSTRACT.....	16
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	17

CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.	Introduction.....	20
1.2.	Chaîne élémentaire de production de l'eau potable dans le complexe Bouregreg.....	21
1.2.1.	Le complexe Bouregreg.....	21
1.2.2.	Processus de production de l'eau potable : cas du complexe Bouregreg.....	21
1.2.2.1.	Prétraitement.....	22
1.2.2.2.	Pré-chloration.....	22
1.2.2.3.	Clarification.....	23
1.2.2.3.1.	Coagulation-Floculation.....	23
1.2.2.3.2.	Décantation.....	25
1.2.2.4.	Filtration sur sable.....	26
1.2.2.5.	Désinfection.....	27
1.3.	Traitement et valorisation des boue-alumines.....	27
1.3.1.	L'origine des boue-alumines.....	27
1.3.2.	Filières de traitement des boue-alumines et de recyclage des eaux de lavage des filtres.....	28
1.3.2.1.	Circuit recyclage des eaux de lavage.....	28
1.3.2.2.	Circuit de traitement des boue-alumines.....	32
1.3.2.2.1.	Épaississement.....	34
1.3.2.2.2.	La déshydratation par centrifugeuse.....	35
1.3.3.	Destinations finales des boue-alumines.....	37
1.3.3.2.	L'épandage.....	37
1.3.3.3.	L'incinération.....	38
1.3.3.4.	Recyclage dans les matériaux de construction.....	38
1.4.	Généralités sur les ciments Portland et Bélitique.....	40
1.4.1.	Nomenclature chimique du ciment.....	40
1.4.2.	Classification des ciments.....	41
1.4.2.1.	Classification en fonction de leur composition.....	41
1.4.2.2.	Classification en fonction de leur résistance normale.....	42
1.4.3.	Formules de Bogue.....	42
1.4.4.	Ciment Portland.....	43
1.4.4.1.	Farine crue.....	43
1.4.4.2.	Clinker Portland.....	45
1.4.5.1.	Avantage des ciments Bélitiques.....	49
1.4.5.1.1.	Economie de l'énergie.....	49
1.4.5.1.2.	Protection de l'environnement.....	50

CHAPITRE 2: MATERIELS ET METHODES

2.1.	Introduction	51
2.2.	Identification de la boue étudiée	51
2.3.	Matières premières utilisées pour la synthèse du ciment	52
2.4.	Caractérisations physico-chimiques	53
2.4.1.	Mesures du pH et de la conductivité	53
2.4.2.	Détermination des matières en suspension (MES) et des matières volatiles en suspension (MVS)	54
2.4.3.	Perte au feu	54
2.4.4.	Analyse granulométrique	54
2.4.5.	L'analyse élémentaire CHNS-O	55
2.4.6.	La spectrométrie d'émission atomique	55
2.4.7.	Traitement thermique	55
2.4.8.	Chaux libre	56
2.4.9.	Fluorescence X (FX)	56
2.4.10.	Diffraction des rayons X (DRX)	57
2.4.11.	Analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	57
2.4.12.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
2.4.13.	Analyse thermique par ATG/DTG et DSC	58
2.4.14.	Essais mécaniques	59

CHAPITRE 3: ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX DES BOUE-ALUMINES, ANALYSE QUANTITATIVE ET STATISTIQUE

3.1.	Introduction	62
3.2.	Évolution spatio-temporelle des paramètres physico-chimiques	63
3.2.1.	Évolution de la Température de l'air (Ta) et de l'eau (Te)	64
3.2.2.	Évolution du pH des boue-alumines séchées (pH) et pH des surnageants (pH (s))	65
3.2.3.	Conductivité du surnageant (Cond (s))	66
3.2.4.	Taux des matières en suspension (MES) et matières volatiles en suspension (MVS) dans les boues brutes liquides	67
3.3.	Évaluation des teneurs globales en métaux lourds et des oligo-éléments dans les boue-alumines séchées et dans les surnageants	69
3.4.	Typologie des variables étudiées des boue-alumines séchées et leurs surnageants	74
3.4.3.	Approche graphique de l'analyse en composante principale (ACP) des variables selon les axes F ₁ X _{F₂}	78
3.5.	Conclusion	81

CHAPITRE 4: ASPECTS STRUCTUREL ET CINETIQUE DE DEGRADATION THERMIQUE DES BOUE-ALUMINES

4.1.	Introduction	82
4.2.	Traitement thermique des boue-alumines	83
4.3.	Caractérisation des boue-alumines	84
4.3.1.	Composition chimique des boue-alumines	84
4.3.2.	Analyse granulométrique	85
4.3.3.	Caractérisation de la microstructure des boue-alumines par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	86
4.3.4.	Analyse par Diffraction des Rayons X	87
4.3.5.	Analyse par Spectrométrie Infra-Rouge (IRTF)	89
4.4.	Cinétique de dégradation thermique et prévisions du mécanisme de réaction des boue-alumines	91
4.4.1.	Dégradation thermique	91
4.4.2.	Modélisation cinétique	92

4.4.2.1.	Analyse cinétique à l'état solide des processus thermiques	92
4.4.2.2.	Analyse cinétique isoconversionnelle	93
4.4.2.2.1.	La méthode différentielle isoconversionnelle de Friedman	93
4.4.2.2.2.	Méthodes isoconversionnelles intégrales linéaires	93
4.4.2.2.3.	Méthode isoconversionnelle intégrale linéaire généralisée (GLIM)	94
4.4.3.	Cinétique de dégradation thermique et prédiction mécanistique	94
4.4.3.1.	Profil thermique obtenu en DSC	94
4.4.3.2.	Détermination de l'énergie d'activation	95
4.5.	Conclusion	98

**CHAPITRE 5: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CIMENT PORTLAND A
BASE DE BOUE-ALUMINE**

5.1.	Introduction	99
5.2.	Caractérisation de la matière première	101
5.2.1.	Composition chimique	101
5.2.2.	Composition minéralogique	101
5.3.	Caractérisation des farines crues	102
5.3.1.	Composition chimique et minéralogique	102
5.3.2.	Analyse par ATG/DTG	104
5.4.	Caractérisation des clinkers et des ciments produits	105
5.4.1.	Teneur de la chaux libre	105
5.4.2.	Composition chimique et minéralogique du clinker et du ciment	106
5.4.2.1.	Analyse par fluorescence X	106
5.4.2.2.	Analyse par diffraction des rayons X	108
5.4.2.3.	Morphologie des clinkers	110
5.4.3.	Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment	111
5.5.	Conclusion	113

**CHAPITRE 6: VALORISATION DES BOUE-ALUMINES ET DES COQUILLAGES
POUR LA PRODUCTION DE CIMENT PORTLAND**

6.1.	Introduction	114
6.2.	Caractérisation de la matière première	115
6.2.1.	Composition chimique	115
6.2.2.	Composition minéralogique	116
6.2.2.1.	Analyse par diffraction des rayons X	116
6.2.2.2.	Analyse par Spectroscopie Infrarouge	117
6.2.2.3.	Morphologie des poudres de coquillages et des boue-alumines	118
6.3.	Caractérisation de la farine crue	119
6.4.	Caractérisation du clinker et du ciment	121
6.4.1.	Composition chimique	121
6.4.2.	Minéralogie	123
6.4.2.1.	Analyse par diffraction des rayons X	123
6.4.2.2.	Analyse par Spectroscopie Infrarouge	124
6.4.3.	Caractéristiques microstructurales	125
6.4.4.	Propriétés mécaniques des mortiers de ciment	126
6.5.	Conclusion	128

**CHAPITRE 7: SYNTHÈSE DU CIMENT BELTIQUE A FAIBLE IMPACT
ENVIRONNEMENTAL A PARTIR DES BOUE-ALUMINES**

7.1.	Introduction	129
7.2.	Caractérisation de la matière première et la farine crue	130

Table des matières

7.3.	Composition minéralogique du clinker et du ciment Bélitique	132
7.3.1.	Analyse par fluorescence X	132
7.3.2.	Analyse par diffraction des rayons X	134
7.3.3.	Microstructures des clinkers Bélitiques	135
7.3.4.	Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment Bélitique	136
7.4.	Conclusion	138
CONCLUSION GÉNÉRALE		139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		143

TABLE DES FIGURES

Figure 1.1. Station de traitement d'eau potable du complexe Bouregreg	21
Figure 1.2. Schéma classique d'une station de potabilisation des eaux de surface.....	22
Figure 1.3. Adsorption et pontage par polymères [24].....	24
Figure 1.4. Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de l'étape de coagulation [25]	24
Figure 1.5. Décanteur pulsateur.....	25
Figure 1.6. Décanteur circulaire avec raclage.....	26
Figure 1.7. Filtration sur sable.....	26
Figure 1.8. Ouvrage de départ.....	27
Figure 1.9. Origine des boue-alumines dans la filière de potabilisation des eaux [31].....	28
Figure 1.10. Schéma synoptique du circuit des eaux sales de lavage des filtres.....	29
Figure 1.11. Postes de pompes F_1 et F_2	29
Figure 1.12. Cheminée de mise en charge.....	30
Figure 1.13. Bassin de compensation.....	30
Figure 1.14. L'Actifo.....	31
Figure 1.15. Principe de l'Actifo.....	31
Figure 1.16. Procédé de l'Actiflo.....	31
Figure 1.17. Hydro-cyclone.....	32
Figure 1.18. Le circuit et les différentes étapes de traitement des boue-alumines.....	33
Figure 1.19. Postes de pompage D_1 , D_3	33
Figure 1.20. Bâche de mélanges des boues.....	34
Figure 1.21. Epaisseur.....	34
Figure 1.22. Principe de fonctionnement d'un épaisseur statique gravitaire. Jupe de la tranquillisation (1), Racler (2), Fosse de récupération centrale (3), Herse (4), Sortie du fond (5), Sortie de surverse (6) et Alimentation en boue brute (7).....	35
Figure 1.23. Bâche de surverse.....	35
Figure 1.24. Centrifugeuse.....	36
Figure 1.25. Principe de fonctionnement de la décantation centrifuge. Tube d'alimentation (1), Bol cylindro-conique (2), Vis de convoyage (3), Carter sédiments (4), Réducteur (5), Limiteur de couple (6), Amortisseur (7), Sortie sédiments (8), Bâti monobloc (9), Distributeur (10), Carter effluent (11), Plaquettes de réglage du niveau hydraulique interne (12).....	36
Figure 1.26. L'aire de stockage.....	37
Figure 1.27. Domaines de stabilité des différentes variétés du silicate bicalcique C_2S [115].....	47
Figure 2.1. Boue-alumines stockées dans l'aire de stockage.....	52
Figure 2.2. a) Boue-alumines séchées et b) Coquillages d'Océan Atlantique.....	52
Figure 2.3. a) Concasseur à mâchoires Fritsch Pulverisette 01-703 et b) Vibro-broyeur à disques Herzog HSM 250.....	53
Figure 2.4. Appareil alpine 200 LS.....	54
Figure 2.5. Appareil de type marque Flash Smart™ EA 112.....	55
Figure 2.6. Spectromètre d'émission atomique Ultima 2 Jobin Yvon ICP-AES.....	55
Figure 2.7. a) Four à moufle Nabertherm® et b) Creuset en platine (trempe du clinker synthétisé à 1450 °C à l'air libre).....	56
Figure 2.8. Spectromètre de fluorescence X Panalytical PW 4400/24.....	57
Figure 2.9. Diffractomètre des rayons X X'Pert Pro MPD PANalytical.....	57
Figure 2.10. Spectromètres à infrarouge. a) Vertex 70 et b) FT/IR-4600 JASCO.....	58
Figure 2.11. Dispositif MEB Philips XL 30.....	58

Figure 2.12. a) ATG: Labsys Evo (1F) Setaram. b) DSC: 121 Setaram.....	59
Figure 2.13. a) Moule prismatique (40 x 40 x 160 mm); b) Malaxeur E2ME.....	60
Figure 2.14. Appareil à choc Leroy-Somer.....	60
Figure 2.15. Chambre humide.....	61
Figure 2.16. Dispositifs expérimentaux pour les essais a) de flexion ; b) de compression.	61
Figure 3.1. Évolution spatio-temporelle de la température de l'eau (Te) et de l'air (Ta).....	65
Figure 3.2. Évolution spatio-temporelle du pH.....	66
Figure 3.3. Évolution spatio-temporelle de la conductivité.....	66
Figure 3.4. Taux de la MES et la MVS dans les boues brutes liquides.....	67
Figure 3.5. Le rapport MVS/MES des boues brutes liquide.....	68
Figure 3.6. Évolution spatio-temporelle des teneurs en métaux lourds dans les surnageants.....	71
Figure 3.7. Évolution spatio-temporelle des teneurs de Cd, Pb, Cr, Cu et Zn dans les boue-alumines séchées.....	73
Figure 3.8. Évolution spatio-temporelle des teneurs de Fe, Al, P, N, K et C dans les boue-alumines séchées.....	73
Figure 3.9. Répartition de l'inertie entre les axes F_1XF_2	78
Figure 3.10. Cercles de corrélation des variables.....	79
Figure 3.11. Carte factorielle des campagnes.....	80
Figure 4.1. Répartitions granulométrique de la taille des particules de la boue-alumine traitée à différentes températures.....	85
Figure 4.2. Analyse morphologique (MEB) de la boue-alumine à température ambiante (a); et fritté à 210 °C (b); 350 °C (c); 430 °C (d); 530 °C (e); 1200 °C (f) ; (grossissement x 2000, x est la taille originale d'image).....	87
Figure 4.3. Diffractogrammes des rayons X des boues-alumines à 25 °C et calcinées à différentes températures. M (Muscovite): $Al_3H_2KO_{12}Si_3$; Q (Quartz): SiO_2 ; L (Larnite): Ca_2SiO_4	88
Figure 4.4. Spectres IRTF des boues à température ambiante et calcinées à différentes températures.....	90
Figure 4.5. a) Analyse ATG/DTG des boue-alumines à 10 °C min ⁻¹ et b) DSC des boue-alumines à différents taux de chauffage.....	92
Figure 4.6. Variation du degré de conversion en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.....	95
Figure 4.7. Analyse cinétique isoconversionnelle, a, b) méthode isoconversionnelle intégrale linéaire généralisée et c) méthode de Friedman.....	96
Figure 4.8. E- α dépendances par différentes méthodes isoconversionnelles, b) variation de E et dE/d α en fonction du degré de conversion.....	97
Figure 5.1. Diffractogramme des rayons X des matières premières. M (Mica): K-Mg-Fe -Al-Si-O-H ₂ O; Q (Quartz): SiO_2 ; I (Illite): $(K, H_3O) Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$; H (Hématite): Fe_2O_3 ; G (Goethite): $Fe^{+3}O(OH)$; C (Calcite): $CaCO_3$; D (Dolomite): $CaO-MgO-2CO_2$; Gy (Gypse): $CaSO_4-2H_2O$	102
Figure 5.2. Diffractogramme des rayons X des farines crues. C ($CaCO_3$), Q (SiO_2).....	103
Figure 5.3. Analyse ATG/DTG des farines crues.....	104
Figure 5.4. Variation des teneurs en chaux libre du clinker ₁ et du clinker ₂ , (obtenu à partir de la farine crue ₁ et de la farine crue ₂), du ciment ₁ et du ciment ₂ (obtenus à partir du clinker ₁ et du clinker ₂) avec la température.....	105
Figure 5.5. Diffractogrammes des rayons X du clinker 1 et ciment 1. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; (β - Bélite); (Ca_2SiO_4); C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; F (Félite) : $(4CaOAl_2O_3Fe_2O_3)$; CA (La chaux) : CaO ; Gy (Gypse): $CaSO_4-2H_2O$	109
Figure 5.6. Diffractogrammes des rayons X du clinker 2 et ciment 2. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; (β - Bélite); (Ca_2SiO_4); C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; F (Félite) : $(4CaOAl_2O_3Fe_2O_3)$; CA (La chaux) : CaO ; Gy (Gypse): $CaSO_4-2H_2O$	109
Figure 5.7. Clinker 1 obtenu à 1450 °C; (Clinker 1) _{1450 °C}	110

Figure 5.8. Analyse morphologique des clinkers formés à différentes températures par MEB. (a) (Clinker1) _{1300°C} ; b) (Clinker1) _{1400°C} ; c) (Clinker1) _{1450°C} ; d) (Clinker1) _{1500°C} ; e) (Clinker2) _{1300°C} ; f) (Clinker2) _{1400°C} ; g) (Clinker2) _{1450°C} ; h) (Clinker2) _{1500°C} avec un grossissement de 20000 x, tandis que x est la taille d'image originale).....	110
Figure 5.9. Résistance à la flexion du mortier préparé en fonction d'âge de durcissement.....	111
Figure 5.10. Résistance à la compression du mortier en fonction de l'âge du durcissement.....	112
Figure 5.11. Images de mortier préparé à base de ciment synthétisé à différentes températures après 28 jours de durcissement. (A: (Ciment 1) 1300 °C; B: (Ciment 1) 1400 °C; C: (Ciment1) 1450 °C; D: (Ciment 1) 1500 °C; E: (Ciment 2) 1300 °C; F: (Ciment 2) 1400 °C; G: (Ciment 2) 1450 °C; H: (Ciment 2) 1500 °C.	113
Figure 6.1. Diffractogrammes des rayons X des matières premières. M (Muscovite): $H_2KAl_3(SiO_4)_3$; Q (Quartz): SiO_2 ; A (Aragonite): $CaCO_3$; C (Calcite): $CaCO_3$; H (Hématite): Fe_2O_3 ; G (Goethite): $Fe^{+3}O(OH)$; Gy (Gypse): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	116
Figure 6.2. Les spectres IRTF des matières premières.	117
Figure 6.3. Analyse par MEB a) boue-alumines et b) poudre de coquillages (grossissement x 10000)	118
Figure 6.4. Diffractogrammes des rayons X de la farine crue. A (Aragonite) $CaCO_3$; C ($CaCO_3$); Q (SiO_2).....	120
Figure 6.5. Spectre IRTF de la farine crue.....	120
Figure 6.6. Clinker obtenu à 1450°C.....	122
Figure 6.7. Diffractogramme de rayons X du clinker et leur ciment produit. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; (β-Bélite); (Ca_2SiO_4); C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; C* (Célite) : $Ca_3Al_2O_6$; F (Félite) : ($4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$) ; Gy (Gypse): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	124
Figure 6.8. Spectre IRTF du clinker et leur ciment produit.....	125
Figure 6.9. Micrographie MEB du clinker obtenu à 1450 °C (grossissement x 10000).....	126
Figure 6.10. Résistance à la flexion du mortier de ciment après différents âges de durcissement.....	126
Figure 6.11. Résistance à la compression du mortier de ciment après différents âges de durcissement	127
Figure 6.12. Prismatiques spécimens (40 × 40 × 160 mm) de mortiers à l'âge de 28 jours pour l'hydratation dans l'eau (1) et dans l'air (2).....	128
Figure 7.1. Diffractogramme des rayons X de la farine crue. C ($CaCO_3$), C (SiO_2).....	132
Figure 7.2. Clinkers obtenus à différentes températures.....	134
Figure 7.3. Diffractogramme des rayons X du clinker et du ciment correspondant obtenu à différentes températures. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; B (β-Bélite); (Ca_2SiO_4); C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; F (Félite) : ($4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$); Gy (gypsum): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	135
Figure 7.4. Micrographie MEB des clinkers obtenue à a) 1200 °C, b) 1250 °C et c) 1300 °C, avec un grossissement de x 5000.....	136
Figure 7.5. Résistance à la flexion des mortiers des ciments après différent âge de durcissement.....	137
Figure 7.6. Résistance à la compression des mortiers des ciments Bélitique a base des boue-alumines et ciment Bélitique ordinaire [92] après différents âges de durcissement.....	137

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Désignation des oxydes en notation cimentière.....	41
Tableau 1.2. Ciments courants de la norme NF EN 197-1[73].....	41
Tableau 1.3. Exigences mécaniques définies en termes de valeurs caractéristiques des ciments selon la norme NF EN 197-1 [73].....	42
Tableau 1.4. Composition chimique du clinker Portland [90, 95].....	46
Tableau 1.5. Composition minéralogique moyenne du clinker Portland [90, 95].....	46
Tableau 1.6. Composition chimique et minéralogique du clinker Bélitique [92, 131].....	49
Tableau 3.1. Les paramètres physico-chimiques dans les boues liquides brutes, boue-alumines séchées et les surnageants.....	64
Tableau 3.2. Les métaux lourds et oligoéléments présents dans les boue-alumines et leurs surnageants.....	70
Tableau 3.3. Les teneurs limites des métaux lourds dans les eaux usées traitées pour l'irrigation en mg/L.....	71
Tableau 3.4. Limitation du contenu des métaux dans les boues (mg/kg).....	72
Tableau 3.5. Matrice de corrélation entre les paramètres physico-chimiques, les métaux lourds et les oligo-éléments étudiés.....	77
Tableau 4.1. Composition chimique des boue-alumines exprimée en pourcentage massique d'oxydes constitutifs à différentes températures.....	84
Tableau 4.2. Analyse granulométrique des boue-alumines traitées à différentes températures.....	85
Tableau 4.3. Identification des phases solides présentes dans les boue-alumines à différentes températures par IRTF.....	90
Tableau 5.1. Composition chimique des matières premières (%).....	101
Tableau 5.2. Composition chimique des farines crues (%).....	104
Tableau 5.3. Valeurs de la chaux libre dans les clinkers produits et leurs ciments (%).....	105
Tableau 5.4. Analyse chimique des clinkers et de leurs ciments.....	106
Tableau 5.5. Composition potentielle des clinkers et de leurs ciments.....	107
Tableau 6.1. Composition chimique des matières premières (%).....	115
Tableau 6.2. Composition chimique de la farine crue (%).....	119
Tableau 6.3. Composition chimique et minéralogique de clinker et du ciment produit (%).....	121
Tableau 6.4. Compositions chimiques et minéralogiques de ciment et de clinker provenant de diverses sources.....	123
Tableau 7.1. Composition chimique des matières premières et de la farine crue (%).....	130
Tableau 7.2. Analyse chimique des clinkers et de leurs ciments respectifs.....	133

PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS

SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
CaO	C
SO ₃	S
CaO ₁	Chaux libre
Alite	C ₃ S (3CaOSiO ₂),
Bélite	C ₂ S (2CaOSiO ₂),
Célite	C ₃ A (3CaOAl ₂ O ₃)
Félite	C ₄ AF (4CaOAl ₂ O ₃ F ₂ O ₃),
LSF	Indice de saturation en chaux
SM	Module silicique
AM	Module alumino-ferrique
MES	Matières en suspension
MVS	Matières volatiles en suspension
Cond(s)	Conductivité du surnageant
ACP	Analyse en composante principale
Ta	Température de l'air
Te	Température de l'eau
P.A.F	Perte au feu
FX	Fluorescence X
DRX	Diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
IRTF	Analyse infrarouge à transformée de Fourier
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse thermique différentielle
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
dH	Chaleur dégagée dans l'intervalle de température infiniment modéré dt
α	Degré de conversion
f(α)	Modèle de la réaction
g(α)	Intégrale du modèle de la réaction
A	Facteur pré-exponentiel, c'est un paramètre relatif aux fréquences de collisions des molécules.
R	Constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
E α	Energie d'activation (kJ/mol)
β	Vitesse de chauffe (°C/min)
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
KAS	Kissinger-Akhira-Sunrose
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
KAS	Kissinger-Akahira-Sunrose
GLIM	Méthodes isoconversionnelles intégrale linéaire généralisée

RÉSUMÉ

Des quantités importantes de boue-alumines générées par les unités de traitement de l'eau potable posent de sérieux problèmes d'éco-toxicologie et à la protection de l'environnement. Afin de résoudre ces problèmes, la présente étude vise à exploiter ces boue-alumines en tant que substituant de matière première pour la production de clinkers Portland ou Bélitique.

Afin de mettre en évidence l'impact des boue-alumines sur l'environnement, nous avons effectué une analyse en composantes principales (ACP) et chimique indiquant que la boue-alumine est principalement de nature inorganique non toxique. L'analyse structurale révèle la présence de phases amorphe et cristalline. Le traitement thermique des boue-alumines par analyse ATG/DTG présente différentes transitions physico-chimiques comportant de nombreuses réactions complexes. La cinétique de dégradation thermique est réalisée par des données thermo-analytiques obtenues par DSC en utilisant une approche de la cinétique à l'état solide. Les informations mécanistes extraites de l'analyse cinétique sont en accord avec les résultats de l'analyse structurale.

L'incorporation de la boue-alumine avec un taux variant de 2,8 % à 9,5 % dans la farine crue pour des températures qui varient de 1450 °C à 1500 °C pour la synthèse des ciments Portland, et de 1200 °C à 1300 °C pour la synthèse des ciments Bélitique, s'est révélé efficace pour le remplacement de la matière première et n'affecte pas les propriétés physico-chimiques des ciments. Le développement de la résistance à la compression de ces ciments Portland a été trouvé similaire à celle du ciment Portland standard de type 52,5 N, alors qu'on assiste à une amélioration de la résistance à la compression du ciment Bélitique par rapport à un ciment Bélitique ordinaire. Un compte rendu détaillé des interprétations des paramètres physico-chimiques inestimables concernant les clinkers et leurs ciments ainsi que les applications prospectives de la présente étude est également discuté.

Mots clés : Boue-alumine ; caractérisation physico-chimique ; cinétique de dégradation thermique, ciment Portland, ciment Bélitique, valorisation.

ABSTRACT

Significant quantities of alumina sludge generated by drinking water treatment units pose serious eco-toxicology and environmental protection issues. In order to address these issues, the present study aims at exploiting the alumina sludge as a substitute of raw material for the production of Portland and Belite clinkers.

In order to highlight the impact of alumina sludge on environment, a principal component analysis (PCA) and chemical analysis has been carried out which indicates that the alumina sludge is mainly inorganic and non-toxic in nature. Structural analysis reveals the presence of both the amorphous and crystalline phases. Thermal treatment of alumina sludge by TGA/DTG analysis demonstrates various physico-chemical transitions involving numerous complex reactions. Kinetics of thermal degradation is performed on thermo-analytical data obtained by DSC using solid state kinetics approaches. The mechanistic information extracted from the kinetic analysis is found in good agreement with the results of the structural analysis.

The incorporation of alumina sludge with a ratio ranging from 2.8 % to 9.5 % in raw meal associated with temperatures ranging from 1450 °C to 1500 °C for the synthesis of Portland cements, and 1200 °C at 1300 °C for the synthesis of Belite cements, has proved effective for the replacement of the raw material, and does not affect the physico-chemical properties of the cements. The development of the compressive strength of these Portland cements has been found to be similar to that of 52.5 N standards Portland cement, while the compressive strength of Belite cement compared to ordinary Belite cement is improved. A detailed account of the interpretations of the invaluable physico-chemical parameters related to clinkers and their cements as well as the prospective applications of this study are also discussed.

Keywords: Alumina sludge; physico-chemical characterization; thermal degradation kinetics; Portland cement; Belite cement, valorization.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Certains types de déchets industriels et municipaux sont extrêmement dangereux en raison de leur teneur élevée en composants nocifs, en particulier les métaux lourds. Les procédés de potabilisation des eaux brutes produisent une grande quantité de sous-produits, appelés boues d'unité de production de l'eau potable. Ces boues sont principalement composées de SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 , généralement produites au cours du processus de coagulation, de floculation et de décantation par des hydroxydes à base d'alumine ou de fer. Lorsqu'un coagulant à base d'aluminium est utilisé, comme c'est souvent le cas du complexe Bouregreg, la boue est appelée boue-alumine. La composition relativement hétérogène des principaux composants des boues dépend cependant de la qualité de l'eau brute, du procédé de traitement de l'eau et des réactifs utilisés dans les stations de traitement de l'eau potable. Il convient de mentionner que les boues issues des procédés de traitement de l'eau potable ne sont pas considérées comme déchets dangereux, bien que leur production significative puisse poser des problèmes environnementaux. De plus, le remblayage de ces boues peut entraîner des coûts financiers.

Cependant, au cours de la filière de traitement de ces boues, l'étape de décantation est la plus difficile compte tenu de la nature des boues et de leurs concentrations en matière de suspension qui varie selon les saisons. Différents types de décanteurs existent qui, selon leur architecture et leur dimensionnement, permettent d'atteindre des vitesses hydrauliques de traitement des boues variables. Les décanteurs simples ont une vitesse hydraulique de l'ordre de 2,5 m/h, ces vitesses atteignent 10 à 15 m/h lorsque ces décanteurs utilisent une structure interne intégrant des éléments lamellaires. Une technique plus perfectionnée, commercialisée sous la marque Actiflo, consiste à mettre en œuvre des décanteurs à floes lestés par un matériau de lestage adéquat, principalement du micro sable. Un tel lestage des floes formés dans les décanteurs permet d'atteindre des vitesses de traitement de 50 m/h et à 200 m/h. A la sortie d'un décanteur, les boues sont non épaissies et dans ce cas elles doivent être épaissies grâce à des épaississeurs et déshydratées par centrifugation afin d'atteindre une siccité de 20 %. Le taux de déshydratation ou la siccité finale nécessaire est par conséquent lié au coût requis par la filière de traitement de boue choisie pour la valorisation des boues.

Néanmoins, l'utilisation des boues en général et des boue-alumines en particulier dans les matériaux de construction est une solution intelligente, agissant comme matière première potentielle dans la préparation des ciments et des briques qui non seulement aborde l'éco-toxicologie mais aussi le développement durable. Une usine de traitement d'eau potable type génère environ cent mille tonnes de boues inorganiques par an et peut constituer une source potentielle de matières premières dans la préparation de ciment et de briques légères. Les matériaux de construction pourraient être des cibles potentielles de recyclage des boues en raison de la consommation d'énormes quantités de ressources primaires. Un avantage clé important à cet égard est la substitution appropriée de la matière première source d'alumine par des boue-alumines dans la production du ciment Bélitique ou Portland. Il est familier que le premier est un matériau très coûteux et très demandé industriellement en raison de ses diverses applications comme matériau de remplissage dans les matériaux composites, industrie de verre, catalyse, abrasif (comme alternative au diamant), instruments d'analyse thermique et dans les cellules solaires à base de silicium.

L'état pulvérisé des boue-alumines de siccité environ 20 % ne nécessitent pas de broyage est un gain en coûts d'énergie pour les industries de ciment en particulier, leur recyclage dans ce domaine est une protection de l'environnement. L'incinération des boues conduit à l'élimination totale de l'eau fournissant ainsi la fraction principale de la boue minérale utile pour le ciment. Il a été rapporté que les boues traitées thermiquement peuvent être utilisées pour remplacer près de 20 % des composants minéraux dans les principaux constituants du ciment. Les matériaux inorganiques présents dans les boue-alumines, sont les constituants principaux nécessaires à la production du ciment. Le remplacement des précurseurs bruts dans la préparation des matériaux de construction par incorporation des boue-alumines a fait l'objet de plusieurs études. Il a été souligné que les microstructures du clinker et les éventuelles propriétés physico-chimiques des ciments écologiques sont fortement influencées par les quantités des boues. Le remplacement partiel de l'argile par les boue-alumines (30 %) conduit à la formation de briques de céramique dense à haute résistance mécanique et à faible porosité par rapport aux briques synthétisées à partir d'argile normale. Le taux des boue-alumines dans le mélange des argiles ainsi que la température de traitement thermique représentent les deux importants facteurs affectant la qualité des briques.

La forte production des boues au niveau de la seule station de Bouregreg risque de poser des problèmes de gestion dans un avenir proche. Le but de ce travail est donc, de trouver une issue aux milliers de tonnes de boue sous produites du processus de traitement des eaux brutes

de la station Bouregreg (3300 m³/jour en boues). Ces boues liquides trop riches en matière minérales, essentiellement en alumine, silice, fer et ayant une siccité minimale de 20 % après séchage à l'air, peuvent être vraisemblablement valorisées comme ajouts dans la fabrication de matériaux de construction à haute valeur ajoutée étant donné leurs taux élevés en alumine.

Ainsi, la présente étude est divisée en sept chapitres :

Le premier chapitre se veut être une étude bibliographique exhaustive sur les filières de traitement des eaux potables et des boue-alumines utilisés dans le complexe Bouregreg. Nous avons insisté sur la nature des boue-alumines et leurs modes d'élimination actuels. Un rappel sur les différents types des ciments Portland et Bélitique est aussi mentionné.

Le deuxième chapitre représente un aperçu sur les différentes techniques et méthodes mises en œuvre pour caractériser la matière première de départ, les clinkers et leurs ciments obtenus.

Le troisième chapitre concerne l'évolution spatio-temporelle de quelques paramètres physico-chimiques, la répartition de métaux lourds et des oligo-éléments dans les boue-alumines séchées et dans les surnageants correspondants, par l'étude de la corrélation de ces dernières par analyse en composante principale (ACP).

Le quatrième chapitre est consacré d'une part à la caractérisation physico-chimique des boue-alumines par les techniques usuelles (FX, DRX, Analyse Granulométrique, MEB, IFTR). D'autre part, à l'étude cinétique de la dégradation thermique des boue-alumines réalisée par les méthodes isoconversionnelles afin d'évaluer les mécanismes qui interviennent.

Les derniers chapitres 5, 6 et 7 sont des contributions des travaux de recherche de nouvelles sources d'approvisionnement, en particulier pour le recyclage des boue-alumines comme remplacement d'un certain pourcentage en poids de la matière première du ciment, qui soit efficace pour prévenir la pollution environnementale et contribue au développement durable. Ces boue-alumines source d'alumine et de silice incorporées dans la farine crue sont à la base d'un clinker Portland ou Bélitique dépendant du processus de préparation du ciment.

Le travail est clôturé par une conclusion générale, présentant les principaux résultats dégagés lors de cette étude et les perspectives scientifiques appliquées offertes par cette recherche.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique de la filière de production de l'eau potable et la filière de traitement des boues-alumines au complexe Bouregreg.

Les stations de traitement de l'eau potable produisent annuellement des milliers de tonnes de déchets minéraux appelés boues-alumines. Ces derniers sont évacués la plupart du temps vers les décharges publiques. Ce moyen d'élimination étant le moins onéreux, ce qui peut causer de graves problèmes environnementaux.

Le complexe Bouregreg génère des quantités énormes de boues-alumines d'environ 32 tonnes par jour. Le transport, la manutention et le manque de place posent souvent des problèmes techniques pour l'évacuation et le stockage dans les lieux d'enfouissement. Ces boues-alumines qui sont le plus souvent mises en décharge et nécessitant des opérations préliminaires de stabilisation et de déshydratation poussée, trouvent ainsi un débouché de haute valeur ajoutée tel que matériaux de construction.

En raison des besoins grandissants en matière première à base de minerai d'argile, les boues-alumines peuvent constituer un complément de premier choix dans l'industrie de génie civil, étant donné leur état pulvérisé ne nécessitant pas de broyage constituant ainsi un gain en coûts d'énergie important, et une siccité d'environ 20 %, nous amène à chercher leur valorisation dans le domaine des industries de ciment, leur recyclage dans ce domaine est une protection de l'environnement.

Une synthèse non exhaustive des différents types de ciments Portland et Béton usuelles a été décrite dans le but de trouver un débouché pour valoriser ces boues dans l'industrie de la

cimenterie, et peut être comme une solution très prometteuse pour répondre aux problèmes du devenir d'une grande variété de déchets solides.

1.2. Chaîne élémentaire de production de l'eau potable dans le complexe Bouregreg

1.2.1. Le complexe Bouregreg

La station de traitement concernée par cette étude est la station de traitement d'eau potable du complexe Bouregreg (figure 1.1) de capacité nominale de $9 \text{ m}^3/\text{s}$, est composée de trois unités de production d'eau potable, une station de traitement des boues d'eau potable et une station d'épuration des eaux usées. Elle est alimentée par le barrage Sidi Mohammed Ben Abdellah qui rassemble les eaux d'Oueds de Bouregreg, Krifla et Grou ce qui assure la fourniture de l'eau potable aux villes situées dans l'axe Salé-Rabat-Mohammedia et une grande partie de la population de Casablanca.



Figure 1.1. Station de traitement d'eau potable du complexe Bouregreg.

1.2.2. Processus de production de l'eau potable : cas du complexe Bouregreg

Les eaux de surface sont les eaux qui coulent ou qui stagnent à la surface du sol tel que les rivières, lacs, étangs, barrages,...etc. Elles ont pour origine soit les eaux de ruissellement, soit les nappes profondes dont l'émergence constitue une source de ruisseaux puis de rivière. Leur composition chimique dépend de la nature des terrains rencontrés par l'eau durant son parcours dans l'ensemble des bassins versants. Elles sont très sensibles à la pollution minérale et organique de type nitrate et pesticides d'origine agricole [1-4].

Afin de disposer d'une eau potable de bonne qualité et prête à la consommation, l'ONEE procède à des traitements de l'eau brute. Le traitement de l'eau se fait en plusieurs étapes

permettant d'obtenir une eau potable. La figure (1.2) représente une filière classique de potabilisation des eaux appliquée à une eau de surface (cas du complexe Bouregreg).

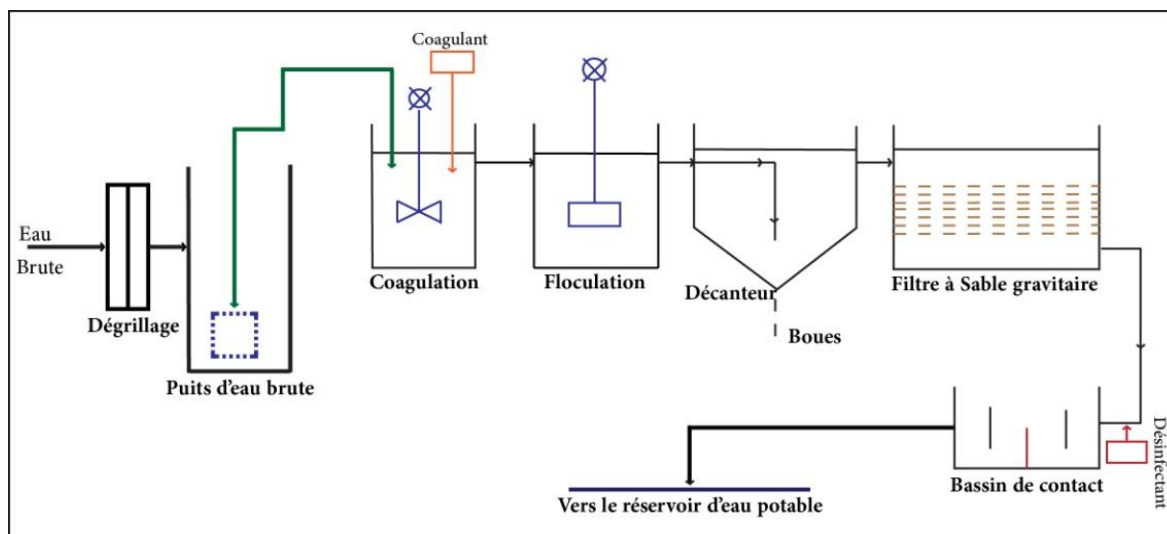


Figure 1.2. Schéma classique d'une station de potabilisation des eaux de surface.

1.2.2.1. Prétraitement

Les eaux brutes doivent généralement subir, avant leur traitement proprement dit, un prétraitement comportant un certain nombre d'opérations généralement physiques ou mécaniques. Dans le cas d'une eau potable, les opérations de prétraitement peuvent comporter principalement deux types : Le dégrillage et le tamisage.

Le tamisage assure généralement la protection des ouvrages en aval contre l'arrivée de gros objets comme les papiers, bouchons, matières plastiques..., susceptibles de provoquer des débouchages, et de séparer et évacuer facilement les matières volumineuses charriées par l'eau. Ce qui évite le colmatage des pompes de relevage et des canalisations de transfert [5, 6].

Le tamisage permet d'éliminer des objets plus fins que ceux éliminés par le dégrillage. Il s'agit de feuilles ou de morceaux de plastique par exemple [5].

1.2.2.2. Pré-chloration

La pré-chloration est une opération effectuée avant le procédé de clarification des eaux, dont le but est de détruire les micro-organismes tel que les algues et les bactéries planctons, existant dans l'eau et susceptible de se développer dans les ouvrages et dans les décanteurs à lit de boues, grâce à l'action microbicide du chlore. En effet, le chlore assure la propreté des décanteurs et des filtres et évite les remontées de boues dans ces décanteurs. Il joue en outre, différents rôles dans l'oxydation du fer, du manganèse, l'ammoniaque, sulfate

d'hydrogène et les matières organique (Organo-solubles) et permet aussi la destruction de certains composés engendrant des goûts et des odeurs désagréables, il améliore la décoloration de l'eau et ainsi la protection contre les algues et les boues dans les stations de potabilisation [5-8]. L'eau brute pré-chlorée arrive dans un ouvrage de réception commun aux trois unités de traitement.

1.2.2.3. Clarification

La clarification permet l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdales minérales et organiques ainsi que des matières organiques dissoutes d'une eau brute. L'élimination des colloïdes et les matières dissoutes en suspension dans l'eau ne peuvent se faire sans traitement physico-chimique. Elle se décompose de trois opérations successives : la coagulation, la floculation et la décantation [6, 9]. Cette étape génère de terres de décantations communément appelées boues de clarification ou boue-alumines ou boues hydroxydes ou boues d'unité de production de l'eau potable [10-14].

1.2.2.3.1. Coagulation-Floculation

La coagulation a pour but la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives, ce qui permet aux particules de s'agglomérer et de décanter plus rapidement. Le coagulant minéral le plus utilisé par la station de production de l'eau potable Bouregreg est la sulfate d'aluminium : $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$, il neutralise les charges des colloïdes présents dans l'eau. Cette étape de coagulation nécessite une agitation rapide [6, 10, 13-16]. Après avoir été déstabilisées par $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O$, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact, c'est l'opération de floculation qui nécessite une agitation lente [17, 18]. Le floculant utilisé dans la station de potabilisation Bouregreg est le poly-électrolyte ou l'alginate de sodium (Polymère anionique linéaire).

Généralement ils existent quatre mécanismes qui agissant individuellement ou ensemble dans la coagulation-floculation [19-24] :

- Réduction de l'épaisseur de la couche ionique par l'augmentation de la force ionique de l'eau.
- Adsorption et neutralisation des charges ioniques par l'ajout de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leurs surfaces.
- Emprisonnement des particules dans un précipité par les quantités suffisantes coagulantes, ce qui donne un précipité à une charge positive.
- Adsorption et pontage entre les particules par l'ajout des polymères cationiques, non-anioniques ou anioniques de haut poids moléculaire. La figure (1.3) décrit ce processus.

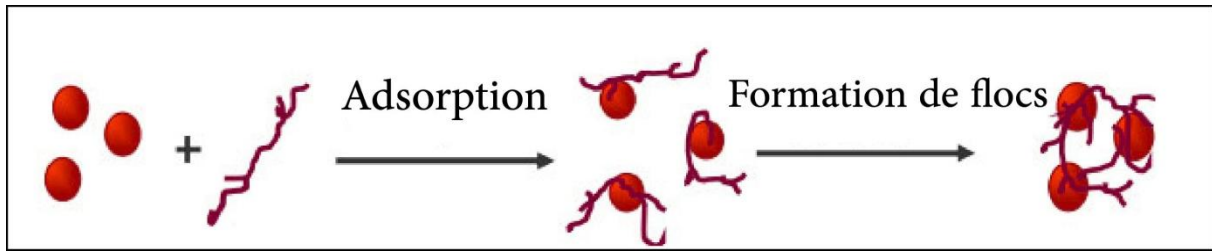


Figure 1.3. Adsorption et pontage par polymères [24].

D'après une étude réalisée par Tardat-Henry, la formation du floc peut s'expliquer de différentes manières en fonction des conditions du milieu [25]. Le schéma donné par la figure (1.4) permet de comprendre une partie de la formation des floccs.

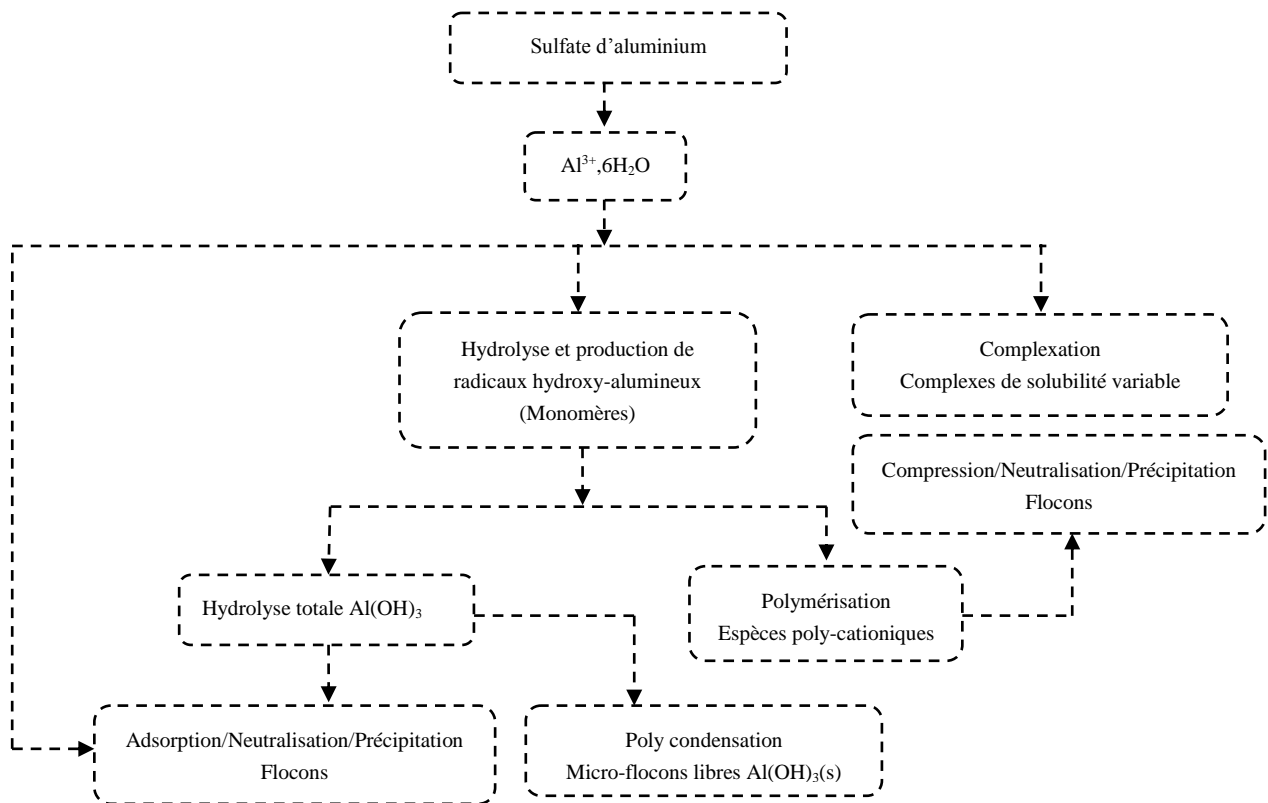


Figure 1.4. Mécanismes et produits dérivés du sulfate d'aluminium lors de l'étape de coagulation [25].

L'hydrolyse de l'alumine se traduit par la formation d'espèces différentes susceptibles d'intervenir dans l'étape de coagulation qui donne des radicaux hydroxy-alumineux, monomères qui à leur tour, forment le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou des espèces poly-cationiques. L'action des espèces poly-cationiques sur les particules colloïdales par une compression, neutralisation et adsorption conduit à la formation de floccs. La formation de précipités $\text{Al}(\text{OH})_3$ en coagulation, implique des doses suffisantes d'alumine ce qui favorise l'emprisonnement des particules dans un précipité. La formation de radicaux hydroxy-

alumineux est caractérisée par une complexation parallèle avec des ligands contenus dans l'eau s'ils sont en quantité suffisante, expliquerait, dans plusieurs cas, la présence d'aluminium résiduel dans l'eau décantée [25].

1.2.2.3.2. Décantation

La sédimentation par des décanteurs circulaires et pulsateur à lit de boue permet de séparer l'eau clarifiée et les boues résultantes de particules colloïdales initiales plus les floccs obtenus.

Les décanteurs pulsateur à lit de boues (figure 1.5) sont caractérisés par un brassage hydraulique, recueillant ensuite l'eau claire à la partie supérieure et les boues sédimentées à la partie inférieure. L'admission de l'eau brute additionnée du floculant se fait dans une cloche central qui se vide automatiquement à intervalles régulières et réglables.



Figure 1.5. Décanteur pulsateur.

Le système de remplissage et de vidange dans ces décanteurs est commandé par une mise sous vide de la cloche suivie d'une remise à l'atmosphère. Les pulsations verticales appliquées sur le lit de boues, par le remplissage et la chasse successives d'une cloche, évitent toute accumulation de boues et chemins préférentiels de l'eau tout en améliorant le gradient de vitesse de la floculation. Ces décanteurs sont soumis donc à des mouvements alternatifs vers le bas pendant la chasse et vers le haut pendant le remplissage ce qui favorise sa cohésion. L'eau clarifiée située près de la surface est dirigée vers des filtres à sable [13, 15].

Le décanteur circulaire avec raclage (figure 1.6) est constitué par deux zones, centrale entourée d'une zone de décantation. L'eau circule de la zone de réaction vers la zone de décantation par une turbine existante dans la zone centrale de la réaction. L'enrichissement en boue obtenu dans la zone de décantation permet une floculation rapide et la formation d'un

précipité dense. Un mélange rapide de l'eau brute avec la boue et les réactifs est réalisé par une agitation rapide. Le racleur situé au fond du décanteur circulaire permet l'épaississement rapide des boues qui sont envoyées vers les fosses à boues situées au niveau du radier où elles seront extraites [15].



Figure 1.6. Décanteur circulaire avec raclage.

1.2.2.4. Filtration sur sable

La filtration est la phase finale de traitement pour clarifier l'eau qui contient des matières en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire [15]. Les filtres (figure 1.7) sont constitués d'une dalle munie de bosselures perforées qui ne laissent passer que l'eau vers les réservoirs. Dans tous les filtres on trouve au-dessus une couche de gravier et au-dessus de cette dernière un sable qui a été tamisé plusieurs fois jusqu'à avoir une dimension de sable uniforme [26].



Figure 1.7. Filtration sur sable.

Le lavage des filtres est réalisé en inversant le sens d'écoulement de l'eau, on parle de rétro-lavage. Il se constitue en trois étapes :

- Le barbotage qui a pour principe d'injecter l'air en sens contraire de l'écoulement de l'eau,
- Le lavage qui consiste à injecter de l'eau et de l'air de bas en haut,
- Le lavage où l'on ne fait entrer que de l'eau.

1.2.2.5. Désinfection

La désinfection est un traitement basé sur l'ajout de chlore qui permet de détruire et d'éliminer les microorganismes pathogènes. Cette opération se déroule en trois étapes successives :

- Pré-chloration au niveau d'eau brute,
- Stérilisation au niveau des citernes,
- Sur-chloration au départ des canalisations de transport (figure 1.8).



Figure 1.8. Ouvrage de départ.

1.3. Traitement et valorisation des boues-alumines

1.3.1. L'origine des boues-alumines

La production de l'eau destinée à la consommation humaine, génère des sous-produits que l'on rassemble souvent sous une appellation boues-alumines. Ce sont les boues les plus difficiles à traiter, elles contiennent généralement peu de matières dégradables, leurs volumes sont très faibles comparés aux boues urbaines générées par les stations d'épuration des eaux usées qui sont riches en matières organiques (50 à 70 %) [10-14, 27-30]. Ces boues-alumines sont volumineuses, de consistance gélatineuses, contiennent à côté de l'hydroxyde d'alumine généré par l'ajout de sulfate d'alumine en tête de traitement d'eau potable et au cours du processus de traitement des boues, tous les composés que recèle la croûte terrestre dans des

proportions variant avec les saisons et la nature géologique du terrain traversé par l'eau brute : argile, micro-organismes, matière organique et inorganiques [10-14, 27, 31].

L'addition des réactifs de coagulation donne donc naissance à des hydroxydes qui sont en grande partie séparés au stade de la décantation par gravitation, par contre la filtration affine la séparation des phases solide/liquide. Le schéma de la figure (1.9) indique l'origine des boue-alumines ainsi les fourchettes de concentration des boues en gramme de matière sèche par litre.

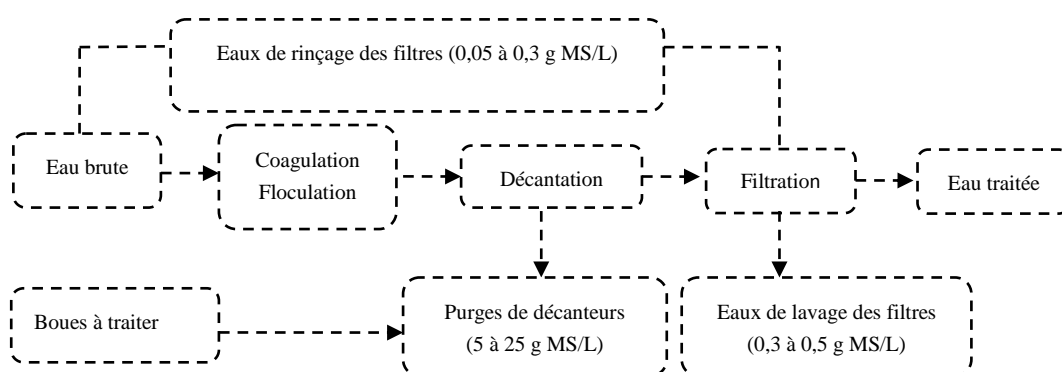


Figure 1.9. Origine des boue-alumines dans la filière de potabilisation des eaux [31].

Les boues évacuées soit pendant le lavage d'un filtre, soit pendant les extractions ou purge d'un décanteur, ont une constitution très proche, seule diffère la concentration de matière en suspension à laquelle elles se trouvent. Les boues purgées des décanteurs constituent la masse de matière la plus forte (85 à 90 % des matières en suspensions (MES) de l'eau floculée) par contre les eaux de lavage des filtres ne présentent qu'une masse très faible de matière en suspension [6, 10, 32-34]. Les eaux de rinçage des filtres sont peu chargées de matières en suspension peuvent être renvoyées en tête de chaîne de traitement de l'eau.

Dans tous les cas, les boues extraites de la filière eau des stations de traitement contiennent principalement de l'eau (plus de 97 %) et nécessitent donc d'être repris dans une filière boue : décantation, épaissement puis déshydratation pour réduire leur volume ce qui facilite leur évacuation [10, 14].

1.3.2. Filières de traitement des boue-alumines et de recyclage des eaux de lavage des filtres

1.3.2.1. Circuit recyclage des eaux de lavage

Les travaux de recyclage des eaux de lavage consistent à établir la collecte des eaux sales de lavage des stations S_1 , S_2 , S_3 , et les orienter vers le procédé Actiflo. La production journalière des eaux sales de lavage est de 8151 m³/J avec une concentration en MES de

l'ordre de 350 mg/L. La figure (1.10) donne un schéma synoptique du circuit des eaux sales de lavage des filtres.

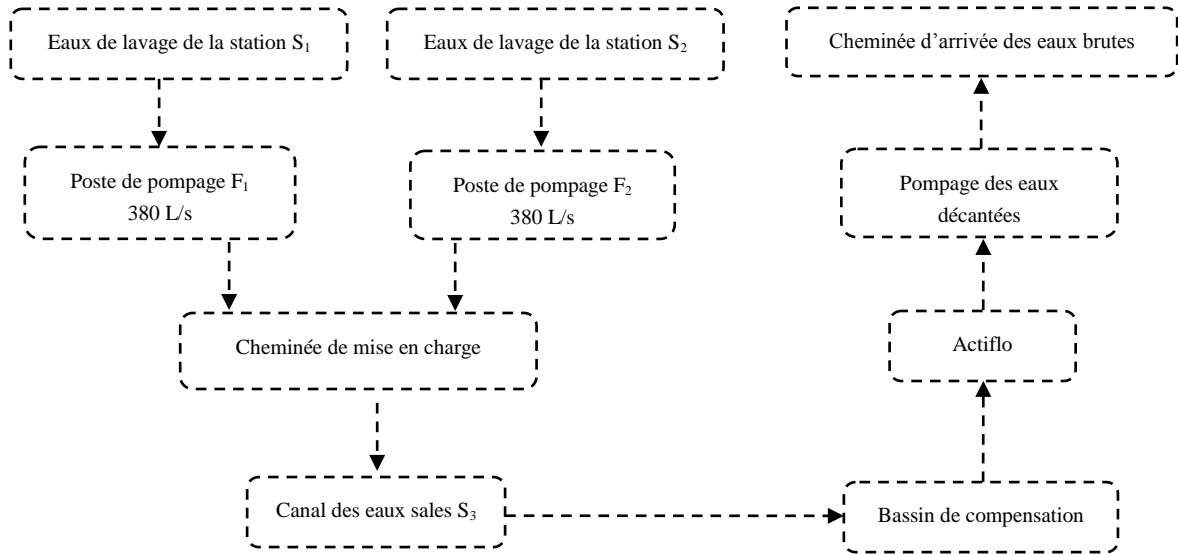


Figure 1.10. Schéma synoptique du circuit des eaux sales de lavage des filtres.

1.3.2.1.1. Les postes de pompages F₁ et F₂

Les postes de pompage F₁ et F₂ (figure 1.11) collectant tous les eaux sales du lavage des filtres générés par les unités de potabilisation S₁ et S₂ sont dotées des deux pompes qui permettent le transfert des eaux sales de lavage des filtres vers la cheminée de mise en charge. Le débit de chacune de ces stations est de 380 L/s.



Figure 1.11. Postes de pompes F₁ et F₂.

1.3.2.1.2. La cheminée de mise en charge

La cheminée de mise en charge (figure 1.12) collecte les eaux des stations de pompes F₁ et F₂. L'eau transfert vers les bassins de compensation par gravitation. Une fois

cette charge est suffisante elle est envoyée vers le bassin de compensation qui rassemble tous les eaux sales de lavage des filtres.



Figure 1.12. Cheminée de mise en charge.

1.3.2.1.3. Les bassins de compensation

Les eaux sales de lavage du poste F_1 et F_2 sont envoyées vers le canal de récupération qui est lié directement à la station S_3 , c'est le point où se rassemble des eaux sales de lavage des stations de potabilisation du complexe Bouregreg.

Les bassins de compensations (figure 1.13) sont dotés chacun d'une pompe de transfert et de deux agitateurs qui empêchant la décantation des boue-alumines issues des filtres de lavage vers la station Actiflo. La capacité de ces bassins est de 1700 m^3 environ.



Figure 1.13. Bassin de compensation.

1.3.2.1.4. L'Actiflo

La station Actiflo est installée au complexe Bouregreg dont le rôle est de récolter les effluents générés par les trois unités de potabilisation. La spécificité du procédé Actiflo est l'utilisation de micro-sable, agissant comme un lest des matières floculées et accélérant leur décantation. La figure (1.14) donne une photo de la station Actiflo installée au complexe

Bouregreg. Les figures (1.15)-(1.16) présentent le schéma descriptive et le principe de l'Actiflo.



Figure 1.14. L'Actiflo.

Les eaux sales de lavage récupérées des trois stations S₁, S₂ et S₃, sont injectées dans le bassin de coagulation ensuite cette eau partiellement traitée traverse le bassin d'injection du micro-sable et du poly-électrolyte.

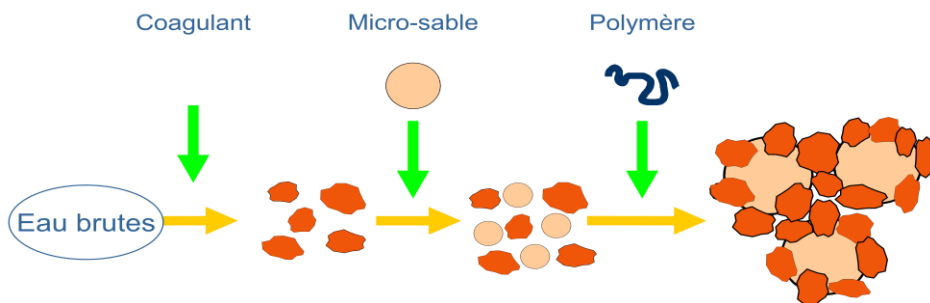


Figure 1.15. Principe de l'Actiflo.

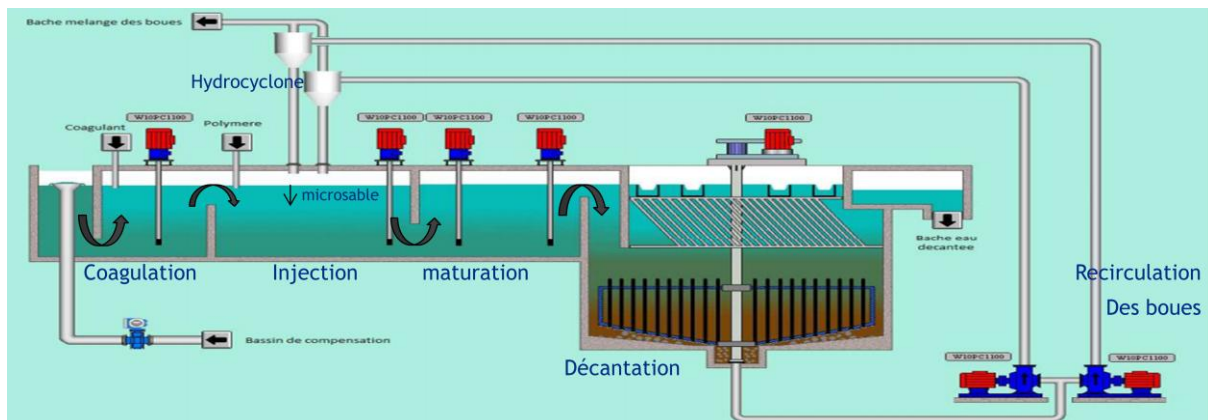


Figure 1.16. Procédé de l'Actiflo.

Une agitation rapide permet d'assurer la dispersion du micro-sable et du poly-électrolyte dans l'eau à traiter. La matière en suspension coagulée par le sulfate d'alumine dans le bassin de coagulation, se fixe à l'aide du poly-électrolyte sur le micro-sable de faible granulométrie (environ 100 μm), et y crée une surface réactive ce qui donne des floccs formés dans le bassin de maturation. A ce stade, le flocc acquiert du poids et du volume, enfin l'eau chargée de floccs lestés passe au décanteur lamellaire dans lequel les floccs décantent rapidement [35-39]. L'eau décantée est évacuée par un collecteur vers l'étape de filtration.

Les boues et les micro-sables déposés au fond du décanteur sont collectés par un racleur avant d'être pompés vers l'hydro-cyclone (figure 1.17) afin de séparer le micro-sable et les boues par une force centrifuge. Dans ce cas le micro-sable ainsi débarrassé est recyclé dans la cuve d'injection tandis que les boues sont évacuées vers la bêche du mélange des boues.



Figure 1.17. Hydro-cyclone.

1.3.2.2. Circuit de traitement des boue-alumines

Les stations de potabilisation du complexe Bouregreg génèrent environ 3286 m^3/j des boue-alumines avec une concentration moyenne en MES de l'ordre de 8,5 g/L. la figure (1.18) représente le circuit et les différentes étapes de traitement des boue-alumines.

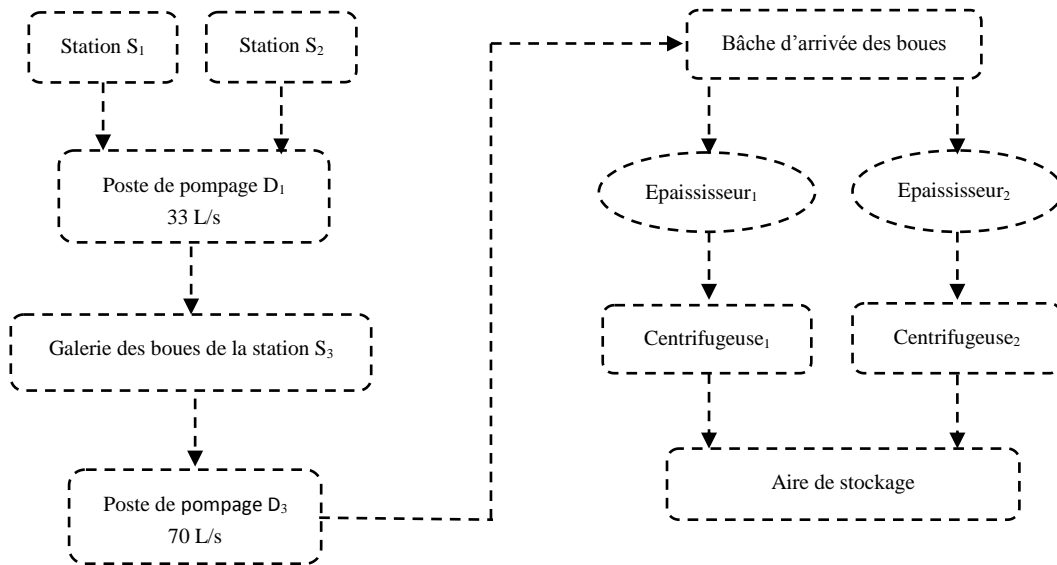


Figure 1.18. Le circuit et les différentes étapes de traitement des boue-alumines.

Le poste de pompage D₁ (figure 1.19) collecte toutes les boues issues des décanteurs circulaires de stations S₁ et les boues issues du décanteur pulsateur à lit de boues de S₂, tandis que la station de pompage des boues D₃ (figure 1.19) collecte les boues de décanteur pulsateur à lit de boues de la station S₃ ainsi que D₁. Ces postes sont dotés chacun de deux pompes qui transfèrent les boues liquides vers la bêche de mélange des boues.



Figure 1.19. Postes de pompage D₁, D₃.

La bêche de mélange des boues (figure 1.20) rassemble les boues liquides de la station D₃ ainsi les boues sortantes de l'Actiflo lors du traitement des eaux de lavage des filtres. Cette bêche contient un agitateur qui permet l'homogénéisation des boues et le poly-électrolyte anionique injecté dans cette étape. Les boues sont ensuite épaissies sur deux épaisseurs hersées.



Figure 1.20. Bâche de mélanges des boues.

1.3.2.2.1. Épaississement

La figure (1.21) donne une photo des épaisseurs installées à la station de traitement des boue-alumines du complexe Bouregreg, la figure (1.22) représente le principe de fonctionnement d'un épaisseur statique gravitaire. L'épaississement par décantation ou épaisseur statique est le premier stade de traitement des boue-alumines, il consiste à réduire le volume des boues et vise à augmenter la siccité des boues selon la nature des boues et la technique employée sans modifier le caractère liquide de la boue. Ces épaisseurs ont un diamètre de 20 m. L'alimentation en boue s'effectue par le centre, à l'intérieur d'une jupe de tranquillisation. L'ouvrage est équipé d'un pont racleur tournant à faible vitesse permettant le recyclage et l'agitation lente des boues, le processus est doté de racles qui pousse la boue vers la fosse de récupération centrale et d'une herse qui facilite le dégagement de l'eau interstitielle [27, 40, 41].



Figure 1.21. Epaisseur.

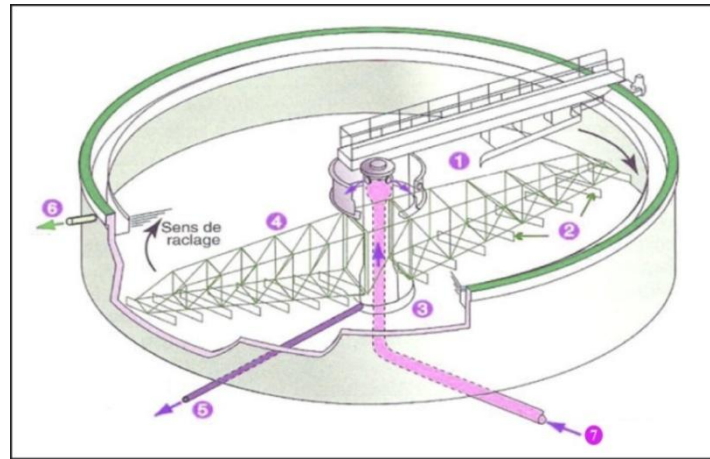


Figure 1.22. Principe de fonctionnement d'un épaisseur statique gravitaire. Jupe de la tranquillisation (1), Racleur (2), Fosse de récupération centrale (3), Herse (4), Sortie du fond (5), Sortie de surverse (6) et Alimentation en boue brute (7).

Les boues accumulées au fond de l'ouvrage sont évacuées vers le bâtiment de déshydratation et les surverses sont envoyées vers la bache de surverse (figure 1.23) qui contient deux pompes permettant l'évacuation de l'eau soit vers le bassin de recyclage ou vers l'Oued.



Figure 1.23. Bache de surverse.

1.3.2.2.2. La déshydratation par centrifugeuse

La déshydratation constitue la deuxième étape de la réduction du volume des boues d'environ 40 - 50 % de phase liquide [42], ce qui permet d'élever la siccité. L'état physique des boues est par conséquent modifié passant de l'état liquide à l'état pâteux ou solide [43]. La figure (1.24) présente une photo de la centrifugeuse et la figure (1.25) décrit le principe de fonctionnement.



Figure 1.24. Centrifugeuse.

La boue épaisse est injectée par une tubulure fixe (1) dans un distributeur tournant (10). Sous l'action d'une force centrifuge et par l'ajout du polymère cationique permettant la séparation des deux phases distinctes, on obtient une boue de siccité d'environ 20 %. Les particules lourdes décantent et se déposent contre la paroi intérieure du bol (2), puis raclées par la vis convoyeuse (3) et acheminées en continu vers le cône. La vis tourne à une vitesse différentielle grâce à un réducteur (5). Les boues déshydratées compactées dans le cône sont évacuées par des orifices (8). L'alimentation continue pousse le liquide vers l'évacuation par le carter effluent (11). Le liquide récupéré, généralement appelé centrât ou éluats, sort par des déversoirs (12) constitués par des plaquettes de niveau réglable [44-46].

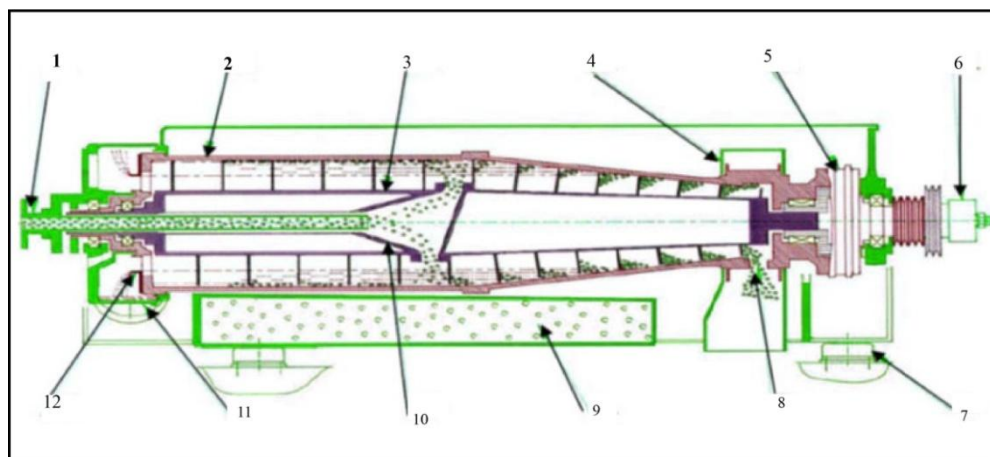


Figure 1.25. Principe de fonctionnement de la décantation centrifuge. Tube d'alimentation (1), Bol cylindro-conique (2), Vis de convoyage (3), Carter sédiments (4), Réducteur (5), Limiteur de couple (6), Amortisseur (7), Sortie sédiments (8), Bâti monobloc (9), Distributeur (10), Carter effluent (11), Plaquettes de réglage du niveau hydraulique interne (12).

Dans ce cas les éluats obtenus sont envoyées vers la bêche des éluats qui comporte trois pompes permettant l'évacuation de l'eau, soit vers la station d'épuration des eaux usées ou bien vers l'Oued. En revanche les boue-alumines déshydratées par centrifugation sont acheminées vers les bennes dans l'aire de stockage (figure 1.26).



Figure 1.26. L'aire de stockage.

1.3.3. Destinations finales des boue-alumines

Le complexe Bouregreg génère des quantités énormes de boue-alumine d'environ 32 tonnes par jour d'où leur transport, leur manutention et le manque de place au centre d'enfouissement posent souvent des problèmes techniques pour l'évacuation et le stockage.

Les stations de traitement de l'eau potable produit annuellement des milliers de tonnes de déchets minérales appelés boue-alumines. Il existe plusieurs voies d'élimination des boue-alumines dont les principales sont : la mise en décharge, l'épandage agricole, l'incinération et le recyclage dans les matériaux de construction.

1.3.3.1. La mise en décharge

Les boue-alumines sont souvent évacuées la plupart du temps vers les décharges publiques, qui sont le moyen d'élimination le moins onéreux bien qu'ils puissent causer de graves problèmes environnementaux. Cette voie nécessite des opérations préliminaires de stabilisation et de déshydratation poussée [47, 48].

1.3.3.2. L'épandage

Généralement les boue-alumines n'ont pas ou peu de valeur nutritionnelle pour les sols, les boue-alumines sont fortement chargées en alumines, cette voie est donc peu adaptée. Les concentrations en nutriments sont en effet assez faibles comparées aux boues issues de stations d'épuration [27, 49].

1.3.3.3. L'incinération

Le procédé d'incinération des boues conduit à l'élimination totale de l'eau interstitielle et à la combustion des matières organiques et permet d'obtenir des cendres résiduelles constituées par les seules matières minérales de la boue [13]. Cette technique va progressivement perdre son intérêt lié à un investissement très coûteux, car néfaste de point de vue écologique et environnemental et contribue au gaspillage d'énergie et de matières inorganiques utiles pour d'autres secteurs de valorisation [50].

1.3.3.4. Recyclage dans les matériaux de construction

L'état pulvérisé des boues de siccité environ 20 % ne nécessitant pas de broyage est un gain en coûts d'énergie pour les industries de ciment en particulier, leur recyclage dans ce domaine est une protection de l'environnement [51-57]. Le remplacement des précurseurs bruts dans la préparation des matériaux de construction par les boue-alumines ou les boues d'épuration a fait l'objet de plusieurs études. Il a été souligné que les microstructures de clinker et les éventuelles propriétés physico-chimiques des ciments écologiques sont fortement influencées par les quantités des boues additionnées [57]. Dans un travail antérieur, nous avons trouvé que, le remplacement partiel des ingrédients du ciment Portland par 5 % de la boue-alumine n'affecte pas la minéralogie du ciment, ainsi les mortiers obtenus avec un remplacement de 5 % de boue-alumine peuvent être classés comme des ciments Portland de la catégorie 32,5 R [58]. Pour Zamora et al. [59], il est hautement possible d'utiliser les boue-alumines de la région du nord du Mexique en tant que matériau de cimentation supplémentaire, substituant du sable pour préparer des mortiers et des bétons à usage dans l'industrie de construction. D'après Yan et al. [60], l'addition de 2,5 % en poids de boues de désencrage dans le mortier de ciment n'affecte pas d'une manière significative les caractéristiques physiques et mécaniques, ce qui favorise fortement le potentiel d'incorporation des boues de désencrage en complément de ciment. Rodríguez et al. [61], ont étudié l'effet de l'ajout de 5 à 30 % de boue-alumines sur la caractérisation physico-chimique et la microstructure du mortier cimentaire 42,5 R. Le remplacement partiel du ciment par la boue-alumine dans ce cas est caractérisé par la diminution de la résistance des mortiers. Dans une autre étude, Rodríguez et al. [62] a relevé que le remplacement de 20 % du ciment de type 42,5 N par des boues ayant des teneurs élevées en SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 donne des ciments de catégorie 32,5 R. D'après El Didamony et al. [63], la résistance à la compression augmente avec l'ajout des boue-alumines jusqu'à 5 %, puis diminue lorsque la concentration en boue atteint 15 % en poids. Dans ce cas l'ajout de 5 % de boue-alumine peut agir comme un agent

de nucléation, ce qui donne une plus grande résistance à la compression à différents âges de durcissement. Quand à Piasta et Lukawska [64], le remplacement du ciment par 10 % ou 20 % de cendres des boues d'épuration a entraîné une extension des temps de prise. La résistance à la compression standard des mortiers à base des cendres de boues d'épuration de 10 % et 20 % en poids est inférieure à celle du mortier de référence. Chen et al, [65] ont remplacé la matière première siliceuse, tel que le schiste par les boues-alumines de 4 % à 10 % dans la production du ciment, ils ont observé que la résistance à la compression au bout de 3 jours et 7 jours est plus élevée que celle de l'échantillon témoin de ciment Portland. Pan et al. [66], ont remplacé l'argile par les boues hydroxydes à diverses proportions (0 % -100 %) en tant que matière première dans la fabrication du ciment Portland. Ils ont conclu que l'ajout de la boue n'a aucun effet sur les phases minéralogiques et la teneur de la chaux libre dans les ciments produits. La résistance à la compression s'avère élevée avec le pourcentage de boue.

D'autres procédés de valorisation des boues inorganiques comme matériau de construction ont été proposés. Le brevet JP 2004174305 (A) [67] décrit un procédé de traitement de boue inorganique qui classe efficacement la boue inorganique dans un composant de gravier et un composant d'argile ou de vase, ce procédé utilise le composant classifié de gravier en tant qu'agrégat grossier et agrégat fin. La déshydratation des floes formées au cours de la sédimentation d'argile ou de la vase ou par l'ajout d'un composé de solidification PAC (Chlorure de polyaluminium) aux floes déshydratés permet d'obtenir un matériau de construction répondant aux exigences requises à partir de la boue traitée. Dans ce procédé de traitement des boues inorganiques, les agrégats sont classifiés en utilisant un tambour de lavage, un trommel et un classificateur, et la floculation est accélérée à l'aide de PAC (Chlorure de polyaluminium) dans un réservoir brassé chargé de la boue ou de la vase et pourvu d'une plaque de blocage d'écoulement et un tuyau de diffusion d'air tandis que les floes déposés et séparés sont déshydratés. Les propriétés physiques du produit obtenu dépendent de la quantité de composant de solidification ajouté au mélange.

Le travail breveté CN 101428950 (A) [68], décrit la méthode pour obtenir un matériau de solidification/stabilisation des boues inorganiques. Ce matériau est caractérisé par le mélange, ciment, argile, agent actif et du sulfate de sodium anhydre dans les proportions suivantes : 40 à 60 % en poids du ciment, 37,5 à 57,5 % d'argile, 2 à 5 % de sulfate de sodium anhydre et 0,5 à 1 % d'agent actif.

Les avantages des matériaux obtenus sont :

- Le processus de traitement de la boue se fait par simple ajout de petite quantité de constituants d'agent actif. La boue traitée obtenue répond parfaitement aux exigences requises pour un matériau de remblai.
- Le matériau a une courte durée de prise, diminuant ainsi la période de solidification / stabilisation et peut atteindre rapidement des forces de prise importantes et peut ainsi diminuer la durée de réalisation des projets.
- Les constituants du ciment utilisés, Bentonite, Illite, Kaolin, agent actif et le sulfate de sodium anhydre sont des matériaux industriels à bas prix.

La méthode donnée par le brevet CN 101580346 (A) [69], révèle l'utilisation des boues intégrées dans le processus de cimenterie, elle comprend les différentes étapes suivantes : Le séchage des boues issues de la fabrication du papier contenant jusqu'à 70 % d'eau sont directement mélangé avec la matière première de ciment et écrasé pour produire le ciment.

La quantité des boues ajoutées varie de 5 % à 12 % du poids de matière première de ciment. Après avoir été homogénéisé, la matière première du ciment est menée dans un système d'incinération pour être transformée en scories. Dans cette méthode, les boues issue de la fabrication du papier et du ciment entrent dans le concasseur vertical sans avoir besoin d'être traitées à l'avance ; la déshydratation ou le séchage avancée de la boue n'est pas nécessaire ; cette méthode a la grande capacité de traitement et n'a aucune pollution secondaire, peut économiser la pierre de ciment telle que la pierre à chaux, argile et semblable, et n'exerce aucun effet nuisible sur la qualité des scories de ciment.

1.4. Généralités sur les ciments Portland et Bélitique

1.4.1. Nomenclature chimique du ciment

Dans la chimie du ciment, la composition des phases minérales n'est pas représentée par la formule chimique mais par une forme abrégée. Cette écriture est basée sur une abréviation de la formule des oxydes et exprimée comme une somme [70-72]. Les notations chimiques cimentières communément utilisées dans la chimie du ciment sont résumées dans le tableau (1.1).

Tableau 1.1. Désignation des oxydes en notation cimentière.

Composé	Formule chimique	Nomenclature
Silice	SiO ₂	S
Alumine	Al ₂ O ₃	A
Ferrite	Fe ₂ O ₃	F
Chaux	CaO	C
Eau	H ₂ O	H
Trioxyde de soufre	SO ₃	S
Magnésie	MgO	M
Oxyde de potassium	K ₂ O	K
Oxyde de sodium	Na ₂ O	N
Dioxyde de carbone	CO ₂	T

1.4.2. Classification des ciments

Il existe plusieurs types de ciments qui répondent à des applications bien spécifiques. Ils sont classés en fonction de leur composition ou en fonction de leur résistance mécanique [73, 74].

1.4.2.1. Classification en fonction de leur composition

En fonction de la nature des constituants, on trouve cinq grands types de ciments qui sont couramment employés selon la norme NF EN 197-1 [73] (Tableau 1.2). L'industrie cimentière indique le ciment par l'abréviation CEM, par contre le type de ciment par un chiffre romain dans leur notation européenne (La notation française est indiquée entre parenthèse) :

- CEM I : Ciment Portland doit contenir de 95 % de clinker (CPA),
- CEM II : Ciment Portland composé doit contenir de 65 à 94 % de clinker (CPJ),
- CEM III : Ciment de haut fourneau doit contenir de 5 à 65 % de clinker (CHF),
- CEM IV : Ciment pouzzolanique doit contenir de 45 à 89 % de clinker (CPZ),
- CEM V : Ciment aux laitiers et aux cendres contient de 20 à 64 % de clinker (CLC).

Tableau 1.2. Ciments courants de la norme NF EN 197-1 [73].

	Clinker	Laitier	Pouzzolanes ou cendres	Calcaire ou silice ou schiste	Constituants secondaire
CEM I	> 95				< 5
CEM II	> 65		6 à 35		< 5
CEM III	5 à 65	36 à 95			< 5
CEM IV	45 à 89		11 à 55		< 5
CEM V	20 à 64	18 à 50	18 à 50		< 5

1.4.2.2. Classification en fonction de leur résistance normale

Les résistances à la compression à 2 et 28 jours rencontrent les spécifications physiques pour les ciments courants donnés dans le tableau (1.3).

Six classes sont définies conformément à la norme NF EN 197-1 exprimée en MPa et en fonction de la résistance à la compression à 2 et 28 jours. Les résistances sont mesurées sur mortier normal. Une classe de résistance à court terme élevée, notée R correspond à une résistance au jeune âge plus élevée que la classe de résistance à court terme ordinaire notée N [73].

Tableau 1.3. Exigences mécaniques définies en termes de valeurs caractéristiques des ciments selon la norme NF EN 197-1 [73].

Classes	Résistance à la compression			
	2 jours		28 jours	
	7 jours	Minimum	Maximum	
32,5 N		$\geq 32,5$	$\leq 52,5$	
32,5 R	$\geq 10,0$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$	
42,5 N	$\geq 10,0$	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$	
42,5 R	$\geq 20,0$	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$	
52,5 N	$\geq 20,0$	$\geq 52,5$		
52,5 R	$\geq 30,0$	$\geq 52,5$		

1.4.3. Formules de Bogue

Les formules de Bogue sont utilisées mondialement pour calculer les proportions théoriques des phases du clinker et du ciment à partir de la composition en oxydes sur la base des hypothèses suivantes :

- Les quatre phases principales sont : Alite C_3S ($3CaOSiO_2$), Bélite C_2S ($2CaOSiO_2$), Céliste C_3A ($3CaOAl_2O_3$) et Féliste C_4AF ($4CaOAl_2O_3F_2O_3$),
- Fe_2O_3 se combinera avec les autres oxydes pour former C_4AF ,
- Al_2O_3 restante se combinera avec la chaux pour former C_3A ,
- Toute SiO_2 se combinera avec CaO pour former la Bélite et qu'enfin le surplus de CaO se combinera avec la Bélite pour former l'Alite.

La combinaison entre les différents constituants est complète et les éléments mineurs présents dans le clinker n'interviennent pas.

Les formules de Bogue actuellement utilisées sont [14, 75-79] :

$$C_3S(\%) = 4,07 \times \left[C - (0,7 \times \bar{S}) - (1,27 \times (P.A.F / 2) - CaO_l) \right] - \left[(7,6 \times S) + (6,72 \times A) + (1,43 \times F) \right] \quad (1.1)$$

$$C_2S(\%) = 2,87 \times S - 0,75 \times C_3S \quad (1.2)$$

$$C_3A(\%) = 2,65 \times A - 1,69 \times F \quad (1.3)$$

$$C_4AF(\%) = 3,04 \times F \quad (1.4)$$

Avec, C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, S: SO₃, CaO_l: chaux libre et P.A.F: Perte au feu à 975 °C.

1.4.4. Ciment Portland

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau inorganique finement moulu capable de faire prise en présence d'eau par formation d'une pâte qui fait prise et durcit progressivement par suite de réactions d'hydratation.

Le procédé de fabrication du ciment consiste :

- Préparation du mélange de la farine crue (calcaire + argile) à partir des matières premières.
- Clinkérisation à 1450 °C pour produire un clinker Portland.
- Production du ciment par le broyage du clinker et de gypse.

Les ciments donc sont des poudres fines obtenues par le broyage d'un mélange de clinker et d'environ 3 à 5 % de sulfate de calcium CaSO₄ ou gypse dont le rôle est de réguler la prise, et des ajouts éventuels tel que laitiers, cendres volantes, pouzzolanes ou fillers organiques ou inorganiques. La granulométrie de la poudre de ciment varie de moins de 1 µm à 100 µm. La couleur grise du ciment courant est due principalement à la présence de Fe₂O₃ et de MnO₂ [80-85].

1.4.4.1. Farine crue

Les matières premières nécessaires à la production du clinker Portland sont : calcaires, comme apport de la chaux, l'argile, et schiste... etc, comme apport de SiO₂ et d'Al₂O₃ et cendre de pyrrhotine comme apport de Fe₂O₃. L'oxyde de fer et l'alumine, va jouer le rôle de fondant. Les matières premières sont extraites des carrières et sont concassées puis intimement mélangées par broyage permettant d'obtenir la farine crue.

La farine crue issue de matières premières destinée à la production d'un clinker Portland doit contenir ~ 70 % de carbonate de calcium CaCO₃, ~ 14 % de silice SiO₂, ~ 3 % d'alumine Al₂O₃ et ~ 3 % d'oxyde ferrique Fe₂O₃ [86, 87]. En général pour synthétiser un clinker on peut utiliser toute matière qui après frittage thermique, donne la composition chimique convenable, contenant les oxydes importants tel que : CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃.

Afin d'obtenir des farines crues dans la stœchiométrie souhaitée en éléments majeurs, des modules ou d'indices chimiques ont été définis. Ils sont les résultats d'études sur les mécanismes de formation et de réaction des phases du clinker Portland, permettent le calcul

de la proportion de chacun des ingrédients de la farine crue. Les principaux sont les suivants pour un clinker Portland :

- Indice de saturation en chaux (LSF)

L'indice de saturation en chaux (LSF) permet de déterminer la quantité de chaux nécessaire pour saturer les trois autres oxydes suivants SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Généralement LSF de clinker Portland varie généralement entre 94 % et 102 %. LSF permet de connaître le comportement du mélange à la cuisson et de prévoir la qualité du clinker. Un LSF à 98 % assure une grande quantité d'Alite, plus la prise est rapide de ciment plus les résistances du ciment le seront aussi, et plus la cuisson sera difficile et nécessitera un accroissement de la consommation calorifique nécessaire à la cuisson. Un LSF supérieur à 100 % est la conséquence des émissions de grande quantité de CO_2 issue de la calcination d'un excès de $CaCO_3$ dans la farine crue, le taux en chaux libre sera par conséquent élevée dans le clinker, ce qui aura un effet négatif sur les propriétés mécaniques du ciment [75, 88-90]. En revanche une réduction de LSF de 85 à 78 % entraîne directement une augmentation de teneur de Bélite dans le clinker, ce qui donne un ciment riche en Bélite appelée ciment Bélitique [91, 92].

$$LSF = \frac{\%CaO}{2,8 \times \%SiO_2 + 1,2 \times \%Al_2O_3 + 0,65 \times \%Fe_2O_3} \quad (1.5)$$

- Module silicique (SM)

Le module silicique détermine la relation entre la quantité de SiO_2 d'une part et la quantité d' Al_2O_3 et Fe_2O_3 d'autre part. Il est compris entre 2,0 % et 2,6 % pour un clinker Portland. Une valeur élevée du module silicique correspond à une valeur élevée de silice au détriment des agents fondants, tandis qu'une faible valeur provoque un croûtage excessif dans la zone de clinkérisation et nuit donc à la bonne marche du four [14, 75, 88-90, 93].

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (1.6)$$

- Module alumino-ferrique (AM)

Le module alumino-ferrique permet la détermination de la relation entre la quantité d' Al_2O_3 et de Fe_2O_3 . Ce module est compris entre 1,2 % et 1,6 % pour un clinker Portland [14, 75, 88-90, 93].

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (1.7)$$

Le mélange de matière première pour obtenir la farine crue est séché et broyé, et passe lentement dans un four rotatif à haute température vers 1450 °C pour que les minéraux

constituant la farine crue réagissent pour former le clinker. Dans la gamme de température comprise entre 800 °C et 1100 °C, on a la décarbonatation du carbonate de calcium qui donne de la chaux vive, et la scission (décomposition) de l'argile en silice et en alumine. À 1450 °C, les constituants du mélange inter-réagissent pour former des silicates et d'aluminates de calcium, appelée étape de clinkérisation qui se déroule selon les étapes suivantes [14, 94] :

- Déshydratation à $T < 200$ °C,
- Préchauffage à $T < 800$ °C,
- Décarbonatation à 800 °C $< T < 1100$ °C,
- Formation des silicates et des aluminates à 1100 °C $< T < 1300$ °C,
- Fusion partielle des aluminates à 1300 °C $< T < 1450$ °C.

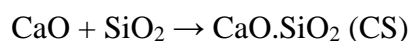
A la fin de la cuisson, le clinker est trempé rapidement à la température ambiante et stocké dans des silos. Le clinker est ensuite broyé, à une granulométrie inférieure à 80 µm, en présence de gypse (3 à 5 % en masse) qui a un rôle régulateur de la prise pour donner finalement naissance au ciment Portland [14, 84, 95].

1.4.4.2. Clinker Portland

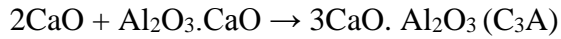
Le clinker est le constituant principal du ciment Portland, produit par cuisson jusqu'à fusion partielle vers 1450 °C (Clinkérisation) d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire (~ 80 %) et d'argile (~ 20 %) nommé la farine crue [14, 82, 90, 96]. A cette température, le calcaire perd du dioxyde de carbone et la chaux, la silice et l'alumine se recombinent pour former les phases du clinker [14]. Le clinker Portland se présente sous la forme de nodule d'un gris foncé [87] comprenant les oxydes suivants comme des phases majeures : CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃. Il contient également des phases mineures : la chaux libre (CaO_l), la périclase (MgO)...etc. La teneur de chaux libre dans le clinker ou le ciment ne doit pas se trouver à plus de 2 % dans le clinker afin d'éviter son expansion en présence d'eau [14, 75].

Le clinker constitué d'un assemblage de plusieurs phases, qui sont l'Alite (C₃S - Silicate tricalcique) dont la formule chimique 3CaOSiO₂, la Bélite (C₂S - Silicate bicalcique) de formule chimique 2CaOSiO₂, l'aluminate tricalcique (C₃A) de formule chimique 3CaOAl₂O₃ et les alumino-ferrites tétracalciques (C₄AF) de formule chimique est 4CaOAl₂O₃Fe₂O₃ [75, 97]. Les étapes de clinkérisation sont décrites selon les réactions suivantes [98] :

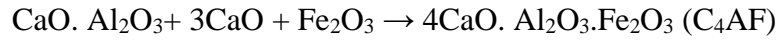
- La formation du pseudo Wollastonite (CS) :



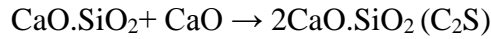
- La formation d'aluminate tricalcique (C₃A) :



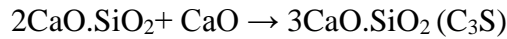
- La formation de la phase calcio-alumino-ferrite (C₄AF) :



- La formation de la Bélite (C₂S) :



- La formation de l'Alite (C₃S) :



La composition chimique moyenne du clinker est présentée dans le Tableau (1.4), alors que la composition minéralogique moyenne du clinker est donnée par le tableau (1.5). Nous remarquons d'après le tableau (1.5) que le silicate tricalcique C₃S est en forte proportion dans le clinker Portland.

Tableau 1.4. Composition chimique du clinker Portland [90, 95].

Oxydes	Teneurs massiques moyennes (%)
CaO	62–67
SiO ₂	19–25
Al ₂ O ₃	2–9
Fe ₂ O ₃	1–5
MgO	0–3
SO ₃	1–3
K ₂ O	0,6
Na ₂ O	0,2

Tableau 1.5. Composition minéralogique moyenne du clinker Portland [90, 95].

Nom du constituant	Formule chimique	Notation cimentaire	Proportion en masse (%)
Silicate tricalcique (Alite)	3CaOSiO ₂	C ₃ S	40–70
Silicate bicalcique (β-Bélite)	2CaOSiO ₂	C ₂ S	0–30
Aluminate tricalcique	3CaOAl ₂ O ₃	C ₃ A	2–15
Alumino-ferrite tétracalcique	4CaOAl ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	0–15

- L'Alite (C₃S) :

Le silicate tricalcique C₃S (Ca₃SiO₅) ou l'Alite est le principal constituant du ciment Portland. Ce minéral est le plus souvent présent sous différentes formes allotropiques dans le clinker (Monoclinique, Triclinique, Orthorhombique), responsable du développement des résistances mécaniques initiales à 28 jours de durcissement. L'Alite réagit très rapidement avec l'eau permettant d'obtenir les principaux hydrates à l'origine des propriétés mécaniques du ciment durci. L'Alite présente un grand polymorphisme. Dans les clinkers Portland

industriels, la forme prédominante est la variété Monoclinique. Sous un microscope électronique à balayage, l'Alite apparaît dans le clinker sous forme de grand cristaux hexagonaux ou polygonale de 1 à 10 μm , soit de cristaux difformes [99-103].

- **La Bélite (β - C_2S)**

Le silicate bicalcique C_2S (Ca_2SiO_4) existe sous cinq variétés allotropiques : α (Hexagonale), α_{H} (Orthorhombique), α_{L} (Orthorhombique), β (Monoclinique) et γ (Orthorhombique) subissant des transformations réversibles dépendant de la température comme illustré dans la figure (1.27) [104-107].

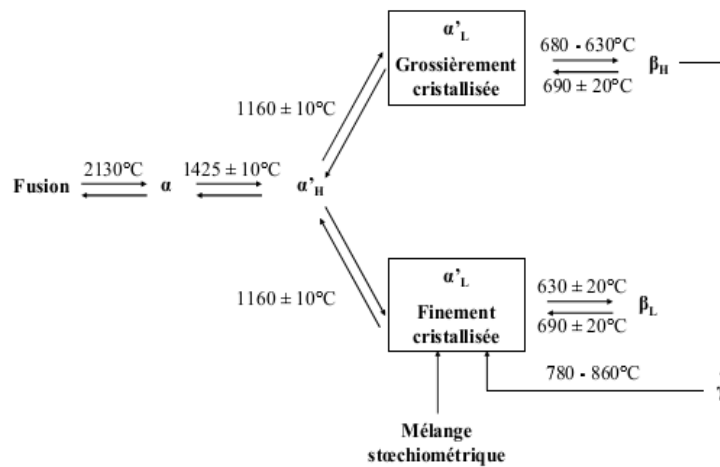


Figure 1.27. Domaines de stabilité des différentes variétés du silicate bicalcique C_2S [115].

D'autres formes polymorphes fortement réactif : α_{H} , α_{L} et $\beta_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$, ont une réactivité comparable à celle de l'Alite. Cependant, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ est chimiquement stable, alors que $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ et $\beta_{\text{L}}\text{-C}_2\text{S}$ présentent une réactivité modérée [92, 108-110]. Les transformations allotropiques dépendent, entre autres, de la taille des cristaux, de la masse volumique des échantillons examinés, de la vitesse de refroidissement et finalement de la pureté des matières de départ [111-114].

Dans le clinker Portland ou Bélite, la forme β est prédominante. La maille des cristaux de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ est de symétrie Monoclinique et cette variété est la seule qui possède des propriétés hydrauliques. La Bélite réagit lentement avec l'eau et contribue au développement de la résistance mécanique du ciment à très long terme [107, 115]. À la microscopie électronique à balayage, il apparaît sous forme de cristaux d'aspects variables, souvent arrondis ou sphéroïde [83, 115, 116].

- **La Céélite (C3A) :**

L'aluminate tricalcique C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) est formé à une température supérieure à 800 °C à partir de l'aluminate monocalcique CA ($CaAl_2O_4$) en présence de la chaux. Lors du refroidissement du clinker, la phase fondue conduit à une forme cristalline stable à température ambiante. Le C_3A pur cristallise dans un réseau Cubique, permet d'accélérer la prise et il génère une forte chaleur d'hydratation ce qui donne un ciment à résistance mécanique initiale élevée [115, 117, 118].

- **La Féélite (C4AF) :**

La phase Féélite C_4AF ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) présente une réactivité équivalente à celle de la phase aluminate. Sa réactivité est d'autant plus faible que la teneur en Fe_2O_3 est élevée dans les ciments [115].

1.4.5. Ciment Bélitique

Le ciment Bélitique est constitué principalement de la solution solide du silicate bicalcique. Ce type de ciment est caractérisé par un faible facteur de saturation en chaux (LSF) inférieure à 85 %. Les ciments Bélitiques sont considérés comme des matériaux amis de l'environnement, car la fabrication des ciments Bélitiques permet de réduire les émissions de CO_2 jusqu'à 10 % par rapport au ciment Portland [119-122].

L'énergie nécessaire pour produire l'Alite (Ca_3SiO_5 , C_3S) est de 1810 kJ/kg, le processus de fabrication du clinker Portland représente deux inconvénients majeurs : un traitement thermique long et des températures de synthèse élevées, qui provoquent tous les deux des émissions élevées de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère. Alors que le clinker Bélitique est caractérisé par un faible facteur de saturation en chaux, ce qui diminue la présence de l'Alite et favorise la formation de la Bélite (β - Ca_2SiO_4 , C_2S). La production du clinker nécessite donc une consommation d'énergie réduite (1350 kJ/kg), libérant moins de CO_2 dans l'atmosphère [91, 92, 123-126].

Les ciments Bélitiques ordinaires sont déjà utilisés dans les bétons à faible chaleur d'hydratation pour la construction des grands barrages et dans la cimentation des parois des puits de pétrole. Le ciment Bélitique s'hydrate lentement, présentant ainsi une faible résistance à la compression au jeune âge, Leur faible réactivité est due à sa stabilité thermodynamique élevée, qui est provoquée par sa structure cristalline dense et compacte. La vitesse rapide de refroidissement améliore l'activité hydraulique et par conséquent, les

propriétés mécaniques et physiques, en stabilisant les formes réactives de la Bélite [123, 127-130].

La composition chimique des ciments riche en Bélite (tableau 1.6) a été déterminée par différents auteurs [92, 131]. Le tableau ci-dessous présente la composition chimique d'un clinker riche en Bélite. Les clinkers Bélitiques à bas coût énergétique, ont de faibles teneurs en silicates tricalciques Ca_3SiO_5 (Alite) et une teneur élevée en Bélite (Ca_2SiO_4).

Tableau 1.6. Composition chimique et minéralogique du clinker Bélitique [92, 131].

Oxydes	Teneurs massiques moyennes (%)		
	[92]	[131]	[131]
CaO	61,18	61,60	61,47
SiO ₂	25,34	26,61	26,84
Al ₂ O ₃	6,75	7,38	7,37
Fe ₂ O ₃	2,62	2,41	2,44
MgO	2,4	0,52	0,43
K ₂ O	1,18	0,31	0,31
Na ₂ O	0,24	0,06	0,07
Phase Minéralogique	Proportion en masse (%)		
C ₃ S	27	0	0
C ₂ S	56	76	77
C ₃ A+ C ₄ AF	17	24	23

1.4.5.1. Avantage des ciments Bélitiques

La synthèse des ciments Bélitiques s'accompagne d'une réduction de la température du frittage thermique et présente plusieurs avantages pour l'industrie et la protection de l'environnement, comme décrit dans la littérature.

1.4.5.2. Economie de l'énergie

La théorie de l'énergie nécessaire pour produire la Bélite est d'environ 1350 kJ/kg, alors que l'Alite nécessite environ 1810 kJ/kg. La fabrication du clinker Bélitique permet la réduction de la température de cuisson de 100-300 °C. Le clinker Bélitique peut être fabriqué à des températures plus basses de 1200-1300 °C que le clinker Portland à 1450 °C. Le gain d'énergie réalisé dans la fabrication du clinker Bélitique pourrait être d'environ 10 % jusqu'à 16 % de la quantité d'énergie dépensée pour la production du clinker Portland [121, 129, 132-134].

1.4.5.2.1. Protection de l'environnement

L'industrie du ciment est responsable d'environ 5 % des émissions total du CO₂ [134, 135]. Environ 900 à 1000 kg de CO₂ par tonne de clinker sont libérés en raison de la calcination du CaCO₃ et de la combustion du carburant [136, 137].

Dans le cas des ciments Bélitique, Les émissions de CO₂ sont réduites par :

- Utilisation de calcaire à bas titre de CaCO₃ ou diminution de pourcentage du calcaire dans le mélange de la farine crue,
- Substitution du calcaire par d'autres matières comme source de CaO dans la farine crue pour la fabrication du clinker Bélitique. Les sous-produits industriels tels que les cendres volantes ou scories ont le pouvoir de réduire les émissions de CO₂ puisqu'ils sont utilisés dans l'industrie de cimenterie comme remplaçants d'une partie du clinker dans le ciment.
- la fabrication du ciment Bélitique est effectuée à une température plus basse, provoquant la réduction de la consommation des combustibles fossiles producteurs de CO₂, SO_x et NO_x [138-140].

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des boue-alumines dans l'hypothèse d'une valorisation comme matériaux de construction. Nous indiquons aussi les filières de traitement et le point de prélèvement des boue-alumines issues des stations de potabilisation des eaux. Pour évoquer à la fin les équipements, les méthodes d'analyse chimiques, physico-chimiques et les essais mécaniques pour la valorisation des boue-alumines, dans l'industrie du ciment, qui sont présentés et illustrés par des photos.

2.2. Identification de la boue étudiée

Les boue-alumines ont été collectées à partir de la station de traitement du complexe Bouregreg (Rabat, Maroc). Cette station contient deux unités ; à savoir l'unité de recyclage des eaux de lavage des filtres, et l'unité de traitement des boues produites par les stations de potabilisation des eaux. Le processus de potabilisation de l'eau dans cette station comprend principalement les étapes suivantes :

- Dégrillage et désinfection (Peroxydation par l'ajout du chlore gazeux),
- Coagulation par sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$,
- Floculation par des poly-électrolytes et/ou des alginates,
- Décantation.

Par la suite les boues générées par les stations de potabilisation des eaux, sont collectées et épaissies à 30 g/l, puis déshydratées à 200 g/l, ensuite évacuées vers une aire de stockage. Les prélèvements ont été effectués volontairement en période sèche afin d'éviter les effets de dilution causés par les pluies saisonnières. La figure (2.1) donne une image des boue-alumines dans une aire de stockage.



Figure 2.1. Boue-alumines stockées dans l'aire de stockage.

2.3. Matières premières utilisées pour la synthèse du ciment

Généralement la matière première utilisée pour la synthèse d'un ciment Portland ou Bélitique appelée farine crue, est constituée du calcaire, de cendre de pyrrhotine, du schiste et éventuellement l'incorporation d'un sous-produit tel que cendre volante, scorie...etc, et enfin du gypse.

Dans ce travail nous envisageons de valoriser les boue-alumines (figure 2.2a), En les incorporant comme ajout à la matière première pour la production du ciment. D'autres essais de valorisation ont été réalisés avec des spécimens de coquillages (figure 2.2b) prélevés dans la province de Rabat, Maroc.

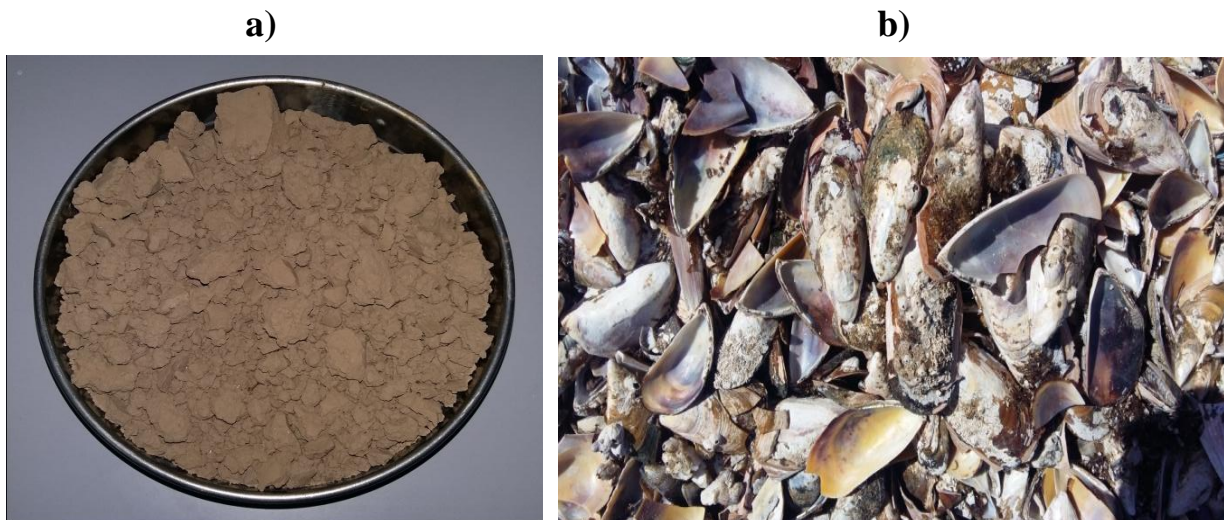


Figure 2.2. a) Boue-alumines séchées et b) Coquillages d'Océan Atlantique.

Un échantillonnage préalable a été fait sur des boue-alumines collectées dans l'aire de stockage du complexe de potabilisation Bouregreg (Rabat, Maroc). Les échantillons récoltés sont séchés à l'air libre pendant 7 jours avant leur ajout à la matière première du ciment.

Tous ces matériaux ont été écrasés par un concasseur à mâchoires Fritsch Pulverisette de type 01-703 (figure 2.3a) puis séchés à 105 °C, par contre le gypse a été séché à une température

qui ne dépasse pas 60 °C. Après séchage tous les matériaux sont broyés par un vibro-broyeur à disques de type marque Herzog HSM 250 (figure 2.3b).

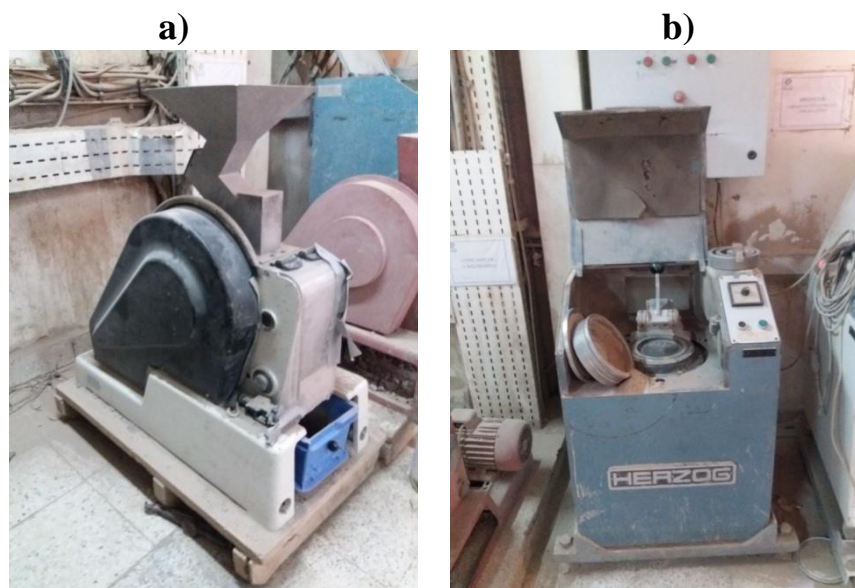


Figure 2.3. a) Concasseur à mâchoires Fritsch Pulverisette 01-703 et b) Vibro-broyeur à disques Herzog HSM 250.

2.4. Caractérisations physico-chimiques

Les mesures du pH, de la conductivité, des matières en suspension (MES), des matières volatiles en suspension (MVS), spectromètre d'émission atomique et l'analyse élémentaire CHNS-O ont été utilisées pour évaluer l'impact des boue-alumines sur l'environnement par la méthode d'analyse en composante principale (ACP).

Les expériences de Fluorescence X, Diffraction des rayons X, analyse thermique, dosage de la chaux libre et les essais mécaniques ont été utilisés pour caractériser la matière première (calcaire, cendre de pyrrhotine, boue-alumine et coquillage) base de la farine crue donnant des clinkers à différentes températures en vue de la préparation du ciment.

2.4.1. Mesures du pH et de la conductivité

Dans un bécher, 10 g de boue-alumine tamisé ont été mélangés à 100 ml d'eau bi-distillée. La mesure du pH est effectuée après dix minutes d'homogénéisation sur la portion liquide uniquement à l'aide d'un pH-mètre de type marque W.T.W [141].

La mesure de la conductivité a été effectuée par un conductimètre de type W.T.W donnant le résultat en $\mu\text{s}/\text{cm}$.

2.4.2. Détermination des matières en suspension (MES) et des matières volatiles en suspension (MVS)

Le filtrat de chaque échantillon des boues brutes liquides passés à un filtre de verre, le résidu a été séché à 105 °C puis pesé, la masse obtenue (mg/L) représente la matière en suspension (MES) dans le volume d'échantillon filtré, la matière volatile en suspension (MVS) représente la portion de la quantité de solide en suspensions volatiles après calcination à l'air 550 °C [142].

2.4.3. Perte au feu

La perte au feu est déterminée par calcination à l'air, d'une prise d'essai à 975 °C, température à laquelle on a dégagement de CO₂ et de l'eau de constitution alors que les métaux sont oxydés et peuvent interagir entre eux. La pesée de la prise d'essai avant (m_0) et après (m_1) calcination permet de calculer la perte au feu selon l'équation suivante :

$$P.A.F(\%) = 100 \times \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (2.1)$$

2.4.4. Analyse granulométrique

10 g de boue-alumine a été tamisée sur des tamis d'ouvertures 32, 45, 63, 90 μ dans un appareil Alpine (figure 2.4) donnant le pourcentage de refus automatiquement (particules restant au-dessus du tamis).

$$Re\ fus(\%) = 100 \times \frac{m_1}{m_0} \quad (2.2)$$

Avec : m_0 : masse de la prise d'essai ; m_1 : masse du refus en gramme.



Figure 2.4. Appareil alpine 200 LS.

2.4.5. L'analyse élémentaire CHNS-O

Un appareil de type marque Flash Smart™ EA 112 (figure 2.5) a été utilisé pour mesurer les quantités de C, H, N, S et O dans les boue-alumines. Les échantillons des boue-alumines ont d'abord subi une combustion totale à 1050 °C sous pression et sous un flux d'oxygène. Ensuite, les produits résultants ont été séparés par une colonne chromatographique et mesurés par un détecteur de conductivité thermique.



Figure 2.5. Appareil de type marque Flash Smart™ EA 112.

2.4.6. La spectrométrie d'émission atomique

Les teneurs en métaux lourds ont été mesurées par un spectromètre d'émission atomique Ultima 2 Jobin Yvon ICP-AES (figure 2.6) avec une plage spectrale de 120 à 800 nm. Avant cette analyse, les échantillons ont subi une dilution et une acidification pour augmenter la solubilité des métaux lourds dans les boue-alumines séchées.

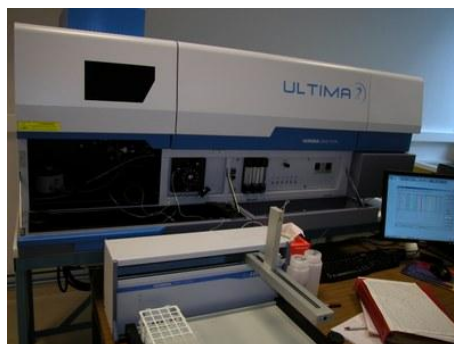


Figure 2.6. Spectromètre d'émission atomique Ultima 2 Jobin Yvon ICP-AES.

2.4.7. Traitement thermique

Les échantillons préparés de la farine crue (calcaire, cendre de pyrrhotine plus boue-alumine) ont été répartis dans des creusets en platine et placés dans un four à moufle

Nabertherm® (HTC 01/16, Allemagne, T_{Max} 1600 °C) (figure 2.7a), à une température de 1450 °C, pendant 25-30 min. À la fin du processus de frittage, les échantillons ont été trempés à l'air (figure 2.7b).

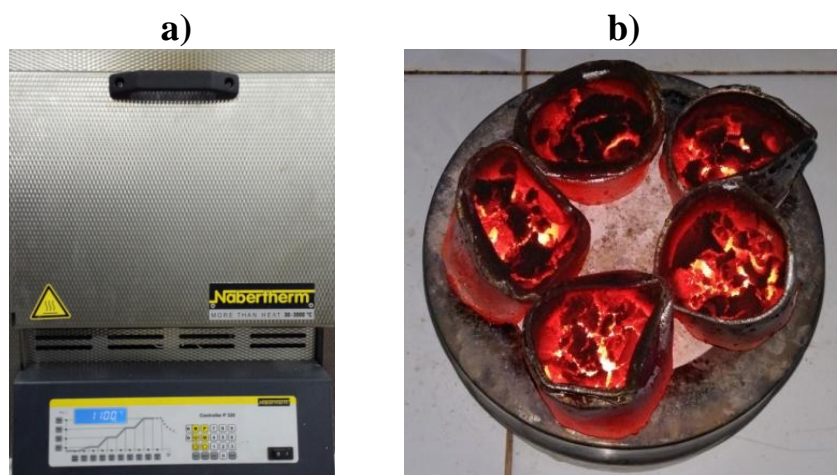


Figure 2.7. a) Four à moufle Nabertherm® et b) Creuset en platine (trempe du clinker synthétisé à 1450 °C à l'air libre).

2.4.8. Chaux libre

La chaux libre est un paramètre essentiel pour juger de la qualité et du degré de cuisson du clinker [143, 144]. Pour déterminer la teneur en chaux libre dans les clinkers ou leurs ciments correspondants, 0,5 g est pesée et dissoute dans un Erlen contenant 30 ml de l'éthylène glycol plus 2 à 3 gouttes de phénolphtaléine, le tout est porté à 80 °C sur une plaque chauffante jusqu'à apparition d'une coloration violette. Le mélange est ensuite titré à l'aide de l'acide benzoïque jusqu'à la décoloration. La teneur de la chaux libre est déterminée selon la formule suivante :

$$CaO_l = 0,56 \times V \quad (2.3)$$

Avec : V : volume de l'acide benzoïque versé.

2.4.9. Fluorescence X (FX)

L'analyse chimique de la matière première, du clinker et du ciment a été effectuée par la fluorescence X via l'analyseur Panalytical PW 4400/24 (figure 2.8).

Les échantillons à analyser ont été préparés sous forme de perle en utilisant le tétra borate de lithium comme fondant et sous forme de pastille à l'aide de l'acide ortho-phosphorique comme liant.



Figure 2.8. Spectromètre de fluorescence X Panalytical PW 4400/24.

2.4.10. Diffraction des rayons X (DRX)

Les compositions minéralogiques des matières premières, des clinkers et des ciments ont été évaluées par diffraction des rayons X, en utilisant un diffractomètre X'Pert Pro MPD PANalytical (figure 2.9). Ce diffractomètre a une longueur d'onde d'anticathode en cuivre (Cu-K α) $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, la tension d'accélération est de 40 kV, par contre l'intensité est de 40 mA.



Figure 2.9. Diffractomètre des rayons X X'Pert Pro MPD PANalytical.

Les enregistrements ont été réalisés avec un pas de 0,06 (2θ) et un comptage temps de 121 s par étape. L'exploitation et l'interprétation des phases minérales ont été faites à l'aide du logiciel X'Pert High Score Philips analytical possédant une base de données, facilitant l'obtention des fiches diffractogrammes les plus probables.

2.4.11. Analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de nos échantillons ont été réalisées dans un premier temps par un spectromètre Vertex 70 équipé d'un détecteur

Digitec (figure 2.10a). Les échantillons ont été scannés en mode transmission avec une résolution de 4 cm^{-1} dans la gamme de nombre d'ondes de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Dans un deuxième temps les analyses IRTF ont été enregistrés sur un autre appareil de type FT/IR-4600 JASCO (figure 2.10b) fonctionnant avec un module de réflectance atténuée totale (RAT).

Les spectres ont été recueillis aussi dans la gamme de $400\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$, avec 24 accumulations, une vitesse de balayage de 2 mm/sec et une résolution de 4 cm^{-1} .

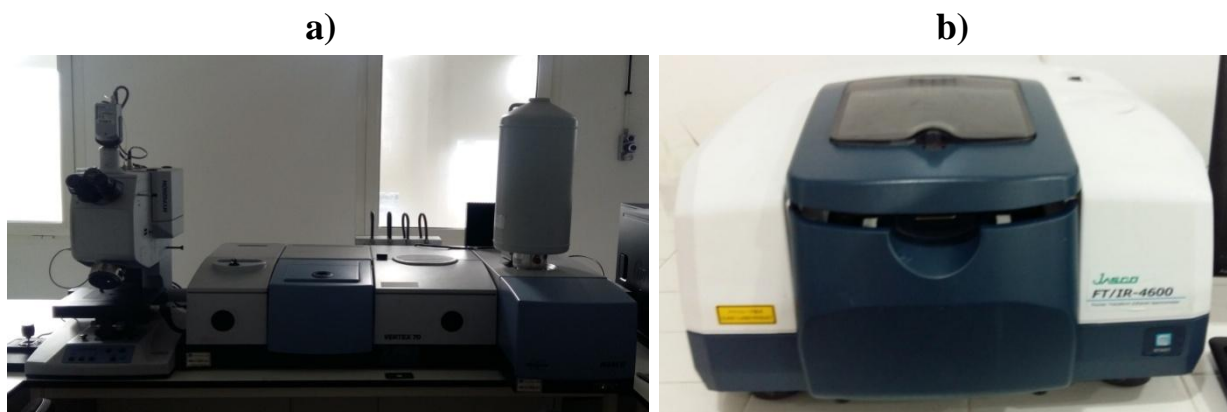


Figure 2.10. Spectromètres à infrarouge. a) Vertex 70 et b) FT/IR-4600 JASCO.

2.4.12. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies de nos échantillons ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) type Philips XL 30 avec une tension d'accélération jusqu'à 20 kV (figure 2.11). La métallisation de nos échantillons a été faite à l'aide du carbone.



Figure 2.11. Dispositif MEB Philips XL 30.

2.4.13. Analyse thermique par ATG/DTG et DSC

L'analyse ATG/DTG a été effectuée afin de déterminer le comportement en perte de masse de la boue-alumine et la complexité du processus. L'analyse ATG/DTG a été faite entre 30 °C et 800 °C et à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous un débit constant d'azote de $40\text{ cm}^3/\text{min}$ par appareil de type Labsys evo 1F et de marque Setaram (figure 2.12a).

Afin d'étudier la cinétique de dégradation thermique de la boue-alumine une analyse calorimétrique différentielle à balayage a été réalisée à l'aide d'un appareil de type DSC 121 et de marque Setaram (figure 2.12b). Notre échantillon a été placé dans un creuset d'alumine et mis sous atmosphère d'argon puis chauffé de 20 à 750 °C, avec différentes vitesses de chauffage : 5, 10, 15 et 20 °C/min.

N.B : la masse des échantillons varie entre 8 et 12 mg.

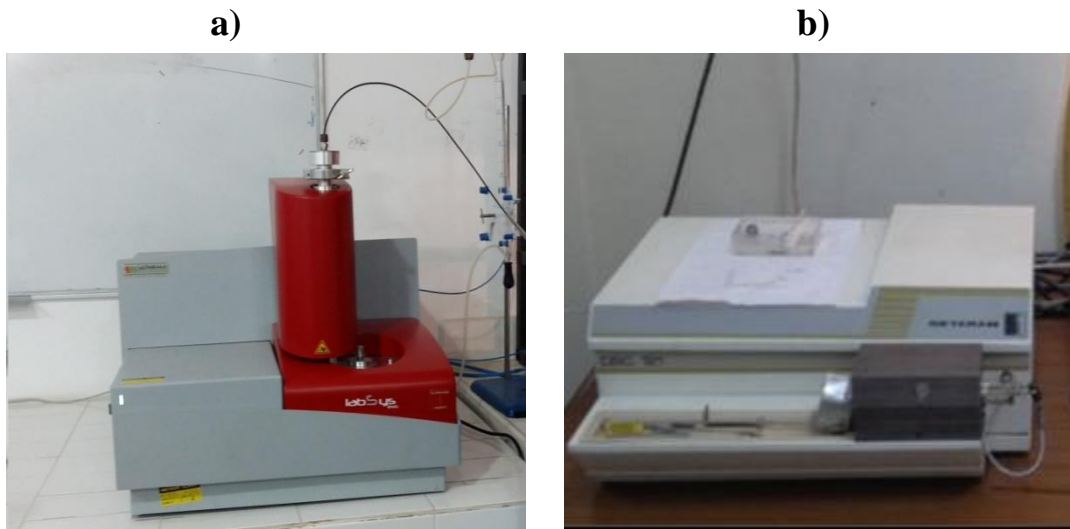


Figure 2.12. a) ATG: Labsys Evo (1F) Setaram. b) DSC: 121 Setaram.

2.4.14. Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont des expériences dont le but est la mesure des résistances aux différentes contraintes au bout d'un certain temps. La résistance à la flexion et à la compression du mortier obtenu a été déterminée en utilisant un moule prismatique d'une section transversale de 40 mm x 40 mm et d'une longueur de 160 mm, comprenant trois compartiments horizontaux (figure 2.13a), afin de gérer simultanément trois échantillons. Les échantillons de mortier ont été préparés selon la composition suivante : 450 g \pm 2 g de ciment, 1350 g \pm 5 g de sable standardisé et 225 g \pm 1g d'eau. Le taux d'eau de gâchage a été maintenu constant pour tous les mélanges avec un rapport Eau/Ciment de 0,5.

La pâte du mortier est préparée d'une manière standard. Dans un malaxeur de type E2ME (figure 2.13b) 450 g de ciment plus d'eau sont malaxés pendant 30 s à faible vitesse, puis on commence à ajouter du sable normalisé à travers un entonnoir spécifique durant 60 s au mélange précédent à forte vitesse de malaxage jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte obtenue est répartie équitablement dans les trois compartiments d'un moule permettant

d'avoir trois éprouvettes à chaque essai. L'élimination des bulles d'air du mortier homogénéisé est faite à l'aide d'un appareil à choc de type Leroy-Somer (figure 2.14a).

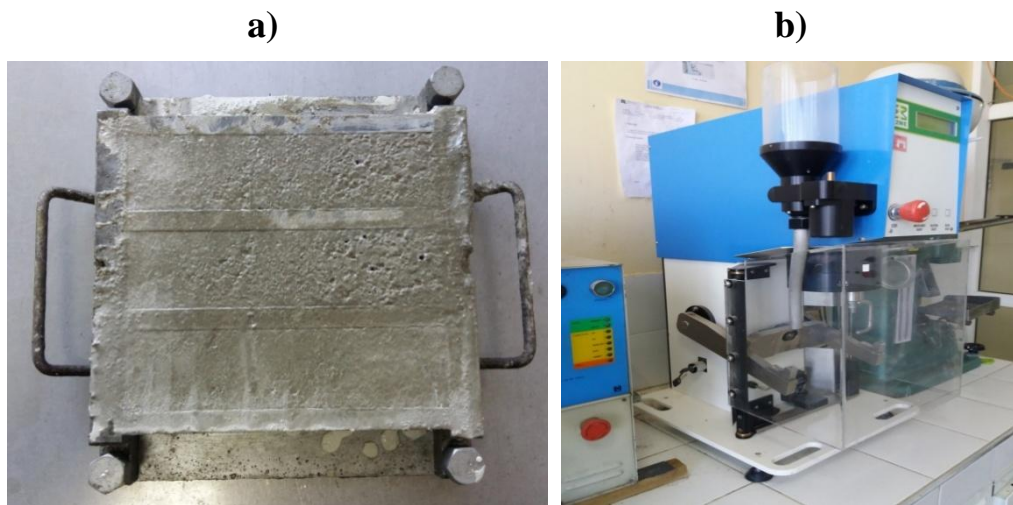


Figure 2.13. a) Moule prismatique (40 x 40 x 160 mm); b) Malaxeur E2ME.



Figure 2.14. Appareil à choc Leroy-Somer.

Durant les 24 premières heures, les moules ont été durcis dans une chambre humide (figure. 2.15) avec un taux d'humidité relative de 95 % à 20 °C. Après 24 heures, on fait le démoulage et on conserve les éprouvettes dans des récipients remplis d'eau dans la chambre humide jusqu'au moment des essais de résistance à 2, 7 et 28 jours. Chaque éprouvette est d'abord soumise à une flexion et les deux demi-prismes obtenus sont testés en compression jusqu'à la rupture [145, 146]. La figure (2.16) présente les dispositifs de type marque Perrier, utilisés pour la flexion et la compression.



Figure 2.15. Chambre humide.

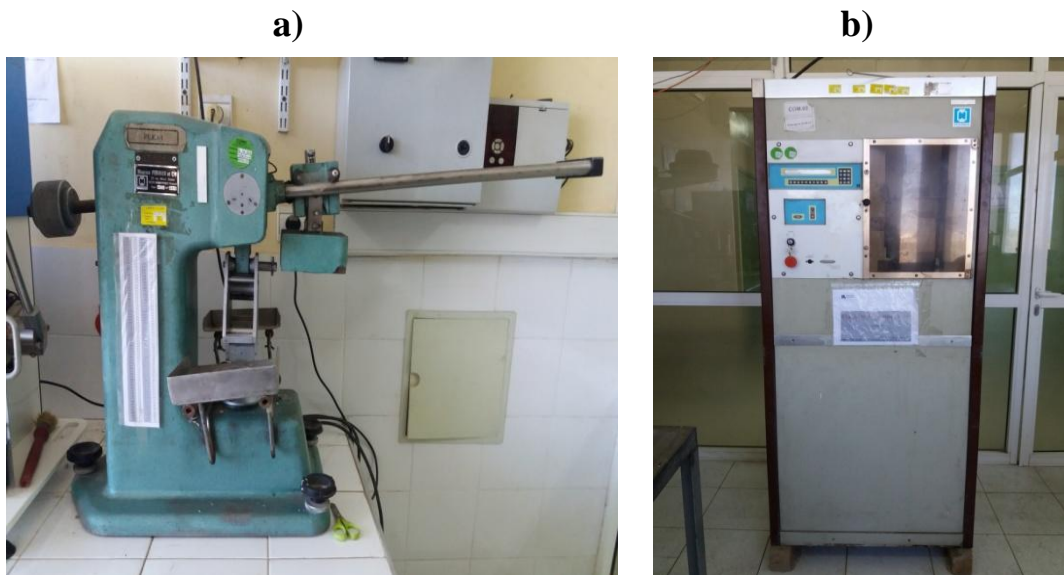


Figure 2.16. Dispositifs expérimentaux pour les essais a) de flexion ; b) de compression.

CHAPITRE 3

ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX DES BOUE-ALUMINES, ANALYSE QUANTITATIVE ET STATISTIQUE

3.1. Introduction

La pollution par les métaux lourds est l'un des problèmes environnementaux les plus cruciales accompagnant le développement rapide de l'économie mondiale [147]. La pollution des systèmes aquatiques par les métaux lourds non biodégradables pose un risque important pour la santé humaine, et peuvent donc affecter la chaîne alimentaire écologique [147, 148]. En général, la pollution par les métaux lourds produit par les procédés industriels, en l'occurrence la purification ou le traitement de l'eau d'épuration ou de potabilisation génèrent des sous-produits sous formes de boues qui sont rejetés dans l'environnement. Ces boues contiennent de grandes quantités de polluants organiques et des métaux lourds. Elles constituent par conséquent un réservoir pour les métaux lourds [13, 148].

Les stations de traitement d'eau potable génèrent des boue-alumines issues des décanteurs à lit de boue [11, 13, 149]. Lors du processus de clarification de l'eau brute, l'élimination des matières en suspension (MES) et des matières colloïdales se fait selon les trois opérations successives : coagulation, floculation et sédimentation. Ainsi, toutes les boues récupérées des décanteurs et des filtres de lavages sont définies comme étant un déchet très humide [150]. Les boue-alumines issues des décanteurs des unités de production de l'eau potable sont constituées principalement d'argile silico-alumineuse en suspension dans l'eau brute et l'hydroxyde métallique utilisé pour la coagulation [11, 13, 151, 152].

Les métaux lourds présents dans les boues existent typiquement sous des formes solubles, échangeables et adsorbées. Ils sont associés principalement à la matière organique et ils sont

liés aux carbonates et aux sulfures dans les résidus cristallins. Par conséquent, les métaux lourds dans les boues peuvent être influencés par la présence des agents complexants, de ligands précipitants et de paramètres physico-chimiques notamment le pH, la température et le potentiel redox [153-155]. Il est donc nécessaire d'évaluer les teneurs en métaux lourds présents dans les boues ainsi que leurs concentrations relatives.

Le but de cette étude est d'utiliser une approche statistique pour effectuer une analyse quantitative détaillée de la distribution des métaux lourds dans les boue-alumines séchées et dans les surnageants de l'usine de traitement de l'eau potable Bouregreg, ainsi que les oligo-éléments et les paramètres physico-chimiques affectant les boues brutes. Ces résultats seront ensuite interprétés et discutés, avec un accent particulier sur la valorisation des boue-alumines et les applications potentielles de cette étude.

3.2. Évolution spatio-temporelle des paramètres physico-chimiques

Nous avons collecté des boues liquides brutes chaque mois durant une année, à partir des décanteurs à lit de boues toujours à la même heure (8h), de la station de potabilisation des eaux du complexe Bouregreg (Rabat, Maroc). Ces échantillons de boues liquides collectés ont été laissés au repos pendant 2 heures pour récupérer le surnageant de chaque échantillon ainsi que sa boue-alumine correspondante. Le surnageant a été conservés à 4 °C et la boue correspondante a été séchée à l'air libre pendant 8 jours. Les paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, températures, MES, MVS...etc) de chaque échantillon ont été déterminés en utilisant les diverses techniques citées dans le chapitre 2.

Le tableau (3.1) et les figures (3.1)-(3.5) présentent les résultats d'analyse des paramètres physico-chimique des boues brutes liquides, des boue-alumines séchées et des surnageants durant les quatre saisons de l'année.

Tableau 3.1. Les paramètres physico-chimiques dans les boues liquides brutes, boue-alumines séchées et les surnageants.

	pH(s)	pH	Te (°C)	Ta (°C)	Cond (s) (µs/cm)	MES (g/L)	MVS (g/L)	MVS / MES (%)
Mois								
Juillet-11	7,4	6,8	16	20	750	39,9	13,5	33,8
Août-11	7,3	7,1	17	20	755	100,3	35,1	35,1
Septembre-11	7,4	7,1	17	20	671	66,8	20,3	30,3
Octobre-11	7,4	7	17	19	677	100,7	20,3	35,2
Novembre-11	7,6	6,8	17	18	657	40,8	14,3	35
Décembre-11	7,4	7	16	17	640	67,3	20,9	31,1
Janvier-12	7,4	7,1	16	11	650	8,8	2,7	30,4
Février-12	7,4	7,2	16	20	540	8,5	2,4	28,6
Mars-12	7,7	7,2	14	16	707	6,7	2,0	29,7
Avril-12	7,8	7,3	14	15	726	10,1	2,5	25,1
Mai-12	7,7	7,1	16	19	682	10,2	2,1	20,3
Juin-12	7,8	7,2	19	18,5	766	7,9	1,7	21,4
Moyenne	7,5	7,1	16,3	17,8	685,1	39,0	12,7	29,6
Écart-type	0,2	0,2	1,4	2,7	62,7	36,5	12,8	5,1

Boues liquides brutes (MES, MVS) ; boue-alumines séchées (pH) ; surnageants (pH(s), Cond(s)), température de l'eau ou de boue liquide (Te), température de l'air (Ta).

3.2.1. Évolution de la Température de l'air (Ta) et de l'eau (Te)

L'évolution saisonnière de la température de l'air montre des variations spatiales similaires (figure 3.1). Une température de l'air maximale de 20 °C a été enregistrée pendant la saison chaude (Août 2011) et la température minimale de 11 °C a été enregistrée pendant la saison froide (Janvier 2012). Cette variation de température reflète l'importance du climat régional. Par contre la température de l'eau enregistrée peut généralement être considérée comme modérée, car elle varie entre 14 °C et 19 °C.

Les différentes températures observées du surnageant se trouvent en dessous de 30 °C, cette température représente la valeur limite de rejet direct dans l'environnement selon la norme Marocaine N° 5062 de rejet liquide dans le milieu récepteur, les températures inférieures à 35 °C sont considérées aussi comme des valeurs limites indicatives pour les eaux destinées à l'irrigation selon la norme Marocaine N° 5062 [156, 157].

Durant le mois de janvier 2012, la température de l'eau mesurée (Te = 16 °C) était relativement élevée par rapport à la température de l'air mesurée (Ta = 11 °C), ce qui pourrait être expliqué par l'augmentation du ruissellement de l'eau et des pluies torrentielles de la saison hivernale.

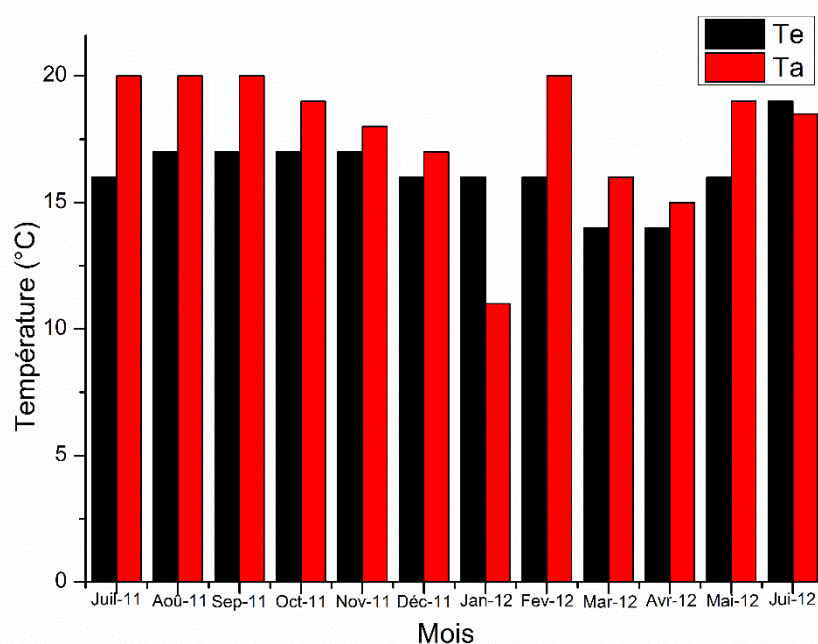


Figure 3.1. Évolution spatio-temporelle de la température de l'eau (Te) et de l'air (Ta).

3.2.2. Évolution du pH des boues-alumines séchées (pH) et pH des surnageants (pH (s))

Le pH mesuré de chaque échantillon reflète sa concentration en ions H_3O^+ . On peut classer le pH du surnageant et de la boue-alumine séchée comme suit, en utilisant la méthodologie de Gagnard et al. [158] :

- Le pH enregistré du surnageant (pH (s)) est légèrement alcalin (pH = 7,2 - 7,5) pendant l'été, l'automne et l'hiver et il est plus alcalin (7,5 - 7,8) au printemps (figure 3.2). Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le pH de l'eau potable doit être compris entre 6,5 et 8,5 [159].
- Le pH enregistré de la boue-alumine séchée (pH) est proche du neutre (6,8-7,2), sauf pendant les mois de novembre et avril, où le pH est légèrement alcalin (7,2 - 7,5).

Nos résultats démontrent que la boue-alumine séchée de Bouregreg a un pH variant entre 6,8 et 7,3, le milieu est donc légèrement alcalin (figure 3.2). Cette teneur en pH est due lorsque le sel d'un acide fort (tel que le sulfate d'aluminium) est utilisé pour déclencher le processus de coagulation et de floculation de l'eau, provoquant la précipitation des métaux lourds et leur adsorption par les boues-alumines. La croissance des micro-organismes dans l'eau est affectée par une valeur de pH inférieure à 5 ou supérieure à 8,5.

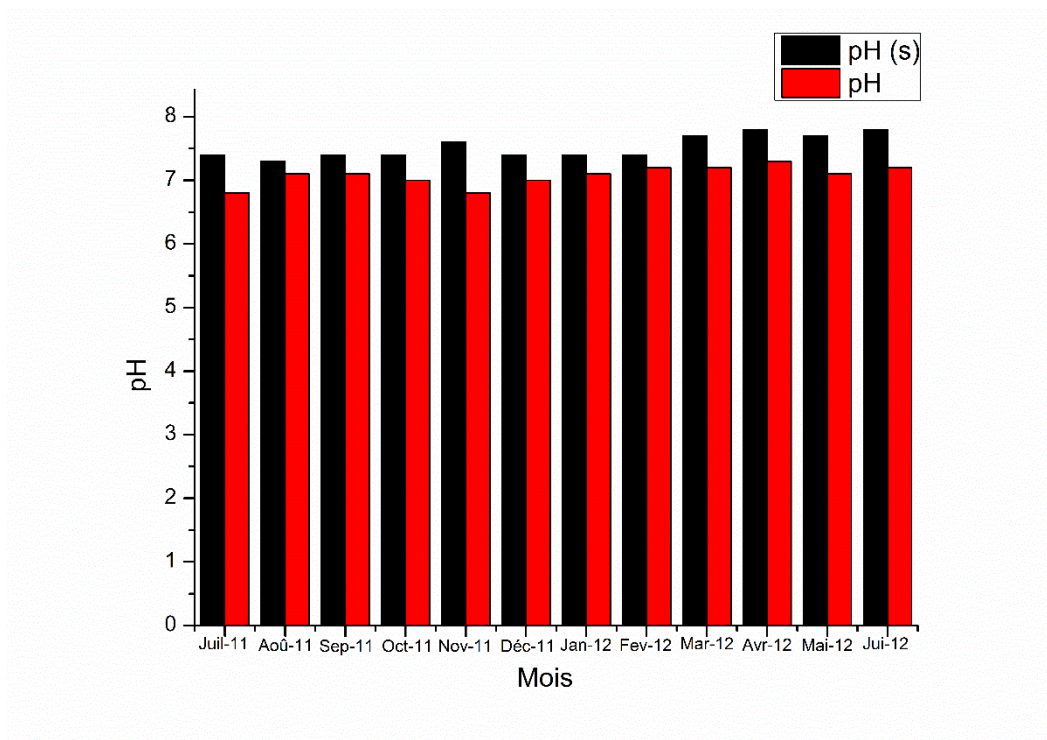


Figure 3.2. Évolution spatio-temporelle du pH.

3.2.3. Conductivité du surnageant (Cond (s))

Les valeurs enregistrées de la conductivité du surnageant oscillent de 540 $\mu\text{s}/\text{cm}$ pendant le mois de février 2012 à 766 $\mu\text{s}/\text{cm}$ pendant le mois de juin de la même année (tableau 3.1/figure 3.3).

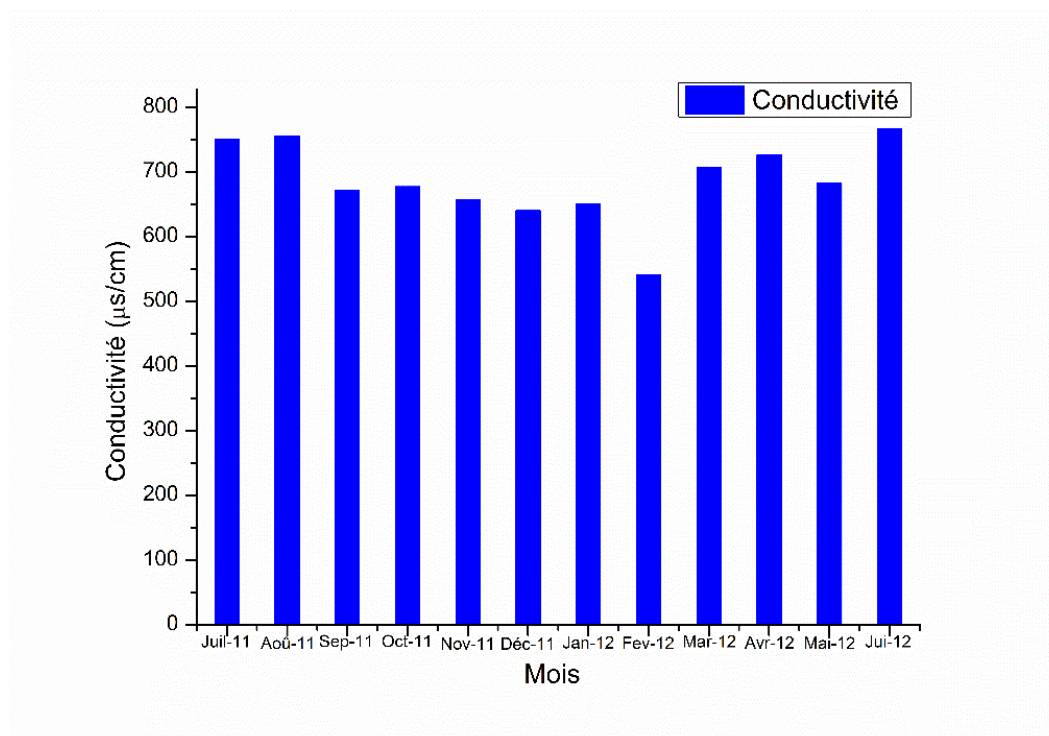


Figure 3.3. Évolution spatio-temporelle de la conductivité.

Ces valeurs ne dépassent pas la valeur maximale de la conductivité autorisée de l'eau potable (1055 $\mu\text{s}/\text{cm}$) qui est en moyenne inférieures à 2700 $\mu\text{s}/\text{cm}$, valeur limite de rejet direct dans l'environnement récepteur selon la norme Marocaine N° 5062 [156]. On note aussi que les surnageants sont caractérisés par des valeurs moyennes, comprises entre 666 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ mettant en évidence une forte minéralisation de ces dernières [160].

3.2.4. Taux des matières en suspension (MES) et matières volatiles en suspension (MVS) dans les boues brutes liquides

Le tableau (3.1) et la figure (3.4) donnent les différentes valeurs de MES et MVS de différents échantillons des boues brutes liquides. Dans cette étude, les boues brutes liquides sont caractérisées par une concentration moyenne en MES de 39 g/L, une concentration minimale de 6,7 g/L et une concentration maximale de 100,7 g/L. Ces valeurs restent au-dessus de la norme Marocaine N° 5062 du rejet dans le milieu récepteur de matière en suspension qui est de 50 mg/L [156, 157]. Des teneurs élevées en MVS varie entre 13,5 g/L et 35,1 g/L ont également été enregistrées dans les saisons d'été et d'automne, dues essentiellement aux inondations simultanées du barrage de Sidi Mohammed ben Abdellah. Les valeurs de MES élevées peuvent également être attribuées à une période d'érosion intense du bassin versant suite à des pluies soudaines.

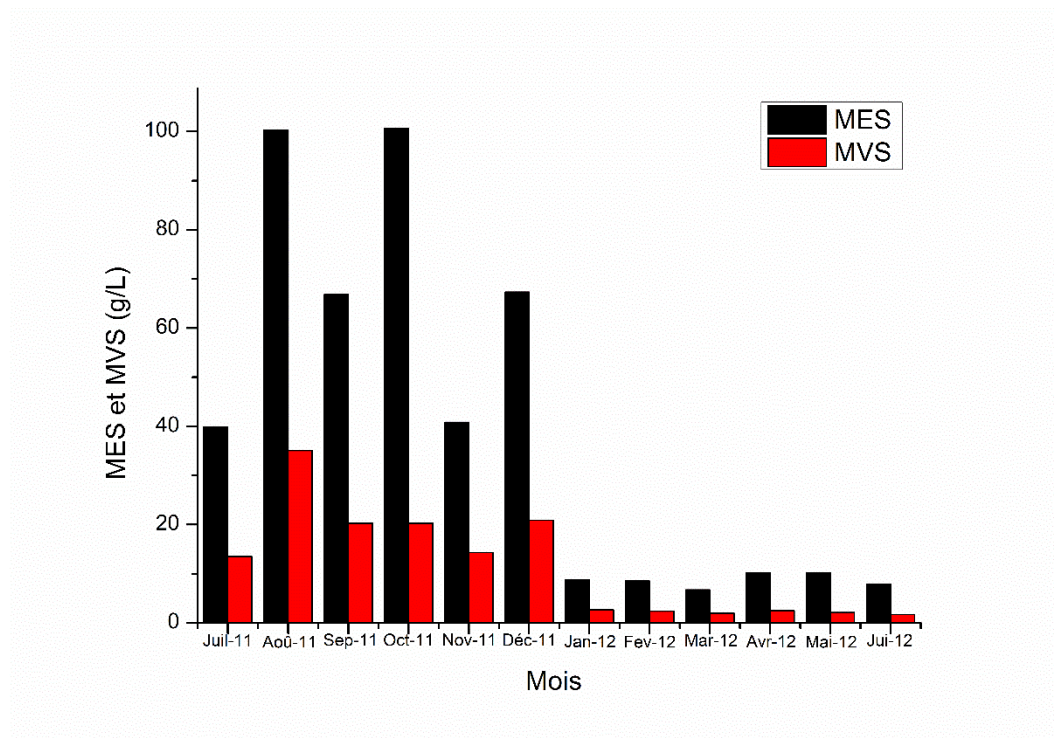


Figure 3.4. Taux de la MES et la MVS dans les boues brutes liquides.

Pour sélectionner une procédure de traitement appropriée aux boues, il est nécessaire de déterminer le taux d'humidité, car d'autres études ont analysées la gazéification de l'eau supercritique de biomasse avec des teneurs en humidité allant de 76,2 % à 94,4 % en poids, et ont déterminé que les rendements totaux en gaz diminuent avec une diminution correspondante à la teneur en humidité et que le rendement en CO₂ diminue plus significativement, tandis que les rendements en H₂ et en CH₄ diminuent légèrement, ils ont démontrés aussi que le processus de carbonisation est accéléré dans les échantillons avec des teneurs en humidité plus faibles. Par conséquent, la réduction significative du rendement en CO₂ peut être attribuée à la transformation du carbone en coke [161].

Le rapport MVS/MES élucide la nature organique de la boue. Si les valeurs moyenne obtenues de MVS/MES varient entre 20,3 % et 35 % (tableau 3.1/figure 3.5), cela correspond à des boues à forte teneur en minéraux, alors que si le rapport MVS/MES est compris entre 50 % et 75 % les boues sont alors fortement organiques [162]. Dans le cas des boue-alumines brutes, on constate que la valeur moyenne du rapport MVS/MES est comprise dans l'intervalle 20,3 % - 35,2 %. La boue-alumine est par conséquent une boue minérale.

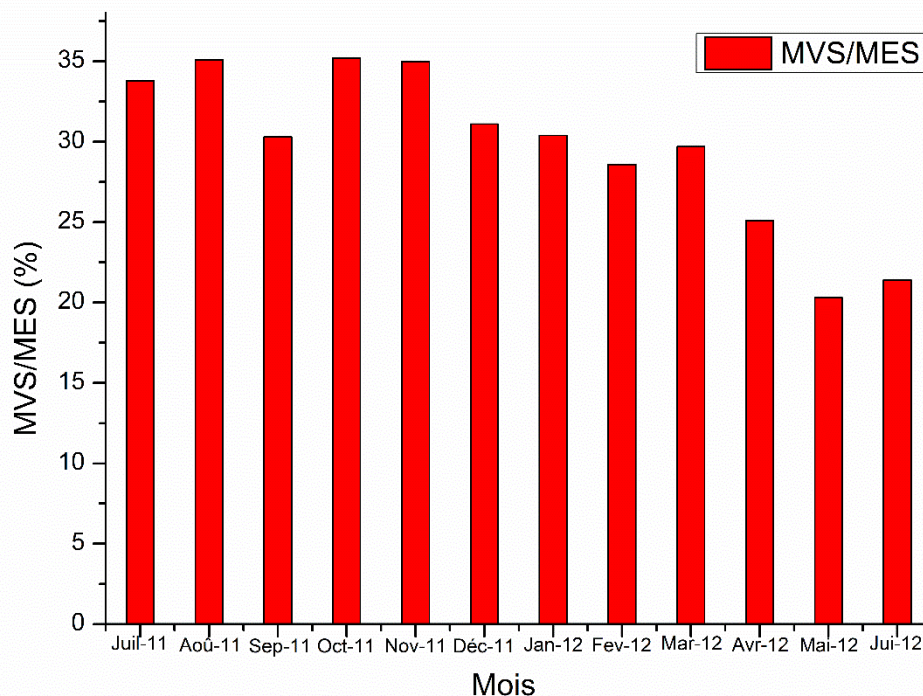


Figure 3.5. Le rapport MVS/MES des boues brutes liquide.

3.3. Évaluation des teneurs globales en métaux lourds et des oligo-éléments dans les boue-alumines séchées et dans les surnageants

Afin de déterminer le degré de pollution métallique relatif aux boue-alumines séchées et leurs surnageants, nous avons reporté dans le tableau (3.2) et les figures (3.6)-(3.8), les concentrations des métaux lourds et des oligo-éléments présents dans les boue-alumines séchées et leurs surnageants correspondants. Les résultats exposés ici nous ont permis en premier lieu d'avoir une estimation des concentrations des métaux lourds et des oligo-éléments dans les boue-alumines séchées et leurs surnageants et de prévoir ensuite leurs répartitions dans les différentes saisons de l'année en calculant à partir d'une moyenne annuelle, la valeur moyenne de chaque mois.

Tableau 3.2. Les métaux lourds et oligo-éléments présents dans les boue-alumines et leurs surageants.

Mois	Concentration des métaux lourds dans les surageants					Concentration de métaux lourds et oligo-éléments dans les boue-alumines séchées									
	Cd (s) (10 ⁻³ mg/L)	Pb (s) (10 ⁻³ mg/L)	Cr (s) (10 ⁻³ mg/L)	Cd (mg/Kg)	Pb (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)	Cu (10 ³ mg/Kg)	Zn (10 ³ mg/Kg)	Al (%)	Fe (%)	P (%)	N (%)	K (%)	C (%)	
Juillet-11	4	20	51	0,3	103,3	8	1,69	3,57	3,3	1,6	6,3	4,1	0,6	18	
Août-11	5	21	52	0,4	111	8,1	1,6	3,7	3	1,7	6,4	4,4	0,5	16,6	
Septembre-11	4	51	57	0,3	98,2	10	1,34	3,15	3,1	1,9	6,8	4	0,6	15,7	
Octobre-11	15	45	82	1	84,1	18	1,45	2,79	2,5	1,5	6,3	3,9	0,5	15	
Novembre-11	22	48	76	1	93,2	21,5	1,37	2,9	2,8	1,6	6,6	3,7	0,1	14,7	
Décembre-11	9	31	73	0,8	90,5	18,4	1,31	2,68	3	1,5	6,1	3,6	0,3	14,6	
Janvier-12	12	79	58	0,5	88,5	16,2	1,23	2,46	3,3	1,5	5,7	3,6	0,5	14,4	
Février-12	42	58	52	0,3	87,4	15,9	1,35	2,35	3,2	1,2	6,6	3,5	0,6	15,3	
Mars-12	4	4	56	0,7	86,5	15,7	1,46	2,78	2,9	2	6,4	3,4	0,5	14	
Avril-12	3	3	68	0,6	89,6	14	1,68	3,97	2	2,1	6,3	4,4	0,5	16,8	
Mai-12	3	4	72	0,4	97	11,8	1,43	4,35	3,4	1,7	6	3,6	0,4	16,1	
Juin-12	15	45	80	0,3	73,7	5,4	1,34	3,93	2,8	1,6	5,8	3,4	0,5	51,5	
Moyenne	11	34	64	0,5	91,9	13,6	1,44	3,22	2,9	1,7	6,3	3,8	0,5	18,6	
Écart-type	11	24	11	0,3	4,9	4,9	0,15	0,66	0,4	0,2	0,3	0,4	0,1	10,5	

Les résultats obtenus révèlent l'existence du Cd, Pb et Cr dans tous les échantillons des boues-alumines séchées de la station de potabilisation Bouregreg pendant les quatre saisons de l'année. Nous avons pu donc établir la hiérarchie suivante (tableau 3.2) :

- Dans le surnageant $[Cr(s)] > [Pb(s)] > [Cd(s)]$;
- Dans la boue-alumine séchée, $[C] > [P] > [N] > [Al] > [Fe] > [K] > [Zn] > [Cu] > [Pb] > [Cr] > [Cd]$.

Les concentrations moyennes observées dans les boues-alumines séchées sont nettement supérieures à celles trouvées dans leurs surnageants. Les teneurs en métaux dans les surnageants varient de 0,003 à 0,042 mg/L pour le cadmium, de 0,003-0,079 mg/L pour le plomb et de 0,082-0,051 mg/L pour le chrome (tableau 3.2/figure 3.6).

Tableau 3.3. Les teneurs limites des métaux lourds dans les eaux usées traitées pour l'irrigation en mg/L.

Métaux lourds dans les eaux usées traitées	Long terme [163] (mg/L)	Court terme [163] (mg/L)
Cd	0,01	0,05
Cr	0,1	1,0
Pb	5,0	10,0

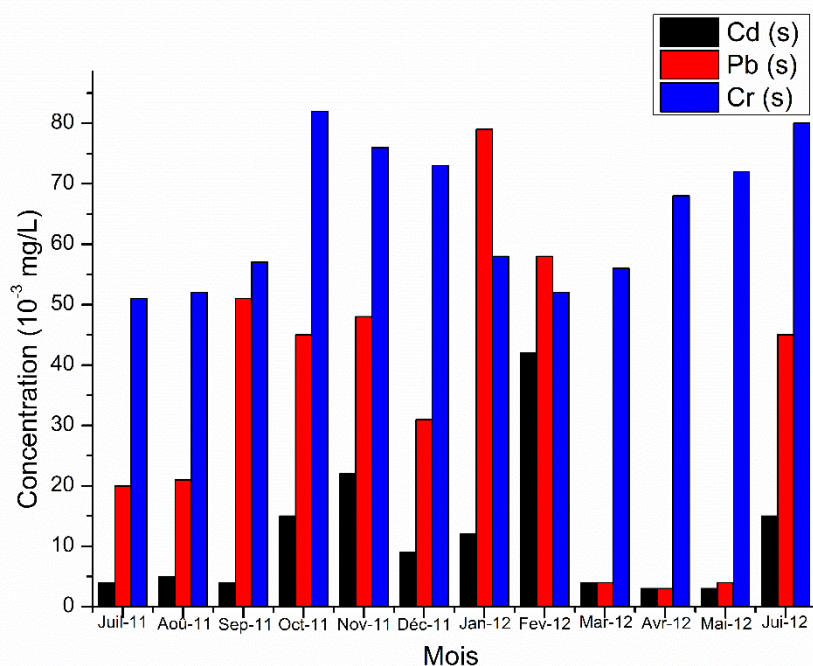


Figure 3.6. Évolution spatio-temporelle des teneurs en métaux lourds dans les surnageants.

Les valeurs moyennes dans les surnageants sont inférieures aux limites recommandées des métaux lourds dans les eaux destinées à l'irrigation (tableau 3.3) [163].

À notre connaissance, il n'existe actuellement aucune régulation des charges polluantes dans les boue-alumines. Par conséquent, dans cette étude, nous utilisons les seuils suggérés par les Normes Françaises [27] comme valeurs de référence (tableau 3.4). Les valeurs moyennes obtenues du cadmium et du chrome sont très faibles par rapport aux concentrations suggérées par les Normes Françaises, indiquant ainsi que les boues étudiées ne sont pas polluées par rapport aux métaux lourds, tandis que les quantités mesurées de cuivre, de plomb et de zinc dans les boue-alumines séchées sont plus élevées que les valeurs de référence des Normes Françaises, ce qui indique que la boue-alumine est peut-être modérément polluée par ces métaux. Ce résultat est significatif car les concentrations élevées de Cu et de Zn dans les boue-alumines posent un problème majeur pour l'industrie du ciment, selon Schmill et al. [164].

Tableau 3.4. Limitation du contenu des métaux dans les boues (mg/kg).

Métaux lourds	Les normes Françaises NF U44 -041 [27]	Combustibles de substitution [164]	Substituts au cru [164]	Ajouts au ciment [164]	Clinker [164]
Cd	10	5	0,8	1	1,5
Cr	1000	100	100	200	150
Cu	1000	100	100	200	100
Pb	800	200	50	75	100
Zn	3000	400	400	400	500

-Limites de teneur en éléments traces métalliques en mg/kg [27].

-Valeur indicative de la charge polluante en mg/Kg pour l'élimination des déchets dans l'industrie de cimenteries [164].

Les concentrations élevées du fer dans ces échantillons peuvent être attribuées à la présence du fer piégé dans la structure des alumino-silicates, constituants majeurs des boue-alumines séchées [165]. La présence du fer dans les boue-alumines peut favoriser la prolifération de certaines souches de bactéries qui résident dans des tuyaux de fer corrodés [166].

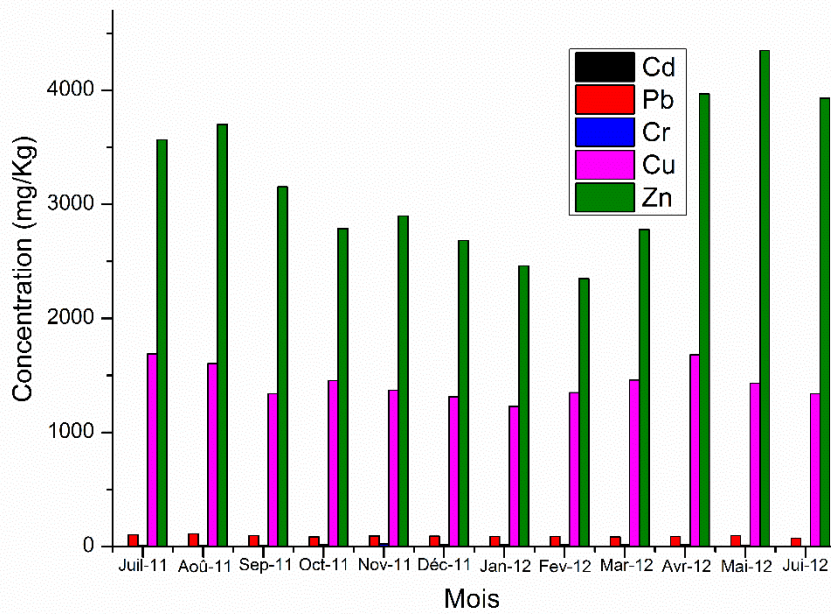


Figure 3.7. Évolution spatio-temporelle des teneurs de Cd, Pb, Cr, Cu et Zn dans les boues-alumines séchées.

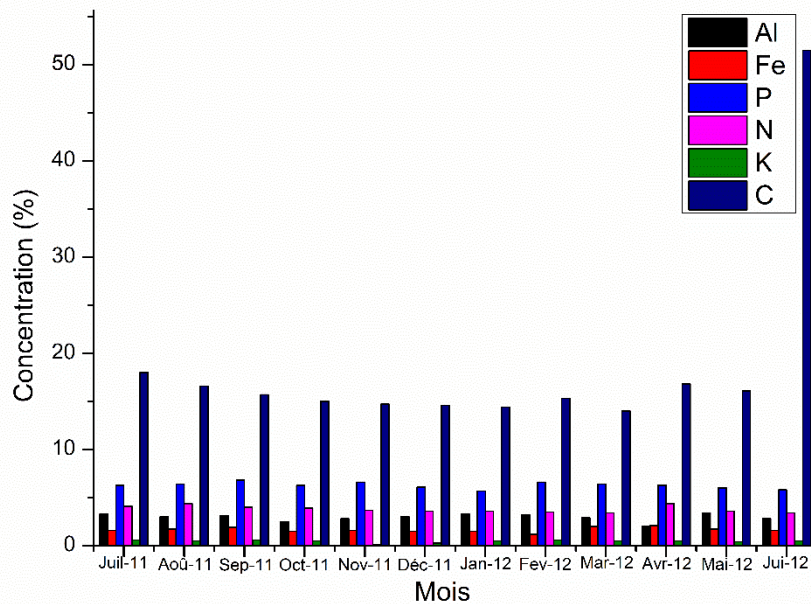


Figure 3.8. Évolution spatio-temporelle des teneurs de Fe, Al, P, N, K et C dans les boues-alumines séchées.

En outre, le phosphore peut exister sous diverses formes oxydées, y compris le méta HPO_3 , l'ortho H_3PO_4 et le pyro $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Dans un milieu aqueux, la forme ortho est la plus fréquente que la forme méta et pyro car elle est la forme phosphorique la plus stable dans les milieux de pH 5-8 [167, 168]. La présence d'ortho-phosphate dans les eaux naturelles est principalement associée aux caractéristiques des terres avoisinantes ainsi qu'à la décomposition du phosphate de la matière organique. L'excès de phosphore dans l'eau peut également être dangereux. Par exemple, des niveaux élevés de PO_4^{3-} peuvent provoquer une eutrophisation, ce qui augmente considérablement la teneur en algues dans les réservoirs et les grandes canalisations. Ces algues peuvent à leur tour influencer fortement le passage de la lumière et la consommation d'oxygène dans les réservoirs, ce qui peut éventuellement entraîner de graves risques pour la nature [169].

3.4. Typologie des variables étudiées des boue-alumines séchées et leurs surnageants

3.4.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Dans le but d'interpréter les données analytiques des éléments analysés et d'extrapoler les informations résultantes nécessaires sur la pollution des boue-alumines générées par la station de potabilisation Bouregreg, nous avons utilisé la méthode d'Analyse en Composantes Principales normée (ACP), en l'appliquant à une étude environnementale, qui a fait l'objet de nombreux travaux [170-172].

L'ACP est un outil d'analyse de données qui permet d'expliquer la structure des corrélations entre les paramètres physico-chimiques étudiés. Son utilisation permet de déduire et d'interpréter, sous une forme graphique, le maximum d'information dans une table de données, basées sur le principe de double projection sur les axes factoriels. On obtient ainsi une représentation des variables dans les plans principaux dont les coordonnées sont les valeurs de corrélation des variables initiales avec les composantes principales [173, 174]. Les matrices de corrélation intermédiaires, les coefficients de corrélation entre les variables et les axes et la projection des variables dans l'espace des axes F_1 et F_2 ont été obtenues avec un logiciel SPSS.

Le traitement des données a été effectué par ACP sur 21 variables, y compris les paramètres physico-chimiques des boues brutes liquides (La température de l'eau (T_e), la matière en suspension (MES) et la matière volatile en suspension (MVS)). La teneur en métaux lourds et en oligo-éléments des boue-alumines séchées (Pb, Cr, Cd, Fe, Al, Cu, Zn, P, N, K, C et pH),

les caractéristiques des surnageants (Cd (s), Pb (s), Cr (s), conductivité (Cond (s)) et pH (s)) et la température de l'air.

3.4.2. Matrice de corrélation des variables

Des corrélations significatives existent entre les différents paramètres physico-chimiques mesurés dans les boues liquides brutes (Te, Ta, MES et MVS). Les valeurs mesurées des oligo-éléments, des métaux lourds et du pH dans les boue-alumines séchées (Pb, Cr, Cd, Fe, Al, Cu, Zn, P, N, K, C, pH), ainsi que les métaux lourds (Cd (s), Pb (s), Cr (s), la conductivité (Cond (s)) et le pH (s)) dans les surnageants sont portés dans le tableau (3.5).

On note que les valeurs du Cu et de N mesurées dans les boue-alumines séchées présentent une corrélation significative, de coefficient de corrélation élevé $r = 0,722$, tandis que Cu et Zn se corrélaient d'une manière moyennement significative, avec un coefficient de corrélation $r = 0,545$.

Dans le surnageant, la conductivité mesurée (Cond (s)) se corréle fortement avec les métaux tels que Cd (s) ($r = -0,725$) et Pb (s) ($r = -0,503$), de plus cette conductivité se corréle avec Cr ($r = -0,644$), Fe ($r = 0,620$), Cu ($r = 0,583$) et Zn ($r = 0,706$) dans les boue-alumines séchées. Ces corrélations indiquent que ces métaux ont une forte influence sur la conductivité de nos échantillons. En outre, la conductivité de chaque échantillon indique également le degré de minéralisation dans chaque eau, car chaque ion possède une conductivité spécifique [175].

Le degré de corrélation entre la conductivité du surnageant et des paramètres tels que le pH $r = -0,02$ et la température $r = 0,05$, est faible. Par conséquent la conductivité électrique de l'eau ne dépend pas de ces paramètres. Contrairement aux pH enregistrés dans les surnageants et les teneurs en Fe dans les boue-alumines séchées sont corrélés positivement $r = 0,529$. Cette corrélation suppose que le pH peut influencer la distribution de Fe dans les boue-alumines séchées.

La température joue également un rôle très important dans la détermination de la solubilité des sels dans un système aqueux donné, ainsi que sa teneur en gaz et son pH [174]. Dans cette étude, la température mesurée de l'eau (Te) montre une corrélation modérément positive avec la teneur en carbone des boue-alumines séchées ($r = 0,637$), indiquant que les facteurs biologiques peuvent influencer la teneur et la distribution du carbone dans ces systèmes.

En outre, le fer est corrélé moyennement avec Al dans les boue-alumines séchées $r = -0,46$, cette corrélation peut être due au fait que d'autres silicates et oxy-hydroxydes ont une affinité à d'autres métaux que le Fe et Al. Une corrélation significative $r = 0,630$ a également été

notée entre N et Pb dans les boue-alumines séchées. Alors qu'une corrélation faible $r = -0,291$ a été enregistrée entre N dans les boue-alumines séchées et Pb (s) dans les surnagants, dû probablement à l'importante accumulation de N dans les boue-alumines.

Une forte corrélation significative $r = 0,815$ entre les teneurs calculées de Cd et Cr dans les boue-alumines séchées a été relevé, indiquant une forte affinité entre ces éléments, due probablement à une origine commune.

Dans les boues brutes, la matière en suspension (MES) présente une corrélation très significative avec les matières volatiles en suspension (MVS) avec $r = 0,997$. MES et MVS ont des corrélations significatives avec le plomb $r_{moyenne} = 0,445$ et l'azote $r_{moyenne} = 0,521$ dans les boue-alumines séchées. Le plomb et l'azote sont des éléments susceptibles d'être piégés par des colloïdes organiques en suspension ou dissoutes.

Tableau 3.5. Matrice de corrélation entre les paramètres physico-chimiques, les métaux lourds et les oligo-éléments étudiés. Les valeurs en gras sont significativement différentes de 0 à un niveau de signification alpha égale à 0,05.

MVS	MES	Cond(s)	Ta	Te	pH	pH(s)	C	K	N	P	Zn	Cu	Al	Fe	Cr	Pb	Cd	Cr(s)	Pb(s)	Cd(s)
-0,145	-0,169	-0,725	0,160	0,250	-0,043	-0,089	0,060	-0,106	-0,433	0,207	-0,554	-0,426	0,080	-0,720	0,373	-0,377	0,079	0,027	0,59	1
0,061	0,059	-0,503	-0,200	0,508	-0,137	-0,448	0,095	0,045	-0,291	-0,080	-0,630	-0,716	0,240	-0,609	0,224	-0,295	0,069	0,017	1	1
0,083	0,087	0,092	-0,044	0,373	-0,115	0,439	0,380	-0,558	-0,218	-0,282	0,186	-0,251	-0,438	0,020	0,282	-0,572	0,566	1	1	1
0,349	0,325	-0,151	-0,272	-0,109	-0,259	-0,031	-0,325	-0,661	-0,089	0,089	-0,418	-0,144	-0,453	-0,117	0,815	-0,234	1	1	1	1
0,444	0,447	0,172	0,332	-0,149	-0,358	-0,510	-0,536	0,070	0,630	0,365	0,231	0,484	0,352	0,039	-0,214	1	1	1	1	1
0,046	0,032	-0,644	-0,371	-0,357	-0,151	-0,118	-0,592	-0,578	-0,282	0,198	-0,667	-0,353	-0,205	-0,326	1	1	1	1	1	1
-0,194	-0,172	0,620	-0,153	-0,335	0,395	0,529	0,146	0,041	0,310	0,078	0,550	0,387	-0,466	1	1	1	1	1	1	1
-0,111	-0,097	-0,255	0,165	0,204	-0,375	-0,414	-0,106	0,156	-0,387	-0,173	-0,125	-0,359	1	1	1	1	1	1	1	1
0,187	0,162	0,583	0,281	-0,364	-0,023	0,148	-0,122	0,196	0,722	0,206	0,545	1	1	1	1	1	1	1	1	1
-0,111	-0,102	0,706	0,270	0,119	0,034	0,535	0,412	0,038	0,394	-0,215	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,340	0,350	-0,289	0,559	-0,138	-0,115	-0,240	-0,442	-0,075	0,281	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,522	0,520	0,435	0,168	-0,115	0,001	-0,257	-0,241	0,194	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
-0,002	0,000	0,109	0,082	-0,077	0,541	-0,266	0,077	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
-0,259	-0,256	0,459	0,130	0,637	0,125	0,502	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
-0,670	-0,677	0,312	-0,142	-0,138	0,247	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
-0,267	-0,259	-0,023	-0,302	-0,332	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,329	0,333	0,146	0,424	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,423	0,433	0,056	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,142	0,131	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,997	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

3.4.3. Approche graphique de l'analyse en composante principale (ACP) des variables selon les axes F_1 et F_2

L'ACP nous permet d'analyser toutes les données d'eau collectées à partir de la station de traitement d'eau potable Bouregreg, et de décrire la structure en utilisant deux gradients principaux, F_1 et F_2 . Pour ces analyses, nous avons construit une matrice de données composée de 12 échantillons (1 station \times 12 campagnes) pour analyser une série de 21 variables (Cd (s), Pb (s), Cr (s), Cd, Pb, Cr, Fe, Al, Cu, Zn, P, N, K, C, pH (s), pH, Te, Ta, Cond (s), MES et MVS). Les valeurs des deux composantes F_1 et F_2 , ainsi que leurs contributions à l'inertie totale, sont présentées dans la figure (3.9). Les figures (3.10)-(3.11) affichent respectivement, le cercle de corrélation des variables et les cartes factorielles des campagnes.

Les résultats de cette ACP nous permettent d'effectuer une analyse typologique initiale de ces différentes variables en fonction de leurs affinités individuelles, ainsi que de déterminer leurs contributions aux deux premières composantes principales. Les axes F_1 et F_2 représentent 46,20 % de l'information totale (25,20 % pour l'axe F_1 et 21,00 % pour l'axe F_2).

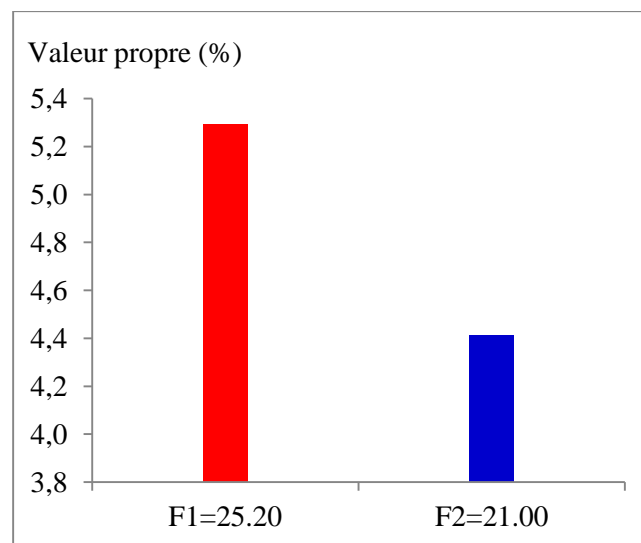


Figure 3.9. Répartition de l'inertie entre les axes F_1 et F_2

L'axe F_1 est déterminé par la teneur en Zn ($r = 0,83$) et la conductivité ($r = 0,82$). Il définit un gradient de minéralisation, par opposition aux gradients de contamination définis par Pb ($r = -0,742$) et Cd ($r = 0,741$), qui reflètent les contributions anthropiques. Ce résultat n'est pas en bon accord avec les données d'études antérieures indiquant qu'une conductivité croissante est due à des valeurs plus élevées du Pb dans les boues-alumines plutôt que dans la phase aqueuse, où il est beaucoup plus soluble. Les niveaux élevés du Pb trouvés dans cette

étude auraient pu être contribué aux gaz d'échappement des véhicules à proximité [176]. Ceci pourrait être expliqué par la possibilité de relargage, de mobilisation et de mise en suspension des métaux en milieu aquatique [176].

En revanche, le Zn montre une tendance différente que le Pb : sa présence dans les boues-alumines séchées est représentée par une minéralisation à faible teneur en eau et par une forte activité agricole. Ce même phénomène a été observé dans des études antérieures [177] et a été expliqué par le fait qu'une augmentation de la conductivité favorise la libération du Zn dans le surnageant.

L'axe F₂ est représenté par un pH (s) ($r = 0,81$) et C ($r = 0,59$) (figure 3.10). Cet axe définit un gradient de carbone qui s'oppose aux gradients de contamination des matières en suspension ($r = 0,81$) et aux matières volatiles ($r = 0,82$) provenant des origines naturelles. Cette tendance se caractérise par la présence de minéraux ferro-magnésien dans le contexte géologique de la zone. Cependant, il semble y avoir une influence moins marquée de la saisonnalité, en particulier la température dans ce système. Il n'y a pas de relation apparente entre la température et la conductivité. L'eau de la station de traitement d'eau potable Bouregreg indique en outre que le pH varie en fonction des fluctuations de la teneur en carbone des matières organiques.

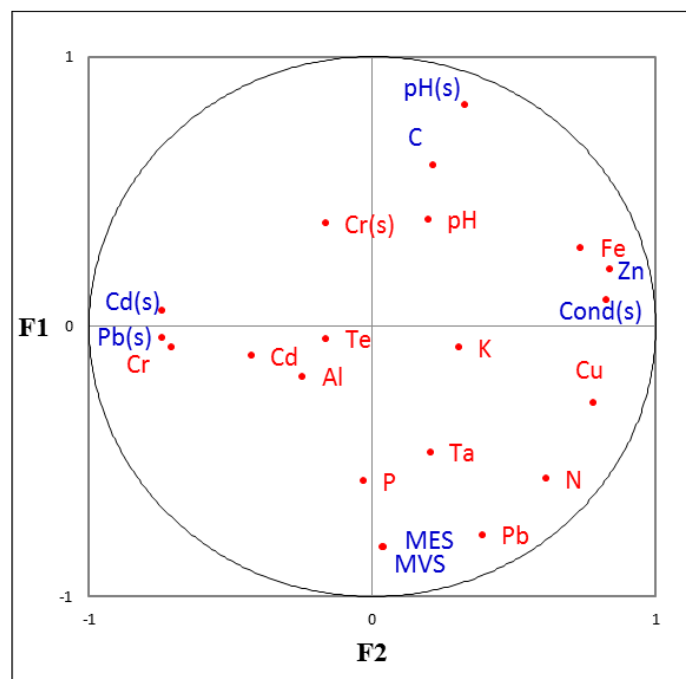


Figure 3.10. Cercles de corrélation des variables.

L'analyse globale est utilisée pour définir une typologie dominée par l'individualisation de trois groupes de campagne : GI, GII et GIII (figure 3.11). Cette méthode d'organisation spatiale définit l'emplacement exact de chaque campagne par rapport à leur situation :

- **GI** : combine deux périodes (juillet 2011 et août 2011), polluées par le Zn et le Cu et dont les eaux sont médiocres à pauvres.
- **GI** : contient cinq périodes (septembre 2011, octobre 2011, novembre 2011, mars 2012 et mai 2012) qui ont une mauvaise qualité de l'eau mais sont relativement moins polluées que les eaux des groupes GI et GIII. La différence des niveaux de contamination de l'eau entre ces groupes est probablement due à la quantité croissante d'eaux chargée d'impuretés créée par l'activité accrue pendant ces périodes à la station de traitement de l'eau potable Bouregreg.
- **GIII** : contient trois périodes (Décembre 2011, Janvier 2012 et Février 2012) au cours desquelles l'eau hautement contaminée a été caractérisée par des concentrations très élevées de Cd (s) et de Pb (s) contribué par la pollution.

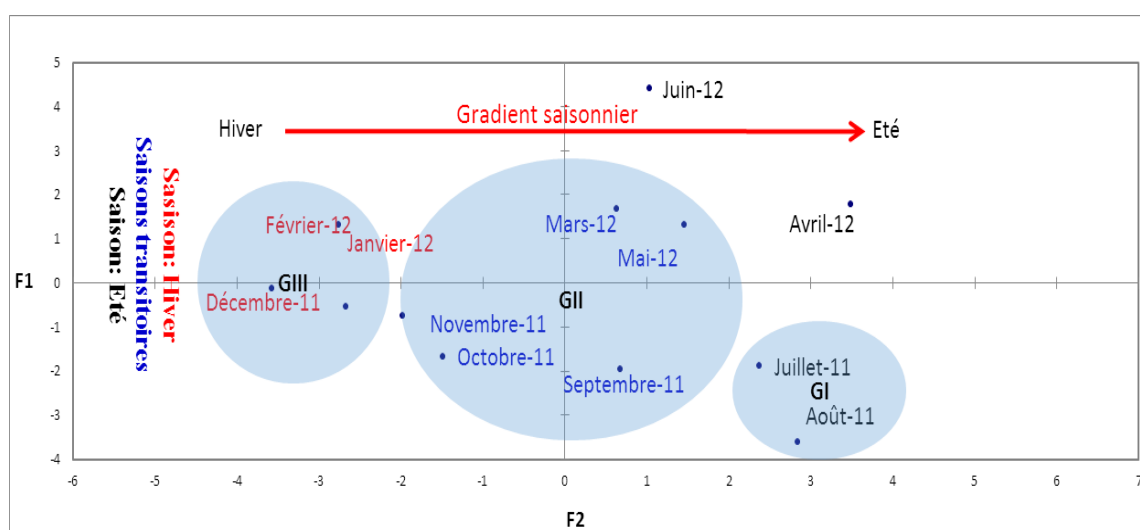


Figure 3.11. Carte factorielle des campagnes.

Les plus fortes concentrations du Cd et du Pb ont été enregistrées pendant la saison hivernale due à l'infiltration des eaux chargées d'impuretés dans la région de Rabat. Cependant, des valeurs plus élevées de conductivité et de Zn ont été mesurées pendant la saison estivale dues probablement à une évaporation partielle de l'eau ce qui entraîne une concentration en oligo-élément et métaux [178]. Cette étude est appuyée par une autre étude [179] qui suggère que les niveaux moyens de tous les métaux dans un ensemble composé de Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb et Cd étaient relativement plus élevés en été qu'en hiver. La raison pourrait être la lixiviation

des métaux dans le réservoir, du circuit routier avoisinant et des ruissellements agricoles pendant la saison d'été.

3.5. Conclusion

Cette étude met en évidence l'important impact de la production des boue-alumines d'eau potable sur l'environnement. Cette boue produite est un réservoir des métaux lourds, qui peuvent ensuite être éliminés par lixiviation pendant les saisons pluviales et contaminer les sols et les ruisseaux voisins.

Ici, l'outil statistique de l'analyse des composantes principales (ACP) est utilisé pour évaluer l'étendue de la pollution causée par ces métaux lourds et analyser les impacts de divers paramètres physico-chimiques. L'ACP confirme l'existence de corrélations significatives entre Cu, N et Zn ; MVS et MES ; N, et Pb ; C et Te ; Cond (s), Cd (s), Pb (s), Cr, Fe, Cu, Zn et pH (s) ; pH (s) et Fe ; N et Pb ; Cd et Cr ; Cd (s) et Pb (s). En particulier, l'existence d'une corrélation significative entre Cd et Cr dans la boue-alumine indique qu'il existe une forte affinité chimique entre ces deux métaux dans la boue-alumine. MES et MVS présentent également une corrélation significative avec le plomb et l'azote dans les boue-alumines séchées, ce qui suggère que ces métaux sont transportés sous forme de particules en suspension piégés par la matière organique, qui sont ensuite déposés et accumulés graduellement dans la boue-alumine.

Les résultats obtenus montrent que le traitement physico-chimique avec l'addition de coagulants polymères est relativement plus efficace pour éliminer les métaux lourds ainsi que les oligo-éléments pendant l'étape de décantation. Enfin, les constituants présents dans la boue-alumine étudiée représentent potentiellement des matières premières qui pourraient être utilisées dans l'industrie des matériaux de construction en l'occurrence les ciments Portland et Bélique après le traitement thermique approprié, comme cela a déjà été discuté dans notre précédente étude.

CHAPITRE 4

ASPECTS STRUCTUREL ET CINÉTIQUE DE DEGRADATION THERMIQUE DES BOUE-ALUMINES

4.1. Introduction

De nos jours la gestion et le recyclage des déchets est une question cruciale et un domaine de recherche très important. Les boues générées par les stations de traitement de l'eau potable et des eaux usées peuvent causer de problèmes environnementaux assez graves. Cependant, un traitement thermique approprié des boues, riches en matière organique, peuvent constituer une source de production d'énergie dans le cas des boues d'épuration, ou de production de composés chimiques dans le cas des boues inorganiques, du SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 pour les boues minérales issues par les stations de potabilisations des eaux [61, 180-184].

La maîtrise des procédés de production des matériaux de construction, à base de boue-alumines à l'échelle industrielle pour une éventuelle commercialisation nécessite une compréhension approfondie non seulement de la structure des boue-alumines mais également des transformations structurales et des processus qui s'y impliquent au cours du traitement thermique. À cet égard, l'étude cinétique à l'état solide des réactions de transformation thermique joue un rôle important. Néanmoins, il devrait être pris en considération que la complexité des voies de dégradation thermique des matériaux en général, et des boues en particulier, est tout à fait non trivial [185-196].

Nous avons utilisés différentes approches cinétiques pour évaluer cette étude, les voies de dégradation thermique des boue-alumines peuvent ainsi être classées comme suit :

- Dans la première approche, la composition de notre boue-alumine est considérée comme étant une combinaison de certaines fractions organiques et que chacune d'elles pouvant être décomposée en produits volatils et en carbone en suivant des systèmes de réaction

parallèles. Bien que cette approche ait été largement utilisée [187, 189, 190, 192, 193], elle souffre toutefois, de l'absence de sens des paramètres cinétiques obtenus. Cette approche a été modifiée en tenant compte d'un ensemble de différentes réactions parallèles et consécutives [188, 191, 196].

- La deuxième approche est connue sous le nom de modèles de distribution d'énergie d'activation. Cette approche suppose que l'analyse des boue-alumines, sont constituées de plusieurs composants ; chacun d'entre eux peut être décrit avec efficacité par la réaction de décomposition de premier ordre, pour laquelle l'énergie d'activation est une fonction de distribution continue [195, 197-199]. Cette méthode pourrait s'adapter parfaitement aux données expérimentales avec ladite hypothèse. Cependant, il a été souligné [197] que cette méthode est douteuse pour les processus dans lesquels se produit le transfert de masse et/ou d'énergie.

Malgré les approches discutées précédemment, il existe une approche cinétique efficace et pratique pour ce processus à l'état solide : l'analyse cinétique isoconversionnelle. L'isoconversionnelle est une analyse cinétique qui nous renseigne sur le mécanisme de la variation de l'énergie d'activation et de l'avancement de la réaction chimique. Ce qui peut nous aider à comprendre le cas des processus multi-étapes compliqués [185, 186].

Dans notre cas, tenant compte du potentiel des boue-alumines d'unité de production de l'eau potable pour des applications éventuelles dans les matériaux de construction [11]. Notre étude évalue l'effet de la température sur la structure des boue-alumines étudiée et sa cinétique de dégradation thermique par Analyse Calorimétrique Différentiel (DSC) dans des conditions non isothermes. L'information sur le mécanisme obtenue par étude cinétique sera comparée à l'interprétation des résultats de caractérisation structurale.

4.2. Traitement thermique des boue-alumines

Les boues étudiées de siccité 20 % ont été prélevées à partir de l'aire de stockage de la station de traitement des boues de l'eau potable. Il a ensuite été incinéré à différentes températures. Le dispositif de calcination utilisé est un four électrique de type Nabertherm® où les échantillons sont calcinés dans des creusets en platine. La montée en température s'effectue à une vitesse de 5 °C/minute. Une étude qualitative préalable par analyse ATG/DTG des boues dans une plage de température de 25 °C – 900°C, révèle la présence des pics à 210 °C, 350 °C, 430 °C et 530 °C. Pour suivre le comportement thermique des boues, chaque échantillon a été incinéré aux 210 °C, 350 °C, 430 °C et 530 °C respectivement pendant 5 heures ; Aucun changement de phase n'a été décelé dans l'intervalle de

températures 800 °C - 1000 °C. Seule la température 1200 °C a été choisie pour étudier le comportement thermique de la boue-alumine, et identifier les différentes phases cristallisées.

La trempe des échantillons des boue-alumines calcinées a été effectuée à température ambiante. Les échantillons des boue-alumines calcinés ont été soumis à une caractérisation structurale et à une analyse thermique.

4.3. Caractérisation des boue-alumines

4.3.1. Composition chimique des boue-alumines

La composition exacte des boue-alumines varie en fonction de la source d'eau, de la saison, du type de traitement et de conditionnement appliqué dans la station de traitement des boues d'eau potable [180, 200, 201]. Tout type de produits peut se retrouver cumulé dans une boue, des matières minérales et organiques aux substances toxiques entre autres.

La composition chimique des différents échantillons sous forme de pastille des boue-alumines est donnée par fluorescence X, tableau (4.1) et exprimée en % massique d'oxydes constitutifs. SiO₂ et Al₂O₃ ont été trouvés comme principaux oxydes constitutifs.

Tableau 4.1. *Composition chimique des boue-alumines exprimée en pourcentage massique d'oxydes constitutifs à différentes températures.*

Constituants	25 °C	210 °C	350 °C	430 °C	530 °C	1200 °C
Al ₂ O ₃	40	45,9	50,6	52,2	48,7	52,7
SiO ₂	25	28,5	31,3	32,2	33	32
Fe ₂ O ₃	3,07	3,02	3,26	3,36	3,35	6,41
K ₂ O	1,55	1,69	1,69	1,78	1,71	2,73
CaO	0,791	1,03	0,906	0,932	5,65	1,96
SO ₃	0,756	0,851	0,927	0,863	0,869	0,124
MgO	0,741	0,841	0,94	0,98	1,07	1,11
Na ₂ O	0,554	0,645	0,696	0,689	0,665	0,829
TiO ₂	0,268	0,28	0,253	0,274	0,26	0,418
MnO ₂	0,235	0,221	0,242	0,222	0,228	0,442
P ₂ O ₅	0,172	0,207	0,206	0,238	0,223	0,325
BaO	0,0496	0,0384	0,0429	0,0418	0,0501	0,111
PbO	0,0244	0,0147	0,0173	0,0165	0,0169	0,0168
U ₃ O ₈	0,0242	0,0195	0,0206	0,0192	0,0218	0,0372
SrO	0,019	0,0174	0,0185	0,0179	0,02	0,0428
ZrO ₂	0,00948	0,00899	0,0099	0,011	0,0112	0,0251
ZnO	0,00944	0,00853	0,0099	0,0122	0,00899	0,02
P.A.F	26,2	16,2	8,36	5,23	3,79	0,510

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

Les oxydes de fer et de potassium y sont également présents en quantités non négligeables. On trouve du titane et du magnésium, mais en quantité beaucoup plus petite. Le phosphore est également disponible dans certains échantillons de boues. La présence d'un taux élevé

d'oxyde d'aluminium est due à l'utilisation du sulfate d'alumine comme coagulant lors de l'étape de clarification des eaux. La faible teneur en CaO, dans les boues à faible taux de calcaires, et l'importante teneur en SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃, indique que les boue-alumines étudiées sont constituées principalement d'argile silico-alumineuse [63].

La perte au feu de nos échantillons des boue-alumines issues d'un traitement de potabilisation sans charbon actif durant la période pluviale est en moyenne de 25 % et peut aller jusqu'à 40 % pour les périodes sèches, les composés majeurs provenant des résidus du floculant et de l'argile ne doivent pas subir de grandes variations.

4.3.2. Analyse granulométrique

Les résultats d'analyse granulométrique de la boue-alumine à 25 °C et calcinée à 400 °C, 600 °C et 800 °C sont reportés dans le tableau (4.2) et sur la figure (4.1).

Tableau 4.2. Analyse granulométrique des boue-alumines traitées à différentes températures.

Ouverture de Tamis (μ)	Passant à 25 °C (%)	Passant à 400 °C (%)	Passant à 600 °C (%)	Passant à 800 °C (%)
32	6,744	16,144	13,141	18,103
45	33,840	53,813	41,971	46,121
63	58,556	77,130	66,423	69,828
90	81,568	91,029	86,498	87,068

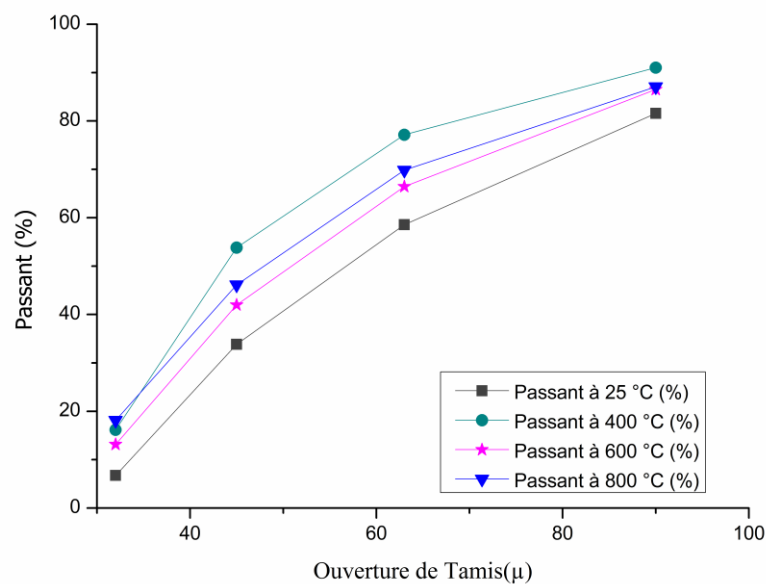


Figure 4.1. Répartitions granulométrique de la taille des particules de la boue-alumine traitée à différentes températures.

On constate que le pourcentage de la taille des grains de la boue-alumine calcinée à 400 °C augmente de 20 % par rapport à la taille de particules à 25 °C dû vraisemblablement à l'agglomération partielle des particules, puis ce nombre diminue et se stabilise à 10 % pour les boue-alumines calcinées à 600 °C et à 800 °C dû d'une part au départ de l'eau de constitution et d'autre part à une recristallisation de nouvelles phases, comme le montrent ATG, DTG et DSC.

La surface spécifique de la boue-alumine étudiée dans notre cas est d'environ 1450 cm²/g, tandis que celle des argiles fines est de l'ordre de 1000 cm²/g en moyenne [10]. La taille moyenne des particules est de l'ordre de 65 μ, ce qui explique la difficulté à décanter et à filtrer la boue-alumine.

4.3.3. Caractérisation de la microstructure des boue-alumines par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images des boue-alumines obtenues par analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) à température ambiante et après traitement thermique sont représentées dans la figure (4.2a-f).

Du point de vue morphologique, les particules présentes dans les boue-alumines, ont un aspect colloïdal emprisonnant de petits cristaux.

L'agglomération des particules est due au traitement thermique qui modifie d'une manière significative la texture des boues en réduisant la taille de l'agrégat essentiellement à 1200 °C. En effet, le traitement thermique relie les pores et conduit à la formation de ponts entre les grains, dû probablement à la différence de l'énergie libre de formation du pont et la surface de la particule [202]. La formation de ponts dépend du diamètre des particules et de la température du traitement thermique. L'apparition des premiers contacts entre les grains peut être due à l'élimination de l'eau entre les grains au cours du traitement thermique, et aux forces électrostatiques ou la formation des liaisons chimiques entre les espèces superficielles [203].

Dans ce cas les grains de Quartz et de la Muscovite sont fracturés par le frittage thermique, la Muscovite se déshydroxyle, s'expand et disparaît à 600 °C au profit de la nouvelle phase Larnite (Ca₂SiO₄). A 1200 °C, on observe un assemblage de cristaux sous forme de plaquettes plus au moins hexagonales parfois allongées ou réduites à de simples losanges, et de différentes dimensions.

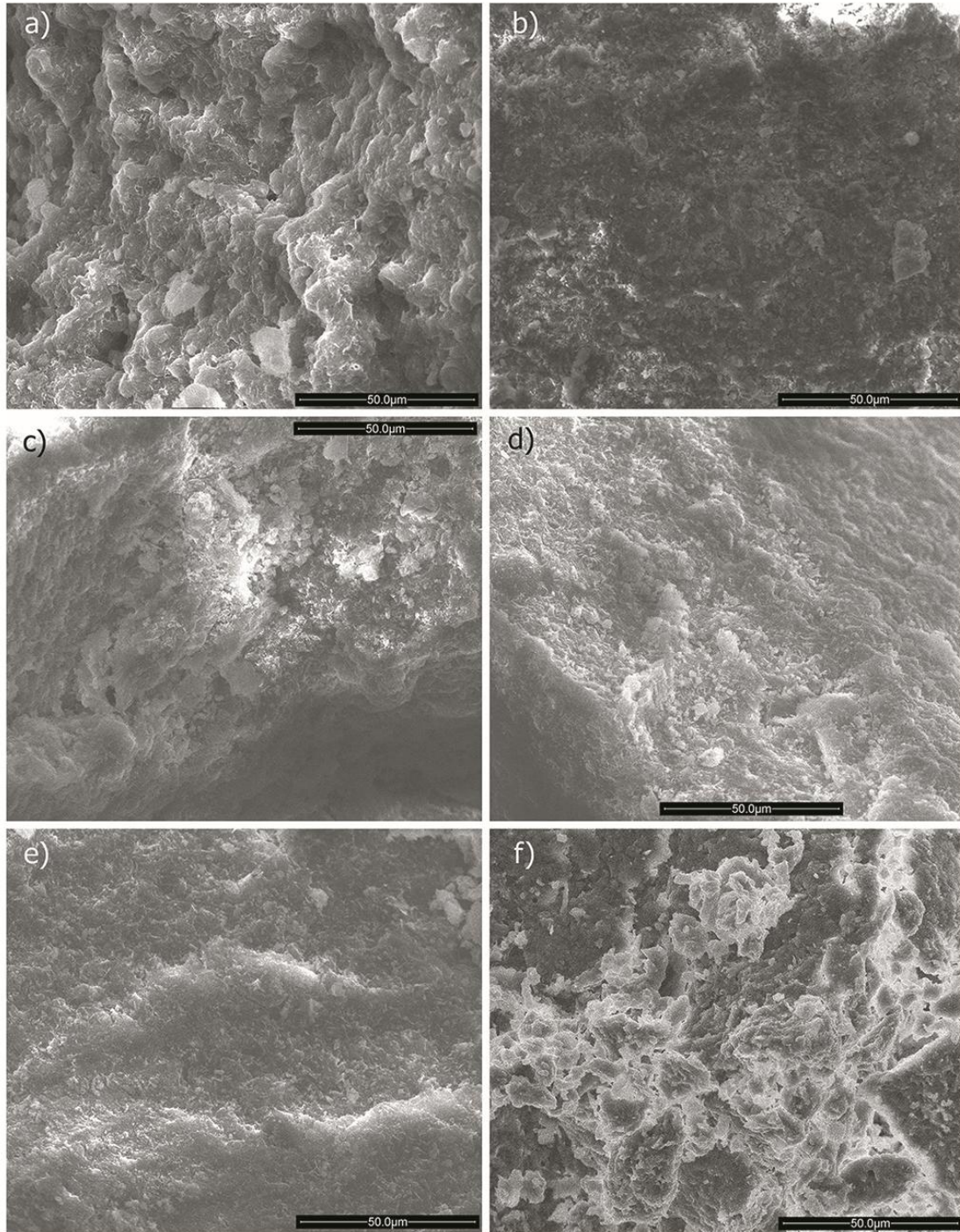


Figure 4.2. Analyse morphologique (MEB) de la boue-alumine à température ambiante (a); et fritté à 210 °C (b); 350 °C (c); 430 °C (d); 530 °C (e); 1200 °C (f); (grossissement $\times 2000$, x est la taille originale d'image).

4.3.4. Analyse par Diffraction des Rayons X

Nous avons procédé à l'enregistrement des spectres de la diffraction des rayons X des boue-alumines à différentes températures afin de caractériser la structure des boue-alumines et d'analyser l'influence du traitement thermique sur celle-ci, les résultats obtenus sont présentés

dans la figure (4.3). Le diffractogramme à température ambiante représente la coexistence d'une phase amorphe et de phases cristallisées riche en silice. Les phases prépondérantes observées sont : une phase de Muscovite caractérisée notamment par les pics observés à $2\theta = 8,82^\circ$, $19,86^\circ$, $26,62^\circ$, et $34,98^\circ$ correspondant respectivement à $d = 10,02$, $4,47$, $3,35$ et $2,56$ Å. Le pic d'intensité pratiquement faible observé à $2\theta = 8,82^\circ$ correspond à $d = 10,02$ Å indique la présence de Muscovite. De plus, le Quartz est caractérisé par deux pics observés à $2\theta = 20,62^\circ$ et $26,62^\circ$ et à $d = 4,27$ et $3,35$ Å.

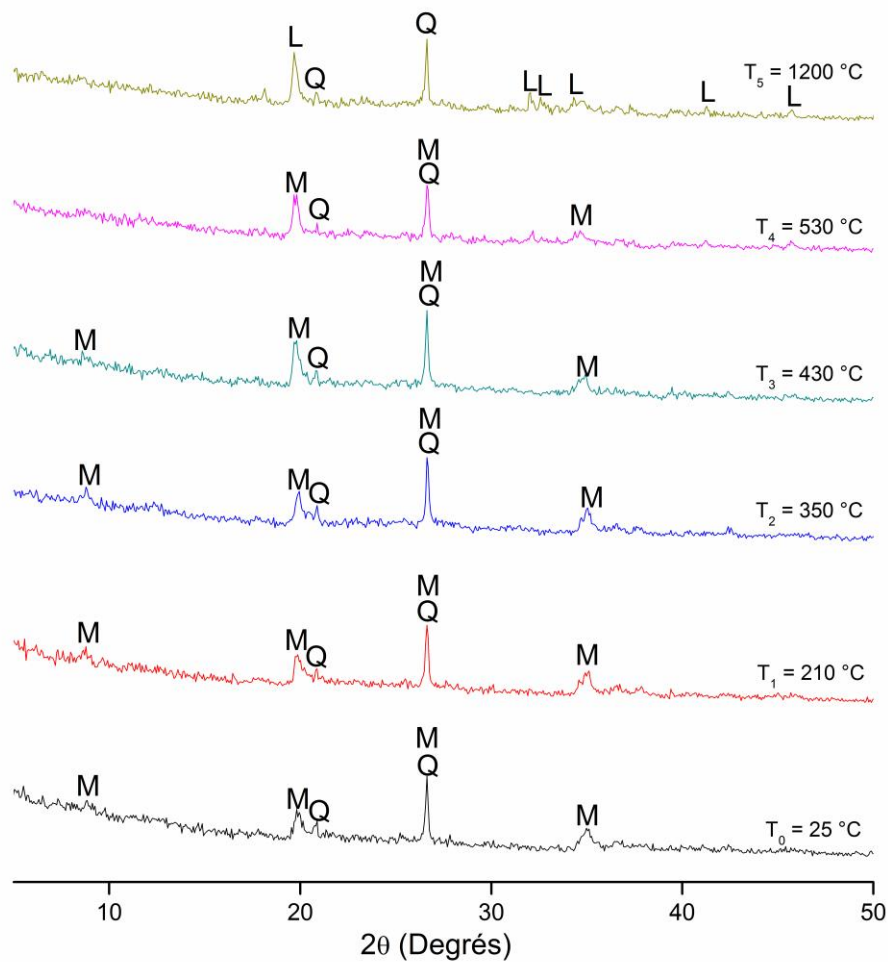


Figure 4.3. Diffractogrammes des rayons X des boues-alumines à 25°C et calcinées à différentes températures. M (Muscovite): $\text{Al}_3\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$; Q (Quartz): SiO_2 ; L (Larnite): Ca_2SiO_4 .

Il ressort de la figure (4.3) que le traitement thermique des boue-alumines conduit à des transformations minéralogiques, cependant il n'y pas de changement significatif entre les diffractogrammes à 25 °C et ceux de 210 °C, 350 °C et 430 °C, il n'y aurait donc pas de transformations minéralogiques importantes dans cette plage de température.

Le diffractogramme obtenu à 530 °C montre une diminution des intensités des pics caractéristiques de la Muscovite. En effet, au-dessus de 530 °C, les pics caractéristiques correspondant à la Muscovite disparaissent en raison de l'élimination de l'eau des inter-couches de la Muscovite lors d'un processus complexe de déshydroxylation non homogène de cette dernière. La température de début de la déshydroxylation de la Muscovite telle que déterminée par l'analyse structurale est habituellement de 850 °C, plus élevée que par analyse thermique 530 °C, cela peut-être en raison des conditions non équilibrées [204]. L'existence de la déshydroxylation de la Muscovite à la température équivalente (530 °C), comme en témoignent les analyses structurales et thermiques dans notre cas, est dû à la présence de particules de Muscovite finement divisées dans les boue-alumines [205].

Les phases amorphes des boues semblent être plus réactives au traitement thermique ; Cependant, le monocristal reste stable pendant le traitement thermique. En effet, le Quartz est considérablement résistant et peut exister à différentes températures de traitement thermique. Les phases amorphes de Larnite, à savoir le silicate de dicalcium (Ca_2SiO_4) n'apparaissent sous forme d'oxydes bien cristallisés qu'à partir de 1200 °C. Il convient de noter ici que Ca_2SiO_4 , parfois formulé comme $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_2S dans la chimie du ciment) est un principe constitutif de ciment Bélitique est très important dans la fabrication du ciment Portland.

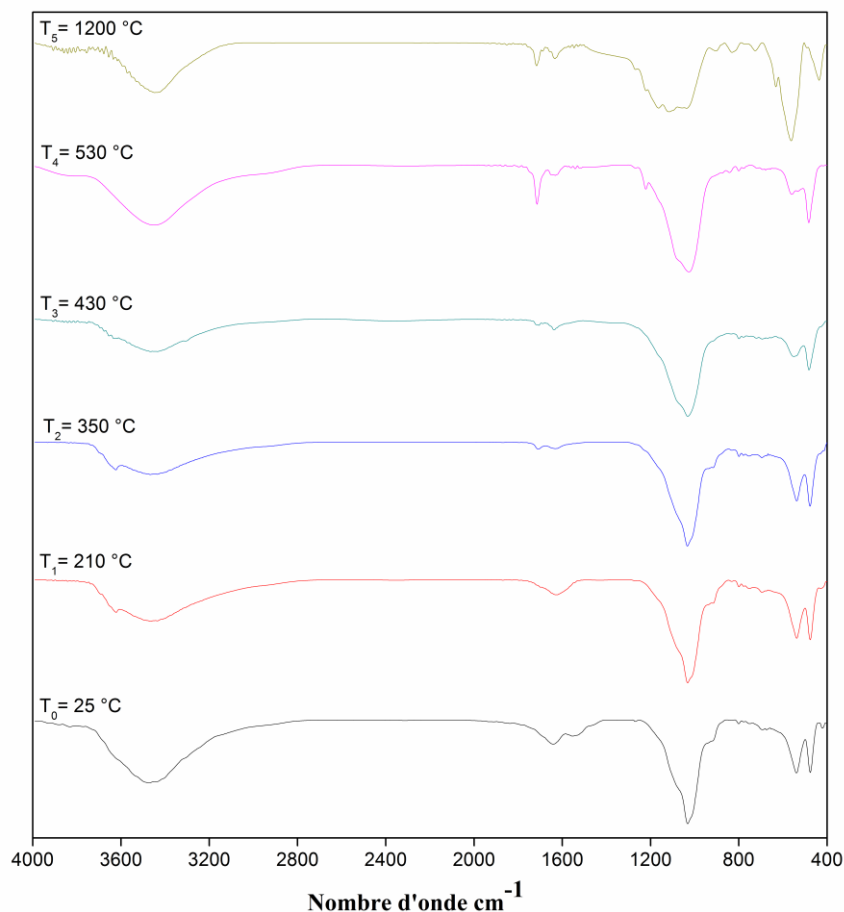
Dans l'ensemble, le traitement thermique des boue-alumines élimine les constituants organiques, provoque la déshydroxylation de la Muscovite et modifie la composition minéralogique de la boue-alumine. La silice cristalline a de nombreuses formes allotropiques. La plus fréquente et la plus stable est le Quartz α ou Quartz de basse température (Quartz low) qui se transforme en plusieurs variétés allotropiques en fonction de la température, d'abord en Quartz β ou Quartz de haute température (Quartz high), puis en d'autres variétés cristallographiques telles la trydimite α et β et surtout la cristobalite α et β [206-209].

4.3.5. Analyse par Spectrométrie Infra-Rouge (IRTF)

Les boue-alumines de Bouregreg ont été analysée par spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF) avant et après calcination, les spectres correspondants sont représentés dans la figure (4.4). Le tableau (4.3) résume l'important nombre d'ondes d'absorption obtenus à partir de l'analyse IRTF des boues à différentes températures.

Tableau 4.3. Identification des phases solides présentes dans les boue-alumines à différentes températures par IRTF.

Température	25 °C	210 °C	350 °C	430 °C	530 °C	1200 °C
Déformation des groupes silanols libre Si-OH	3620	3622,4	3623	3623	3616,1	disparu
Vibration de valence des groupes silanols liés	3466,1	3466,3	3467,9	3465,6	3465,9	3441,3
	3434,3		3623		3432,6	
Déformation angulaire de la liaison H-O-H	1622,2	1624,5	1636,9	1637,4	1632,6	1634
Vibration de valence de la liaison Si-O	1032,2	1032,4	1033,4	1031,7	1026,1	1164
	900	900	900	900		116,1
Déformation angulaire de l'angle O-Si-O	539,4	538,1	537,9	551,7	560,2	562,7
	476,3	476,6	477,3	482,3	483,2	436,6

**Figure 4.4.** Spectres IRTF des boues à température ambiante et calcinées à différentes températures.

La bande observée à 3620 cm^{-1} est affecté à la déformation de groupement silanol Si-OH libre. Les doublets larges situés à $3466,1\text{ cm}^{-1}$ et $3434,3\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de valence de la liaison O-H liés à l'aluminium signe de la présence d'une argile 2/1, il s'agit bien de la Muscovite. La bande située vers $1622,2\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la déformation

angulaire de H-O-H de l'eau d'hydratation de la Muscovite. L'importante intensité de la bande vers $1032,2 \text{ cm}^{-1}$ et l'épaule située à 900 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les doublets bien marqués situés à $539,4$ et $476,3 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la déformation angulaire de O-Si-O.

La figure (4.4) révèle que le traitement thermique de la boue permet l'amélioration de la cristallisation de la boue ainsi que la réduction de l'eau de recristallisation. La bande située à 3620 cm^{-1} caractéristique du groupement silanol libre disparaît à 1200 °C .

4.4. Cinétique de dégradation thermique et prévisions du mécanisme de réaction des boue-alumines

4.4.1. Dégradation thermique

Les courbes ATG/DTG en fonction de la température ont été réalisées par l'analyseur thermique Setaram LabsysTM Evo (1F) ainsi que la DSC 121 Setaram. L'analyse thermique des boue-alumines a été effectuée avec différentes vitesses de chauffe. Les thermogrammes ATG, DTG et DSC obtenus sont représentés dans la figure (4.5).

La nature du processus de dégradation est généralement déterminée par la forme des courbes et la position des pics ATG/DTG qui dépendent des constituants du matériau. La courbe ATG représentée dans la figure (4.5a) montre que la boue-alumine est relativement sensible au traitement thermique. En effet, sa dégradation thermique débute à des températures relativement basses. La perte de masse totale jusqu'à 800 °C est évaluée à 25 %. Les pertes de masse enregistrées montrent l'existence d'eau de l'humidité, de matériaux hydratés et de petites fractions de matière organique. Le DTG des boues présente un profil réactionnel sensiblement compliqué contenant plusieurs étapes de transformation. Les différents processus enregistrés, avec des pics évasés vers 80 °C , 115 °C et 210 °C sont associés respectivement à une perte de masse de 3, 5 et 12 % de la masse totale des boues. Ces pertes de masse sont attribuées à la déshydratation des boues et probablement à la dégradation de certains produits organiques volatiles. La réaction observée avec un pic maximal à 350 °C associé à une perte de masse de 15 % pourrait être attribuée à la combustion des substances organiques. Quant à la perte de masse vers 430 °C , elle est due à la combustion des produits carbonatés résiduelles. Cette transformation peut également être dû à la décomposition des hydroxydes appartenant au réseau Muscovite. La perte de masse associée à cette transformation est d'environ 20 %. Le processus déterminé par un pic centré à 530 °C correspond fortement à la combinaison de la déshydroxylation de la Muscovite et à la transformation allotropique du Quartz α/β [210].

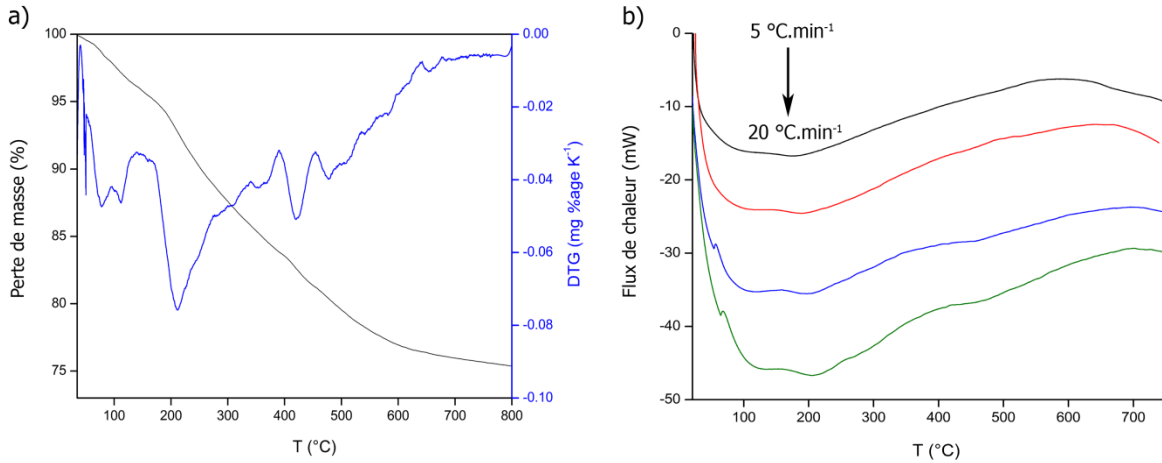


Figure 4.5. a) Analyse ATG/DTG des boue-alumines à 10 °C min^{-1} et b) DSC des boue-alumines à différents taux de chauffage.

4.4.2. Modélisation cinétique

4.4.2.1. Analyse cinétique à l'état solide des processus thermiques

L'étendue des processus de décomposition des matériaux solides est généralement étudiée par le taux de conversion α qui peut être calculé à partir des données DSC, en utilisant l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{Total}} = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_T^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT} \quad (4.1)$$

Où T_0 et T_∞ sont respectivement les températures de début et de fin de la réaction, dH est la chaleur dégagée dans l'intervalle de température infiniment modéré dT . L'expression de vitesse des processus à l'état solide, $d\alpha/dt$ étant en fonction de α peut être écrite comme étant :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (4.2)$$

L'équation (4.2) est la forme basique d'une cinétique différentielle des réactions à l'état solide. La valeur de la constante de vitesse k est souvent substituée dans l'équation (4.2) par l'équation d'Arrhenius qui prend alors la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a / RT) f(\alpha) \quad (4.3)$$

Dans l'équation (4.3), A est le facteur pré-exponentiel, c'est un paramètre relatif aux fréquences de collisions des molécules, E_a est l'énergie d'activation et $f(\alpha)$ est la fonction de

conversion, appelé aussi modèle de réaction. Physiquement, A décrit la fréquence de collision des particules impliquées dans la formation du complexe activé ; $E\alpha$ est la barrière d'énergie d'activation de la réaction et $f(\alpha)$ fournit des informations sur le mécanisme des réactions [186].

4.4.2.2. Analyse cinétique isoconversionnelle

Les méthodes isoconversionnelles sont utilisées pour examiner la variation de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction de décomposition, afin d'estimer les valeurs effectives des énergies d'activation pour les processus mis en jeu. Les différentes méthodes isoconversionnelles sont classées dans les sections suivantes.

4.4.2.2.1. La méthode différentielle isoconversionnelle de Friedman

En prenant le logarithme de l'équation (4.3) et après réarrangement donne la méthode isoconversionnelle différentielle linéaire suivante, connue sous le nom de méthode de Friedman [211] :

$$\ln(d\alpha / dt)_{\alpha,\beta} = -E_{\alpha} / RT_{\alpha,\beta} + \ln Af(\alpha) \quad (4.4)$$

Les valeurs $E\alpha$ peuvent être déterminées en traçant $\ln(da/dt)$ en fonction de $1/T$ à certaines valeurs de α . Les valeurs $E\alpha$ ainsi calculées sont dans certains cas dispersées, à cause du bruit de fond des données initiales. Un lissage au préalable des données expérimentales est dans ce cas recommandé.

4.4.2.2.2. Méthodes isoconversionnelles intégrales linéaires

La différenciation numérique peut être évitée en utilisant des méthodes intégrales. L'intégration de l'équation (4.3) devient :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha) = A / \beta \int_0^T \exp(-E / RT) dT = (A / \beta) I(E, T) \quad (4.5)$$

Où, $g(\alpha)$ est appelé le modèle de réaction intégré. Ce dernier génère l'intégrale de température $I(E, T)$ qui n'a pas de solution analytique [212]. Toutefois, un certain nombre d'approximations ont été proposées pour résoudre celle-ci. Les solutions ainsi obtenues peuvent être converties en l'expression généralisée suivante [186] :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^b}\right) = Const. - \left(\frac{aE_{\alpha}}{RT_{\alpha}}\right) \quad (4.6)$$

Dans l'équation (4.6), a et b sont des constantes qui proviennent des différentes approximations de l'intégrale de température. Par exemple, dans le cas de la méthode Ozawa-Flynn-Wall (OFW) $(a, b) = (1,052, 0)$ [213], dans le cas de la méthode Kissinger-Akahira-Sunrose (KAS) $(a, b) = (1, 2)$ [214] et dans le cas de la méthode de Starink $(a, b) = (1,0008, 1,92)$ [215], etc.

4.4.2.2.3. Méthode isoconversionnelle intégrale linéaire généralisée (GLIM)

Une méthode isoconversionnelle intégrale linéaire généralisée a récemment été proposée [216] en traitant mathématiquement l'équation. (4.6) pour aboutir à l'équation (4.7) :

$$E_{\alpha} = \frac{R}{a} \left[b \frac{d \ln T_{\alpha}}{d(1/T_{\alpha})} - \frac{d \ln \beta}{d(1/T_{\alpha})} \right] \quad (4.7)$$

D'où, $d \ln \beta / d(1/T_{\alpha})$ et $d \ln T_{\alpha} / d(1/T_{\alpha})$ sont les pentes des droites tracées entre $\ln \beta$ et $1/T_{\alpha}$, ainsi que $\ln T_{\alpha}$ et $1/T_{\alpha}$ à chaque valeur de α , respectivement. L'énergie d'activation de n'importe quelle méthode isoconversionnelle intégrale linéaire à n'importe quelle valeur de α peut être déterminée directement en employant l'équation (4.7) à condition que les valeurs des constantes a et b soient connues et que les valeurs de $d \ln \beta / d(1/T_{\alpha})$ et $d \ln T_{\alpha} / d(1/T_{\alpha})$ aux valeurs choisies de α soient connues.

4.4.3. Cinétique de dégradation thermique et prédiction mécanistique

4.4.3.1. Profil thermique obtenu en DSC

La dégradation thermique des boue-alumines représente un exemple de processus complexes à l'état solide. L'information mécanistique d'un processus similaire peut être assez bien obtenue en utilisant une étude cinétique par la méthode isoconversionnelle [185, 186, 217-219]. Les représentations du degré de conversion, calculé à l'aide de l'équation (4.1) à partir des courbes DSC représentées sur la figure (4.5b), en fonction de la température, à différentes vitesses de chauffage, est affiché sur la figure (4.6).

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{Total}} = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT} \right) dT}{\int_T^{T_{\infty}} \left(\frac{dH}{dT} \right) dT} \quad (4.1)$$

$\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT$ est l'intégrale numérique de courbe DSC entre la température initiale T_0 et la température T . $\int_T^{T_c} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT$ est l'intégrale numérique de la courbe DSC entre la température de début et de fin de la réaction.

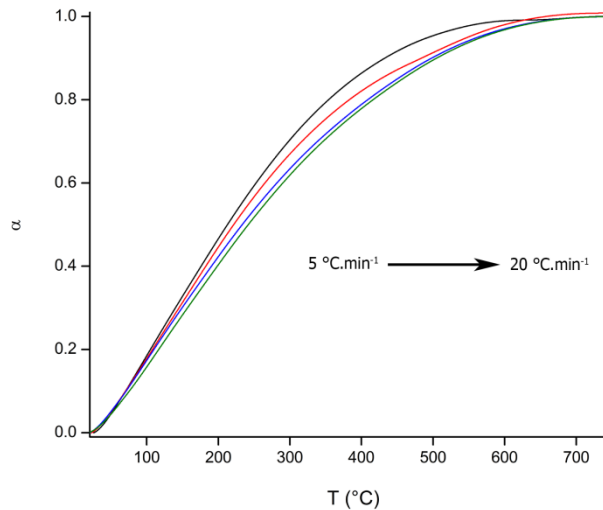


Figure 4.6. Variation du degré de conversion en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.

Brièvement, le degré de conversion nous donne une idée sur l'état d'avancement de la réaction en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffage. Le déplacement observé vers les hautes températures quand on augmente la vitesse de chauffe est dû aux phénomènes de résistance au transfert de chaleur observé dans les réactions à l'état solide [220].

4.4.3.2. Détermination de l'énergie d'activation

La détermination de l'énergie d'activation a été effectuée en utilisant les deux méthodes isoconversionnelles intégrales linéaires généralisées GLIM-A (figure 4.7-a) et GLIM-B (figure 4.7-b) ainsi que la méthode isoconversionnelle différentielle de Friedman (figure 4.7-c). Ces calculs ont été effectués afin de vérifier et comparer la variation de l'énergie d'activation en fonction de l'état d'avancement de la réaction représentée dans la figure (4.8).

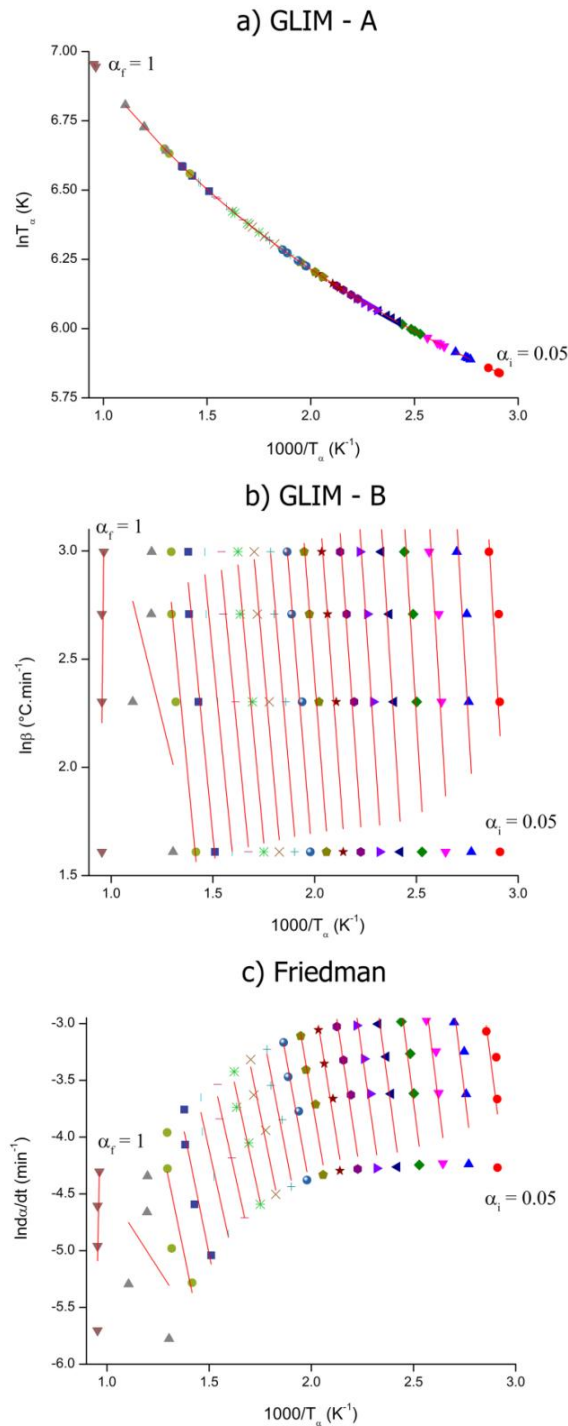


Figure 4.7. Analyse cinétique isoconversionnelle, a, b) méthode isoconversionnelle intégrale linéaire généralisée et c) méthode de Friedman.

La méthode de Friedman est donnée par l'équation (4.4). Les valeurs des énergies E_a sont obtenues graphiquement par le traçage de la fonction $\ln(d\alpha/dt)$ vs. $1/T_a$, pour les différents taux de conversion α . Cette méthode génère des valeurs dispersées de $d\alpha/dt$ pour les réactions de décomposition à cause de la différentiation numérique qui conduit à des valeurs irrégulières de l'énergie d'activation.

$$\ln(d\alpha / dt)_{\alpha,\beta} = -E_{\alpha} / RT_{\alpha,\beta} + \ln Af(\alpha) \quad (4.4)$$

La méthode intégrale linéaire généralisée est donné par équation (4.7) :

$$E_{\alpha} = \frac{R}{a} \left[b \frac{d \ln T_{\alpha}}{d(1/T_{\alpha})} - \frac{d \ln \beta}{d(1/T_{\alpha})} \right] \quad (4.7)$$

Où $d \ln \beta / d(1/T_{\alpha})$ et $d \ln T_{\alpha} / d(1/T_{\alpha})$ sont les pentes des droites tracées entre $\ln \beta$ et $1/T_{\alpha}$, $\ln T_{\alpha}$ et $1/T_{\alpha}$ à chaque valeur de α , respectivement.

Les dépendances $E-\alpha$ ainsi obtenues par les différentes méthodes isoconversionnelles sont représentées dans la figure (4.8a). Les différences obtenues entre les trois méthodes sont dues d'une part aux erreurs engendrées par les approximations prises dans les méthodes intégrales, tandis que la méthode de Friedman est sensible au bruit de fond. Cependant, la méthode isoconversionnelle différentielle donne généralement des résultats assez précis. Par conséquent, la figure (4.8b) est tirée en tenant compte de la méthode de Friedman. La variation de l'énergie d'activation avec l'avancement de la réaction, c'est-à-dire $dE/d\alpha$, fournit un intéressant aperçu du mécanisme de dégradation des boue-alumines.

Cette variation signe que l'énergie d'activation est relativement plus élevée dans les premiers stades de la dégradation des boue-alumines, et diminue progressivement à mesure que la dégradation se poursuit. Cela pourrait signifier que les transformations dans les boue-alumines au début nécessitent une énergie plus élevée que les transformations de la dernière étape.

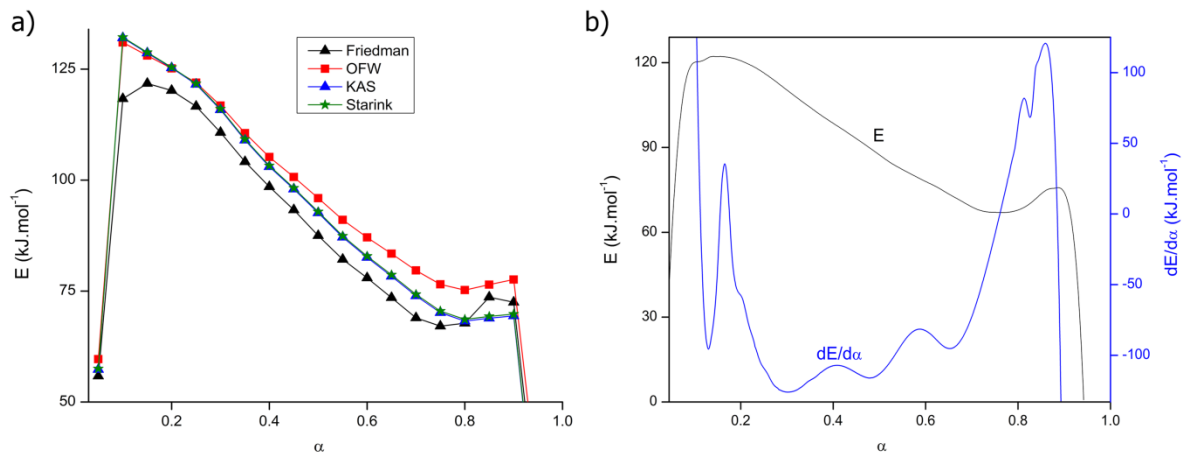


Figure 4.8. $E-\alpha$ dépendances par différentes méthodes isoconversionnelles, b) variation de E et $dE/d\alpha$ en fonction du degré de conversion.

Dans la figure (4.8b), quatre régions différentes peuvent être marquées. La première région varie de 50 °C à 260 °C correspondant à un intervalle de α compris entre (0 et 0,35). Cette

région fournit des informations sur la déshydratation des boue-alumines, des liens plus faibles présents dans la structure des boue-alumines et l'élimination de l'eau intercalaire de la Muscovite. L'énergie d'activation dans cette région est de 107 kJ mol^{-1} . La deuxième région est comprise entre 260 °C et 370 °C avec α entre $(0,35 - 0,55)$. La valeur moyenne d'énergie d'activation dans cette région se trouve à 90 kJ mol^{-1} . La troisième région commence à partir de 370 °C et se termine vers 460 °C et correspond à l'intervalle de α $(0,55 - 0,77)$. Elle enregistre une énergie moyenne de 71 kJ mol^{-1} . La quatrième et la dernière région correspond à la température supérieure à 460 °C et de α supérieure à $0,77$. Dans cette région, les valeurs de $E-\alpha$ montrent un phénomène de diffusion, probablement en raison de l'implication de diverses réactions comme la transformation allotropique du Quartz $\alpha-\beta$, la formation du charbon, etc. Une valeur efficace de 56 kJ mol^{-1} est obtenue dans cette région.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu caractériser structurellement La boue-alumine et tenter d'expliquer l'influence de la température sur sa structure. Dans un premier temps, nous avons évalué le profil de réaction complexe des boue-alumines par analyse ATG/DTG, nous avons également réalisé la cinétique de dégradation thermique par analyse cinétique isoconversionnelle, en utilisant des données thermo-analytiques de DSC. Les résultats obtenus à partir de l'analyse structurale ont montrés que les boue-alumines étudiées sont constituées de plusieurs fractions qui sont principalement de nature inorganique. Lorsque la boue-alumine est traitée thermiquement à différentes températures, diverses transitions physico-chimiques se produisent. L'analyse ATG/DTG révèle un profil de réaction très complexe avec un certain nombre de processus à différentes plages de températures. L'analyse cinétique prédit le mécanisme de dégradation thermique des boue-alumines en fonction de la variation de l'énergie d'activation au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. L'information mécanistique obtenue par l'analyse cinétique est en équitable accord avec les résultats de la caractérisation structurale. La présente étude signe que les boue-alumines de l'eau potable présentent un intérêt très considérable et potentiel à être utilisés dans les matériaux de construction.

CHAPITRE 5

SYNTHESE ET CARACTERISATION DU CIMENT PORTLAND A BASE DE BOUE-ALUMINE

5.1. Introduction

La gestion des déchets est l'une des questions les plus marquées dans les temps modernes [221]. L'un de ses sous-domaines est la recherche, le traitement et la valorisation éventuelle des boues solides produites par les stations de traitement de l'eau potable et des eaux usées [222]. La production de l'eau destinée à la consommation humaine, génère des sous-produits que l'on rassemble souvent sous une appellation boues hydroxydes ou boue-alumine [11, 223]. Le processus de purification dans ces stations en suivant la voie de la coagulation-floculation, permet d'augmenter la taille des particules colloïdales par déstabilisation des particules en suspension puis formation des floes par adsorption et agrégation, conduit à la formation des boue-alumines [10]. Une usine typique de traitement de l'eau génère environ cent mille tonnes par an de boues inorganiques, avec les constituants principaux SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 en raison de l'utilisation de coagulants à base d'alumine ou de fer. Une augmentation substantielle de la quantité de solides générés par les stations de potabilisation peut engendrer de graves problèmes environnementaux et des risques pour la santé publique [13, 223-225]. Les boues engendrées par le lavage fréquent des filtres contiennent une grande quantité d'eau ; leur utilisation dans l'industrie de cimenteries ou de céramiques, nécessite un traitement préalable pour réduire les quantités d'eau véhiculées par la boue par le procédé Actiflo. Les boues de décanteur pulsateur à lit de boues sont épaissies à 30 g/L par un procédé statique en présence de polymères anioniques, les boues résultantes sont ensuite déshydratées à 200 g/l par centrifugation puis évacuées vers une aire de stockage. Les boues provenant des stations de l'eau potable se représentent comme une matière première potentiellement prometteuse dans la préparation des ciments, des briques, des céramiques et des produits réfractaires. Ces filières de valorisation peuvent être attrayantes

d'un point de vue technologique, économique et écologique car elles produisent des matériaux à partir d'un sous-produit de force contraignante et offrent une employabilité adéquate aux boue-alumines [11, 51, 226-231].

Lin et al. [54, 232] ont préparé un clinker à partir d'un mélange composé de cendres des différents types de boues d'épuration et des boue-alumines, de calcaire et de scories d'acier, comme matières premières. Les boues et le laitier aciérie peuvent être utilisées pour remplacer jusqu'à 20 % de la matière première de ciment. Conformément à Rodriguez et al. [62], l'introduction de 10 à 30 % de boues d'eau potable dans le ciment est susceptible de ralentir considérablement et d'abaisser la résistance mécanique du mortier. Pour Zamora et al. [59], la boue-alumine a été hautement valorisée dans la région du nord du Mexique en tant que matériau de cimentation supplémentaire et substituant du sable pour préparer des mortiers et des bétons à usage dans l'industrie de construction. Selon Hegazy, et al. [233] les boue-alumines peuvent être aussi un substituant potentiel dans la production des briques car sa composition chimique est très similaire à celle de la brique à base d'argile.

En général, l'utilisation des boue-alumines comme substituant d'une partie de la matière première pour la fabrication du clinker est nécessaire pour les raisons suivantes :

- Production de ciment respectueux de l'environnement connu sous le nom «éco-ciment» [234].
- Economie d'énergie de broyage de la matière première par substitution d'une partie de la farine crue, donc protection de l'environnement par réduction des émissions de CO₂ en minimisant l'utilisation des ressources naturelles pour le ciment [54, 232].
- Réduit la charge sur les sites d'élimination et/ou la mise en décharge.

Notre étude précédente sur la caractérisation structurale et la cinétique de dégradation thermique des boue-alumines montre que les boues mentionnées sont tout à fait appropriées pour être utilisées dans les matériaux de construction. Cette proposition a été efficacement testée sur les briques à base de boue-alumines [11], le remplacement partiel de 5 à 30 % des matières premières d'argile par la boue-alumine donne des briques de céramique denses à haute résistance mécanique et à faible porosité par rapport aux briques normales à base d'argile [11]. Les boue-alumines sont riches en silice et en alumine, base crucial pour la formation de silicate de calcium et d'aluminate de calcium. Les phases amorphes des boues-alumines semblent plus sensibles au traitement thermique. À 1200 °C, ces boue-alumines favorisent la formation de la phase Bélite (C₂S ou Ca₂SiO₄), composant principal du ciment Portland et Bélitique. Ces caractéristiques de la boue-alumine comme source d'alumine et de

silice dans le mélange farine crue sert à préparer un clinker conduisant à des améliorations économique et durable [13].

La présente étude traite la possibilité de synthétiser un ciment Portland à base de boue-alumines, les ciments obtenus à partir des clinkers à base de boue-alumines seront structurellement caractérisé, certaines de ses propriétés physiques seront déterminées, interprétées et discutées.

5.2. Caractérisation de la matière première

5.2.1. Composition chimique

Les matières premières utilisées pour la synthèse du clinker Portland à base de boue-alumines sont le calcaire, cendres de pyrrhotine et les boue-alumines. La composition chimique des matières premières est présentée dans le tableau (5.1). Les calcaires contiennent majoritairement de la calcite (CaCO_3), très peu de quartz (SiO_2), tandis que les boue-alumines sont utilisées pour compenser les besoins d' Al_2O_3 et SiO_2 dans la farine crue. Les cendres de pyrrhotine sont couramment utilisées comme correcteur du mélange de la farine crue.

Tableau 5.1. *Composition chimique des matières premières (%).*

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Na_2O	SrO	P.A.F
Boue-alumine	33,08	48,94	4,46	4,67	0,7	0,17	2,53	0,36	0,24	0,21	-	0,025	4,45
Calcaire ₁	18,11	1,61	2,1	41,38	0,77	0,23	0,27	0,39	0,07	0,48	-	0,056	34,46
Calcaire ₂	6,70	2,44	1,16	46,39	1,98	0,24	0,47	0,11	0,04	0,03	-	0,003	40,37
Cendre de pyrrhotine	16,07	7,35	59,63	5,14	0,65	0,05	0,16	0,34	0,13	1,65	-	0,010	0,17

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

5.2.2. Composition minéralogique

Le diffractogramme des rayons X (figure 5.1) obtenu pour les boue-alumines montre la coexistence d'une phase amorphe et des phases cristallisées. Les phases cristallisées observées sont le Mica ($\text{K-Mg-Fe-Al-Si-O-H}_2\text{O}$), le Quartz (SiO_2), L'Illite $(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ et des traces de Kaolinite $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Les cendres de pyrrhotine sont composées principalement de Hématite (Fe_2O_3) et Goethite ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$). Le gypse est utilisé pour régulariser la prise. La pureté de ce dernier est de l'ordre de 79,24 %, le pourcentage en masse de SO_3 est de 36,86 %.

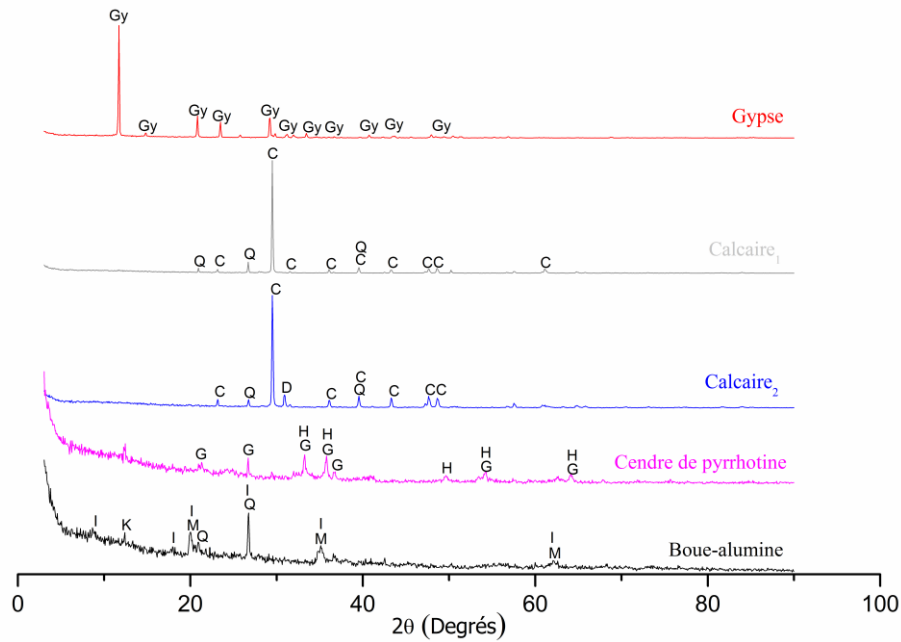


Figure 5.1. Diffractogramme des rayons X des matières premières. *M* (Mica): $K-Mg-Fe-Al-Si-O-H_2O$; *Q* (Quartz): SiO_2 ; *I* (Illite): $(K, H_3O) Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$; *H* (Hématite): Fe_2O_3 ; *G* (Goethite): $Fe^{+3}O(OH)$; *C* (Calcite): $CaCO_3$; *D* (Dolomite): $CaO-MgO-2CO_2$; *Gy* (Gypse): $CaSO_4-2H_2O$.

5.3. Caractérisation des farines crues

5.3.1. Composition chimique et minéralogique

La composition chimique associée aux modules calculés selon les équations (5.1)-(5.3) est donnée dans le tableau (5.2) [88-90, 93].

- **L'indice de Saturation en chaux (LSF) :**

$$LSF = \frac{\%CaO}{2,8 \times \%SiO_2 + 1,2 \times \%Al_2O_3 + 0,65 \times \%Fe_2O_3} \quad (5.1)$$

- **Module Silicique**

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (5.2)$$

- **Module Alumino-Ferrique :**

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (5.3)$$

D'autre part la figure (5.2) montre les diffractogrammes des rayons X des farines crues. La caractérisation du mélange obtenu avant la calcination (farine crue) par DRX montre la présence de silice et un pic intense de carbonate de calcium (figure 5.2). Ces minéraux peuvent réagir pour donner de nouvelles phases après calcination, à base de silicate de calcium et d'aluminates.

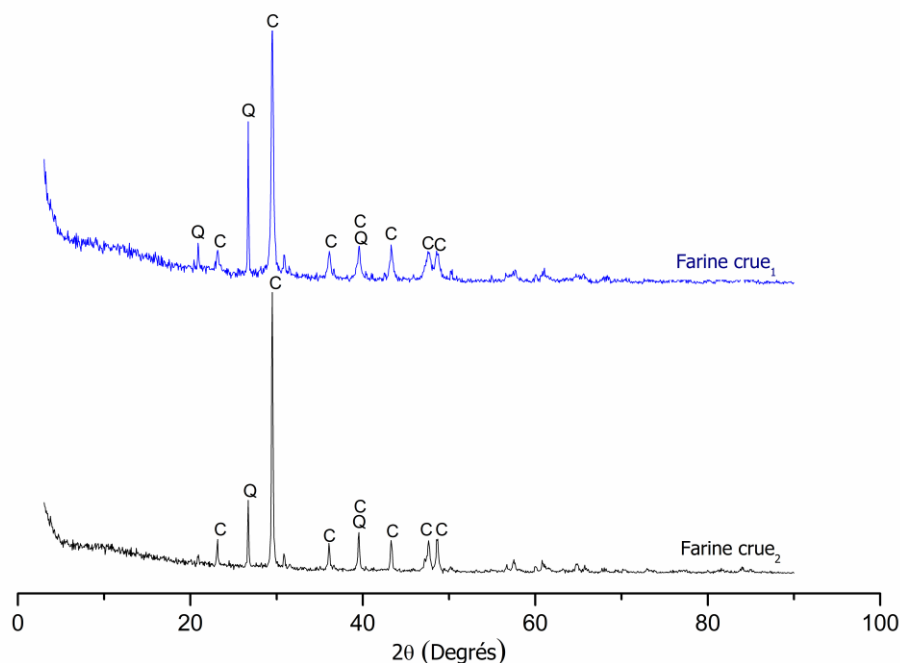


Figure 5.2. Diffractogramme des rayons X des farines crues. C (CaCO_3), Q (SiO_2).

Nous avons préparé deux mélanges de farines crues avec deux facteurs de saturation en chaux différents pour montrer la réactivité hydraulique du ciment Portland à base de boue-alumine. Il convient de noter que l'ensemble des valeurs de boue-alumines (2,8 %, 7 %) est obtenu sur la base des équations (5.1)-(5.3). Plusieurs essais ont été effectués afin d'utiliser le pourcentage maximal de boue-alumine comme matières premières pour le produit souhaité, mais seul l'ensemble mentionné (2,8 %, 7 %) a été jugé favorable pour la synthèse des clinkers Portland.

- Farine crue₁ est : 2,8 % boue-alumine + 53 % calcaire₁+ 43,4 % calcaire₂+ 0,8 % cendres pyrrhotine.
- Farine crue₂ est : 7 % boue-alumine + 44,2 % Calcaire₁+ 48 % Calcaire₂+ 0,8 % de cendres pyrrhotine.

Tableau 5.2. Composition chimique des farines crues (%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	P.A.F	LSF	SM	AM
Farine Crue ₁	13,82	2,74	2,05	43,17	1,37	0,18	0,37	0,25	0,06	0,28	-	0,238	35,43	100,07	2,89	1,34
Farine Crue ₂	13,58	4,32	2,13	42,35	1,37	0,16	0,45	0,23	0,06	0,26	-	0,230	34,78	95,68	2,11	2,03

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

5.3.2. Analyse par ATG/DTG

L'analyse par ATD, montre que le premier pic endothermique intense correspond à une perte de masse de 5 % qui pourrait être associé à la déshydratation des farines crues. Le pic endothermique à grande amplitude à 900 °C est dû à la libération de CO₂ lors de la décomposition du calcaire (figure 5.3). Généralement, le CaO formé par la décomposition du CaCO₃ réagit avec les silicates et les alumino-silicates par diffusion contrôlée entre 950 °C et 1100 °C, ce qui se traduit par un pic intense [240]. L'analyse par ATG montre que la perte de masse totale pour la farine crue₁ est de 31 %, alors qu'elle est de 34 % pour la farine crue₂.

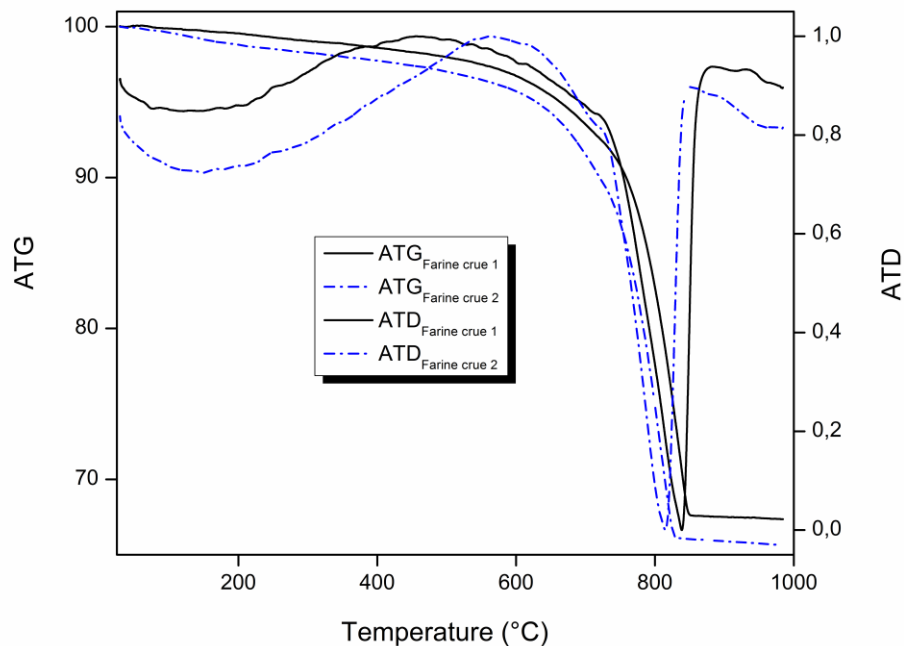


Figure 5.3. Analyse ATG/DTG des farines crues.

5.4. Caractérisation des clinkers et des ciments produits

5.4.1. Teneur de la chaux libre

La teneur de la chaux libre dans les clinkers et les ciments correspondants est donnée par le tableau (5.3) et la figure (5.4). La détermination de la chaux libre est un paramètre essentiel qui permet de juger de l'aptitude à la cuisson des différentes phases du clinker produit [143, 144]. Il convient de noter que le processus de frittage du clinker est caractérisé par la diminution de la teneur en chaux libre lorsque la température augmente de 1300 °C à 1500 °C.

Tableau 5.3. Valeurs de la chaux libre dans les clinkers produits et leurs ciments (%)

	1300 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C
Clinker ₁	14,56	5,04	1,12	0,3
Ciment ₁	13,16	4,91	0,84	0,11
Clinker ₂	8,96	2,18	0,28	0,11
Ciment ₂	7,28	1,64	0,16	0,05

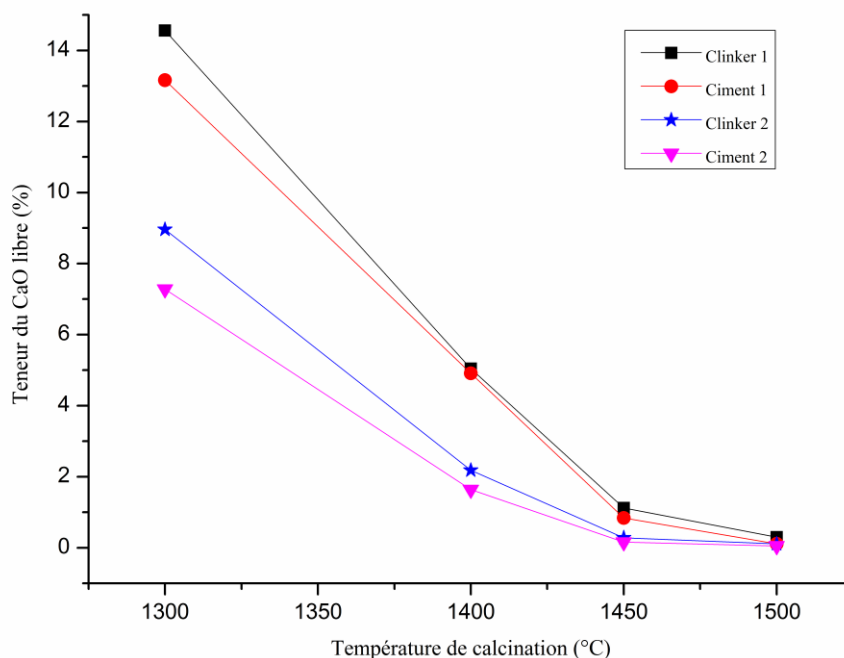


Figure 5.4. Variation des teneurs en chaux libre du clinker₁ et du clinker₂, (obtenus à partir de la farine crue₁ et de la farine crue₂), du ciment₁ et du ciment₂ (obtenus à partir du clinker₁ et du clinker₂) avec la température.

Les clinkers obtenus entre 1300 °C et 1400 °C ayant une chaux libre supérieure à 2 %, produit un ciment de mauvaise qualité. En revanche les clinkers obtenus entre 1450 °C et 1500 °C ont une teneur en chaux libre inférieure à 2 % ce qui se traduit par une bonne réactivité de l'oxyde de calcium avec les composés de silice et d'alumine. L'incorporation des boue-alumines ne semble pas influencer la teneur finale de la chaux libre. La chaux libre dans le ciment Portland commercial varie également entre 0,5 % et 1,5 % [75].

5.4.2. Composition chimique et minéralogique du clinker et du ciment

5.4.2.1. Analyse par fluorescence X

Les compositions chimiques des clinkers obtenus et leurs ciments correspondants ont été déterminés par la fluorescence X, tandis que leurs compositions minéralogiques ont été dérivées en appliquant les équations de Bogue. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux (5.4) et (5.5).

Tableau 5. 4. *Analyse chimique des clinkers et de leurs ciments.*

Oxydes (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	P.A.F
Compositions de clinker Portland [78]	19-23	3,5-6,5	2-4	62-68	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Compositions de ciment Portland [235]	18-24	4-8	1,5-4,5	62-67	0,5-5	2-3	-	-	-	-	-	-	-
(Clinker 1) _{1300°C}	21,10	4,41	3,27	66,64	2,02	0,17	0,42	0,38	0,09	0,44	-	0,142	0,81
(Ciment 1) _{1300°C}	20,06	4,16	3,12	63,95	1,94	1,40	0,44	0,37	0,08	0,42	-	0,057	3,95
(Clinker 1) _{1400°C}	21,40	4,86	3,32	66,05	2,10	0,09	0,38	0,38	0,1	0,44	-	0,174	0,63
(Ciment 1) _{1400°C}	21,29	4,44	3,21	65,76	2,03	1,24	0,15	0,38	0,09	0,44	-	0,002	0,89
(Clinker 1) _{1450°C}	21,35	4,52	3,32	67,12	2,14	0,11	0,22	0,39	0,09	0,43	-	0,064	0,18
(Ciment 1) _{1450°C}	20,94	4,75	3,29	65,39	2,17	1,10	0,44	0,37	0,09	0,41	-	0,015	0,95
(Clinker 1) _{1500°C}	21,82	4,48	3,27	66,57	2,05	0,24	0,17	0,38	0,1	0,45	-	0,040	0,35
(Ciment 1) _{1500°C}	21,71	4,42	3,28	65,67	1,96	0,80	0,11	0,39	0,10	0,46	-	0,002	1,02
(Clinker 2) _{1300°C}	20,62	6,70	3,28	65,30	2,11	0,15	0,53	0,36	0,10	0,39	-	0,051	0,33
(Ciment 2) _{1300°C}	20,31	6,62	3,23	63,97	2,08	1,18	0,5	0,37	0,10	0,38	-	0,048	1,13
(Clinker 2) _{1400°C}	21,01	6,71	3,29	64,74	2,09	0,18	0,4	0,37	0,1	0,4	-	0,003	0,56
(Ciment 2) _{1400°C}	20,34	6,62	3,23	63,71	2,02	1,37	0,38	0,36	0,10	0,39	-	0,029	1,37
(Clinker 2) _{1450°C}	21,62	6,83	3,42	64,31	2,04	0,08	0,27	0,39	0,11	0,41	-	0,005	0,44
(Ciment 2) _{1450°C}	21,15	6,76	3,34	63,22	2,02	1,13	0,29	0,37	0,10	0,40	-	0,002	1,09
(Clinker 2) _{1500°C}	21,61	6,86	3,40	64,18	2,02	0,12	0,26	0,37	0,10	0,41	-	0,173	0,39
(Ciment 2) _{1500°C}	21,08	6,83	3,33	63,59	1,95	1,18	0,25	0,37	0,10	0,39	-	0,027	0,83

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

Les formules proposées par Bogue permettent de calculer les proportions théoriques des phases du clinker et du ciment à partir de la composition en oxydes minéraux. Par conséquent, dans la présente étude, nous allons adopter les formules suivantes (5.4)-(5.7) [14, 75-79] :

$$C_3S(\%) = 4,07 \times \left[C - (0,7 \times \bar{S}) - (1,27 \times (P.A.F / 2) - CaO_l) \right] - \left[(7,6 \times S) + (6,72 \times A) + (1,43 \times F) \right] \quad (5.4)$$

$$C_2S(\%) = 2,87 \times S - 0,75 \times C_3S \quad (5.5)$$

$$C_3A(\%) = 2,65 \times A - 1,69 \times F \quad (5.6)$$

$$C_4AF(\%) = 3,04 \times F \quad (5.7)$$

Avec, C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, S̄: SO₃, CaO_l: chaux libre et P.A.F: Perte au feu à 975 °C.

Les compositions chimiques sous forme d'oxydes minéraux des clinkers et leurs ciments correspondants sont similaires à celles du clinker et du ciment Portland [75, 236]. La teneur de la phase minéralogique des clinkers et leurs ciments synthétisés dans une gamme de température qui varient entre 1400 °C et 1500 °C, sont de composition acceptable et sont compatibles avec celles des clinkers et des ciments Portland standard [75, 237]. La phase majoritaire présente dans tous les ciments préparés est l'Alite (C₃S). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature, C₃S est effectivement l'un des principaux composants du ciment Portland [90, 238, 239].

Au fur et à mesure que la température augmente, la teneur de l'Alite augmente également et la teneur de la chaux libre diminue. Ceci dépend de la combinaison de la Bélite et de la chaux libre quand la température augmente, ce qui influence également la composition du clinker par une augmentation de la teneur en Alite. Les teneurs des phases interfaciel tel que la Célite et la Félite est relativement stable car déjà formées aux températures inférieures à 1300 °C [93].

Tableau 5.5. Composition potentielle des clinkers et de leurs ciments.

Composition potentielle (%)	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Les phases minéralogiques du clinker Portland [236]	42-67	9-30	6-14	1-12
Les phases minéralogiques de ciment Portland [235]	40-80	0-30	7-15	4-15
(Clinker1) _{1300°C}	14,72	49,46	6,16	9,94
(Ciment1) _{1300°C}	7,65	51,81	5,75	9,48
(Clinker1) _{1400°C}	46,38	26,45	7,27	10,09
(Ciment1) _{1400°C}	45,60	26,72	6,34	9,76
(Clinker1) _{1450°C}	70,46	8,15	6,37	10,09
(Ciment1) _{1450°C}	61,36	13,83	7,03	10,00
(Clinker1) _{1500°C}	67,52	11,72	6,35	9,94
(Ciment1) _{1500°C}	62,45	15,25	6,17	9,97
(Clinker2) _{1300°C}	21,60	42,90	12,31	9,97
(Ciment2) _{1300°C}	20,98	42,47	12,08	9,82
(Clinker2) _{1400°C}	43,19	27,74	12,22	10,00
(Ciment2) _{1400°C}	43,85	25,31	12,08	9,82
(Clinker2) _{1450°C}	44,14	28,77	12,32	10,40
(Ciment2) _{1450°C}	39,67	30,79	12,27	10,15
(Clinker2) _{1500°C}	44,14	28,77	12,43	10,34
(Ciment2) _{1500°C}	42,23	28,66	12,47	10,12

L'addition de 2,8 % des boue-alumines dans la farine crue₁ et de 7 % dans la farine crue₂ ne semble pas affecter la composition minéralogique des clinkers. Cependant un changement mineur dans la composition peut être attribué au pourcentage élevé de C₃A dans le clinker₂. L'ajout de 3 % de gypse aux clinkers pour obtenir leurs ciments correspondants, est caractérisé par la diminution de la teneur de tous les éléments sauf SO₃ qui augmente puisque cette dernière est constituante principale du gypse.

5.4.2.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les figures (5.5) et (5.6) montrent les diffractogrammes des rayons X des clinkers et des ciments synthétisés à différentes températures. Il est évident que les phases principales présentes dans les matériaux mentionnés ci-dessus, sont l'Alite (C₃S), la Bélite (β-C₂S), la Célite (C₃A) et la Féelite (C₄AF).

En outre, l'ajout de 2,8 % à 7 % des boue-alumines n'affecte pas la microstructure et la formation des phases minéralogiques des clinkers synthétisés. La présence d'un pic de chaux libre cristallisé sous la forme Cubique à $2\theta = 27,55^\circ$ indique que le processus de frittage est incomplet à cette température. Ces pics disparaissent à la température 1450 °C pour le clinker₁ (figure 5.7) et à 1400 °C pour le clinker₂. Ces résultats sont conformes au teneur de la chaux libre déterminée par la méthode de l'éthylène glycol à ces températures (tableau 5.3 et figure 5.4).

Les clinkers synthétisés à 1400 °C, 1450 °C et 1500 °C contiennent des pourcentages d'Alite élevés très similaires et des teneurs relativement moyennes de Bélite. Selon Dunstetter et al. [240], il existe de nombreuses formes polymorphes de l'Alite. Les phases formées dans le clinker préparé est : l'Alite cristallisé sous la forme Triclinique (Ca₃SiO₅) [241], la Bélite cristallisé sous la forme Monoclinique (β-C₂S) (Ca₂SiO₄) [242] et l'Aluminate C₃A apparaît sous forme Cubique (Ca₃(Al₂O₆)) [243]. Pendant l'évolution du traitement thermique, l'intensité maximale de l'Alite augmente au fur et à mesure que la température de clinkérisation augmente tandis que l'intensité de la Bélite β-C₂S diminue légèrement. Nous n'avons relevé aucune différence significative dans les principales phases du clinker et leur ciment, seul le pic correspondant à la présence du gypse dans les ciments en raison de l'ajout de 3 % de gypse aux clinkers a été observé.

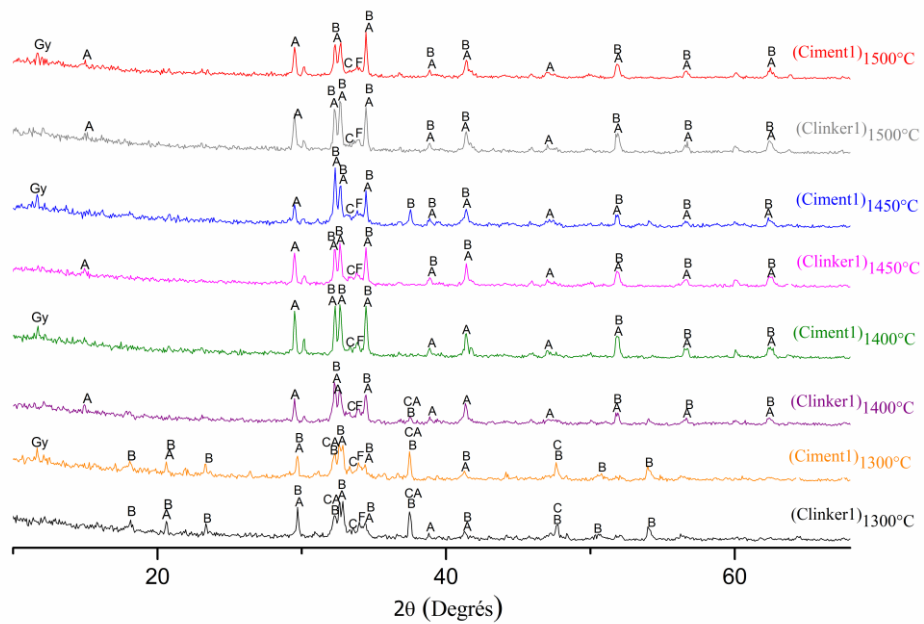


Figure 5.5. Diffractogrammes des rayons X du clinker 1 et ciment 1. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; (β -Bélite); (Ca_2SiO_4); C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; F (Félite) : $(4CaOAl_2O_3Fe_2O_3)$; CA (La chaux) : CaO ; Gy (Gypse): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

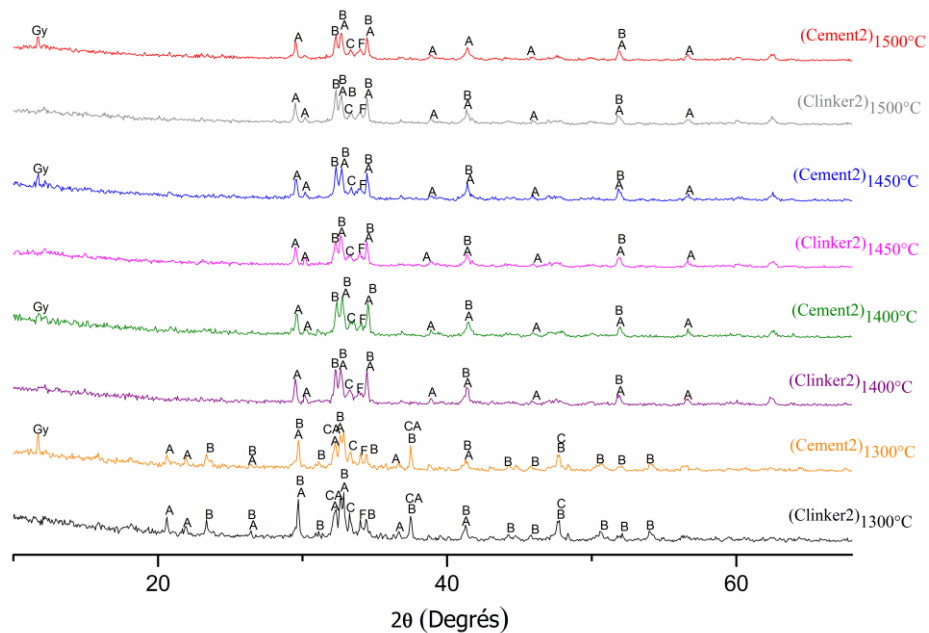


Figure 5.6. Diffractogrammes des rayons X du clinker 2 et ciment 2. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; (β -Bélite); (Ca_2SiO_4); C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; F (Félite) : $(4CaOAl_2O_3Fe_2O_3)$; CA (La chaux) : CaO ; Gy (Gypse): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.



Figure 5.7. Clinker 1 obtenu à 1450 °C; (Clinker 1)_{1450 °C}.

5.4.2.3. Morphologie des clinkers

Les résultats obtenus à partir de la microscopie électronique à balayage (MEB) des clinkers broyés synthétisés à différentes températures ont été respectivement représentés sur la figure (5.8).

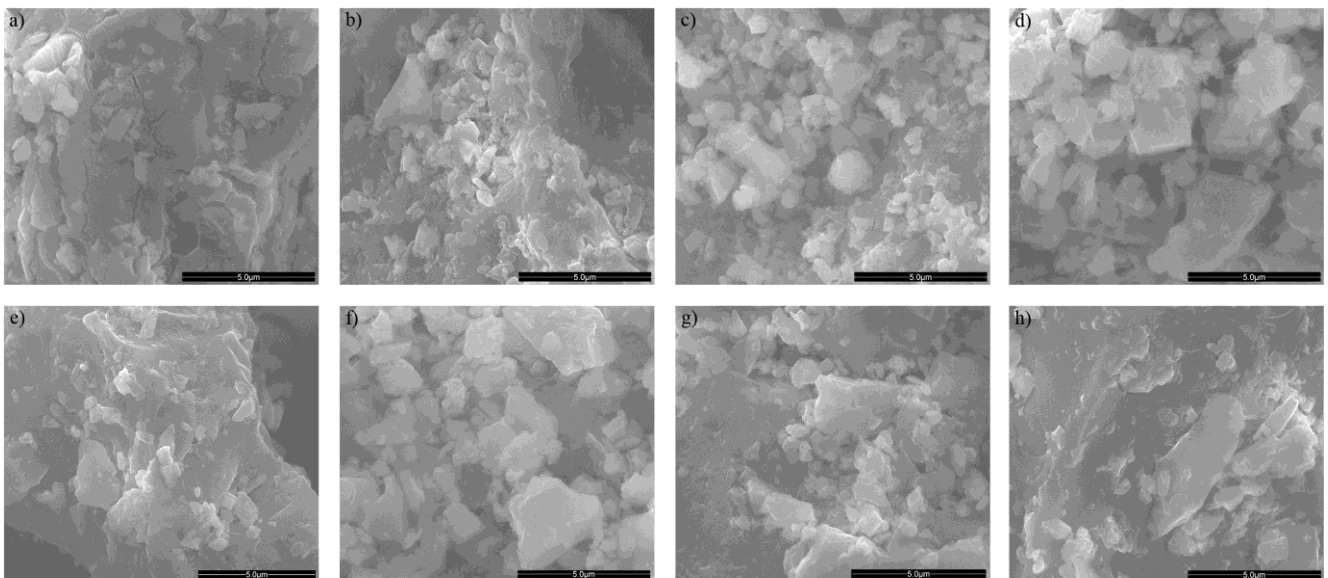


Figure 5.8. Analyse morphologique des clinkers formés à différentes températures par MEB. (a) (Clinker1)_{1300°C}; b) (Clinker1)_{1400°C}; c) (Clinker1)_{1450°C}; d) (Clinker1)_{1500°C}; e) (Clinker2)_{1300°C}; f) (Clinker2)_{1400°C}; g) (Clinker2)_{1450°C}; h) (Clinker2)_{1500°C} avec un grossissement de 20000 x, tandis que x est la taille d'image originale).

Les différentes phases présentes dans les micrographies MEB sont identifiées par leurs différences de contrastes de couleurs et des géométries des particules. Les micrographies MEB montrent une répartition uniforme des phases du clinker broyées, qui se distinguent par leur forme et leur taille. Les phases cristallines principales révélées par diffraction des rayons X (figures 5.5-5.6) sont les Alites (C_3S) et les Bélites (C_2S). Les cristaux de C_3S ont la forme

des plaquettes de contour hexagonal avec des faces pyramidales distinctes tandis que les cristaux de Bêlites sont de forme arrondie, de taille réduite et surface striée [244-245].

5.4.3. Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment

Les figures (5.9)-(5.10), montrent le développement de la résistance à la flexion et à la compression des mortiers de ciment à base des boue-alumines à l'âge de 2, 7 et 28 jours de durcissement pour un rapport Eau/Ciment égal à 0,5. Une photo des mortiers de ciment après durcissement pendant 28 jours est donnée par la figure (5.11).

Les résistances des mortiers fabriquées à partir de (ciment 1)_{1300 °C}, (Ciment 1)_{1400 °C} et (Ciment 2)_{1300 °C} sont faibles en raison des teneurs élevées en chaux libre (tableau 5.3 et figure 5.4). La chaux libre supérieure à 2 % est indésirable dans les clinkers car elle peut entraîner une expansion pendant l'hydratation du CaO comme converti en Ca(OH)₂. Le (Ciment 2)_{1400 °C} présente une résistance mécanique moyenne même avec 2 % de chaux libre (tableau 5.3 et figure 5.4).

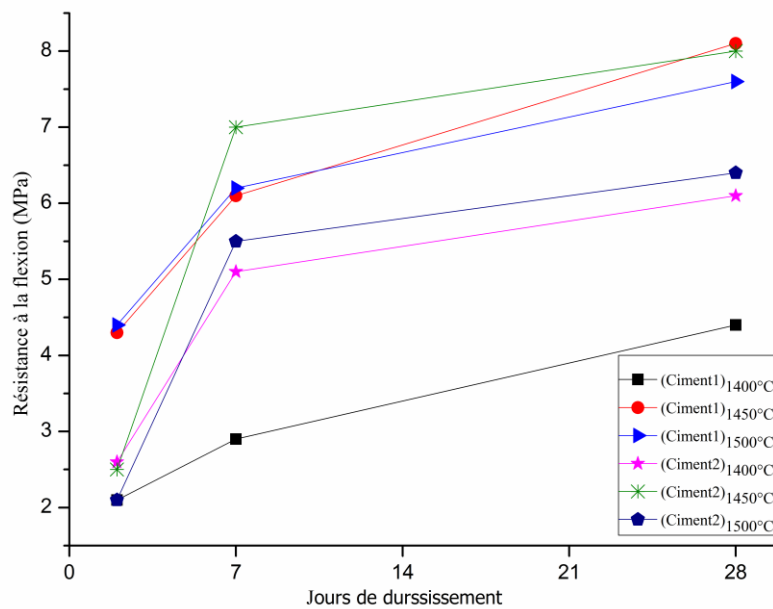


Figure 5.9. Résistance à la flexion du mortier préparé en fonction d'âge de durcissement.

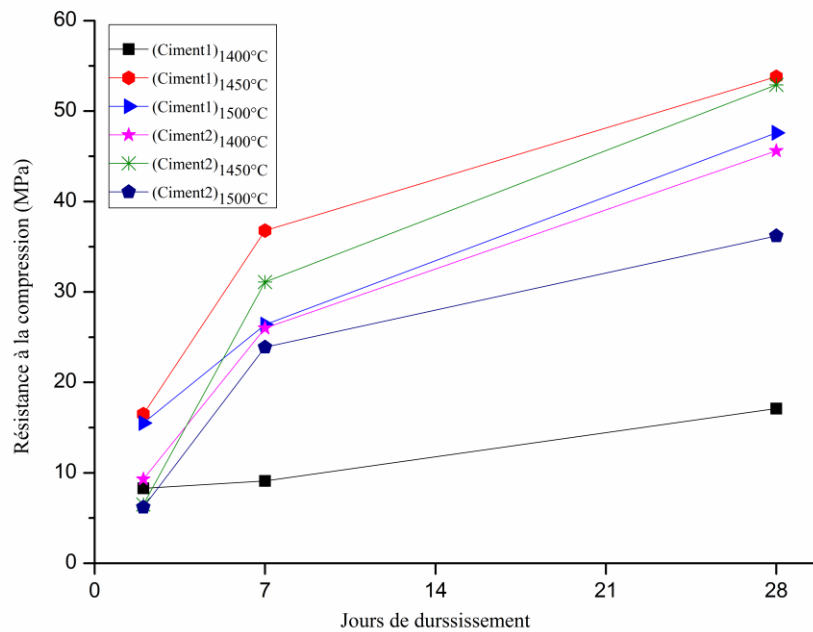


Figure 5.10. Résistance à la compression du mortier en fonction de l'âge de durcissement.

Après 2 jours de durcissement, les résistances à la compression ont été jugées entre 8,3 MPa (ciment 1)_{1400 °C} et 16,5 MPa (ciment 1)_{1450 °C}, 15,5 MPa (ciment 1)_{1500 °C}, 9,3 MPa (ciment 2)_{1400 °C}, 6,5 MPa (ciment 2)_{1450 °C} et 6,2 MPa (ciment 2)_{1500 °C}. Après 7 jours, la force développée variait de 9,1 MPa (ciment 1)_{1400 °C}, 36,8 MPa (ciment 1)_{1450 °C}, 26,4 MPa (ciment 1)_{1500 °C}, 26 MPa (ciment 2)_{1400 °C}, 31,1 MPa (ciment 2)_{1450 °C} et 23,9 MPa (ciment 2)_{1500 °C}. Alors qu'après 28 jours de durcissement, la résistance était de 17,1 MPa (ciment 1)_{1400 °C}, 53,8 MPa (ciment 1)_{1450 °C}, 47,6 MPa (ciment 1)_{1500 °C}, 45,6 MPa (ciment 2)_{1400 °C}, 52,9 MPa (ciment 2)_{1450 °C} et 36,2 MPa (ciment 2)_{1500 °C}. Selon la classe de la résistance mécanique du ciment rapporté dans la norme EN 197-1 [246], le mortier basé sur (Ciment 1)_{1450 °C} peut être distingué comme classe de résistance 52,5 N car il a une résistance à la compression supérieure à 52,5 MPa en 28 jours. Plus précisément, les mortiers à base de (Ciment 1)_{1500 °C}, (Ciment 2)_{1450 °C} et (Ciment 2)_{1500 °C} peuvent être classés dans une catégorie de 42,5 N, tandis que (Ciment 2)_{1400 °C} peuvent être classés dans la catégorie 32,5 R. Les teneurs supérieures en C₃S dans le ciment préparé à 1450 °C permettent le développement de leur résistance pendant les quatre premières semaines ; Certaines différences mineures peuvent refléter des variations dans le contenu Alite dans nos échantillons, comme le montre le tableau (5.5).

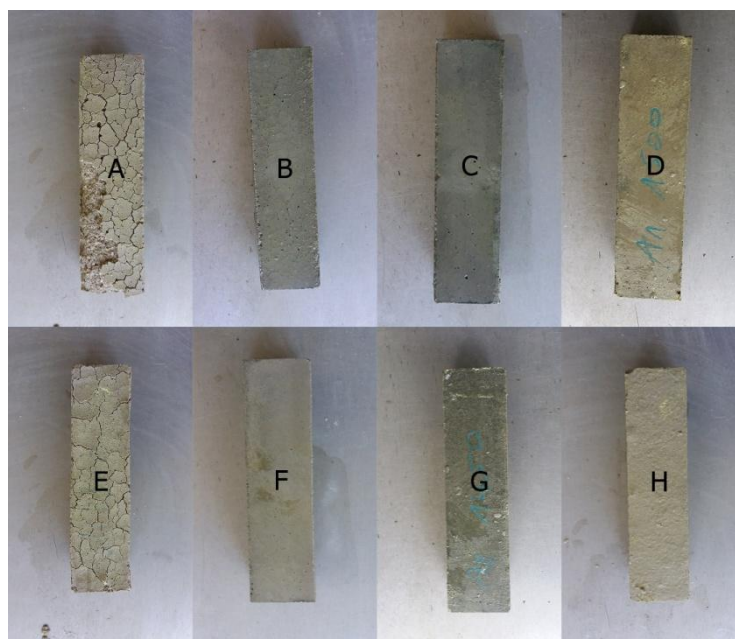


Figure 5.11. Images de mortier préparé à base de ciment synthétisé à différentes températures après 28 jours de durcissement. (A: (Ciment 1) 1300 °C; B: (Ciment 1) 1400 °C; C: (Ciment1) 1450 ° C; D: (Ciment 1) 1500 ° C; E: (Ciment 2) 1300 ° C; F: (Ciment 2) 1400 °C; G: (Ciment 2) 1450 °C; H: (Ciment 2) 1500 °C.

5.5. Conclusion

Ce travail met l'accent sur la valorisation des boue-alumines en tant que matériau respectueux de l'environnement et capable de remplacer certaines fractions de matières premières de ciment Portland dans la préparation des clinkers, constitue donc une plus value considérable. La composition chimique et minéralogique des clinkers préparés entre 1450 °C et 1500 °C s'est révélée identique à celle des clinkers et du ciment Portland standard. La résistance à la compression du mortier préparé à partir de ciments synthétisés à 1450 °C et 1500 °C est relativement plus élevée que celle de ciment Portland standard. À la lumière de la discussion des résultats obtenus, les mortiers préparés à partir du (Ciment 1)_{1450 °C} peuvent être classés comme un liant de classe 52,5 N. La consommation d'énergie dans le broyage des matières premières brut de ciment (pré-production) [247, 248] ou broyage des clinkers (post-production) [249] a été rapportée comme étant assez significative, les boue-alumines séchées sous forme des particules fines, contribuent à la réduction des exigences énergétiques de la formation du ciment Portland. On peut conclure alors que les boue-alumines étudiées peuvent être utilisées comme matière première efficace dans la production de ciment, ce qui contribue ainsi à réduire le volume important des boue-alumines mise souvent en décharge. Cette étude pourrait être menée à l'avenir pour déterminer les moyens et les méthodes appropriées qui aideront à exploiter cette source précieuse.

CHAPITRE 6

VALORISATION DES BOUE-ALUMINES ET DES COQUILLAGES POUR LA PRODUCTION DE CIMENT PORTLAND

6.1. Introduction

Bien que l'urbanisation mondiale ait été avantageuse à bien des égards, elle a soulevé certains problèmes sérieux au cours des dernières décennies [250]. Parmi ceux-ci, se pose la question critique de la gestion et de la valorisation des déchets. Il est tout à fait perceptible que la mauvaise gestion des déchets entraîne la contamination de l'eau, du sol et de l'atmosphère, devenant éventuellement un problème de santé publique. Cependant, si les déchets sont effectivement recyclés et/ou valorisés, ils peuvent être d'avantages une source précieuse d'un point de vue économique et environnemental [221, 251]. Deux types importants de déchets solides, particulièrement associés à la sécurité environnementale et à l'éco-toxicologie, sont les suivants :

- Déchets océaniques, les coquillages,
- Déchets après traitement de l'eau potable, boue-alumines.

Les coquillages produits de mariculture, quand elles sont grossièrement mises en décharge, peuvent constituer une perte de matière première riche en CaO [252]. Les principales préoccupations environnementales concernant les poudres de coquillage sont les problèmes de maintenance, de contrôle des décharges et les odeurs désagréables constituant une pollution de l'environnement. Il convient cependant de noter que les poudres de coquillage sont principalement calcaires et qu'ils peuvent substituer des agrégats dans des matériaux de construction et remplacer également les principaux ingrédients du clinker au ciment [253-255]. D'autre part, la boue-alumine est un sous-produit des stations de traitement de l'eau potable issue d'un processus de clarification à base de sulfate d'aluminium par la voie coagulation-floculation. Les boue-alumines générées sont constituées principalement de la silice et de l'alumine [13].

Dans nos études précédentes, nous avons montré que les boue-alumines peuvent être efficacement valorisées comme matières premières dans la formation de clinkers et briques légères de ciment [10-14].

La présente étude, traite l'incorporation d'un mélange de déchet constitué de poudre de coquillage et de boue-alumine dans la farine crue pour la synthèse d'un clinker Portland. Les microstructures des clinkers obtenus seront caractérisées par une analyse morphologique et des essais mécaniques.

La capacité de commercialisation du ciment produit sera discutée en comparant les différents paramètres de composition, de résistance, de durabilité du ciment obtenu et du ciment Portland standard. Certaines des applications prospectives de la présente étude seront également prises en considération.

6.2. Caractérisation de la matière première

6.2.1. Composition chimique

Pour la préparation du ciment, nous avons pris comme matières premières de la boue-alumine, de la poudre de coquillage, du calcaire, de la cendre de pyrrhotine et du gypse. Le tableau (6.1) donne la composition chimique de ces matières obtenues par FX.

Tableau 6.1. Composition chimique des matières premières (%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	P.A.F
Boue-alumine	33,08	48,94	4,46	4,67	0,70	0,17	2,53	0,36	0,24	0,21	-	0,025	4,45
Calcaire	15,07	1,38	1,49	44,77	0,55	0,15	0,19	0,22	0,04	0,23	-	0,061	35,79
Poudre de coquillage	0,41	0,07	0,07	43,51	0,15	0,09	0,01	0,01	0,00	0,04	-	0,120	58,38
Cendre de pyrrhotine	16,07	7,35	59,53	5,14	0,65	0,05	0,16	0,34	0,13	1,65	-	0,01	0,08

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

Les boue-alumines sont composées essentiellement de 48,94 % d'Al₂O₃ et de 33,08 % de SiO₂, et de quantités appréciables d'oxyde de fer, d'oxyde de calcium et de faible teneur en magnésium et en trioxyde de soufre, alors que l'analyse chimique de la poudre de coquillage est composée essentiellement du calcium avec des traces de magnésium et de la silice. L'ajout du mélange boue-alumine et poudre de coquillage, riche en SiO₂, Al₂O₃ et en CaO justifie bien son utilisation dans l'industrie cimentière.

Le calcaire contient aussi du calcium et plus de silice que les poudres de coquillage. La cendre de pyrrhotine est caractérisée par l'abondance de Fe₂O₃ (59,24 %). Le pourcentage en poids

de SO_3 dans le gypse est de l'ordre de 36,86 %, ce qui donne un gypse de pureté de l'ordre de 79,24 %.

6.2.2. Composition minéralogique

6.2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les phases minéralogiques des matières premières détectées par diffraction des rayons X sont présentées dans la figure (6.1).

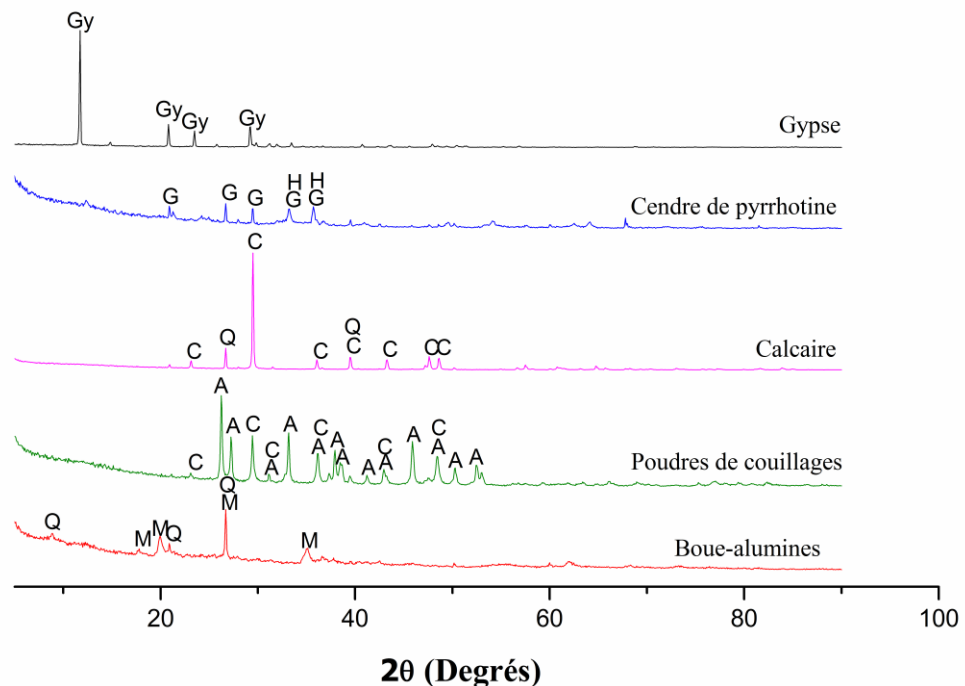


Figure 6.1. Diffractogrammes des rayons X des matières premières. M (Muscovite): $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$; Q (Quartz): SiO_2 ; A (Aragonite): CaCO_3 ; C (Calcite): CaCO_3 ; H (Hématite): Fe_2O_3 ; G (Goethite): $\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$; Gy (Gypse): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les principales phases minérales observées dans les boues-alumines sont : Muscovite $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ et Quartz (SiO_2) [10, 13]. Le diffractogramme des poudres de coquillages montre la présence de carbonates sous ses deux formes : Aragonite et Calcite. En revanche le calcaire contient principalement de la Calcite, très peu de Quartz. Par contre dans les cendres de pyrrhotine, deux phases majeures ont été identifiées : Hématite (Fe_2O_3) et Goethite ($\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$).

6.2.2.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IRTF des matières premières sont illustrés sur la figure (6.2). Les boues-alumines sont caractérisées par une bande vers 3620 cm^{-1} due à la déformation du groupe silanol libre Si-OH. Le doublet situé à 3466 et 3434 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupes silanols liés [13]. La bande qui apparaît à 1622 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire de H-O-H. La forte bande centrée à 1002 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les bandes les moins intenses situées entre 897 et 696 cm^{-1} sont caractéristiques aussi des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les triplets bien marqués situés à 420 , 460 et 527 cm^{-1} correspondent à la déformation angulaire de O-Si-O [10, 13].

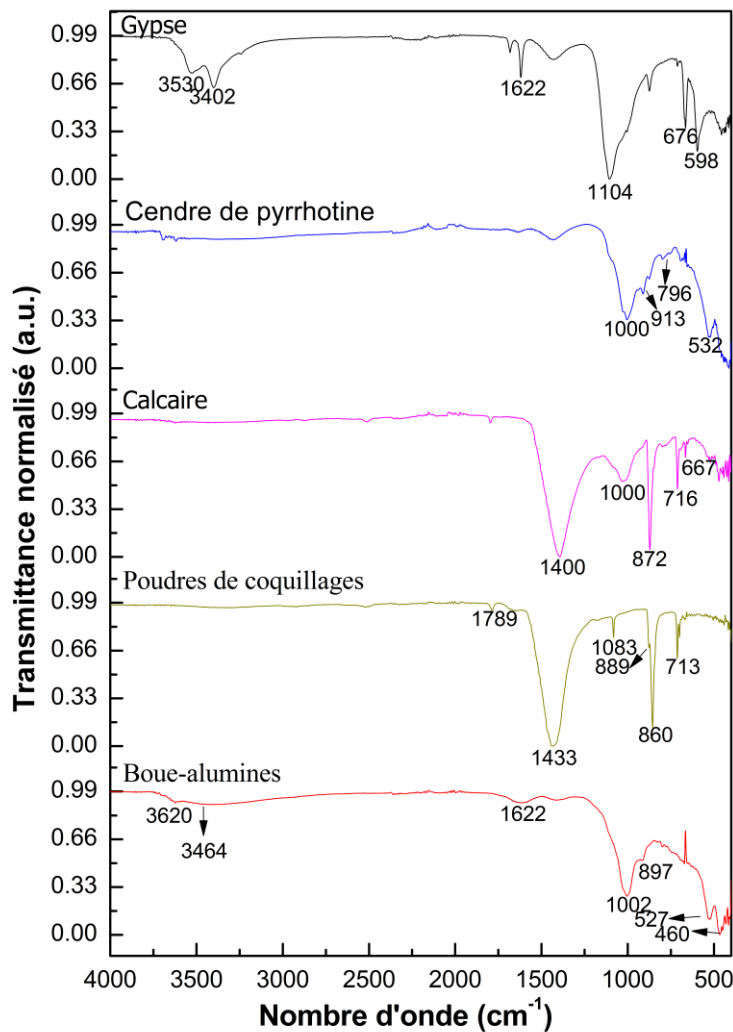


Figure 6.2. Les spectres IRTF des matières premières.

Les deux bandes à 1789 cm^{-1} et à 1433 cm^{-1} correspondent à la présence du CaCO_3 dans les poudres de coquillage. Les pics caractéristiques qui décrivent l'existence de la polymorphe Aragonite ont été observés respectivement vers 1083 , 889 , 860 , et 713 cm^{-1} . Ceux-ci sont semblables à celles rapportées par Islam et al. [256].

Le calcaire est caractérisé par des bandes à 716 et 872 cm^{-1} et en particulier la bande forte à 1400 cm^{-1} sera attribuée à la calcite [257]. La bande évasée à 1000 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence de Si-O.

Les deux bandes de la Goethite sont épaulées à la bande évasée de silice et sont situées dans un intervalle de 913 à 796 cm^{-1} alors que la bande d'Hématite évasée est située à 532 cm^{-1} [258].

Pour le gypse, les bandes à 3530 , 3402 , 1622 et 1104 cm^{-1} correspondent à la présence de l'eau piégée dans le gypse. La bande enregistrée à 1622 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion du groupe S-O dans CaSO_4 [259]. Les résultats trouvés par analyse infrarouge sont en bon accord avec l'analyse par diffraction des rayons X pour les matières premières.

6.2.2.3. Morphologie des poudres de coquillages et des boues-alumines

Les boues-alumines présentent une phase amorphe dont la géométrie est mal définie (figure 6.3a). Les particules ont un aspect de colloïde emprisonnant de petits cristaux [10, 13]. Yang et al. [260, 261] ont également signalé par analyse MEB que l'alumine est sensiblement amorphe et sans forme. En revanche, les poudres de coquillages finement broyées (figure 6.3b) se composent principalement d'une population de particules fines de tailles et de formes irrégulières.

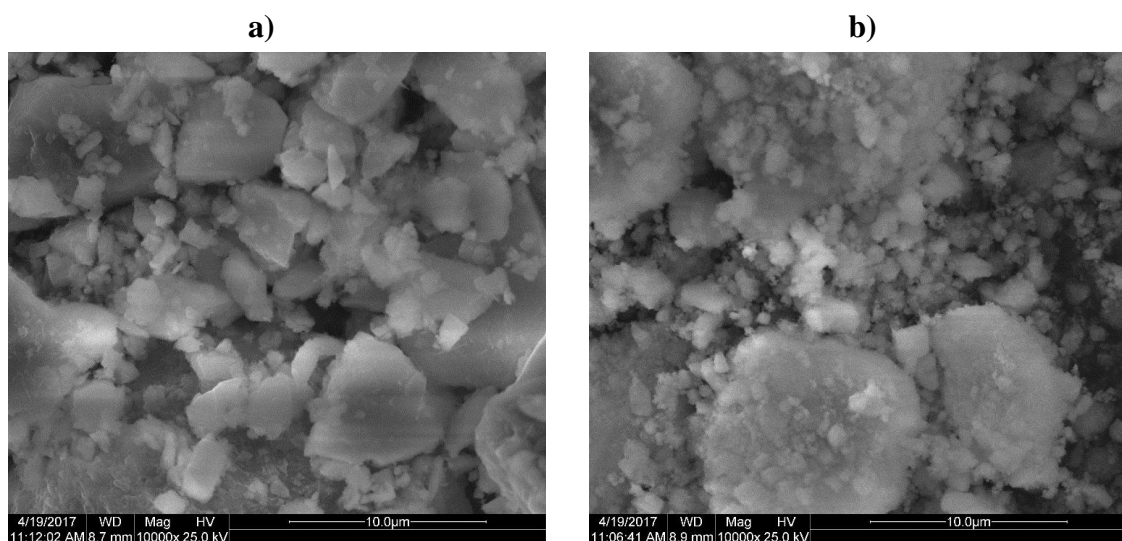


Figure 6.3. Analyse par MEB a) boue-alumines et b) poudre de coquillages (grossissement $\times 10000$).

6.3. Caractérisation de la farine crue

Les boue-alumines et les poudres de coquillages ont été mélangées avec d'autres matières premières ordinaires, comme le calcaire et les cendres de pyrrhotine pour produire la farine crue d'un ciment Portland.

Le mélange est conçu sur la base d'une analyse chimique des matières premières, Les proportions des différentes composantes ont été ajustés pour maintenir les valeurs de facteur de saturation en chaux (LSF), module silicique (SM), module alumino-ferrique (AM). Ces facteurs et modules peuvent être définie comme suit [85, 262, 263] :

- **L'indice de Saturation en chaux (LSF) :**

$$LSF = \frac{\%CaO}{2,8 \times \%SiO_2 + 1,2 \times \%Al_2O_3 + 0,65 \times \%Fe_2O_3} \quad (6.1)$$

- **Module Silicique**

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (6.2)$$

- **Module Alumino-Ferrique :**

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (6.3)$$

Dans ce travail, la formulation de la farine crue retenue en respectant les équations des indices chimiques LSF, SM et AM est :

Calcaire = 74,5 %, Boue-alumines = 5 %, Poudres de coquillages = 19 %, Cendre de pyrrhotine= 1,5 %.

La composition chimique et minéralogique est donnée respectivement par le tableau (6.2) et la figures (6.4)-(6.5). Nous remarquons que les indices chimiques LSF, SM et AM calculés d'après la composition chimique de la farine crue sont du même ordre que ceux obtenues pour le ciment Portland. Dans la farine crue de ciment Portland standard ces paramètres peuvent varier de 94 à 102 % pour LSF, 2,0 à 2,6% pour SM et 1,2 à 1,6 % pour AM [75, 88].

L'analyse par diffractogramme des rayons X (figure 6.4) de la farine crue montre trois phases minérales cristallisées : Carbonate de Calcium, Aragonite syn et Quartz. L'analyse par infrarouge confirme aussi l'existence de CaCO₃ (1394, 1024, 872, 791 et 710 cm⁻¹) et de SiO₂ (528 et 467 cm⁻¹) (figure 6.5).

Tableau 6.2. Composition chimique de la farine crue (%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	P.A.F	LSF	MS	AF
Farine crue	13,76	2,87	2,26	43,08	0,46	0,16	0,22	0,21	0,04	0,23	-	0,075	36,56	99,17	2,68	1,27

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

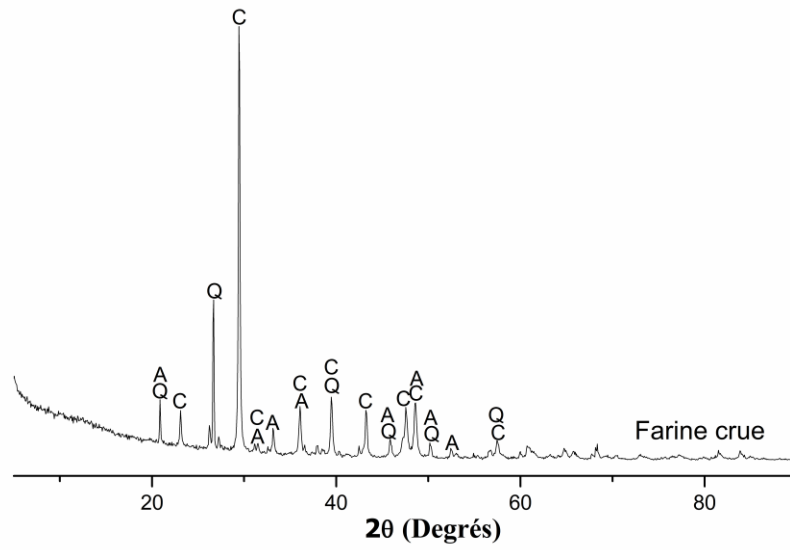


Figure 6.4. Diffractogrammes des rayons X de la farine crue. A (Aragonite) CaCO_3 ; C (CaCO_3); Q (SiO_2).

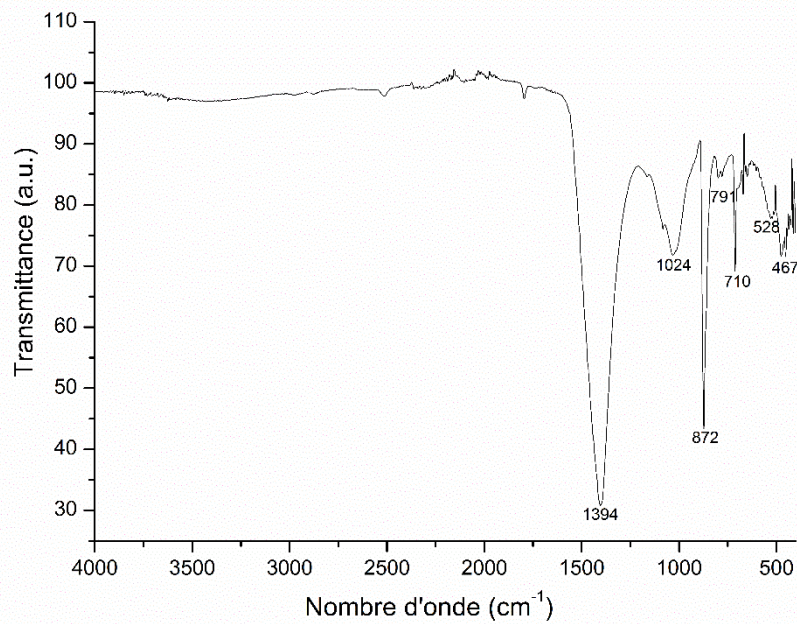


Figure 6.5. Spectre IRTF de la farine crue.

6.4. Caractérisation du clinker et du ciment

6.4.1. Composition chimique

Les résultats des analyses chimiques pour le clinker et du ciment produit, ainsi que les modules ou les indices chimiques et les phases minéralogiques calculés par les équations de Bogue sont présentés dans le tableau (6.3). La figure (6.6) donne une image du clinker synthétisé dans cette étude.

Les teneurs obtenues de la chaux libre sont de l'ordre de 1,51 % pour le clinker et de 1,12 % pour leur ciment, valeurs acceptables, n'auront aucune influence négative sur les propriétés mécaniques du ciment produit, la qualité de ce ciment répond aux normes standard NM 10.1.004 d'un ciment Portland dont les teneurs en chaux libres varient généralement entre 0,5 % et 1,91 % [75, 264]. Des valeurs supérieures à 2 % en chaux libres dans les ciments pourraient avoir des effets néfastes sur la qualité du ciment [265]. Dans notre cas la clinkerisation de nos échantillons à 1450 °C pendant 30 minutes est suffisante pour décomposer complètement la CaCO₃ présente dans la farine crue.

Tableau 6.3. *Composition chimique et minéralogique de clinker et du ciment produit (%).*

	Clinker	Ciment
Composition chimique		
SiO ₂	20,86	19,87
Al ₂ O ₃	4,56	4,41
Fe ₂ O ₃	3,48	3,23
CaO	68,75	67,04
MgO	0,74	0,80
SO ₃	0,08	1,77
K ₂ O	0,09	0,11
TiO ₂	0,32	0,31
MnO	0,06	0,06
P ₂ O ₅	0,37	0,34
Na ₂ O	-	-
SrO	0,120	0,117
P.A.F	0,46	1,85
Les indices chimiques		
LSF	104	106,4
MS	2,59	2,60
AF	1,31	1,37
Composition minéralogique (selon les formules de Bogue)		
C ₃ S	78,09	73,20
C ₂ S	0,98	1,83
C ₃ A	6,20	6,23
C ₄ AF	10,58	9,82
Chaux libre		
CaO _l	1,51	1,12

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

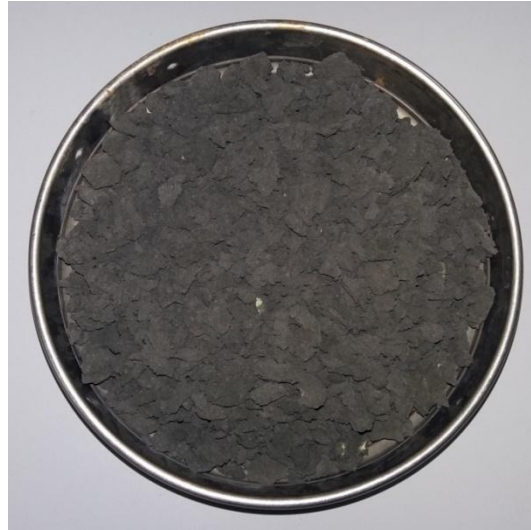


Figure 6.6. Clinker obtenu à 1450°C.

Les concentrations en oxydes typiques, tels que SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ et CaO dans le ciment produit, sont semblables à celles du ciment Portland industrielle [249, 266-270].

La composition minéralogique est dérivée en appliquant les équations de Bogue. Les formules proposées par Bogue permettent de calculer les proportions théoriques des phases du clinker et du ciment à partir de la composition en oxydes. Les formules de Bogue actuellement utilisées sont [14, 78, 270] :

$$C_3S(\%) = 4,07 \times [C - (0,7 \times \bar{S}) - (1,27 \times (P.A.F / 2) - CaO_1)] - [(7,6 \times S) + (6,72 \times A) + (1,43 \times F)] \quad (6.4)$$

$$C_2S(\%) = 2,87 \times S - 0,75 \times C_3S \quad (6.5)$$

$$C_3A(\%) = 2,65 \times A - 1,69 \times F \quad (6.6)$$

$$C_4AF(\%) = 3,04 \times F \quad (6.7)$$

Avec, C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, \bar{S} : SO₃, CaO₁: chaux libre et P.A.F: Perte au feu à 975 °C.

L'ajout de boue-alumines jusqu'à 5 % et de poudres de coquillages jusqu'à 19 % à la farine crue préparée n'ont aucun effet évident sur les compositions chimiques ou minéralogiques du clinker et leur ciment produit, selon les résultats des analyses chimiques et les calculs de Bogue, il convient de noter que les principales phases minéralogiques formées sont C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF, similaire à celles du ciment Portland commercial (tableau 6.4).

Tableau 6.4. Compositions chimiques et minéralogiques de ciment et de clinker provenant de diverses sources.

Composition chimique du ciment Portland (%)								Références
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
20,6	4,5	2,4	63,4	1,9	3,2	-	-	[266]
19,7	5,3	4,2	63,5	0,9	2,1	1,8	-	[249]
20,07	4,86	3,07	64,25	0,95	3,55	1	0,22	[267]
21,91	5,30	3,67	65,1	1,51	2,44	0,62	0,19	[268]
Composition chimique du clinker Portland (%)								
21,01	5,17	3,14	66,78	1,13	0,88	0,19	0,13	[269]
21,99	5,7	4,45	64,7	1,31	0,72	0,55	0,13	[270]
Les phases minéralogiques du ciment Portland (%)								
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF					
56,9	13,8	8,8	8,8					[264]
56,01	20,88	7,58	13,53					[270]
47,22	20,64	3,95	16,57					[271]
60,04	12,54	9,25	11,02					[272]
67,1	5,9	7,8	9,6					[273]

La somme des teneurs des phases principales minéralogiques telle que C₃S et C₂S est du même ordre que celui calculé pour un clinker Portland [78, 264, 270-273]. Le facteur de saturation en chaux (LSF) a été fixé à 104 % ce qui explique les fortes proportions d'Alite par rapport au Bélite dans le clinker obtenu.

6.4.2. Minéralogie

6.4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les phases minéralogiques du clinker et du ciment obtenu déterminés par analyse de diffraction des rayons X, sont représentées sur la figure (6.7).

A partir du diffractogramme des rayons X, nous pouvons constater que la composition minéralogique principale de nos échantillons comprenait C₃S, β-C₂S, C₃A et C₄AF. Ce qui implique que le recyclage des boues-alumines et des poudres de coquillages dans ce cas n'a pas d'incidence qualitative sur les phases minéralogiques formés dans le clinker généré. C₃S (Ca₃SiO₅) possède une structure Orthorhombique, alors que β-C₂S (Ca₂SiO₄) ont des structures Monocliniques et C₃A cristallise dans deux formes Cubique (Ca₃(Al₂O₆)) et Orthorhombique (Ca₃Al₂O₆). Il n'y pas de différence entre les compositions minérales de notre ciment produit à partir du clinker à base de boue-alumines, et de poudres de coquillages et les ciments Portland commerciale [269].

D'autre part, il existe une corrélation entre LSF et la teneur en C₃S [14, 75], plus le facteur de saturation en chaux LSF est élevé plus la teneur en C₃S est élevée après clinkerisation, ce qui

a été confirmé par FX (tableau 6.3). On note aussi l'absence de pics de la chaux libre (CaO), d'où le bon choix de la température de clinkerisation.

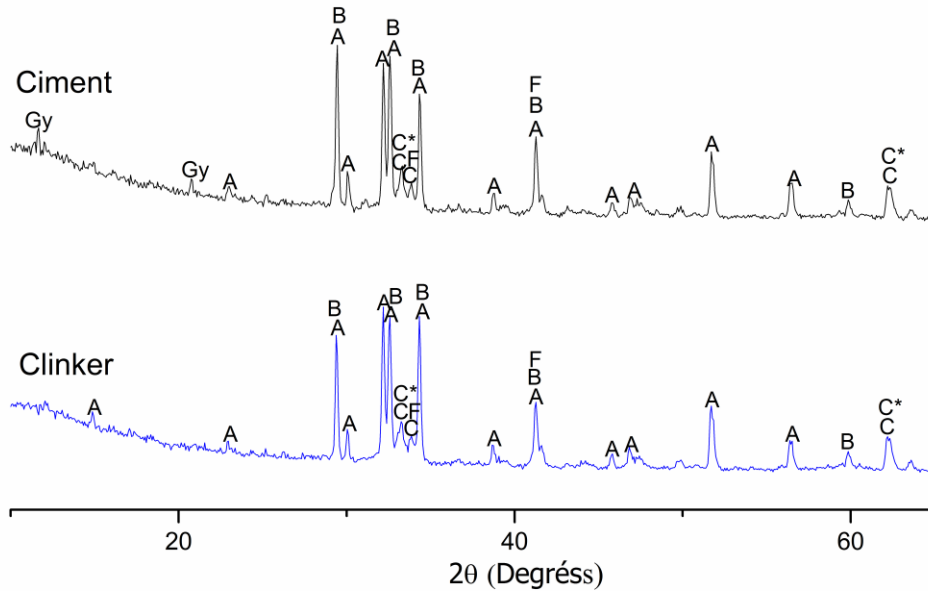


Figure 6.7. Diffractogramme de rayons du clinker et leur ciment produit. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; (β - Bélite) : (Ca_2SiO_4) ; C (Célite) : $Ca_3(Al_2O_6)$; C* (Célite) : $Ca_3Al_2O_6$; F (Félite) : $(4CaOAl_2O_3Fe_2O_3)$; Gy (Gypse) : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

6.4.2.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge

Dans le spectre IRTF du clinker et du ciment synthétisé (figure 6.8), les bandes d'absorption à 890 cm^{-1} et 517 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibrations de valence et de déformation de la liaison Si-O des phases siliceuses β -C2S et C3S [89, 125]. En outre, la bande 1494 cm^{-1} est attribué à la présence de CaO, alors que la bande à 1110 cm^{-1} , est attribué à la vibration d'étirement asymétriques de groupe S-O du gypse [88, 123].

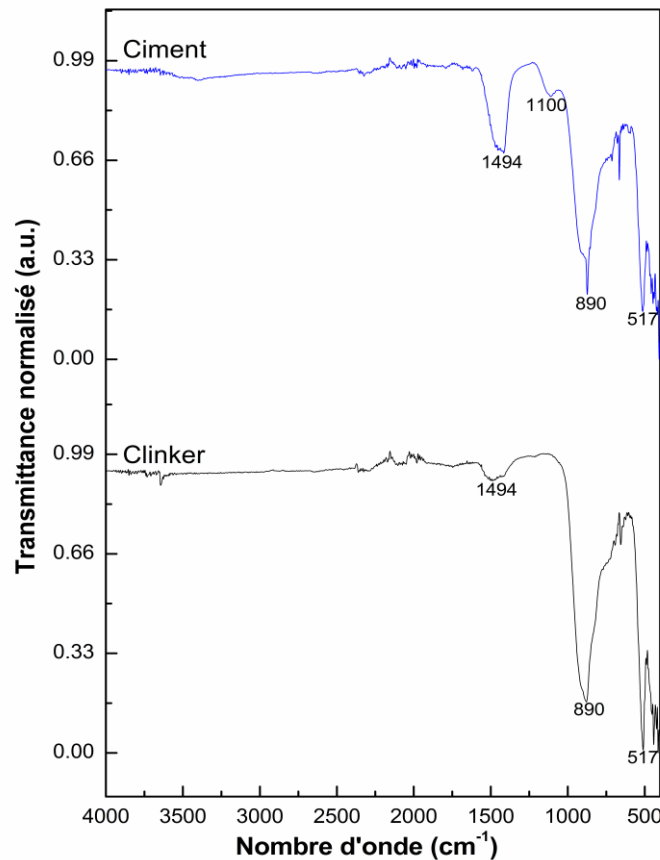


Figure 6.8. Spectre IRTF du clinker et leur ciment produit.

6.4.3. Caractéristiques microstructurales

La figure (6.9) montre la microstructure typiquement obtenue pour le clinker. La figure (6.9-a) montre la répartition d'une population de graines de phase homogène dans le clinker. Après le broyage, ce clinker est constitué principalement d'un mélange de cristaux de formes grossières et angulaires, de granulométrie variable.

Dans la figure (6.9-b) les phases peuvent être distinguées par leurs couleurs grises et leurs formes. Les grains de l'Alite apparaissent en gris clair, sous forme de grands cristaux de forme indéfinie facilement reconnaissable [14, 85, 274, 275]. En revanche la Bélite a également été identifiée comme des cristaux arrondis, sphéroïde ou ovales de couleur gris foncé [14, 274-277]. Les cristaux d'Alite étaient peu nombreux et uniformément répartis par rapport à la Bélite, peut être due à une meilleure cuisson du mélange et d'autres part à une forte indication que le processus de clinkérisation a plutôt favorisé la formation de C₃S.

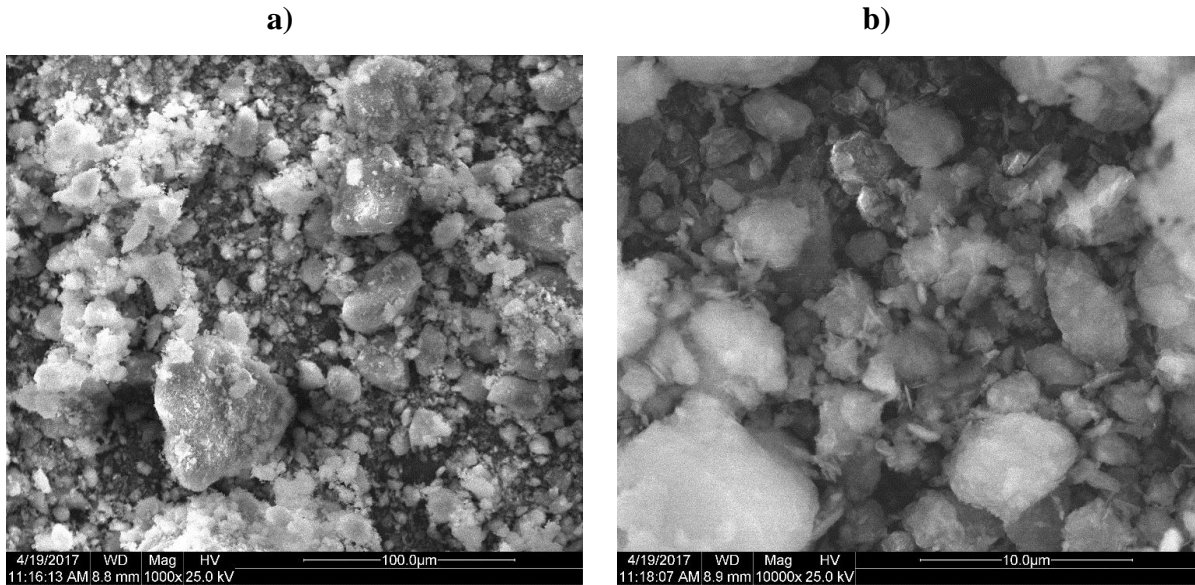


Figure 6.9. Micrographie MEB du clinker obtenu à 1450 °C (grossissement x 10000).

6.4.4. Propriétés mécaniques des mortiers de ciment

Les figures (6.10) et (6.11) montrent l'évolution temporelle de la résistance à la flexion et à la compression respectivement mesurée sur des échantillons de mortier conservés dans l'eau (1) et dans l'air (2) à 20 ± 1 °C. Les éprouvettes de mortiers (40 mm × 40 mm × 160 mm) avec un rapport Eau/ciment de 0,5 ont été produits à partir de ciments synthétisés (figure 6.12).

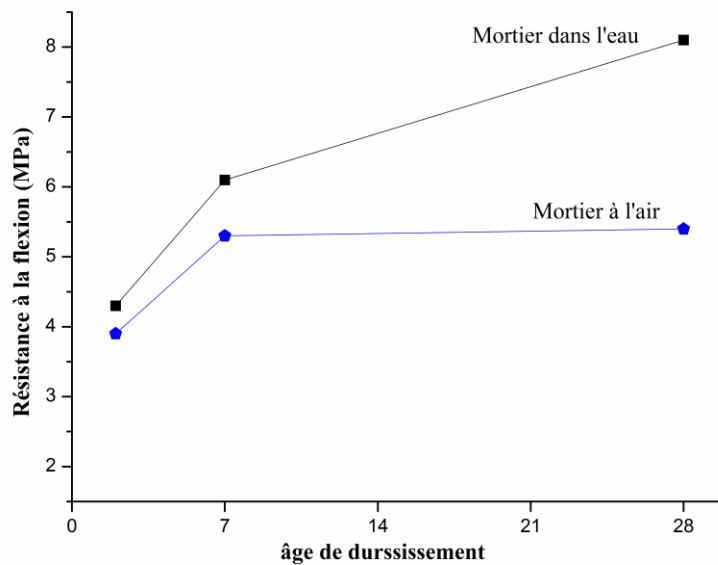


Figure 6.10. Résistance à la flexion du mortier de ciment après différents âges de durcissement.

Nous constatons que les résistances à la flexion et à la compression de tous les mortiers ayant durci dans l'eau ou dans l'air augmentent avec le temps. Ce développement rapide de la résistance dès le début du durcissement est attribué aux teneurs élevés de C_3S et C_3A dans la composition minéralogique des ciments d'après Santos et al., et Akindahunsi et al. [277, 278]. La présence de C_3S en quantité assez élevée augmente la force jusqu'à 28 jours [75]. Les mortiers durcis dans l'eau atteignent 17,4 MPa en 2 jours, 31,9 MPa en 7 jours et 56,1 MPa en 28 Jours, ces valeurs de résistance à la compression répondent bien aux exigences commerciales et le ciment obtenue fait partie de la catégorie des ciments 52,5 N, norme EN 197-1 [246], cette norme stipule qu'au bout de deux jours la résistance à la compression devrait être égale au moins à 20 MPa et au bout de 28 jours devrait être égale à 52,5 MPa. Les mêmes valeurs de résistance à la compression des ciments à base des déchets rapportés par plusieurs auteurs [65, 265, 279-283] sont du même ordre qu'aux ciments Portland.

En revanche les résistances des mortiers dans l'air atteignent 15,9 MPa en 2 Jours, 26,2 MPa en 7 jours et 37,6 MPa en 28 Jours. Comme mentionné par M. Gesoglu et al., [264] l'eau de durcissement a un effet positif sur la résistance et pourrait pénétrer dans les pores extérieurs du mortier et entraîner une hydratation rapide des phases du ciment, par conséquent permet le développement rapide de la résistance des ciments.

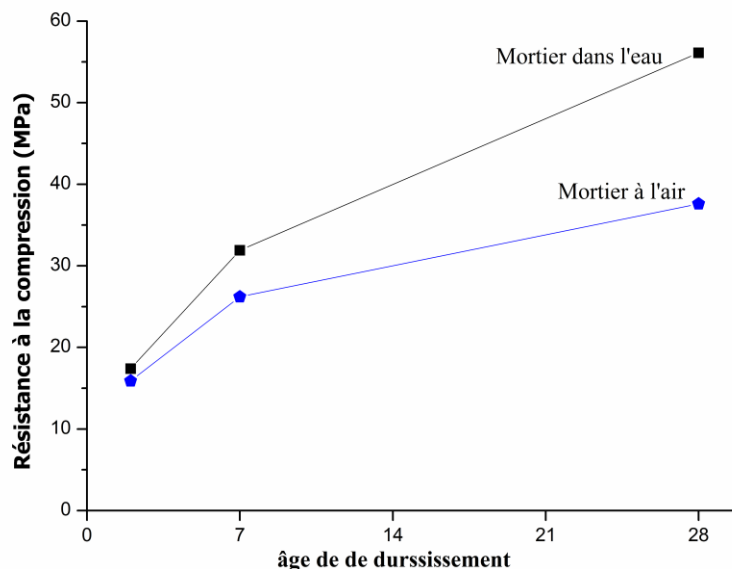


Figure 6.11. Résistance à la compression du mortier de ciment après différents âges de durcissement.



Figure 6.12. Prismatiques spécimens ($40 \times 40 \times 160$ mm) de mortiers à l'âge de 28 jours pour l'hydratation dans l'eau (1) et dans l'air (2).

6.5. Conclusion

Nous avons évalué dans cette étude, la possibilité de valorisation du potentiel des poudres de coquillages et les boue-alumines en tant que ressources silico-alumineuse et calcaire efficaces dans la farine crue pour la synthèse du clinker Portland. Le mélange poudre de coquillages et de boue-alumines ayant subi une calcination préalable à $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, produit un ciment dont la composition chimique et minéralogiques est comparable au ciment Portland standard.

Les résultats obtenus par DRX et MEB ont également révélés une forte teneur de la phase C_3S , responsable de la forte résistance à la compression pendant les quatre semaines de durcissement avant 28 jours, tandis que la résistance à la compression après 28 jours est essentiellement due à l'hydratation lente de la phase C_2S . L'exploitation des déchets boue-alumines et coquillages contribuera non seulement à la production des matériaux de construction économiques, mais aussi à la réduction des décharges sur les sites d'enfouissement et de la pollution de l'environnement.

CHAPITRE 7

SYNTHESE DU CIMENT BELITIQUE A FAIBLE IMPACT ENVIRONNEMENTAL A PARTIR DES BOUE-ALUMINES

7.1. Introduction

Le ciment Bélitique est une sorte de ciment dont le clinker est synthétisé à une température relativement plus basse que le clinker Portland, il comprend de la Bélite C_2S comme phase majeure. Ce type de ciment présente certains avantages par rapport au ciment Portland. Le clinker Portland est produit à une température supérieure à $1450\text{ }^\circ\text{C}$ et nécessite une énergie thermique considérable (3100 MJ/tonne de clinker) pour la formation de la phase Alite C_3S , ce qui a pour conséquence, la production d'énormes quantités de dioxyde de carbone, contribuant ainsi au réchauffement de l'atmosphère par effet de serre. En revanche, l'énergie nécessaire pour produire la Bélite est moindre que l'énergie thermique totale nécessaire pour la production de l'Alite, la Bélite nécessite environ 1350 kJ/kg alors que l'Alite a besoin d'environ 1810 kJ/kg [91, 92]. La production d'un ciment Bélitique, est donc un moyen d'économiser l'énergie thermique et de réduire les émissions de CO_2 , car la formation de C_2S se termine à des températures plus basses que C_3S pour un taux de coefficient de saturation en chaux LSF inférieur à 85% [92, 284].

En effet, dans le cas de la synthèse de clinker à base de boue-alumines, la réduction de 85 à 80% du LSF permet des économies d'énergie de 20 à 15% et réduit les émissions de CO_2 de 20 à 30% . Néanmoins, le ciment Bélitique se caractérise par une hydratation lente pendant le temps de durcissement par rapport au ciment Portland, ce qui limite sa contribution à la résistance mécanique pendant les premiers 28 jours. En effet, bien que l'hydratation de C_3S et de C_2S donne un produit silico-alumineux similaire et suivent des mécanismes d'hydratation similaires, il a été indiqué que la phase C_2S a une cinétique d'hydratation relativement plus lente [92, 121, 140, 131, 284, 285].

Récemment, plusieurs études ont été intéressées par l'ajout de différents types de boues dans la production d'un ciment Bélitique. El Alfi et al. [123], ont étudié l'utilisation d'un mélange brut contenant, 25 % de kaolin, 20 % de gypse et 55 % de boues riches en CaO sous-production de l'industrie du marbre, pour la production d'un ciment Sulfo-alumineux Bélitique avec des propriétés mécaniques intéressantes. Bastos da Costa et al. [286], ont rapporté que les boues sous-produit de la bauxite, produit au cours du processus électrochimique de l'anodisation de l'aluminium peuvent utilisées comme ajout une matrice silico-alumineuse et calcaire pour donner un ciment de résistance mécanique supérieur à 40 MPa après 28 jours. Maheswaran et al. [287], ont utilisé les boues de papeterie avec un autre résidu industriel en tant que matières premières pour la préparation d'un ciment Bélitique contenant 89,3 % de β -Bélite et 5,93 % de α -Bélite.

Dans notre cas, la préparation de ciment Bélitique est basé sur nos travaux de recherche antécédents [13, 14] indiquant que la boue-alumine, contenant des traces de CaO devient structurellement plus réactive après un traitement thermique à 1200 °C et permet la formation de la Bélite, pouvant ainsi constituer un ajout intéressant aux farines crues pour la synthèse d'un ciment Bélitique à faible impact environnemental réactive à basse température dans le domaine des matériaux de constructions.

7.2. Caractérisation de la matière première et la farine crue

Les matières premières utilisées pour la préparation de la farine crue d'un clinker Bélitique sont : les boue-alumines, calcaires et cendre de pyrrhotine. La composition chimique des matières premières et la farine crue obtenues par fluorescence X sont données dans le tableau (7.1).

Tableau 7.1. *Composition chimique des matières premières et de la farine crue (%).*

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SrO	P.A.F
Boue-alumine ₁	33,08	48,94	4,46	4,67	0,7	0,17	2,53	0,36	0,24	0,21	-	0,025	4,45
Boue-alumine ₂	13,52	47,67	1,13	2,49	0,05	0,18	0,56	0,12	0,90	0,16	-	0,016	33,14
Calcaire ₁	18,11	1,61	2,1	41,38	0,77	0,23	0,27	0,39	0,07	0,48	-	0,056	34,46
Calcaire ₂	6,70	2,44	1,16	46,39	1,98	0,24	0,47	0,11	0,04	0,03	-	0,003	40,37
Cendre de pyrrhotine	16,07	7,35	59,63	5,14	0,65	0,05	0,16	0,34	0,13	1,65	-	0,010	0,17
Farine crue	12,92	5,13	3,31	37,98	0,67	0,15	0,30	0,12	0,10	0,22	-	0,036	38,98

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

L'alumine, la silice, le fer et la chaux sont les principaux ingrédients des boue-alumines, également sont les principaux composés chimiques des matières premières des ciments. Ces résidus sont souvent classés comme non toxiques et leur composition moyenne semble

favoriser le processus de recyclage dans les matériaux de constructions. Les principaux matériaux inorganiques cristallins trouvés dans les boues-alumines sont la Muscovite ($Al_3H_2KO_{12}Si_3$) et le Quartz (SiO_2) [10, 11, 13].

Les proportions d'oxydes utilisées dans la composition des matières premières répondent à des exigences strictes, car il est parfois nécessaire d'ajuster la composition du mélange par incorporation de calcaire comme source principal de la chaux et cendre de pyrrhotine pour le fer.

La proportion des principaux constituants du clinker se calcule sous la forme de rapports, de modules ou d'indices chimiques. Un premier calcul a été effectué à partir de matières premières afin de déterminer le pourcentage d'incorporation de chacun des matériaux dans le mélange farine crue selon les équations suivantes (7.1) - (7.3) [14, 75, 77, 262, 288] :

- **L'indice de Saturation en chaux (LSF) :**

$$LSF = \frac{\%CaO}{2,8 \times \%SiO_2 + 1,2 \times \%Al_2O_3 + 0,65 \times \%Fe_2O_3} \quad (7.1)$$

- **Module Silicique**

$$SM = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \quad (7.2)$$

- **Module Alumino-Ferrique :**

$$AM = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (7.3)$$

Le facteur de saturation en chaux (LSF) est estimé à 85,37 % pour la farine crue préparée, est en accord avec les coefficients de saturation en chaux qui varie entre 78 % et 85 % pour le clinker Bélitique [75, 91, 92, 288]. Le module Alumino-ferrique (AM) est de 1,55 % et le module silicique (SM) est de 1,53 %. Généralement AM et SM ont été maintenus à 1,9 % et 3,3 % respectivement pour les ciments Bélitique [91, 288]. La composition de la farine crue préparée est dosée comme suit :

4 % boue-alumine₁ + 5,5 % boue-alumine₂ + 73 %calcaire₁+ 14 % calcaire₂+ 3,5 % cendre de pyrrhotine.

Après homogénéisation et broyage, la composition moyenne de la farine crue donnée par analyse à fluorescence X données dans le tableau (7.1) est en accord avec la composition chimique moyenne de la farine crue d'un ciment Bélitique [92, 131]. Les phases cristallines présentes dans la farine crue sont la Calcite ($CaCO_3$) et le Quartz (SiO_2) (figure 7.1). Ces

phases inter-réagissent pour donner de la Bélite, de l'Alite et d'autres phases silico-alumineuses tel que C₃A et C₄AF.

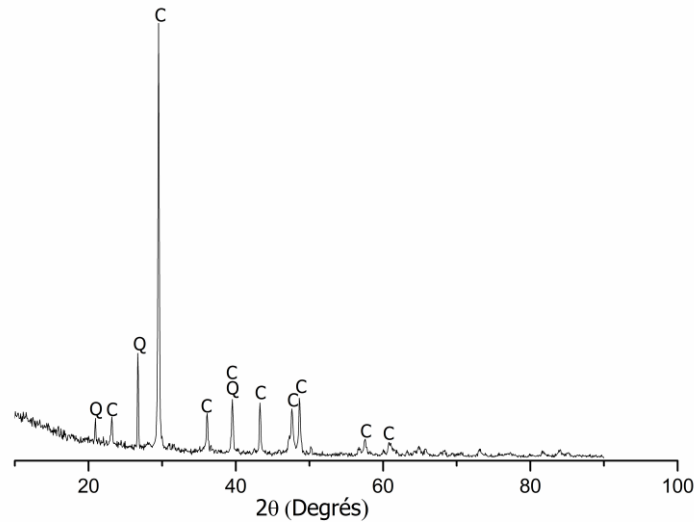


Figure 7.1. Diffractogramme des rayons X de la farine crue. C (CaCO₃), Q (SiO₂).

7.3. Composition minéralogique du clinker et du ciment Bélitique

7.3.1. Analyse par fluorescence X

Les compositions chimiques et minéralogiques des clinkers produits et des ciments correspondants sont présentées dans le tableau (7.2). La figure (7.2) présente les images d'un ensemble de trois clinkers synthétisés à différentes températures. Les phases minéralogiques des clinkers et leurs ciments ont été calculés par les estimations dérivées de Bogue selon les équations. (7.4) - (7.7) [14, 78, 270].

$$C_3S(\%) = 4,07 \times [C - (0,7 \times \bar{S}) - (1,27 \times (P.A.F / 2) - CaO_1)] - [(7,6 \times S) + (6,72 \times A) + (1,43 \times F)] \quad (7.4)$$

$$C_2S(\%) = 2,87 \times S - 0,75 \times C_3S \quad (7.5)$$

$$C_3A(\%) = 2,65 \times A - 1,69 \times F \quad (7.6)$$

$$C_4AF(\%) = 3,04 \times F \quad (7.7)$$

Avec, C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃, S: SO₃, CaO₁: chaux libre et P.A.F: Perte au feu à 975 °C.

Tableau 7.2. Analyse chimique des clinkers et de leurs ciments respectifs.

	Clinker 1200 °C	Ciment 1200°C	Clinker 1250°C	Ciment 1250°C	Clinker 1300 °C	Ciment 1300°C
Composition chimique						
SiO ₂	21,35	20,27	20,86	20,05	21,01	20,14
Al ₂ O ₃	8,33	7,84	8,01	7,68	8,56	8,00
Fe ₂ O ₃	5,36	5,07	5,46	5,17	5,45	5,12
CaO	61,81	60,25	62,75	61,27	62,18	61,01
MgO	1,09	1,10	1,11	1,13	1,13	1,16
SO ₃	0,21	2,01	0,16	1,79	0,13	1,75
K ₂ O	0,44	0,42	0,30	0,30	0,24	0,24
TiO ₂	0,20	0,18	0,20	0,19	0,20	0,19
MnO	0,17	0,15	0,16	0,16	0,17	0,15
P ₂ O ₅	0,36	0,34	0,36	0,35	0,36	0,34
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,059	0,062	0,060	0,062	0,060	0,061
CaO _l	3,47	3,25	3,36	3,13	0,56	0,45
P.A.F	0,55	2,23	0,49	1,77	0,42	1,74
Composition minéralogique						
C ₃ S	9,39	6,56	19,82	15,57	24,34	20,85
C ₂ S	54,20	53,23	44,92	45,80	41,94	40,57
C ₃ A	13,07	12,26	12,00	11,61	13,47	12,55
C ₄ AF	16,29	15,32	16,60	15,72	16,57	15,56

P.A.F : Perte au feu à 975 °C.

En comparant avec les compositions chimiques et minéralogiques des clinkers et ciments Bélitique synthétisés, on voit que les oxydes typiques, tels que SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ et CaO sont présents à des concentrations semblables à celles du ciment Bélitique ordinaire [92, 131].

La chaux libre présente dans le clinker et du ciment correspondant obtenu à 1300 °C est en accord avec la teneur en chaux libre dans le ciment Portland rapporté dans la littérature [14, 288]. Généralement la teneur en chaux libre diminue durant un traitement thermique jusqu'au 0,56 % à 1300 °C ce qui explique la combinaison quasi-totale entre la chaux et les autres oxydes, indiquant que la température de cuisson est optimale à 1300°C.

Au fur et à mesure que la température augmente, la consommation de la chaux libre favorise la formation de la phase Alite à partir de 1200 °C et sa teneur continue à augmenter jusqu'à 1300 °C, à cette température la teneur en chaux libre diminué de 3,47 % à 0,56 %. La phase Bélite représente aussi une quantité appréciable dans les trois clinkers synthétisés à partir de 1200 °C.

Le facteur de saturation en chaux (LSF) a été ajusté préalablement à 85,37 % dans la farine crue ce qui va entraîner directement à une augmentation de la teneur en Bélite au détriment de l'Alite dans ces clinkers [92].

A) 1200 °C



B) 1250 °C



C) 1300 °C



Figure 7.2. Clinkers obtenus à différentes températures.

7.3.2. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X des clinkers et leurs ciments correspondants sont donnés par la figure (7.3). On note que l'addition de 9,5 % des boues-alumines n'affecte pas la

composition minéralogique des clinkers produits par rapport au clinker standard [92, 131]. Les principales phases minéralogiques formées dans les trois clinkers sont, C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .

La base de données cristallographiques indique que l'Alite est sous forme d'un réseau Monoclinique (Ca_3SiO_5), La phase Bélite cristallise aussi sous la forme Monoclinique reconnue généralement sous la forme polymorphe Ca_2SiO_4 (β -Bélite) [121, 289]. La phase Célide ($Ca_3Al_2O_6$) a également la forme Monoclinique.

Les pics de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) observés dans les ciments est dû essentiellement à l'ajout de 5 % de gypse aux clinkers. On remarque que plus la température augmente, les pics de l'Alite et Bélite restent inchangés alors que les pics de Célide augmentent et deviennent bien définies.

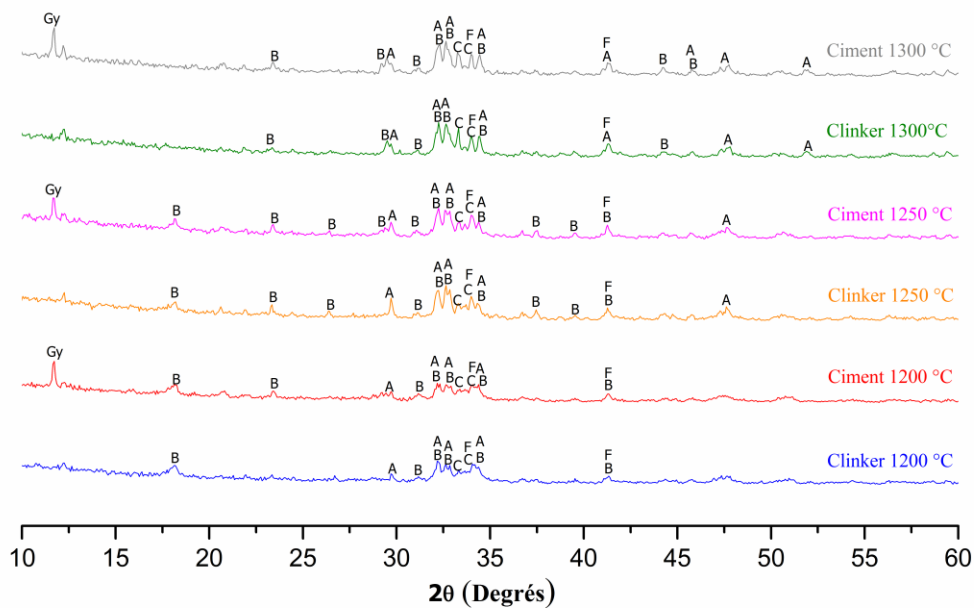


Figure 7.3. Diffractogramme des rayons X du clinker et du ciment correspondant obtenu à différentes températures. A (Alite) : Ca_3SiO_5 ; B (β -Bélite) : (Ca_2SiO_4) ; C (Célide) : $Ca_3(Al_2O_6)$; F (Féelite) : $(4CaOAl_2O_3Fe_2O_3)$; Gy (gypsum) : $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

7.3.3. Microstructures des clinkers Bélitiques

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour analyser la morphologie du clinker Bélitique obtenus à différentes températures. Les clichés de MEB, figure (7.4) montrent une évolution de la morphologie en fonction de la température.

Après broyage, les clinkers obtenus à 1250 °C et 1300 °C présentent une distribution de phase relativement homogène par rapport au clinker produit à 1200 °C. Les particules présentes

dans le clinker obtenu à 1300 °C ont une forme irrégulière et de taille plus grande due au processus de frittage. Taylor et Newbury [290] ont observé que la morphologie de clinkers met en évidence un mélange de grains poly-minéraliques et de grains monophasés d'Alite et de Bélite. Les grains de Bélite observés avaient une forme de grappes, constituées de cristaux arrondis de taille réduite et parfois sphéroïde [14, 131, 291]. Dans notre cas, les cristaux d'Alites ont été fusionnés par le frittage thermique et forment des cristaux plus grands, de faciès plutôt polygonal ou hexagonal à 1300 °C [14, 85].

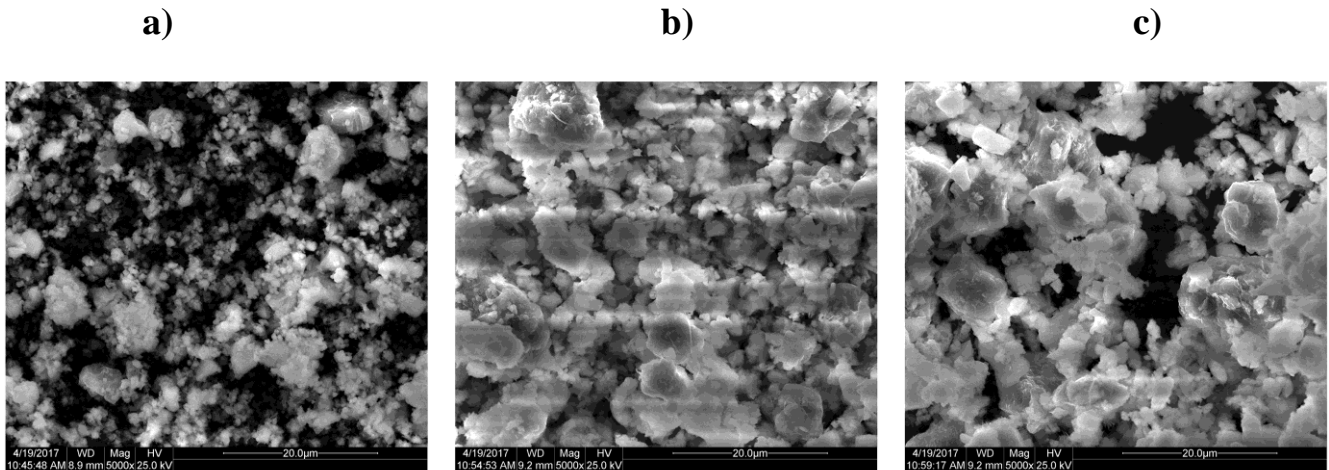


Figure 7.4. Micrographie MEB des clinkers obtenue à a) 1200 °C, b) 1250 °C et c) 1300 °C, avec un grossissement de x 5000.

7.3.4. Propriétés physiques et mécaniques des mortiers de ciment Bélitique

Les résultats des résistances à la flexion et à la compression obtenue après 2, 7 et 28 jours de durcissement sont présentés dans les figures (7.5)-(7.6).

Les résistances à la compression des mortiers préparés à partir des ciments synthétisés à 1200 °C et à 1250 °C sont faibles atteignant une valeur de 1,5 MPa après 28 jours. Il a suffi d'augmenter la température de 50 °C pour atteindre 1300 °C pour déclencher la formation de la phase Alite, responsable de l'augmentation de la résistance à la compression après quatre semaines de durcissement des mortiers [14]. Nous observons que les valeurs des résistances à la compression à différents âges de durcissement des mortiers à base de ciment obtenue à 1300 °C sont plus grandes que les résistances à la compression des ciments Bélitique ordinaire rapportés dans la littérature [92], les valeurs des résistances à la compression à cette température sont: 2,6 MPa à 2 jours, 8,2 MPa à 7 jours et 18,2 MPa à 28 jours. La résistance à la flexion atteint 5 MPa après 28 jours et peut atteindre jusqu'à 8,1 MPa pour un ciment Portland [14].

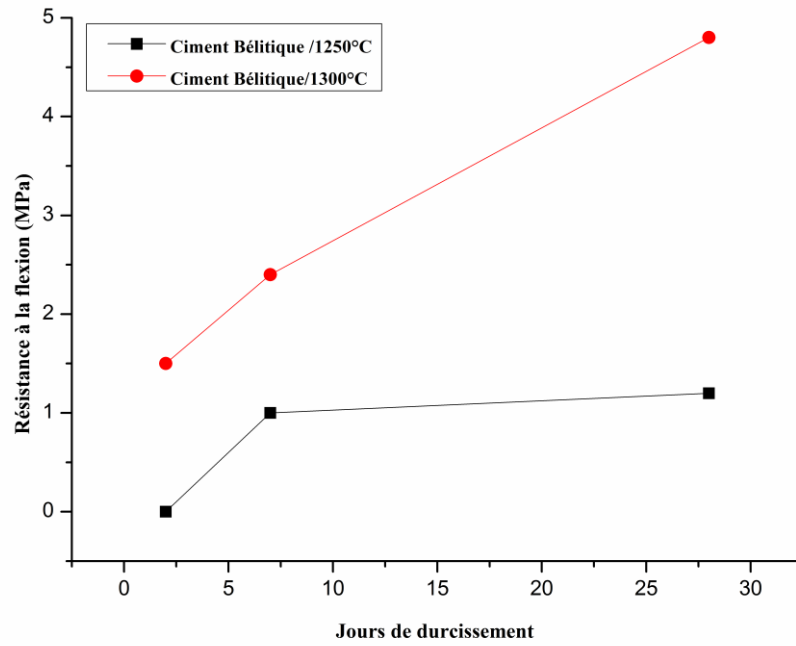


Figure 7.5. Résistance à la flexion des mortiers des ciments après différent âge de durcissement.

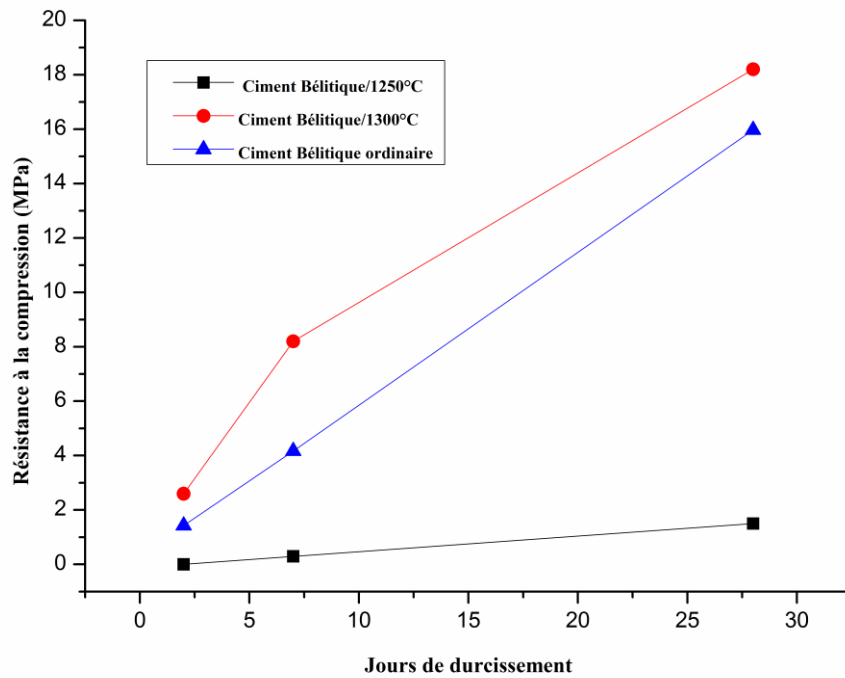


Figure 7.6. Résistance à la compression des mortiers des ciments Bélitique à base des boue-alumines et ciment Bélitique ordinaire [92] après différents âges de durcissement.

On sait que le ciment Bélitique ordinaire développe sa force de manière graduelle, en particulier pour les facteurs de saturation à faible teneur en chaux [289]. Le développement de la résistance de ciment synthétisé à 1300 °C pendant les jours de durcissement est dû principalement à l'augmentation de C₃S en fonction de température ce qui améliore la réactivité hydraulique du clinker Bélitique à 1300 °C [292]. Les résistances des mortiers préparés à partir des ciments synthétisés à 1200-1250 °C sont faibles en raison de la teneur élevée de la chaux libre dont l'influence est néfaste sur la propriété mécanique du ciment (tableau 7.2). Les teneurs en chaux libre supérieur à 2 % sont indésirables dans les clinkers car elles peuvent donner lieu à une expansion du ciment lors de l'hydratation du CaO en Ca(OH)₂ [293].

7.4. Conclusion

De l'analyse de ces résultats, il en découle dans la présente étude que la boue-alumine de l'unité de production de l'eau potable pourrait être exploitée efficacement comme matière première dans la farine crue, base de production du ciment Bélitique de haute qualité.

D'après les résultats obtenus, l'incorporation d'un déchet minéral tel que la boue-alumine dans la matière première pour la production d'un ciment Bélitique réactive avec de bonne caractéristique structurelle, minéralogique et mécanique à une température 1300 °C s'est révélé d'une importance majeure, la réduction de la consommation d'énergie et de l'émission de CO₂ sont deux aspects environnementaux et économiques considérables.

La nouvelle formulation de la farine crue à base de boue-alumine donné dans ce chapitre pourrait éventuellement aboutir à la commercialisation du ciment Bélitique, produit économique et environnementale qui pourrait ouvrir de nouvelles voies efficaces pour la valorisation des boues-alumines. Les boues-alumines sont une source riche en alumine.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les techniques actuelles de traitement des eaux potables, entraînent au cours des différents stades de traitement, la production d'importantes quantités de boue-alumine. L'évacuation et le stockage de ces boues-alumines s'avèrent coûteux et nécessite beaucoup d'espace. Le présent travail a été consacré tout d'abord à la caractérisation puis à la valorisation des boue-alumines issues de traitement de l'eau potable de la station Bouregreg en vue de la synthèse d'un ciment économique et écologique.

L'analyse en composantes principales (ACP) a été utilisée pour évaluer le degré de pollution des métaux lourds, des oligo-éléments et les évolutions saisonnières de divers paramètres physico-chimiques des boue-alumines. Les paramètres physico-chimiques (température de l'eau (Te), matières volatiles en suspension (MVS) et matières en suspension (MES) dans les boues brutes liquides, conductivité (Cond (s)) et pH (s) en plus de la teneur en éléments en traces du surnageant (Cd (s), Pb (s), Cr (s)), le pH et les teneurs en métaux lourds et en oligo-éléments (Pb, Cr, Cd, Fe, Al, Cu, Zn, P, N, K et C) dans des boue-alumines séchées. Les teneurs mesurées de Cd et Cr dans le surnageant n'ont pas dépassé les limites recommandées dans les eaux usées traitées pour l'irrigation ; cependant, la quantité de Zn, Pb et Cu mesurée dans les boue-alumines séchées a dépassé leurs limites telles que définies par les normes internationales. L'ACP révèle que la composante principale F₁ indique que 25,20 % de la variance totale est principalement attribuable à la teneur en Zn et à la conductivité, alors que la composante principale F₂ démontre que 21,00 % de la variance est probablement attribuable à la teneur en carbone et au pH (s).

L'analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X montre que les boues-alumines de Bouregreg sont essentiellement composées d'oxyde d'alumine, de silice, de fer dont le taux peut varier sensiblement selon les périodes de prélèvement des eaux brutes et peut conférer à la boue des propriétés physico-chimiques intéressantes. La composition minéralogique des boue-alumines peut également comporter une phase cristalline telle que le Quartz et la Muscovite. L'observation au MEB de ces boue-alumines montre une phase amorphe sous forme de flocons dont la géométrie est mal définie et emprisonnant de petits cristaux de Quartz et de Muscovite. Ces observations sont en corrélation avec les principales

phases minérales mises en évidence dans les essais de diffraction des rayons X.

L'étude du comportement thermique de ces boues, notamment celui de la déshydroxylation et les transformations de phases sont situées dans un intervalle de température comprise entre 300 °C et 800 °C. Ces transformations thermiques sont suivies par plusieurs méthodes analytiques (ATG-ATD, DSC, DRX, IRTF et MEB). Le suivi de l'analyse granulométrique de la taille de particules en fonction de la température montre une augmentation de la taille moyenne des particules en fonction de l'augmentation de la température, ceci est dû à une recristallisation de la phase amorphe en plusieurs phases solutions solides bien cristallisées. La réactivité des boue-alumines au traitement thermique est un signe favorable de l'aptitude des boues à réagir avec du calcaire pour donner un matériau liant. La cinétique de dégradation thermique des boue-alumines qui sont principalement de nature inorganique a été effectuée par analyse cinétique isoconversionnelle, en utilisant des données thermo-analytiques de DSC. L'analyse cinétique prédit le mécanisme de dégradation thermique des boue-alumines en fonction de la variation de l'énergie d'activation au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. L'information mécanistique obtenue par l'analyse cinétique est en accord avec les résultats de la caractérisation structurale. La présente étude indique que les boue-alumines d'eau potable de la station Bouregreg présentent un intérêt très considérable et un fort potentiel à utiliser dans les matériaux de constructions.

Pour produire un ciment Portland à base des boue-alumines, et montrer la réactivité hydraulique de ce ciment à base de boue-alumine, nous avons préparé deux mélanges de farines crues avec deux facteurs de saturation en chaux différents. Les résultats obtenus par les différentes techniques FX, DRX et MEB et du dosage de la chaux libre à l'éthylène glycol montrent que l'incorporation de 2,8 % de boue-alumines à l'état brute dans la farine crue₁ et de 7 % dans la farine crue₂ n'a eu aucune influence sur la formation des phases minéralogiques des clinkers synthétisés à 1450 °C et 1500 °C et leurs ciments produits additionnés de 3 % au gypse par rapport au ciment Portland standard. Les taux de chaux libres restent dans les normes et sont inférieure à 2 %.

La composition minéralogique en phases C₃S, β-C₂S, C₃A et C₄AF des ciments Portland produits est :

- (Ciment 1)_{1450 °C} est 61,36 % C₃S + 13,83 % β-C₂S + 7,03 % C₃A + 10,00 % C₄AF
- (Ciment 1)_{1500 °C} est 62,45 % C₃S + 15,25 % β-C₂S + 6,17 % C₃A + 9,97 % C₄AF
- (Ciment 2)_{1450 °C} est 39,67 % C₃S + 30,79 % β-C₂S + 12,27 % C₃A + 10,15 % C₄AF
- (Ciment 2)_{1500 °C} est 42,23 % C₃S + 28,66 % β-C₂S + 12,47 % C₃A + 10,12 % C₄AF

Les phases C_3S ont la forme de plaquettes de contour hexagonal avec des faces pyramidales distinctes alors que les cristaux de $\beta-C_2S$ sont de forme arrondie, de taille réduite et surface striée.

Le mortier basé sur (Ciment 1)_{1450 °C} peut être distingué comme classe de résistance 52,5 N car il a une résistance à la compression supérieure à 52,5 MPa en 28 jours. Plus précisément, les mortiers à base de (Ciment 1)_{1500 °C}, (Ciment 2)_{1450 °C} et (Ciment 2)_{1500 °C} peuvent être classés dans une catégorie de 42,5 N, alors que (Ciment 2)_{1400 °C} peut être classé dans la catégorie 32,5 R. La haute résistance à la compression de mortier à base de (Ciment 1)_{1450 °C} est due à la forte teneur de C_3S responsable du développement de la résistance à la compression pendant les quatre premières semaines de durcissement.

La nouvelle formulation proposée par l'addition de 5% des boues-alumines et de 19 % de poudres de coquillages du poids totale de la matière première dans la farine crue pour la synthèse d'un ciment Portland. Le clinker résultant obtenu à 1450 °C a la même composition chimique et minéralogique que le clinker standard, il convient de noter que les principales phases minéralogiques formées sont 73,20 % C_3S + 1,83 % $\beta-C_2S$ + 6,23 % C_3A + 9,82 % C_4AF calculées selon la méthode de Bogue, elles sont similaires à celles du ciment Portland standard. La microstructure des clinkers résultants a la forme similaire au ciment formé de manière conventionnelle, les grains de l'Alite apparaissent en gris clair, sous forme de grands cristaux alors que les grains de Bélite sont arrondis, sphéroïdes ou ovales de couleur grise foncé.

Les mortiers à base de ce ciment durcis dans l'eau atteignent une résistance à la compression de 17,4 MPa en 2 jours, 31,9 MPa en 7 jours et 56,1 MPa en 28 Jours. Ces valeurs de résistance à la compression répondent bien aux exigences commerciales et le ciment obtenu fait partie de la catégorie des ciments 52,5 N. Le développement rapide de la résistance dès le début du durcissement est attribué aux teneurs élevées de C_3S et C_3A dans nos ciments produits.

Les mortiers durcis à l'air atteignent une résistance à la compression de 15,9 MPa en 2 Jours, 26,2 MPa en 7 Jours et 37,6 MPa en 28 Jours. Nous constatons qu'au bout de 2 et 28 jours la résistance à la compression des mortiers durcis à l'air sont inférieure à celles obtenues avec un ciment durci dans l'eau, en effet la présence de l'eau entraîne une hydratation rapide des phases du ciment en pénétrant par les pores extérieurs du mortier.

D'un autre côté, nous avons tenté de synthétiser un ciment Bélitique à faible impact environnemental par l'incorporation de 9,5 % de boue-alumines dans la farine crue. Les résultats obtenus montrent que le meilleur clinker est obtenu à 1300 °C avec un facteur de

saturation en chaux de l'ordre de 85,37 % et une composition minéralogique : 41,94 % β -C₂S + 24,34 % C₃S + 13,47 % C₃A + 16,57 % C₄AF calculées selon la méthode de Bogue. Le taux de chaux libre dans les clinkers Bélitiques synthétisés à 1300 °C est dans la norme et il est de l'ordre de 0,56 %, en fin de cuisson signe d'une bonne combinaison entre leurs différents oxydes dans le mélange. Dans le clinker Bélitique obtenu à 1300 °C les grains de Bélite avaient une forme de grappes, constituées de cristaux arrondis de taille réduite et parfois sphéroïde, alors que celles de l'Alite sont plus grands, de faciès plutôt polygonal ou hexagonal à 1300 °C. En outre, nous trouvons une valeur de résistance à la compression du clinker de l'ordre de 18,2 MPa au bout de 28 jours de durcissement comparée au ciment Bélitique ordinaire qui peut atteindre 15,97 MPa à 28 jours. Ceci confirme une amélioration de réactivité hydraulique dans notre cas vraisemblablement due à la présence de 24,34 % C₃S. Ce ciment est d'une importance particulière car il peut contribuer à la réduction de la consommation d'énergie et des émissions de CO₂, en tenant compte des aspects environnementaux et économiques. En effet, la synthèse d'un ciment riche en Bélite à faible teneur en chaux libre permet d'utiliser une matière première à faible teneur en CaCO₃ dans les farines crues et par la suite réduire les émissions de CO₂. L'abaissement de la température de frittage thermique pour la fabrication des clinkers riche en Bélite est un gain énergétique de 16 % de la quantité d'énergie totale dépensée pour la production de ciment Portland, ainsi qu'une réduction des émissions de NO_x et de SO_x résultant de la combustion. La nouvelle formulation de farine crue à base de boue-alumine pour la synthèse d'un ciment riche en Bélite pourrait éventuellement conduire à la commercialisation de ce ciment Bélitique et ouvrir des voies nouvelles et efficaces pour la récupération des boue-alumines, afin de produire un ciment économique et respectueux de l'environnement.

Ce travail de thèse a donc montré la faisabilité de l'incorporation des boue-alumines en industrie de cimenterie ou en matériaux riche en alumines ce qui permet de résoudre le problème environnemental relatif au stockage et à l'élimination de ces boue-alumines générées par les stations de potabilisation de Bouregreg.

En perspective, cette étude pourra à l'avenir nous orienter à déterminer des moyens et des méthodes plus adéquates qui aideront à profiter de cette importante ressource. L'accent doit être mis sur la possibilité de recycler et d'incorporer ces boue-alumines dans la farine crue avec la fluorine pour synthétiser un ciment Bélitique à basse température.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Bohy, M.: Caractérisation de sources de pollution composées d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial, Expérimentations en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2003).
- [2]. Centre National de Documentation du Maroc : Développement économique et sociale. www.abhato.net.ma
- [3]. Dussart, B.: L'étude des eaux continentales Limnologie. 2^{ème} Edition, Boubée (1992).
- [4]. Bontoux, F.: Introduction à l'étude des eaux douces, eaux naturelles, eaux usées. 2^{ème} Edition Cebedoc, Diffusion Lavoisier, (1993).
- [5]. Centre International de Formation : Principes généraux de traitement des eaux, Lyonnaise des Eaux, (2000).
- [6]. De León, H.R.H.: Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2006).
- [7]. Masson, M.H., Canu, S., Grandvalet, Y., Lyngaard-Jensen, A.: Software sensor design based on empirical data. *Ecol. Model.* 120, 131-139 (1999). DOI:10.1016/S0304-3800(99)00097-6
- [8]. Xagorarakis, I., Harrington, G.W., Assavasilavasukul, P., Standridge, J.H.: Removal of emerging waterborne pathogens and pathogen indicators by pilot-scale conventional treatment. *J. Am. Water Works Ass.* 96(5), 102-113 (2004). DOI: 10.1002/j.1551-8833.2004.tb10632.x
- [9]. Degremont, Mémento technique de l'eau, Tome 2. Lavoisier SAS – Lexique technique de l'eau. 10^{ème} Edition, Paris (2005).
- [10]. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Khachani, N., Assafi, M., Ait Hsain, L., Moustahsine, S., Bouqallaba, K.: Physico-chemical characterization of sludge from a unit water drinking production. *Matec Web Conf.* 2 (2012). DOI:10.1051/mateconf/20120201017
- [11]. Benlalla, A., El moussaouiti, M., Dahhou, M., Assafi, M.: Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. *Appl. Clay Sci.* 118, 171-177 (2015). DOI:10.1016/j.clay.2015.09.012
- [12]. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., El Morhit, M., Gamouh, S., Moustahsine, S.: Drinking water sludge of the Moroccan capital: Statistical analysis of its environmental aspects. *J. Taib. Univ. Sci.* 11(5), 749-758 (2017). DOI:10.1016/j.jtusci.2016.09.003
- [13]. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Benlalla, A., El Hamidi, A., Taibi, M., Arshad, M.A.: Structural Aspects and Thermal Degradation Kinetics of Water Treatment Plant Sludge of Moroccan Capital. *Waste Biomass Valor.* 7(5), 1177-1187 (2016). DOI:10.1007/s12649-016-9513-5
- [14]. Dahhou, M., El Moussaouiti, M., Arshad, M.A., Moustahsine, S., Assafi, M.: Synthesis and characterization of drinking water treatment plant sludge-incorporated Portland cement. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* (2017). DOI:10.1007/s10163-017-0650-0
- [15]. Cardot, C.: Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses édition Marketing S.A (1999).
- [16]. Bensadok, K.: Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile- Cas particulier d'émulsions d'huile de coupe. Thèse de Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (2007).

- [17]. Fiessinger, F.: coagulation and flocculation Part I: Coagulation. Congress of International Water Supply Association. Kyoto, Japan (1978).
- [18]. Buleva, M., Petkanchin, I.: Influence of Na-humate on electric surface properties and stability of γ - Al_2O_3 dispersions. *Colloid. Surface A*, 209, 289-297 (2002). DOI:10.1016/S0927-7757(02)00191-7
- [19]. Edeline, M.F.: *Épuration physico-chimique des eaux*. 2^{ème} Edition, Cebedoc, France (1992).
- [20]. Desjardins, R., Lavoie, J., Lafrance, P., Prevoste, M.: Comparaison de l'évolution de la qualité de l'eau dans deux réseaux de distribution. *Science et technique de l'eau*, 24(4), 321-331 (1991).
- [21]. Vigouret, J.: Le potentiel zéta et son application dans le traitement de l'eau potable, *T.S.M*, 3, 91-95 (1985).
- [22]. Bettero, J.Y., Lartiges, B.: Séparation liquide-solide par coagulation-floculation: les coagulants-floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes, mines et carrières-Industrie minérale- *Les Techniques*, 37-43 (1992).
- [23]. Amirtharajah, A., O'mella, C.R.: Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation. Chapitre 4 dans *Water quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*. A WWA. 4^{ème} edn (1990).
- [24]. Tchobanoglous, G., Soeder, E.D.: *Water Quality*. Addison Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts (1987).
- [25]. Tardat-Henry, M.: Évolution des dérivés de l'aluminium utilisés comme agents de coagulants. *Sciences et Techniques de L'Eau*. 22(4), 297-304 (1989).
- [26]. WHO, world health organization, *Water sanitaire and health: rapid and filtration* (1996).
- [27]. OTV.: *Traiter et valoriser les boues*. Livre collection d'OTV édition (1997).
- [28]. Ahmad, T., Ahmad, K., Alam, M.: Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *J. Clean. Prod.* 124, 1-13 (2016). DOI:10.1016/j.jclepro.2016.02.073
- [29]. Babatunde, A.O., Zhao, Y.Q.: Constructive approaches towards water treatment works sludge management: a review of beneficial reuses. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37, 129-164 (2007). DOI:10.1080/10643380600776239
- [30]. Central Pollution Control Board: *Status of Water Treatment Plants in India*. Report (2011).
- [31]. Levesquel, L.: *Traitement des boues de station de production d'eau potable*. Office international de l'eau, France (1982).
- [32]. Melquiot, P.: *Mémento de la réglementation environnementale française et européenne*. Edition Recyconsult (2004).
- [33]. Satin, M., Selmi, B.: *Guide technique de l'assainissement*. Edition Moniteur (1999).
- [34]. Valiron, F.: *Gestion des eaux : alimentation en eau – assainissement*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris, (1981).
- [35]. Gubelin, E.: *Le procédé Actiflo - décantation lamellaire par floes lestés des eaux de surface*. Tribune de l'eau (Spécial Poolutec) (1990).
- [36]. Desjardin, C.: *Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée (Actiflo) à l'aide d'une procédure modifiée de jar test*. Ecole polytechnique de Montréal, (1999).
- [37]. Liu, Y., Tay, J.H.: Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process. *Biotechnol. Adv.* 19, 97-107 (2001). DOI:10.1016/S0734-9750(00)00066-5
- [38]. Industry news: Veolia to install Actiflo technology at UK WTW. *Filtr. Separat.* 53(5), 7 (2016). DOI:10.1016/S0015-1882(16)30185-9
- [39]. Plum, V., Dahl, C.P., Bentsen, L., Petersen, C.R., Napstjert, L., Thomsen, N.B.: The Actiflo method. *Water Sci. Technol.* 37, 269-275 (1998). DOI:10.1016/S0273-1223(97)00778-6

- [40]. Grau, A., Haeusler, M., Schmitt, W.: Micro-straining as advanced treatment of wastewater applied to the main wastewater treatment plant in Wiesbaden. *Water Sci. Tech.* 29 (12), 237-245 (1994).
- [41]. Liao, Z., Rasmussen, V., Ødegaard, H.: A High-Rate Secondary Treatment Based on a Moving Bed Bioreactor and Multimedia Filters for Small Wastewater Treatment Plants. *J. Environ. Sci. Heal. A*, 38(10), 2349-2358 (2003). DOI:10.1081/ESE-120023402
- [42]. Bernal-Martinez, A.: Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2005).
- [43]. Liénard, A.: Assainissement, marais artificiels et lagunage : retours d'expérience en Europe. Edition QUAE (2005).
- [44]. Moatamr, N.: De l'analyse du pilotage d'un décanteur centrifuge à son instrumentation. Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (2003).
- [45]. Mamais, D., Jenkins, D., Prrr, P.: A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Res.* 27(1), 195-197 (1993). DOI:10.1016/0043-1354(93)90211-Y
- [46]. Melin, E., Helness, H., Odegaard, H.: Dissolved air flotation of bioreactor effluent using low dosages of polymer and iron. *Chemical water and wastewater treatment VII.* 261-272 (2002).
- [47]. Looser, M.O., Parriaux, A., Bensimon, M.: Landfill underground pollution detection and characterization using inorganic traces. *Water Res.* 33(17), 3609-3616 (1999). DOI:10.1016/S0043-1354(99)00062-7
- [48]. Reijnders, L.: Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 43(3), 313-336 (2005). DOI:10.1016/j.resconrec.2004.06.007
- [49]. Mattenberger, H., Fraissler, G., Jöller, M., Obernberger, I., Herk, P., Hermann, L.: Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): Influences of ash and granulate type on heavy metal removal. *Waste Manage.* 30(8-9), 1622-1633 (2010). DOI:10.1016/j.wasman.2010.03.037
- [50]. Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P.: Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manage.* 23(1), 61-88 (2003). DOI:10.1016/S0956-053X(02)00161-7
- [51]. Bourgeois, J.C., Walsh, M.E., Gagnon, G.A.: Treatment of drinking water residuals: comparing sedimentation and dissolved air flotation performance with optimal cation ratios. *Water Res.* 38, 1173-1182 (2004). DOI:10.1016/j.watres.2003.11.018
- [52]. Chiou, I.J., Wang, K.S., Chen, C.H., Lin, Y.T.: Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash. *Waste Manage.* 26, 1453-1461 (2006). DOI:10.1016/j.wasman.2005.11.024
- [53]. Liu, X., Zhang, N.: Utilization of red mud in cement production: A review. *Waste Manage. Res.* 29, 1053-1063 (2011). DOI: 10.1177/0734242X11407653
- [54]. Lin, K.L., Chiang, K.Y., Lin, C.Y.: Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers. *Cement Concrete. Res.* 35(6), 1074-1081 (2005). DOI:10.1016/j.cemconres.2004.11.014
- [55]. Lin, K.L., Wang, K.S., Tzeng, B.Y., Wang, N.F., Lin, C.Y.: Effects of Al₂O₃ on the hydration activity of municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Cement Concrete. Res.* 34, 587-592 (2004). DOI:10.1016/j.cemconres.2003.09.015
- [56]. Pan, S.C., Tseng, D.H., Lee, C.C., Lee, C.: Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cement Concrete. Res.* 33, 1749-1754 (2003). DOI:10.1016/S0008-8846(03)00165-0
- [57]. Lin, Y., Zhou, S., Li, F., Lin, Y.: Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. *J. Hazard. Mater.* 213-214, 457-465 (2012).

DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.02.020

- [58]. Dahhou, M., Barbach, R., El Moussaouiti, M.: Alumina sludge's Influence on the physicochemical characteristics of CPJ₅₅ cement. *Matec Web Conf.* 149 (2018). DOI:10.1051/mateconf/201814901058
- [59]. Zamora, R.M.R., Alfaro, O.C., Cabirol, N., Ayala, F.E., Moreno, A.D.: Valorization of drinking water treatment sludges as raw materials to produce concrete and mortar. *Am. J. Environ. Sci.* 4(3), 228-223 (2008). DOI:10.3844/ajessp.2008.223.228
- [60]. Yan, S., Sagoe-Crentsil, K., Shapiro, G.: Reuse of de-inking sludge from wastepaper recycling in cement mortar products. *J. Environ. Manage.* 92(8), 2085-2090 (2011). DOI:10.1016/j.jenvman.2011.03.028
- [61]. Rodríguez, N.H., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M.T., Guillem, M., Puig, J., Larrotcha, E., Flores, J.: Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. *Cement Concrete Res.* 40(5), 778-786 (2010). DOI:10.1016/j.cemconres.2009.11.012
- [62]. Rodríguez, O., Kacimi, L., López-Delgado, A., Frías, M., Guerrero, A.: Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture. *Constr. Build. Mater.* 40, 275-279 (2013). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.10.016
- [63]. El-Didamony, H., Khalil, K.A., Heikal, M.: Physico-chemical and surface characteristics of some granulated slag-fired drinking water sludge composite cement pastes. *HBRC J.* 10(1), 73-81 (2014). DOI:10.1016/j.hbrcj.2013.09.004
- [64]. Piasta, W., Lukawska, M.: The Effect of Sewage Sludge Ash on Properties of Cement Composites. *Procedia Engineer.* 161, 1018-1024 (2016). DOI:10.1016/j.proeng.2016.08.842
- [65]. Chen, H., Mab, X., Dai, H.: Reuse of water purification sludge as raw material in cement production. *Cement Concrete Comp.* 32, 436-439 (2010). DOI:10.1016/j.proeng.2016.08.842
- [66]. Pan, J.R., Huang, C. Lin, S.: Reuse of fresh water sludge in cement making. *Water Sci. & Tech.* 50(9), 183-188 (2004).
- [67]. Sumio, M., Kiemi, M.: Method and apparatus for treating inorganic sludge. Brevet: JP 2004174305 (A) (2004).
- [68]. Zhu, W., Li, L., Zhang, C., Wang, S., Zheng, X.: Sewage plant sewage sludge curing/stabilizing treatment material. Brevet: CN 101428950 (A) (2009).
- [69]. Zhang, S., Yang, S., Chen, H.S.: Method for cooperatively processing sludge in the cement production. Brevet: CN 101580346 (A) (2009).
- [70]. Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry*. Academic Press Limited, San Diego (1992).
- [71]. Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry*. Academic Press Limited, London, England (1990).
- [72]. Moudilou, E.: Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. Thèse de doctorat, Université d'Orléan (2000).
- [73]. NF EN 197-1, Ciment – Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, février (2001).
- [74]. Cazalet M.L.: Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2012).
- [75]. Vilaplana, AS-D-G, Ferreira, V.J., López-Sabirón, A.M., Aranda-Usón, A., Lausín-González, C., Berganza-Conde, C., Ferreira, G.: Utilization of ladle furnace slag from a steelwork for laboratory scale production of Portland cement. *Constr. Build. Mater.* 94, 837-843 (2015). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.075
- [76]. Lam, C.H.K., Barford, J.P., McKay, G.: Utilization of municipal solid waste incineration ash in Portland. *Clean. Tech. Environ. Policy.* 13(4), 607-615 (2011). DOI:10.1007/s10098-011-0367-z

- [77]. Wang, F.Z., Shang, D.C., Wang, M.G., Hu, S.G., Li, Y.Q.: Incorporation and substitution mechanism of cadmium in cement clinker. *J. Clean. Prod.* 112, 2292-2299 (2016). DOI:10.1016/j.jclepro.2015.09.127
- [78]. Stutzman, P., Heckert, A., Tebbe, A., Leigh, S.: Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements. *Cement Concrete Res.* 61-62, 40-48 (2014). DOI:10.1016/j.cemconres.2014.03.007
- [79]. Bogue, R.H.: The chemistry of Portland cement. *Soil Science*, 79, (1955).
- [80]. AMOURI, C.: Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, Performances, Durabilité). Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2009).
- [81]. Takla, I.: Comportement Thermo-Hydro-Mécanique d'un ciment pétrolier sous l'effet du CO₂. Thèse de doctorat, Université de Lille I (2010).
- [82]. Yona, A.M.C: Étude de la microstructure des composites bois/ciment par relaxométrie RMN du proton. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2009).
- [83]. Nauleau, E.: Evolution au cours du temps des propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires d'un puits géothermique basse énergie. Thèse de doctorat, Université Paris (2013).
- [84]. Diamond, S.: The microstructure of cement paste and concrete - a visual primer. *Cement Concrete Comp.* 26, 919-933 (2004). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.028
- [85]. Diliberto, C., Lecomte, A., Mechling, J.M., Izoret, L., Smith A.: Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production. *Mater. Struct.* 50,127-138 (2017). DOI 10.1617/s11527-017-0996-8
- [86]. Bastide, J.C.: la fabrication de ciment- ciments français. Edition Eyrolles, Paris, (1993).
- [87]. Noirfontaine, M.N.: Étude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment anhydre : le silicate tricalcique. Thèse de doctorat, École Polytechnique, France (2000).
- [88]. Hasanbeigi, A., Price, L., Lin, E.: Emerging energy-efficiency and CO₂ emission reduction technologies for cement and concrete production: a technical review. *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 16(8), 6220-6238 (2012). DOI:10.1016/j.rser.2012.07.019
- [89]. Ghosh, S.N.: Advances in cement technology: critical reviews and case studies on manufacturing, quality control, optimization and use. Pergamon Press, Oxford (1983).
- [90]. Taylor, H.F.W.: Cement chemistry, 2nd edn. Thomas Telford Publishing, London (1997).
- [91]. Iacobescu, R.I., Koumpouri, D., Pontikes, Y., Saban, R., Angelopoulos, G.N.: Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. *J. Hazard. Mater.* 196, 287-294 (2011). DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.09.024
- [92]. Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Salem, S., Ghomari, A., Derriche, Z.: Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. *Cement Concrete Res.* 39, 559-565 (2009). DOI:10.1016/j.cemconres.2009.02.004
- [93]. Schepper, M-D., Buysser, K-D., Driessche, I.V., Belie, N.D.: The regeneration of cement out of completely recyclable concrete: clinker production evaluation. *Constr. Build. Mater.* 38, 1001-1009 (2013). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.061
- [94]. Chatterjee, T.K., Chaterjee A.K., Ghosh, S.: Clinkerisation reactions in Portland cement manufacture. A review of sequence and kinetics, *Silicates Industriels*, (1980).
- [95]. Stutzman, P.: Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement Concrete Comp.* 26, 957-966 (2004). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.043
- [96]. Bogue, R.H.: La chimie du ciment Portland. Editions Eyrolles, Paris (1952).

- [97]. Sanchez, F.: Étude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles: Application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1996).
- [98]. Idrissi, M.: Etude de l'inclusion du Fer dans les ciments Sulfo-alumineux et valorisation du caoutchouc dans leurs mortiers. Thèse de doctorat, Université Mohammed V Rabat (2012).
- [99]. Lota, J.S., Kendall, K., Bensted, J.: Mechanism for the modification of Portland cement hydration using polyacrylic acid. *Adv. Cem. Res.* 12(2), 45-46 (2000). DOI:10.1680/adcr.2000.12.2.45
- [100]. Stark, J., Wicht, B.: Cement and lime; The building material as a material (In German). Birkhäuser Verlag. 25-50, (2000).
- [101]. Bigare, M., Guinier, A., Mazieres, C., Regourd, M., Yannaquis, N., Eysel, W., Hahn, T., Woermann, E.: Polymorphism of tricalciumsilicate and its solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 609-619 (1967). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15009.x
- [102]. Locher, F.W.: Cement - Basics of manufacture and use (In German). Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf (2000).
- [103]. Hirsch, C.M.: Investigations on the interaction between polymeric flow agents and cements or mineral phases of early cement hydration (In German). PhD thesis, Technischen Universität, München (2005).
- [104]. Sakurada, R., Singh, A.K., Briere, T.M., Uzawa, M., Kawazoe, Y.: Crystal structure analysis of dicalcium silicates by Ab-initio calculation, in Proceedings of the 32nd Conference on Our World in Concrete and Structures, 28-29, Singapore, (2007).
- [105]. Kacimi, L., Cyr, M., Clastres, P.: Synthesis of α -C₂S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. *J. Hazard. Mater.* 181, 593-601 (2010). DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.05.054
- [106]. Smith, D.K., Majumdar, A., Ordway, F.: The crystal structure of [gamma]-dicalcium silicate. *Acta Crystallography.* 18, 787-795 (1965). DOI: 10.1107/S0365110X65001780
- [107]. Shen, Y., Yang, D., Zhang, M., Qian, J.: Active sulfate-rich belite sulfoaluminate cement. *Adv. Cem. Res.* 29(4), 166-173 (2017). DOI:10.1680/jadcr.16.00112
- [108]. Stephan, D., Wilhelm, P.: Synthesis of pure cementitious phases by sol-gel process as precursor. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 630, 1477-1483 (2004). DOI: 10.1002/zaac.200400090
- [109]. Chatterjee, A.K.: High belite cements – present status and future technological options: Part I. *Cement Concrete Res.* 26, 1213-1225 (1996). DOI:10.1016/0008-8846(96)00099-3
- [110]. Stark, J., Wicht, B.: Inorganic binders (In German), writings of the Bauhaus University, Weimar (1998).
- [111]. Lehmann, H., Niesel, K.I., Thormann, P.: Stabilité de la silice bicalcique. *Matériaux de Construction.* 197-209 (1969).
- [112]. Groves, G.W.: Portland cement clinker viewed by transmission electron microscopy. *J. Mater. Sci.* 16(4), 1063-1070 (1981). DOI:10.1007/BF00542753
- [113]. Groves, G.W.: Twinning in β -dicalcium silicate. *Cement Concrete Res.* 12(5), 619-624 (1982). DOI:10.1016/0008-8846(82)90023-0
- [114]. Barnes, P., Ghose, A.: Structure and Performance of Cements. Applied Science Publishers U.K, (1983).
- [115]. Nicolas, E.: Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires/superplastifiants. Thèse de doctorat, Université DU Luxembourg (2010).
- [116]. Fukuda, K., Maki, I., Ito, S., Toyoda, k.: Kinetics of Remelting Reaction in Ca₂SiO₄ Solid Solutions, *Journal Ceramic of Society. Japan*, 103(5), 444-448 (1995). DOI:10.2109/jcersj.103.444

- [117].Baroghel-Bouny, V.: Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthode, analyse, interprétations. Edition LCPC, Paris, (1995).
- [118].Bensted, J., Barnes, P.: Structure and Performance of Cements. Spon Press, New York, U.S.A. (2000).
- [119].Rao, V.V.S., Narang, K.C.: Potentials of making active belite cements with chromium oxide as modifier, Zement-Kalk-Gips International. 40, 434-437 (1987).
- [120].Cuberos, A.J.M., De la Torre, A.G., Álvarez-Pinazo, G., Martín-Sedeño, M.C., Schollbach, K., Pöllmann, H., Aranda, M.A.G. : Active Iron-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Hydration. Environ. Sci. Technol. 44, 6855-6862 (2010). DOI: 10.1021/es101785n
- [121].Popescu, C.D., Muntean, M., Sharp, J.H.: Production of Low Energy Belite. Cement Concrete Comp. 25, 689-693 (2003). DOI:10.1016/S0958-9465(02)00097-5
- [122].Zhang, L., Su, M., Wang, Y.: Development and Use of Sulpho- and Ferro-aluminate cements in China. Adv. Cement Res. 11, 15-21 (1999). DOI:10.1680/adcr.1999.11.1.15
- [123].El-Alfi, E.A., Gado, R.A.: Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge Waste. Constr. Build. Mater. 113, 764-772 (2016). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.103
- [124].Staněk, T., Sulovský, P.: Active low-energy belite cement. Cement Concrete Res. 68, 203-210 (2015). DOI:10.1016/j.cemconres.2014.11.004
- [125].Pimraksa, K., Hanjitsuwan, S., Chindaprasirt, P.: Synthesis of belite cement from lignite fly ash. Ceram. Int. 35(6), 2415-2425 (2009). DOI:10.1016/j.ceramint.2009.02.006
- [126].Guerrero, A., Goni, S., Moragues, A., Dolado, J.S.: Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash. J. Am. Ceram. Soc. 88,1845-1853 (2005). DOI:10.1111/j.1551-2916.2005.00344.x
- [127].Peysson, S., Pera, J., Chabannet, M.: Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. Cement Concrete Res. 35, 2261-2670 (2005). DOI:10.1016/j.cemconres.2005.03.015
- [128].Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Müller, C.J.: Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement. Constr. Build. Mater. 26, 619-627 (2012). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.065
- [129].Quillin, K.: Performance of belite–sulfoaluminate cements. Cement Concrete Res. 31, 1341-1349 (2001). DOI:10.1016/S0008-8846(01)00543-9
- [130].Mazouzi, W.: synthèse d'un nouveau ciment Bélitique fortement réactif à partir de mélanges de déchets industriels et étude de ses propriétés hydrauliques. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (2016).
- [131].Bouzidi, M. A., Tahakourt A., Bouzidi, N., Merabet, D.: Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. Arab. J. Sci. Eng. 39(12), 8659-8668 (2014). DOI:10.1007/s13369-014-1471-2
- [132].Uchikawa, H.: Management strategy in cement technology for the next century: Part 3, World Cem (1994).
- [133].Gartner, E.: Industrially interesting approaches to “low-CO₂”cements. Cement Concrete Res. 34, 1489-1498 (2004). DOI:10.1016/j.cemconres.2004.01.021
- [134].Strigae, J., Palou, M.T., Kristin, J., Majling, J.: Morphology and chemical composition of minerals inside the phase assemblage C-C₂S-C₄A₃S-C₄AF-CS relevant to sulfoaluminate belite cements. Ceramic-Silikáty, 44(1), 26-34 (2000).
- [135].Teller, P., Denis, S., Renzoni, R., Germain, A., Delaisse, P., D'Inverno H.: Use of LCI for the decision making of a Belgian cement producer: a common methodology for accounting CO₂ emissions related to the cement life cycle. In: 8th LCA Case Studies Symposium SETAC-Europe (2000).

- [136].European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau: Reference Document on Best Available Techniques in Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, European Commission (2010).
- [137].Van Oss, H. G., Padovani, A.C.: Cement manufacture and the environment. Part II. Environmental challenges and opportunities. *J. Ind. Ecol.* 7(1), 93-126 (2003). DOI: 10.1162/108819803766729212
- [138].Zhou, Q., Glasser, F.P.: Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite. *Adv. Cem. Res.* 12, 131-136 (2000). DOI:10.1680/adcr.2000.12.3.131
- [139].Luz, C.A., Rocha, J.C., Cheriaf, M., Pera, J.: Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* 23(2), 595-601 (2009). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004
- [140].Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G., Gartner, E.: Cement and carbon emissions. *Mater. Struct.* 47(6), 1055-1065 (2014). DOI:10.1617/s11527-013-0114-5
- [141].Quebec assessment centre in environmental analysis, Determination of pH: electrometric method, MA. 100 – pH 1.1, Rev. 3, Ministry of Sustainable Development, Environment, Wildlife and Parks in Quebec (2014). http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/chimie_inorg.htm.
- [142].Quebec assessment centre in environmental analysis, Determination of total solids and total volatile solids: gravimetric method, MA. 100 – S. T. 1.1, Rev. 4, Department of Sustainable Development, Environment and the Fight against Climate Change (2015). http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/chimie_inorg.htm.
- [143].Shang, D., Wang, M., Xia, Z., Hu, S., Wang, F.: Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties. *Constr. Build. Mater.* 146, 344-349 (2017). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.129
- [144].Stephan, D., Mallmann, R., Knöfel, D., Härdtl, R.: High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker: Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cement Concrete Res.* 29 (12), 1949-1957 (1999). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.129
- [145].EN 196-1:2005 (E) Methods of testing cement (Part 1): determination of strength [S]. British Standards Institute/The European Committee for Standardisation, Chiswick (2005).
- [146].Norme Marocaine: Liants hydrauliques Ciments Composition, spécifications et critères de conformité. NM 10.1.004 (2003).
- [147].Zhou, Z., Huang, T., Li, Y., Ma, W., Zhou, S., Long, S.: Sediment pollution characteristics and in situ control in a deep drinking water reservoir. *J. Environ. Sci.* 52, 223-231 (2016). DOI:10.1016/j.jes.2016.05.006.
- [148].Al-Qahtani, K.M.: Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *J. Taib. Univ. Sci.* 10(5), 700-708 (2015). DOI:10.1016/j.jtusci.2015.09.001
- [149].Rodríguez, N.H., Ramírez, S.M., Blanco-Varela, M.T., Guillem, M., Puig, J., Larrotcha, E., Flores, J.: Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture. *Cement Concrete Comp.* 33, 267-275 (2011). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2010.10.020
- [150].Koohestanian, A., Hosseini, M., Abbasian, Z.: The separation method for removing of colloidal particles from raw water. *Am. Eurasian J. Agric. Environ. Sci.* 4, 266-273 (2008).
- [151].Zhou, Z., Yang, Y., Li, X., Zhang, Y., Guo, X.: Characterization of drinking water treatment sludge after ultrasound treatment. *Ultrason. Sonochem.* 24,19-26 (2015). DOI:10.1016/j.ultsonch.2014.11.007
- [152].Ishikawa, S., Ueda, N., Okumura, Y., Iida, Y., Baba, K.: Recovery of coagulant from water supply plant sludge and its effect on clarification. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 9, 167-172 (2007). DOI:10.1007/s10163-007-0173-1

- [153].Ahmaruzzaman, M.: Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface.* 166, 36-59 (2011). DOI:10.1016/j.cis.2011.04.005
- [154].Lokeshkumar, P.R., Parag, R.G.: Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 163, 227-215 (2016). DOI:10.1016/j.seppur.2016.02.047
- [155].Shahabaldin, R., Mohanadoss, P., Amirreza, T., Shaza-Eva, M., Mohd-Fadhil, M.D., Shazwin-Mat, T., Farzaneh, S., Fadzlin-Md, S.: Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. *J. Environ. Manage.* 163, 125-133 (2015). DOI:10.1016/j.jenvman.2015.08.018
- [156].Moroccan Standards, Official Bulletin of Morocco, Ministry of Environment of Morocco, Rabat, No. 5062 (2002).
- [157].El Rhaouat, O., El Kherrati, I., El khayyat, F., Chiguer, H., Ezziani, K., Ibedal, A., Fareh, M., Saidi, Y., El Kharim, K., Bel-ghyti, D.: Physic-chemical evaluation of urban wastewater of the town of Sidi Kacem. *Comput. Water Energy Environ. Eng.* 3, 30-35 (2014). DOI: 10.4236/cweee.2014.31004
- [158].Gagnard, G., Huguet, C., Ryser, J.P.: Analysis of soil and vegetation in the conduct of fertilization. *Control of fruit quality General Secretariat OILB/SROP*, 83, (1998).
- [159].WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 1, 3rd edn, WHO (World Health Organization), Geneva (2006).
- [160].Rodier, J.: *The Analysis of Natural Water, Waste Water, Sea Water*, 8th edn., Denod, Paris (1996).
- [161].He, C., Chen, C.L., Giannis, A., Yang, Y., Wang, J.Y.: Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39, 1127-1142 (2014). DOI:10.1016/j.rser.2014.07.141
- [162].Boeglin, J.C.: Progress in the clarification of wastewater and sludge drying machine by the use of organic polymers synthesis, in: XXIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Germany, 343 (1974).
- [163].Biswas, A.K.: Role of wastewater reuse in planning and management, in: A.K. Biswas, A. Arar (Eds.), *Treatment and Reuse of Sewage Effluent for Irrigation*, Butterworth Scientific Guildford, U.K., (1987).
- [164].Schmill, L., Wezemazl, V., Partner, A.G.: *Cement and Environment: A Durable Bond*. Edn Holcim, Switzerland (2011).
- [165].Welken, R.D., Weiller, K.: Behaviour of iron and manganese in comparison to other in Elbs estuary. *Heavy metal environmental, inter. Conf.* 2, 227-229 (1989).
- [166].Torvinen, E., Suomalainen, S., Lehtola, M.J. Miettinen, I.T., Zacheus, O., Paulin, L., Katila, M.L., Martikainen, P.J.: Mycobacteria in water and loose deposits of drinking water distribution systems in Finland. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 1973-1981 (2014).
- [167].Boers, P.C.M.: The influence of pH on phosphate release from lake sediments. *Water Res.* 25, 309-311 (1991). DOI:10.1016/0043-1354(91)90010-N
- [168].Jensen, H.S., Andersen, F.Q.: Importance of temperature, nitrate and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow eutrophic lakes. *Limnol. Oceanogr.* 37, 577-589 (1992). DOI:10.4319/lo.1992.37.3.0577
- [169].Garras, S., Bacroume, S., Rahouti, M., Barcha, S.E., Bellaouchou, A., Fekhaoui, A.: Total phosphorus behaviour modelling in the Smir Lake Reservoir (Tetouan, Morocco). *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 1684-1691 (2015).

- [170].Liu, J., Wei, C.F., Xie, Q., Zhang, W.H.: Capacities of soil water reservoirs and their better regression models by combining “merged groups PCA” in Chongqing. China, *Acta Ecol. Sin.* 34, 65-53 (2014). DOI:10.1016/j.chnaes.2013.11.007
- [171].Dalal, S.G., Shirodkar, P.V., Jagtap, T.G., Naik, B.G., Rao, G.S.: Evaluation of significant sources influencing the variation of water quality of Kandla creek, Gulf of Katchchh, using PCA. *Environ. Monit. Assess.* 163, 49-56 (2010). DOI:10.1007/s10661-009-0815-y
- [172].Veyhe, A.S., Hofoss, D., Hansen, S., Thomassen, Y., San-danger, T.M., Odland, J.Ø., Nieboer, E.: The Northern Norway Mother-and-Child Contaminant Cohort (MISA) Study: PCA analyses of environmental contaminants in maternal sera and dietary intake in early pregnancy. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 218, 254-264 (2015). DOI:10.1016/j.ijheh.2014.12.001
- [173].Sivakumar, S., Chandrasekaran, A., Ravisankar, R., Ravikumar, S.M., Prakash, J.P.P., Jebakumar, Vijayagopal, P., Vijay-alakshmi, I., Jose, M.T.: Measurement of natural radioactivity and evaluation of radiation hazards in coastal sediments of east coast of Tamilnadu using statistical approach. *J. Taib. Univ. Sci.* 8, 375-384 (2014). DOI:10.1016/j.jtusci.2014.03.004
- [174].El Morhit, M., Yagoubi, M., Belmakki, A., Zouhdi, M.: Monthly physicochemical characterization of a hospital effluent according to technical and care activities (Avicenna Rabat-Morocco), *World. J. Pharm. Sci.* 4(4), 247-267(2015).
- [175].El Morhit, M., Fekhaoui, M., Serghini, A., El blidi, S., El abidi, A., Bennaakam, R., Yahyaoui, A., Jbilou, M.: Impact of water resources and water quality sediment of the Loukkos estuary (Atlantic Coast, Morocco). *Bull. Sci. Inst. Earth Sci. Sec. 30*, 39-47(2008).
- [176].El Morhit, M., Fekhaoui, M., El Abidi, A., Yahyaoui, A., Hamdani, A.: Impact of human activities on the degradation of the quality of sediments of the estuary of Loukkos (Morocco). *Frecnh J. Ind. Ecol.* 61, 7-17 (2011). DOI: 10.4267/dechets-sciences-techniques.2607
- [177].El Morhit, M., Fekhaoui, M., Serghini, A., EL Blidi, S., EL Abidi, A., Yahyaoui, A., Hachimi, M.: Study of the spatiotemporal evolution of hydrological parameters characterizing the water quality of the estuary Loukkos (Morocco), *Bull. Sci. Inst. Earth Sci. Sec. 34*, 151-162 (2012).
- [178].Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M.: Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India. *Environ. Monit. Assess.* 142, 269-278 (2008). DOI:10.1007/s10661-007-9924-7
- [179].Iqbal, J., Shah, M.H.: Occurrence, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in surface sediments from Khanpur lake, Pakistan. *J. Anal. Sci. Technol.* 5 (28), 1-12 (2014). DOI:10.1186/s40543-014-0028-z
- [180].Werther, J., Ogada, T.: Sewage sludge combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 25, 55-116 (1999). DOI:10.1016/S0360-1285(98)00020-3
- [181].Rulkens, W.: Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy Fuels*, 22, 9-15 (2008). DOI: 10.1021/ef700267m
- [182].Can, O.T., Bayramoglu, M., Kobya, M.: Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3391-3396 (2003). DOI: 10.1021/ie020951g
- [183].Chu, W.: Lead metal removal by recycled alum sludge. *Water Res.* 33, 3019-3025 (1999). DOI:10.1016/S0043-1354(99)00010-X
- [184].Chu, W.: Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge. *Water Res.* 35, 3147-3152 (2001). DOI:10.1016/S0043-1354(01)00015-X
- [185].Vyazovkin, S.: *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer, New York (2015).
- [186].Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Craido, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N.: ICTAC Kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta.* 520, 1-19 (2011). DOI:10.1016/j.tca.2011.03.034

- [187].Urban, D.L., Antal, M.J.: Study of the kinetics of sewage sludge pyrolysis using DSC and TGA. *Fuel*, 61, 799-806 (1982). DOI:10.1016/0016-2361(82)90306-4
- [188].Dumplemann, R., Richard, W., Stammbach, M.R.: Kinetic studies of the pyrolysis of sewage sludge by TGA and comparison with fluidized beds. *Can. J. Chem. Eng.* 69, 953-963 (1991). DOI: 10.1002/cjce.5450690418
- [189].Conesa, J.A., Marcilla, A., Prats, D., Rodriguez-Pastor, M.: Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge. *Waste Manage. Res.*15, 293-305 (1997). DOI:10.1006/wmre.1996.0085
- [190].Conesa, J.A., Marcilla, A., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Perez Espinosa, A.: Evolution of the gases in the primary pyrolysis of different sewage sludge. *Thermochim. Acta*, 313, 63-73 (1998). DOI:10.1016/S0040-6031(97)00474-7
- [191].Chen, X., Jeyaseelan, S.: Study of sewage sludge pyrolysis mechanism and mathematical modelling. *J. Environ. Eng.*127, 585-593 (2001). DOI:10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:7(585)
- [192].Calvo, L.F., Otero, M., Jenkins, B.M., Garcia, A.I., Moran, A.: Heating process characteristics and kinetics of sewage sludge in different atmospheres. *Thermochim. Acta*, 409, 127-135 (2004). DOI:10.1016/S0040-6031(03)00359-9
- [193].Font, R., Fullana, A., Conesa, J.: Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.*74, 429-438 (2005). DOI:10.1016/j.jaap.2004.10.009
- [194].Wu, R.M., Lee, D.J., Chang, C.Y., Shie, J.L.: Fitting TGA data of oil sludge pyrolysis and oxidation by applying a model free approximation of the Arrhenius parameters. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 76, 132-137 (2006). DOI:10.1016/j.jaap.2005.10.001
- [195].Scott, S.A., Denis, J.S., Davidson, J.F., Hayhurst, A.N.: Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. *Fuel*, 85, 1248-1253 (2006). DOI:10.1016/j.fuel.2005.11.003
- [196].Khiari, B., Marias, F., Vaxelaire, J., Zagrouba, F.: Incineration of a small particle of wet sewage sludge: a numerical comparison between two states of the surrounding atmosphere. *J. Hazard. Mater.* 147, 871-882 (2007). DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.01.109
- [197].Scott, S.A., Denis, J.S., Davidson, J.F., Hayhurst, A.N.: An algorithm for determining the kinetics of devolatilisation of complex solid fuels from thermogravimetric experiment. *Chem. Eng. Sci.* 61, 2339-2348 (2006). DOI:10.1016/j.ces.2005.11.002
- [198].Biagini, E., Lippi, F., Petarca, L., Tognotti, L.: Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel*, 81, 1041-1050 (2002). DOI:10.1016/S0016-2361(01)00204-6
- [199].Ulloa, C., Gordon, A.L., Garcia, X.: Distribution of activation energy model applied to the rapid pyrolysis of coal blends. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 71, 465-483 (2004). DOI:10.1016/S0165-2370(03)00132-3
- [200].Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Dalwani, R.: Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area. *Chemosphere*, 55, 227-255 (2004). DOI:10.1016/j.chemosphere.2003.10.050
- [201].Jarde, E., Mansuy, L., Faure, P.: Characterization of the macro-molecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.* 68-69, 350-331 (2003). DOI:10.1016/S0165-2370(03)00053-6
- [202].Kingery, W.D., Berg, M.: Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. *J. Appl. Phys.* 26, 1205-1212 (1955). DOI:10.1063/1.1721874
- [203].Mazen, S.: Development of polluted river sediments after fired brick shrouding. PhD thesis, Lille University of Science and Technology (2007).

- [204].Guggenheim, S., Chang, Y.W., Groos, A.F.K.V.: Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies. *Am. Mineral.* 72, 537-550 (1987).
- [205].Gaines Jun, G.L., Vedder, W.: Dehydroxylation of muscovite. *Nature*, 201, 495 (1964). DOI:10.1038/201495a0
- [206].Jourdain, A.: The technology of refractory ceramic products. Edn Gauthier-Villard, Paris (1966).
- [207].Shoval, S., Champagnon, B., Panczer, G.: The quartz-cristobalite transformation in heated chert rock composed of micro and crypto-quartz by Micro-Raman and FT-IR spectroscopy methods. *J. Therm. Anal.* 50, 203-213 (1997). DOI : 10.1007/BF01979562
- [208].Grimm, H., Dorner, B.: On the mechanism of the α - β phase transformation of quartz. *J. Phys. Chem. Solids*, 36, 407-413 (1975). DOI:10.1016/0022-3697(75)90066-9
- [209].Lecomte, G.: Thermal transformations, structural organization, and sintering of kaolinite–muscovite compounds. Limoges University, France (2007).
- [210].Schneider, U., Diederich, U., Ehm, C.: Effect of temperature on steel and concrete for pcrv's. *Nucl. Eng. Des.* 67, 245-258 (1981). DOI:10.1016/0029-5493(82)90144-3
- [211].Friedman, H.L.: Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: application to a phenolic plastic. *J. Polym. Sci.*6, 183-195 (1964). DOI: 10.1002/polc.5070060121
- [212].Flynn, J.H.: The 'Temperature integral'—its use and abuse. *Thermochim. Acta*, 300, 83-92 (1997). DOI:10.1016/S0040-6031(97)00046-4
- [213].Flynn, J.H., Wall, L.A.: General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J. Res. Nat. Bur. Standards-A: Phys. Chem.*70, 487-523 (1966).
- [214].Akahira, T., Sunose, T.: Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Sci. Technol* 16, 16-22 (1971).
- [215].Starink, M.J.: The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta*, 404, 163-176 (2003). DOI:10.1016/S0040-6031(03)00144-8
- [216].Arshad, M.A., Maaroufi, A.K.: An innovative reaction model determination methodology in solid state kinetics based on variable activation energy. *Thermochim. Acta*, 585, 25-35 (2014). DOI:10.1016/j.tca.2014.03.025
- [217].Brown, M.E., Gallagher, P.K.: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry; Recent Advances, Techniques and Applications.* Elsevier, Amsterdam (2008).
- [218].Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N.: Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 1515-1532 (2006). DOI: 10.1002/marc.200600404
- [219].Sbirrazzuoli, N.,Vyazovkin, S.: Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochim. Acta.* 388, 289-298 (2002). DOI:10.1016/S0040-6031(02)00053-9
- [220].Gil, M.V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera F.: Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresource Technol.* 101(14), 5601-5608 (2010). DOI:10.1016/j.biortech.2010.02.008
- [221].Yano, J., Shin-ichi, S.: Waste prevention indicators and their implications from a life cycle perspective: a review. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 18(1), 38-56 (2016). DOI:10.1016/j.wasman.2015.06.012
- [222].Donatello, S., Cheeseman, C.R.: Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review. *Waste Manag.* 3(11), 2328-2340 (2013). DOI:10.1016/j.wasman.2013.05.024
- [223].Rodrigues, L.P., Holanda, J.N.F.: Recycling of water treatment plant waste for production of soil cement bricks. *Proced. Mater. Sci.* 8, 197-202 (2015). DOI:10.1016/j.mspro.2015.04.064

- [224].Lin, Q, Peng H, Zhong, S., Xiang, J.: Synthesis, characterization ,and secondary sludge dewatering performance of a novel combined silicon–aluminum–iron–starch focculant. *J. Hazard. Mater.* 285, 199-206 (2015). DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.12.005
- [225].Zhou, Z., Yang, Y., Li, X., Ji, S., Zhang, H., Wang, S., Zeng, Q., Han, X.: The removal characteristics of natural organic matter in the recycling of drinking water treatment sludge: role of solubilized organics. *Ultrason. Sonochem.* 28, 259-268 (2016). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.016
- [226].Chiang, K.Y., Chou, P.H., Hua, C.R., Chien, K.L., Cheeseman, C.: Lightweight bricks manufactured from water treatment sludge and rice husks. *J. Hazard. Mater.* 171,76-82(2009). DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.05.144
- [227].Xu, G.R., Zou, J.L., Li, G.B.: Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by Fe₂O₃, CaO and MgO. *J. Hazard. Mater.* 165, 995-1001(2009). DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.10.113
- [228].Toya, T., Nakamura, A., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K.: Glass-ceramics prepared from sludge generated by a water purification plant. *Ceram. Int.* 33(4), 573-577 (2007). DOI:10.1016/j.ceramint.2005.11.009
- [229].Sotero-Santosa, R.B., Odete, R., Povinelli, J.: Toxicity of ferric chloride sludge to aquatic organisms. *Chemosphere.* 68(4), 628-636 (2007). DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.02.049
- [230].Liew, A.G., Idris, A., Wong, C.H., Samad, A.A., Noor, M.J., Baki, A.M.: Incorporation of sewage sludge in clay brick and its characterization. *Waste Manag. Res.* 22(4), 226-233 (2004). DOI:10.1177/0734242X04044989
- [231].Ramadan, M.O., Fouad, H.A., Hassanain, A.M.: Reuse of water treatment plant sludge in brick manufacturing. *J. Appl. Sci. Res.* 4(10), 1223-1229 (2008).
- [232].Lin, K.L., Lin, C.Y.: Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cement Concr. Res.* 35(10), 1999-2007 (2005). DOI:10.1016/j.cemconres.2005.06.008
- [233].Hegazy, B.E.E, Fouad, H.A., Hassanain, A.M.: Incorporation of water sludge, silica fume, and rice husk ash in brick making . *Adv. Environ. Res.* 1, 83-96 (2012). DOI:10.12989/aer.2012.1.1.083
- [234].Miura, K., Sato, K, Suzuki, T., Oogami, T., Yazawa, A.: Thermodynamic consideration on the kiln dust generated from eco-cement production. *Mater. Trans.* 42 (12), 2523-2530 (2001). DOI:10.2320/matertrans.42.2523
- [235].Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S.: Black dross leached residue: an alternative raw material for Portland cement clinker. *Waste Biomass Valor.* 5(6), 973-983 (2014). DOI:10.1007/s12649-014-9313-8
- [236].Hewlett, P.C.: *Lea's chemistry of cement and concrete.* 4th edn. Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (1998).
- [237].Vangelatos, I., Angelopoulos, G.N., Boufounos, D.: Utilization of ferroalumina as raw material in the production of ordinary Portland cement. *J. Hazard. Mater.*168, 473-478 (2009). DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.02.049
- [238].Kakali, G., Tsivilis, S., Kolovos, K., Voglis, N., Aivaliotis, J., Perraki, T., Passialakou, E., Stamatakis, M.: Use of secondary mineralizing raw materials in cement production. The case study of a stibnite ore. *Mater. Lett.* 57 (20), 3117-3123 (2003). DOI:10.1016/S0167-577X(03)00007-7
- [239].Stephan, D., Wistuba, S.: Crystal structure refinement and hydration behaviour of 3CaO·SiO₂ solid solutions with MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 141-148 (2006). DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.031
- [240].Dunstetter, F., Noirfontaine, M.N., Courtial, M.: Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: structural data: review and unified analysis. *Cement Concrete Res.* 36(1), 39-53 (2006). DOI:10.1016/j.cemconres.2004.12.003

- [241]. Opoczky, L., Gavel, V.: Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. *Int. J. Miner. Process.* 74S, S129-S136 (2004). DOI:10.1016/j.minpro.2004.07.020
- [242]. Tsurumi, T., Hirano, Y., Kato, H., Kamiya, T., Daimon, M.: Crystal structure and hydration of belite. *Ceram. Trans.* 40, 19-25 (1994).
- [243]. Mondal, P., Jeferey, J.W.: The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Cryst. B.* 31, 689-697 (1975). DOI:10.1107/S0567740875003639
- [244]. Hong, H., Fu, Z., Min, X.: Effect of cooling performance on the mineralogical character of Portland cement clinker. *Cement Concrete Res.* 31(2), 287-290 (2001). DOI:10.1016/S0008-8846(00)00445-2
- [245]. Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Ghomari, A., Derriche, Z.: Influence of NaF, KF and CaF_2 addition on the clinker burning temperature and its properties. *C.R. Chimie*, 9(1), 154-163 (2006). DOI:10.1016/j.crci.2005.10.001
- [246]. AENOR EN 197-1: Cement composition, specifications and conformity criteria for common cements. European Standard (2000).
- [247]. Atmaca, A., Kanoglu, M.: Reducing energy consumption of a raw mill in cement industry. *Energy*, 42, 261-269 (2012). DOI:10.1016/j.energy.2012.03.060
- [248]. Madlool, N.A., Saidur, R., Hossain, M.S., Rahim, N.A.: A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renew Sustain Energy Rev.* 15, 2042-2060 (2011). DOI:10.1016/j.rser.2011.01.005
- [249]. Li, H., Zhao, J., Huang, Y., Jiang, Z., Yang, X., Yang, Z., Chen Q: Investigation on the potential of waste cooking oil as a grinding aid in Portland cement. *J. Environ. Manag.* 184, 545-551 (2016). DOI:10.1016/j.jenvman.2016.10.027
- [250]. Newman, P.: The environmental impact of cities. *Environ. Urban.* 18(2), 275-295 (2006).
- [251]. Giusti, L.: A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Manag.* 29(8), 2227-2239 (2009). DOI:10.1016/j.wasman.2009.03.028
- [252]. Li, G., Xu, X., Chen, E., Fan, J., Xiong, G.: Properties of cement-based bricks with oyster-shells ash. *J. Clean. Prod.* 91, 279-287 (2015). DOI:10.1016/j.jclepro.2014.12.023
- [253]. Chiou, I-J., Chen, C-H., Li, Y-H.: Using oyster-shell foamed bricks to neutralize the acidity of recycled rainwater. *Constr. Build. Mater.* 64(4), 480-487(2014). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.101
- [254]. Kuo, W.T., Wang, H.Y., Shu, C.Y., Su, D.S.: Engineering properties of controlled low-strength materials containing waste oyster shells. *Constr. Build. Mater.* 46(9), 128-133 (2013). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.04.020
- [255]. Wang, H.Y., Kuo, W.T., Lin, C.C., Chen, P-Y.: Study of the material properties of fly ash added to oyster cement mortar. *Constr. Build. Mater.* 41(4), 532-537 (2013). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.021
- [256]. Islam, K.N., Ali, M.E., Abu Bakar, M.Z.B., Loqman, M.Y., Islam, A., Islam, M.S., Rahman, M.M., Ullah, M.: A novel catalytic method for the synthesis of spherical aragonite nanoparticles from cockle shells. *Powder Technol.* 246, 434-440 (2013). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.021
- [257]. Lanzón, M., Garrido, A., García-Ruiz, P.A.: Stabilization of sodium oleate as calcium oleate in cement-based mortars made with limestone fillers. *Constr. Build. Mater.* 25(2), 1001-1008 (2011). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2010.06.079
- [258]. Salama, W., El Aref, M., Gaupp, R.: Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermos analyses. *Spectrochim. Acta A.* 136, 1816-1826 (2015). DOI:10.1016/j.saa.2014.10.090

- [259]. Karaipekli, A, Sarı, A, Biçer, A: Thermal regulating performance of gypsum/(C18–C24) composite phase change material (CPCM) for building energy storage applications. *Appl. Therm. Eng.* 107, 55-62 (2016). DOI:10.1016/j.applthermaleng.2016.06.160
- [260]. Yang, Y., Tomlinson, D., Kennedy, S., Zhao, Y.Q.: Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Sci Technol.* 54(5), 207-213 (2006). DOI: 10.2166/wst.2006.564
- [261]. Yang, Y., Zhao, Y.Q., Babatunde, A.O., Wang, L., Ren, Y.X., Han, Y.: Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Sep. Purif. Technol.* 51(2), 193-200 (2006). DOI:10.1016/j.seppur.2006.01.013
- [262]. Schoon, J., De Buysser, K., Van Driessche, I., De Belie, N.: Feasibility study on the use of cellular concrete as alternative raw material for Portland clinker production. *Constr. Build. Mater.* 48, 725-733 (2013). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2013.07.083
- [263]. Kirgiz, M.S.: Use of ultrafine marble and brick particles as raw materials in cement manufacturing. *Mater. Struct.* 48(9), 2929-2941 (2015). DOI:10.1617/s11527-014-0368-6
- [264]. Gesoglu, M., Güneyisi, E., Nahhab, A.H., Yazıcı, H.: The effect of aggregates with high gypsum content on the performance of ultra-high strength concretes and Portland cement mortars. *Constr. Build. Mater.* 110, 346-354 (2016). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.045
- [265]. Xu, W., Xu, J., Liu, J., Li, H., Cao, B., Huang, X., Li, G.: The utilization of lime-dried sludge as resource for producing cement. *J. Clean. Prod.* 83, 286-293 (2014). DOI:10.1016/j.jclepro.2014.07.070
- [266]. Bordy, A., Younsi, A., Aggoun, S., Fiorio, B.: Cement substitution by a recycled cement paste fine: Role of the residual anhydrous clinker. *Constr. Build. Mater.* 132, 1-8 (2017). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.080
- [267]. Bouharoun, S., Leklou, N., Mounanga, P.: Use of asbestos-free fiber-cement waste as a partial substitute of Portland cement in mortar. *Mater. Struct.* 48(6), 1679-1687 (2015). DOI:10.1617/s11527-014-0264-0
- [268]. Shi, Z., Shi, C., Zhao, R., Wan, S.: Comparison of alkali–silica reactions in alkali-activated slag and Portland cement mortars. *Mater. Struct.* 48(3), 743-751 (2015). DOI:10.1617/s11527-015-0535-4
- [269]. Warakulwit, C., Yadnum, S., Paluka, V., Phuakkong, O., Niamlaem, M., Pongpaisanseree, K., Sinthupinyo, S., Limtrakul, J.: Controlled production of carbon nanofibers over cement clinker via oxidative dehydrogenation of acetylene by intrinsic carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* 278(15), 150-158 (2015). DOI:10.1016/j.cej.2014.11.028
- [270]. Wang, F.Z., Shang, D-C., Wang, M-G., S-G, Hu., Li, Y-Q.: Incorporation and substitution mechanism of cadmium in cement clinker. *J. Clean. Prod.* 112, 2292-2299 (2016). DOI:10.1016/j.jclepro.2015.09.127
- [271]. Cai, X., He, Z., Tang, S., Chen, X.: Abrasion erosion characteristics of concrete made with moderate heat Portland cement, fly ash and silica fume using sandblasting test. *Constr. Build. Mater.* 127, 804-814 (2016). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.117
- [272]. Aoual-Benslafa, F.K., Kerdal, D., Mekerta, B., Semcha, A.: The Use of Dredged Sediments as Sand in the Mortars for Tunnel Lining and for Environmental Protection. *Arab. J. Sci. Eng.* 39(4), 2483-2493 (2014). DOI: 10.1007/s13369-013-0805-9
- [273]. Ouyang, X., Ye, G., Breugel, K.V.: Experimental and numerical evaluation of mechanical properties of interface between filler and hydration products. *Constr. Build. Mater.* 135, 538-549 (2017). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2017.01.022
- [274]. Kolovos, K., Tsvivilis, S., Kakali, G.: SEM examination of clinkers containing foreign elements. *Cement Concrete Comp.* 27(2), 163-170 (2005). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.003

- [275]. Al-Bahar, S.K., Bogahawatta, T.V., Al-Enezi, A.K., Ali, S.G., Kamal, H.K., Al-Fadala, S.B., Al-Othman, A.A., Bahbahani, M.H., Al-Hazza, A.S.: Evaluation of Kuwaiti Argillaceous Materials as a Replacement of Sand for Clinker Production. *Arab. J. Sci. Eng.* 39(6), 4485-4506 (2014). DOI:10.1007/s13369-014-1035-5
- [276]. Tsakiridis, P.E., Samouhosa, M., Peppas, A., Katsiotis, N.S., Velissariou, D., Katsiotis, M.S., Beazi, M.: Silico-aluminous bottom ash valorization in cement clinker production: Synthesis, characterization and hydration properties. *Constr. Build. Mater.* 126, 673-681(2016). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.089
- [277]. Santos, R.L., Horta, R.B., Pereira, J., Nunes, T.G., Rocha, P., Canongia, Lopes, J.N., Colaço, R.: Microstructural control and hydration of novel micro-dendritic clinkers with $\text{CaO/SiO}_2 = 1.4$. *Cement Concrete Res.* 76, 212-221(2015). DOI:10.1016/j.cemconres.2015.06.004
- [278]. Akindahunsi, A., Uzoegbo, H.C.: Strength and Durability Properties of Concrete with Starch Admixture. *Int. J. Concr. Struct. M.* 9(3), 323-335 (2015). DOI:10.1007/s40069-015-0103-x
- [279]. Shen, D., Huang, M., Feng, H., Li, N., Zhou, Y., Long, Y.: Effect of waste addition points on the chromium leachability of cement produced by co-processing of tannery sludge. *Waste Manage.* 61, 345-353 (2017). DOI:10.1016/j.wasman.2017.01.039
- [280]. Pavlík, Z., Fořt, J., Záleská, M., Pavlíková, M., Trník, A., Medved, I., Keppert, M., Koutsoukos, P.G., Černý, R.: Energy-efficient thermal treatment of sewage sludge for its application in blended cements. *J. Clean. Prod.* 112, 409-419 (2016). DOI:10.1016/j.jclepro.2015.09.072
- [281]. Mashaly, A.O., El-Kaliouby, B.A., Shalaby, B.N., EL Gohary, A.M., Rashwan, M.A.: Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks. *J. Clean. Prod.* 112, 731-741(2016). DOI:10.1016/j.jclepro.2015.07.023
- [282]. Wang, W-J., Wang, C-D., Lee, T-Ch., Chang, C-C.: Characterization of a mortar made with cement and sludge from the light-emitting diode manufacturing process. *Constr. Build. Mater.* 56, 106-112 (2014). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.078
- [283]. Gastaldini, A.L.G, Hengen, M.F., Gastaldini, M.C.C., Do Amaral, F.D., Antolini, M.B., Coletto, T.: The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. *Constr. Build. Mater.* 94, 513-520 (2015). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.038
- [284]. Campillo, I., Guerrero, A., Dolado, J.S., Porro, A., Ibáñez, J.A., Goñi S.: Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Mater. Lett.* 61, (8-9), 1889-1892 (2007). DOI:10.1016/j.matlet.2006.07.150
- [285]. Tantawy, M.A., Shatat, M.R., El-Roudi, A.M, Taher, M.A., Abd-El-Hamed, M.: Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime. *International Scholarly Research Notices* (2014). DOI:10.1155/2014/873215
- [286]. Costa, E.B.D., Rodríguez, E.D., Bernal, S.A., Provis, J.L., Gobbo, L.A., Kirchheim, A.P.: Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge. *Constr. Build. Mater.* 122, 373-383(2016). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.06.022
- [287]. Maheswaran, S., Kalaiselvam, S., Saravana Karthikeyan, S.K.S., Kokila, C., Palani, G.S.: β -Belite cements (β -dicalcium silicate) obtained from calcined lime sludge and silica fume. *Cement Concrete Comp.* 66, 57-65 (2016). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2015.11.008
- [288]. Koumpouri, D., Angelopoulos, G.N.: Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement. *Cement Concrete Comp.* 68, 1-8 (2016). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2015.12.009
- [289]. Mazouzi, W., Kacimi, L., Cyr, M., Clastres, P.: Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement Concrete Comp.* 53, 170-177 (2014). DOI:10.1016/j.cemconcomp.2014.07.001
- [290]. Taylor, H.F.W., Newbury, D.E.: An electron microprobe study of a mature cement paste. *Cement and Concrete Res.* 14(4), 565-573 (1984). DOI: 10.1016/0008-8846(84)90134-0

- [291]. Gong, Y., Fang, Y.: Preparation of belite cement from stockpiled high-carbon fly ash using granule-hydrothermal synthesis method. *Constr. Build. Mater.* 111, 175-181 (2016). DOI:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.043
- [292]. Ávalos-Rendón, A.L., Pastén Chelala, E.A., Mendoza Escobedo, C.J., Figueroa, I.A., Lara, V.H., Palacios-Romero, L.M.: Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite. *Mat. Sci. Eng. B.* 229, 79-85 (2018). DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.020
- [293]. Courard, L., Degée, H., Darimont, A.: Effects of the presence of free lime nodules into concrete: Experimentation and modeling. *Cement Concrete Res.* 64, 73-88 (2014). DOI:10.1016/j.cemconres.2014.06.005